

Flammenphotometrie

Vorausgesetzte Kenntnisse

Aufbauprinzipien der Elektronenhüllen von Atomen, Emission und Absorption von Strahlung, Spektren der Alkali- und Erdalkalimetalle, thermische Anregung (Boltzmann - Verteilung), Spektroskopie: Grundaufbau optischer Spektrometer (Strahlungsquelle, Monochromator, Photoempfänger)

Auswertung: Ausgleichsgeraden und statistische Bewertung der Genauigkeit (Standardabweichung, Vertrauensintervall).

Literatur

- 1.) H. Naumer, W. Heller (Hrsg.) "Untersuchungsmethoden in der Chemie" Georg Thieme Verl. Stuttgart / New York 1986
- 2.) G. Rücker, M. Neugebauer, G.G. Willems "Instrumentelle pharmazeutische Analytik", 2. Aufl. 1992, Wiss. Verlagsges. Stuttgart
- 3.) DAB 9 Kommentar Vol.1 (1985)

Ziel des Versuches

In einem Vorversuch werden die Prinzipien der Flammenphotometrie und der Atomabsorptionsspektroskopie qualitativ studiert. Dazu sind die Emissionsspektren von Erdgas-Luft-Flammen unter Zumischung von Lithium, Kalium und Calcium mit einem registrierenden Prismenspektrometer aufzunehmen. Außerdem ist die Absorption der von Na- und Hg-Spektrallampen emittierten Resonanzlinien in "atomisierten" Dämpfen Na- und Hg-haltiger Verbindungen qualitativ zu untersuchen. Im Hauptversuch werden quantitative Analysen des Li-, Na-, Ca- und K- Gehaltes gegebener Substanzen mit einem kommerziellen Flammenphotometer sowohl nach der Standardadditionsmethode als auch unter Verwendung von Kalibrierungskurven durchgeführt und statistisch bewertet.

Methodisches

Flammenphotometrie und Atomabsorptionsspektroskopie werden zur quantitativen Bestimmung der Atomkonzentration ausgewählter Elemente in Proben aller Aggregatzustände verwendet. Beiden Methoden gemeinsam ist eine "Atomisierung" der zu untersuchenden Probe durch thermische Dissoziation. In der Flammenphotometrie (Atomemissionsspektroskopie) werden die zu untersuchenden Verbindungen (im allgemeinen Lösungen, die vernebelt und dem Flammenbrenngas zugemischt werden) in einer Flamme atomisiert, ein sehr kleiner Anteil der Atome wird dabei gleichzeitig durch thermische Anregung in einen elektronisch angeregten Zustand gebracht, von dem aus ein Rücksprung in den Grundzustand des Atoms unter Emission charakteristischer Strahlung erfolgt. Die Intensität dieser Strahlung (Linienpektrum) wird von vielen Größen beeinflusst, z.B. ganz entscheidend von Flammentemperatur und -geometrie, der Strömungsgeschwindigkeit des in die Flamme eingebrachten Substanz-Gas-Gemisches und der Substanzkonzentration.

Jede Emissionslinie hat dabei ihre eigene optimale Anregungstemperatur. Zur Konzentrationsmessung müssen alle anderen Einflussgrößen optimiert (d.h. auf maximale Intensität der Emission eingestellt) und dann konstant gehalten werden, in diesem Falle hängt die Emissionsintensität allein von der Konzentration des untersuchten Stoffes ab. Im einfachsten Fall steigt die Emissionsintensität linear mit der Konzentration. Da die komplexen Atomisierungs- und Anregungsvorgänge mit vertretbarem Aufwand nicht quantitativ erfassbar sind, wird mit Eichkurven gearbeitet, die unter konstanten experimentellen Bedingungen mit Lösungen bekannter Konzentration vor der Messung der unbekanntem Lösung aufzunehmen sind.

Eine weitere Möglichkeit besteht darin, zuerst die unbekannte Lösung zu messen, zu der dann schrittweise Lösungen bekannter Konzentrationen ("Standard") zugegeben werden (Standardadditionsmethode).

Die Extrapolation der Ausgleichsgeraden Intensität = f (Standardzumischung) auf die Intensität Null liefert einen Schnittpunkt mit der Konzentrationsachse, der der gesuchten Konzentration entspricht.

Flammenphotometrisch lassen sich insbesondere leicht anregbare Atome nachweisen, in der relativ kühlen Leuchtgas/Luft-Flamme ($T_{\max} \approx 1900^\circ\text{C}$) sind das nur Alkali- und Erdalkaliumatome. Für den flammenphotometrischen Nachweis geeignete Spektrallinien sind:

Li : 670.8 nm

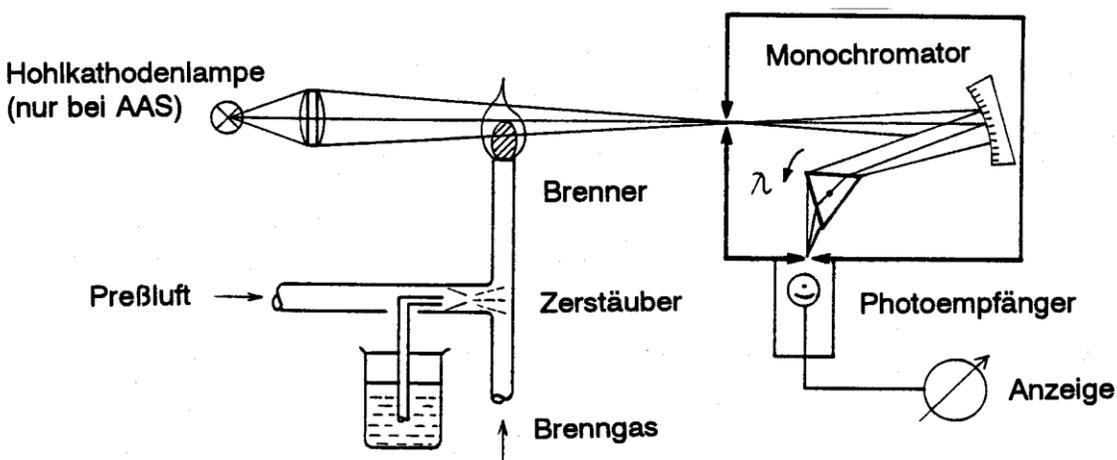
Na : 589.0 und 589.5 nm

K : 766.5 und 769.9 nm

Ca : 422.7 nm .

Bei der Atomabsorptionsspektroskopie wird die Flamme (oder ein spezieller Hochtemperaturofen) nur zur thermischen Dissoziation (Atomisierung) benötigt. Die elektronische Anregung der Atome erfolgt durch Resonanzabsorption einer Spektrallinie desselben Elementes, das analysiert werden soll. Diese Strahlung wird gewöhnlich in einer "Hohlkathodenlampe" mit einer Kathode aus dem zu untersuchenden Element erzeugt. Für jedes nachzuweisende Element benötigt man deshalb eine andere Hohlkathodenlampe. Im Gegensatz zur Flammenphotometrie wird aber nicht die Emission der angeregten Atome gemessen, sondern die Intensitätsabnahme (Absorption) der Anregungsstrahlung beim Durchgang durch den die atomisierte Substanz enthaltenden Flammenbereich. Auch bei der Atomabsorptionsspektroskopie (AAS) ist man auf die Verwendung von Eichkurven angewiesen.

Der prinzipielle Aufbau eines Atomemissions- bzw. eines Atomabsorptionsspektrometers ist der folgenden Abbildung zu entnehmen. Die Spektrallampe wird nur für die Atomabsorptionsspektroskopie benötigt. Der Monochromator kann durch Filter ersetzt werden, wenn die verwendeten Spektrallinien von störenden Emissionslinien einen ausreichenden Wellenlängenabstand haben.



Aufgaben

1. Grundversuch:

Der Versuchsaufbau entspricht dem obigen Schema, zusätzlich können die Spektren registriert werden.

- 1.1. Messung des Eigenemissionsspektrums einer Erdgas/Luft-Flamme im Wellenlängenbereich 300 ... 900 nm.
- 1.2. Messung der Emissionsspektren der durch Einbringen von Na-, K-, Li- und Ca- Verbindungen verfärbten Flamme (Prinzip der Flammenphotometrie)
- 1.3. Messung des Spektrums einer Na-Spektrallampe im Bereich der Na-D-Linien nach Durchgang des Lichtes durch die nichtleuchtende Bunsenflamme. Einstellung der Wellenlänge des Monochromators auf das Intensitätsmaximum einer der beiden Spektrallinien. Messung der Intensitätsabnahme nach Einbringen von Na in die Bunsenflamme (Prinzip der Atomabsorptionsspektroskopie)

2. Hauptversuch

- 2.1 Inbetriebnahme des "Jenway"-Flammenphotometers. Optimierung der Flammenjustierung und der sonstigen Geräteeinstellungen, dazu Messung einer bereitgestellten NaCl-Lösung bekannter Konzentration (Na-Gehalt etwa 1 mg/100 ml). Die Gerätebedienung ist entsprechend der Arbeitsplatzanweisung vorzunehmen.
- 2.2 Herstellung von Stammlösungen für Na, Li, K und Ca (jeweils 50 mg des jeweiligen Elementes in 100 ml 0.1 m HCl lösen). Die Ausgangssubstanzen (NaCl, KCl, LiF und CaCO₃) sind vor der Wägung 1.5 h bei 120 °C im Trockenschrank zu lagern). Die Stammlösungen sind im Verhältnis 1:50 mit 0.05m HCl zu verdünnen.
- 2.3 Messung der Na-, K- und Ca- Konzentration in Mineralwasser. Für jedes der Elemente ist eine ausgeglichene Kalibrierungskurve aus mindestens 5 Messpunkten zu ermitteln. Die Ausgleichgeraden (oder, bei Bedarf, Ausgleichsparabeln) sind mit Origin auf den Praktikumsrechnern zu berechnen, dabei sollen die 95%-Vertrauensintervalle für die Konzentrationen angegeben werden.
- 2.4 Bestimmung des Natriumgehaltes in KCl nach der Methode der Standardaddition. Die zu erwartende Konzentration liegt unter 0.2 mg Na in 1g KCl. Es ist eine Messlösung geeigneter Konzentration anzusetzen und zu vermessen. Mittelwert und Standardabweichung des Na-Gehaltes sind anzugeben.

Vorbereitung und Berechnung (mit Rechenweg) von folgendem Arbeitsblatt. Dies ist dem Assistenten vor dem Versuch vorzulegen!!!

Herstellung der 0,05 M HCl-Lösung:

geg.: Stammlösung $1 \frac{\text{mol}}{\text{l}}$

ges.: Wieviel Stammlösung benötigen Sie, um 2 l 0,05 M HCl-Lösung herzustellen?

Herstellung der Standardlösungen (Li, Na, K, Ca):

geg.: Stammlösung (Li, Na, K, Ca) $2 \frac{\text{mg}}{\text{ml}}$

ges.: Wieviel ml Stammlösung müssen jeweils eingesetzt werden zur Herstellung von 500 ml einer Standardlösung mit einer Konzentration von $1,00 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}}$?

Herstellung der Verdünnungsreihen (Li, Na, K, Ca):

geg.: Standardlösung $1,00 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}}$

ges.: Wieviel ml der Standardlösung müssen abgemessen werden, um jeweils 100 ml der Verdünnungsstufen herzustellen?

Für 100 ml der $0,75 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}}$ werden ml benötigt.

Für 100 ml der $0,50 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}}$ werden ml benötigt.

Für 100 ml der $0,25 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}}$ werden ml benötigt.

Für 100 ml der $0,10 \frac{\text{mg}}{100 \text{ ml}}$ werden ml benötigt.

Angaben im Testwasser:

Verdünnen Sie sinnvoll um im Bereich Ihrer Eichgeraden zu bleiben ($0,1 - 1,0 \frac{mg}{100 ml}$)

Konzentration im Testwasser:	Verdünnungsverhältnis:
Lithium-Ionen: $0,84 \frac{mg}{1000 ml}$	
Kalium-Ionen: $27,1 \frac{mg}{1000 ml}$	
Natrium-Ionen: $481 \frac{mg}{1000 ml}$	
Kalzium-Ionen: $150 \frac{mg}{1000 ml}$	

Standardadditionsverfahren zur Bestimmung der Na-Verunreinigung von KCl:

Lösen Sie $1 g$ KCl in $100 ml$ $0,05 M$ HCl!

Wie hoch ist die zu erwartende Na-Konzentration, wenn $1 g$ KCl ca. $0,2 mg$ Na enthält?

Lösung: $\frac{mg}{100 ml}$

geg.: Standard mit bekannter Na-Konzentration ($C_{Standard} = 1,00 \frac{mg}{100 ml}$), Lösung ca.

$C_{unbekannt} = \dots\dots\dots \frac{mg}{100}$ Na-Ionen.

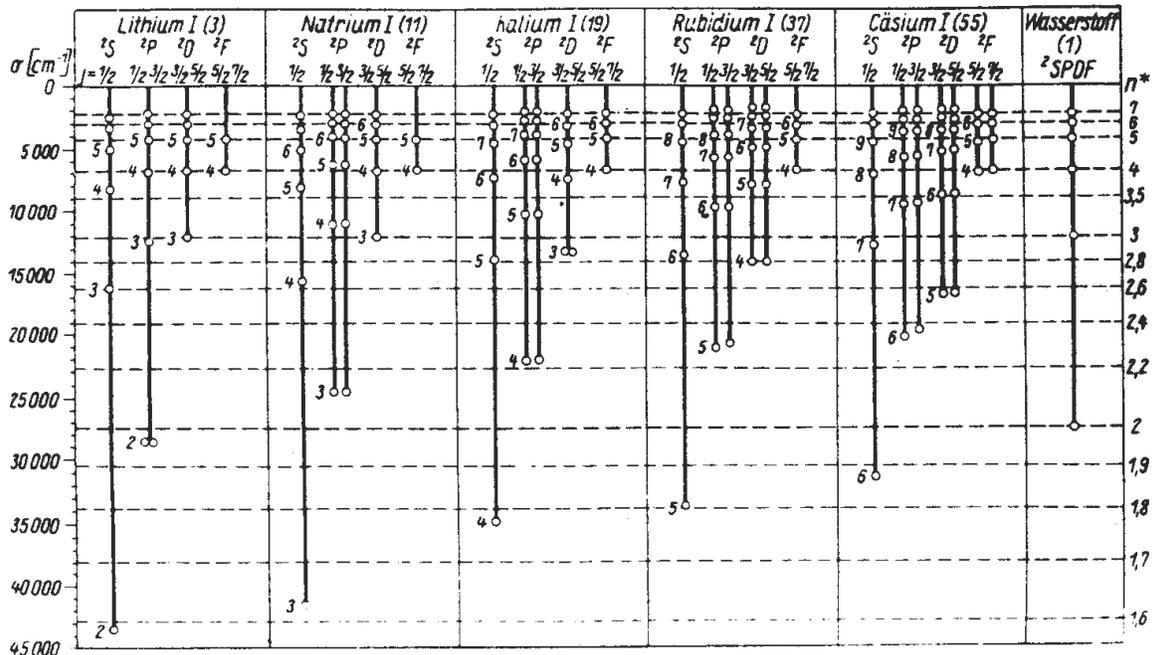
ges.: theoretische Na-Konzentration verschiedener Mischungsverhältnisse von Stamm- und unbekannter Lösung.

Volumen der Standardlösung ($V_{Standard}$) [ml]	Volumen der unbekannt Lösung ($V_{unbekannt}$) [ml]	Theoretische Na-Konzentration [$\frac{mg}{100 ml}$]
0	30	
5	25	
10	20	
15	15	
20	10	
25	5	
29	1	

(Hinweis: $C = C_{unbekannt} \frac{V_{unbekannt}}{V_{gesamt}} + C_{Standard} \frac{V_{Standard}}{V_{gesamt}}$)

Grundversuch Flammenphotometrie

Termschema der Alkaliatome



Aufgaben:

1. Schätzen Sie aus dem Termschema die Wellenlängen der erlaubten Übergänge ab. Erlaubt sind nur Übergänge mit $\delta l = \pm 1$ sowie $\delta j = 0$ oder ± 1 ("Auswahlregel").

2. Welche Übergänge sind bei thermischer Anregung in der Flamme zu erwarten?

Versuchen Sie die Emissionslinien von Na, K und Li im abgeschätzten Wellenlängenbereich nachzuweisen.

3. Prinzip der Atomabsorption: Na-Lampe auf Eintrittspalt des Monochromators abbilden, Wellenlänge auf eine der beiden Na-D- Linien einstellen.

Intensität als Funktion der Zeit registrieren.

Bunsenflamme in Strahlengang bringen, mit NaCl - Lösung färben.

Messung der Intensitätsabnahme durch Atomabsorption. Vergleichen Sie die Größe des Absorptionssignals mit der des Emissionssignals. Warum ist das Absorptionssignal viel größer als das Emissionssignal?