

Geochemisches Praktikum 1

Thomas Benkert

1998

Inhaltsverzeichnis

Abbildungsverzeichnis	v
Tabellenverzeichnis	vi
1 Überprüfung der Kalibrierung von Volumenmeßgeräten	1
1.1 Überprüfung der Analysenwaage	1
1.2 Überprüfung der Kalibrierung von Meßkolben	2
1.3 Überprüfung der Kalibrierung von Glaspipetten	3
1.4 Überprüfung der Kalibrierung einer Mikropipette	5
2 Qualitative Emissionsspektralanalyse	7
2.1 Grundlagen	8
2.2 Arbeitsschritte	8
2.3 Auswertung	9
3 Flammenemissionsspektroskop. Bestimmung von Na und K in Silikaten	11
3.1 Aufgabe	11
3.1.1 Voruntersuchungen	11
3.1.2 Quantitative Bestimmung von Na und K	12
3.2 Meßergebnisse	12
3.3 Auswertung	12
4 Quantitative ESA – Auswertung mit plattengebundener Eichung	17
4.1 Versuchsdurchführung	18
4.2 Meßergebnisse	19
4.3 Auswertung	20
5 Nitratbestimmung mit ionensensitiver Elektrode	23
5.1 Meßwerte	23
5.2 Auswertung	23
6 Titrimetrische Bestimmung von Ca und Mg in Leitungswasser	25
6.1 Meßwerte und Auswertung	26
7 Hg-Bestimmung in festen Proben mittels AAS-Kaltdampftechnik	27
7.1 Grundlagen	29
7.2 Meßwerte und Auswertung	30
8 Bestimmung von Ca und Mn in Aufschlußlösungen von Gesteinsproben	33
8.1 Meßergebnisse	34
8.2 Auswertung	34

9	Quantitative Spektralanalyse mit ICP-AES	39
9.1	Grundlagen	40
9.2	Meßwerte und Auswertung	40
10	Quantitative Atomabsorption mit elektrothermischer Aufheizung	47
10.1	Grundlagen	47
10.2	Meßwerte und Auswertung	48
11	Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat im Trinkwasser mittels IC	51
11.1	Meßwerte und Auswertung	52
12	Einführung in die Röntgenfluoreszenzanalyse	53
12.1	Grundlagen	55
12.2	Meßwerte und Auswertung	56
13	ICP-Massenspektroskopie	59
13.1	Grundlagen	59
13.2	Meßwerte und Auswertung	60

Abbildungsverzeichnis

3.1	Einfluß einer Cs-Pufferlösung auf das Emissionssignal von K und Na	14
3.2	Kalibrierkurve Na mit eingetragenen Meßpunkten	15
3.3	Kalibrierkurve K mit eingetragenen Meßpunkten	16
4.4	Meßpunkte zur Mn-Bestimmung der Kalibrier-, der Kontrollproben sowie der unbekannt Proben	20
4.5	Meßpunkte zur Cr-Bestimmung der Kalibrier-, der Kontrollproben sowie der unbekannt Proben	21
5.6	Kalibrierkurve und Meßwerte zur NO_3^- -Bestimmung	24
7.7	Kalibrierkurve mit Meßpunkten	31
8.8	Kalibrierkurve mit Kalibrierpunkten und eingetragenen Meßwerten zur Ca-Bestimmung	36
8.9	Kalibrierkurven mit Kalibrierpunkten zur Mn-Bestimmung	37
8.10	Auschnitt der Kalibrierkurven mit Kalibrierpunkten zur Mn-Bestimmung . .	37
9.11	Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten zur Mn-Bestimmung, ohne Blindwertkorrektur	42
9.12	Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten zur Fe-Bestimmung, ohne Blindwertkorrektur	43
9.13	Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten zur Cu-Bestimmung, ohne Blindwertkorrektur	43
10.14	Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten	50
11.15	Kalibrationskurven mit eingetragenen Meßwerten	52

Tabellenverzeichnis

1.1	Meßergebnisse der Überprüfung der Analysenwaage	2
1.2	Gewicht der Meßkolben und die absolute und relative Abweichung	3
1.3	Gewicht der Bechergläser und die absolute und relative Abweichung	4
1.4	Gewicht der Bechergläser und die absolute und relative Abweichung	4
1.5	Reproduzierbarkeit Mikropipette: Gewicht der Einzelvolumina und deren absolute (und relative) Abweichung	5
3.6	Arbeitsbedingungen am AAS 1	11
3.7	Na- und K-Gehalte der Referenzproben	12
3.8	Intensität des Meßsignals für die Ermittlung der Cs-Sättigung zur Na und K-Bestimmung bei 3 mg/l Na, K	13
3.9	Intensität des Meßsignals zur Na und K-Kalibrierung bei Verwendung von Cs-Puffer (1 g/l)	13
3.10	Intensität des Meßsignals zur Na und K-Bestimmung bei Verwendung von Cs-Puffer (1 g/l)	13
3.11	Werte der Na- und K-Konzentrationen in der Lösung und in der festen Probe	15
4.12	Konzentrationsangaben zu den Kalibrierproben	18
4.13	Empfohlene Konzentration für die Kontrollproben	18
4.14	Meßergebnisse am Mikrodensitometer	19
4.15	Meßwerte (Einzel- und Mittelwerte) der Proben	21
5.16	Meßwerte zur Nitratbestimmung	24
6.17	Verbrauch von Komplexon III zur Titration von Ca und Ca+Mg	26
7.18	Meßwerte zur Kalibrierung	30
7.19	Meßwerte und berechnete Gehalte von Hg	31
8.20	Ca- und Mn-Gehalte in den Referenzproben	33
8.21	Arbeitsbedingungen am AAS 1	34
8.22	Meßwerte zur Kalibrierung	35
8.23	Meßwerte der Proben, die Angabe der Ca-Bestimmung sind mit dem Verdünnungsverhältniss umgerechnet	35
8.24	Ca-Gehalte in den Proben	38
8.25	Mn-Gehalte in den Proben	38
8.26	Mn-Gehalte der Proben Granit 1 und 2	38
9.27	Elementkonzentrationen in der Kalibrierlösung	39
9.28	Attestierte/Empfohlene Werte	39
9.29	Meßbedingungen	41
9.30	gemessene emission counts	41
9.31	berechnete und gemessene Gehalte an Mn, Fe und Cu in den Proben	44
9.32	gemessene emission counts und mit der Kalibrationskurve aus Abbildung 9.13 berechnete Cu-Gehalte in der Blindprobe „BW“	44
9.33	Elementgehalte in den Proben	45
10.34	Bedingungen während der einzelnen Meßschritte	48

10.35	Cr-Gehalte in den Proben	50
11.36	Chlorid-, Nitrat- und Sulfatgehalte im Freiburger Trinkwasser	52
12.37	Oxidgehalte der Probe „Granit“	57
13.38	ICP-MS bestimmte Elementgehalte	60

1 Überprüfung der Kalibrierung von Volumenmeßgeräten

Die Mehrzahl der Analysenmethoden erfordert die Vorbereitung von Kalibrier- und Analysenlösungen unter Verwendung von Meßgeräten wie Meßkolben, Püretten und Pipetten.

Die Aufgabe dieses Versuches besteht in der Überprüfung der Kalibrierung von Meßkolben und Pipetten sowie in der Ermittlung der Reproduzierbarkeit von Pipettierarbeiten.

Vorbemerkungen: Bei diesen Arbeiten wird das Volumen in der Regel durch das Gewicht des Wassers festgelegt, das seine größte Dichte bei 4°C im Vakuum besitzt.

Die Materialien der Meßgeräte, die in der Regel für 20°C kalibriert sind, besitzen ein von der Temperatur abhängigen Rauminhalt. Wegen der geringen Größe des Volumenausdehnungskoeffizienten soll dieser im Versuch unberücksichtigt bleiben.

Der Versuch wurde am 16. April 1998, der Abschnitt 1.4 wurde am 17. April 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt. Betreuende Laborantin war Frau Rüdiger.

1.1 Überprüfung der Analysenwaage

Die Genauigkeit der Analysenwaage (NAGEMA, ELN-N^o 13862295; Standort Wägezimmer) wurde mit Gewichten von 1g, 100mg und 10mg überprüft. Das in der Praktikumsanleitung geforderte Wägestück 1mg war im verwendeten Wägesatz nicht vorhanden.

Die Ergebnisse von 16 Messungen sind in Tabelle 1.1 dargestellt.

Die Messungen N^o 2, 15 und 16 wurden mit einer Meßbereichseinstellung von 1g an der Analysenwaage durchgeführt, während bei allen anderen Messungen keine Voreinstellung verwendet wurde. Die Wirkung dieser Voreinstellung ist beim Vergleich der Messungen 13, 14 mit den Messungen 15, 16 besonders deutlich. Der prozentuale Fehler halbiert sich bei einer Meßbereichseinstellung von 1g.

Die Messungen 8 und 9 dienten zur Überprüfung der Nullpunkteinstellung der Waage nach den vorangegangenen Messungen.

Insgesamt ist ein Anstieg der Messungenauigkeit mit Abnahme des verwendeten Gewichtes zu beobachten.

Tab. 1.1: Meßergebnisse der Überprüfung der Analysenwaage

lfd. N ^o	Wägestück [mg]	Gewicht [mg]	Tara [mg]	Tara [%]
1	1000	1000,08	0,08	0,008
2	1000	1000,00	0,00	0,0
3	100	100,06	0,06	0,06
4	100	100,04	0,04	0,04
5	100	100,00	0,00	0,0
6	100	100,05	0,05	0,05
7	10	10,00	0,00	0,0
8	–	0,02	0,02	–
9	–	0,04	0,04	–
10	–	0,00	0,00	–
11	10	10,00	0,00	0,0
12	100	100,00	0,00	0,0
13	1000	1000,26	0,26	0,026
14	1000	1000,21	0,21	0,021
15	1000	1000,08	0,08	0,008
16	1000	1000,09	0,09	0,009

1.2 Überprüfung der Kalibrierung von Meßkolben

Anleitung: Sie erhalten zehn getrocknete 50 ml Meßkolben und ermitteln deren Gewicht. Anschließend werden die Meßkolben mit destilliertem Wasser bis zur Kalibriermarke gefüllt und erneut gewogen.

Ermitteln Sie aus den Ergebnissen die Abweichung für die vorgegebene Kalibrierung (Volumen) sowie die Folgen für die Herstellung einer Lösungskonzentration von 1 g/l bei Verwendung der Meßkolben.

Die Abweichung für die Kalibrierung der Meßkolben beträgt im Durchschnitt $-0,0402\%$. Aufgrund der Messung mit der Analysenwaage aus Abschnitt 1.1 muß der hier ermittelte Fehler mit dem Wägfehler gekoppelt werden. Da jedoch kein Fehler für den hier betrachteten Meßbereich ermittelt ist, wurde auf die Kopplung verzichtet.

Bei der Herstellung einer Lösungskonzentration von 1 g/l unter Verwendung der Meßkolben kann die tatsächliche Konzentration zwischen 0,9981 g/l und 1,0045 g/l betragen. Wird der durchschnittliche Wägfehler für 1 g aus Abschnitt 1.1 mit berücksichtigt, liegt die Konzentration zwischen 0,9981 g/l und 1,0046 g/l.

Tab. 1.2: Gewicht der Meßkolben und die absolute und relative Abweichung

Kolben-N ^o	Leergewicht [g]	Füllgewicht [g]	Tara [g]	Tara [%]
1	40,9237	90,9760	0,0523	0,1046
2	41,2800	91,0549	-0,2251	-0,4502
3	40,7967	90,6229	-0,1738	-0,3476
4	44,1131	94,0829	-0,0302	-0,0604
5	41,7866	91,8776	0,0910	0,1820
6	40,9731	91,0380	0,0649	0,1298
7	42,9367	92,7655	-0,1712	-0,3424
8	41,0011	91,0979	0,0968	0,1936
9	37,5365	87,5770	0,0405	0,0810
10	41,7776	91,8314	0,0538	0,1076
Durchschnittswerte			-0,0201	-0,0402
Standardabweichung			0,1167	0,2334

1.3 Überprüfung der Kalibrierung von Glaspipetten

Anleitung: Sie erhalten zehn Stück 5 ml Vollpipetten. Prüfen Sie deren Eichung (Wie wird diese auf den Glasgeräten dokumentiert?).

Ermitteln Sie mit diesen Pipetten die tatsächlich abgemessenen Volumina von destilliertem Wasser. Ermitteln Sie mit einer ausgewählten Pipette die Reproduzierbarkeit des Meßvorgangs ($n = 10$). Diskutieren Sie Fehlerursachen.

Die Eichung der Pipetten ist durch Angabe der Firma (Firmenlogo), des Herstellerlandes (GDR) der Auslaufart (S), des Volumens (5 ml), der Eichungsart (Ex), der Eichtemperatur (20 °C) und der Qualitätszuordnung (1) dokumentiert.

Für die Messung wurden mittels der Vollpipetten jeweils 5 ml Wasser abgenommen und in ein 50 ml Becherglas gefüllt. Die Bechernummer entspricht der Pipettennummer. Für die Prüfung der Reproduzierbarkeit wurden 25 ml Bechergläser verwandt.

In Tabelle 1.3 sind die Ergebnisse für die Messung der Volumina der zehn Vollpipetten aufgeführt, in Tabelle 1.4 die Ergebnisse der Reproduzierbarkeit für die Vollpipette N^o 10.

Neben dem zufälligen Fehler durch ungenaues Abmessen der Füllmenge können noch Fehler durch ungleichmäßiges Auslaufen der Vollpipette, verursacht durch Verunreinigungen der Vollpipette mit hydrophobe bzw. hydrophile Stoffe. Zusätzlich kommt der Wägfehler hinzu, der jedoch bei den gemessenen Gewichten nur eine untergeordnete Rolle spielt.

Tab. 1.3: Gewicht der Bechergläser und die absolute und relative Abweichung

Becher-N ^o	Leergewicht [g]	Füllgewicht [g]	Tara [g]	Tara [%]
1	28,9687	33,9234	-0,0453	-0,906
2	27,1567	32,1056	-0,0511	-1,022
3	31,6203	36,5633	-0,0570	-1,140
4	33,1717	38,1138	-0,0579	-1,158
5	29,8273	34,7680	-0,0593	-1,186
6	31,0337	36,0080	-0,0257	-0,514
7	31,6751	36,6174	-0,0577	-1,154
8	29,7600	34,7027	-0,0573	-1,146
9	28,5500	33,5154	-0,0346	-0,692
10	29,8930	34,8511	-0,0419	-0,838
Durchschnittswerte			-0,0488	-0,976
Standardabweichung			0,0110	0,220

Tab. 1.4: Gewicht der Bechergläser und die absolute und relative Abweichung

Becher-N ^o	Nettogewicht [g]	Bruttogewicht [g]	Tara [g]	Tara [%]
1	18,1116	23,0716	-0,0400	-0,800
2	24,5509	29,5340	-0,0169	-0,338
3	17,8075	22,7804	-0,0271	-0,542
4	18,1114	23,0877	-0,0237	-0,474
5	18,6183	23,6107	-0,0076	-0,152
6	18,5316	23,5110	-0,0206	-0,412
7	18,6619	23,6415	-0,0204	-0,408
8	17,8524	22,8403	-0,0121	-0,242
9	17,8533	22,8400	-0,0133	-0,266
10	18,7100	23,6838	-0,0262	-0,524
Durchschnittswerte			-0,0208	-0,4158
Standardabweichung			0,0088	0,1752

1.4 Überprüfung der Kalibrierung einer Mikropipette

Anleitung: Sie erhalten eine 100 μl Pipette.

Prüfen Sie die Richtigkeit der Volumenmessung durch Wägung der Menge von zehn Pipettiervorgängen.

Prüfen Sie die Reproduzierbarkeit des Pipettiervorganges durch zehnmaliges Wiederholen dieses Arbeitsschrittes.

Berechnen Sie die Folgen für die Lösungskonzentration bei Verdünnung einer Stammlösung von 1 g/l um den Faktor 100 unter Verwendung dieser Mikropipette.

Die Wägungen für diesen Versuchsabschnitt wurden auf der Waage Sartorius MC1 (Inventar-N^o C 1698) durchgeführt.

Für den ersten Aufgabenteil wurde mittels der Mikropipette zehnmal ein Nennvolumen von 100 μl abgezogen und in einen Becher gefüllt. Das Gesamtgewicht der Messungen betrug 982,26 mg.

Die Reproduzierbarkeit des Pipettiervorganges wurde durch zehnmaliges Abziehen des Nennvolumens und dessen Wägung geprüft. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1.5 dargestellt.

Tab. 1.5: Reproduzierbarkeit Mikropipette: Gewicht der Einzelvolumina und deren absolute (und relative) Abweichung

lfd. N ^o	Gewicht [mg]	Tara [mg]
1	99,03	-0,17
2	98,66	-1,34
3	99,00	-1,00
4	98,72	-1,28
5	98,77	-1,27
6	98,47	-1,53
7	98,68	-1,32
8	98,54	-1,45
9	98,48	-1,52
10	98,54	-1,46
Durchschnittswert		-1,23
Standardabweichung		0,38

Wenn mit der oben geprüften Mikropipette eine Stammlösung von 1 g/l um den Faktor 100 verdünnt werden soll und die Stammlösung und das Lösungsmittel mit der Pipette abgezogen werden, liegt die Lösungskonzentration zwischen 9,62 und 10,38 mg/l. Wenn nur die Stammlösung mit der Pipette abgezogen und das Lösungsmittel mit einem vernachlässigbar kleinen Fehler abgenommen wird, liegt die Lösungskonzentration zwischen 9,85 und 9,90 mg/l.

2 Qualitative Emissionsspektralanalyse

Der Versuch wurde am 22. April 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Prof. Dr. Klemm betreut.

Aufgabe

Ziel der Praktikumsaufgabe ist die qualitative Auswertung von Spektren unbekannter Proben für vorgegebene Elemente.

Dazu erhalten Sie eine Spektralplatte, auf der zwei Praktikumsaufgaben enthalten sind. Bei beiden Aufgaben sind die Spektren in folgender Reihenfolge aufgenommen:

1. Skala,
2. Eisen,
3. Probe,
4. Kohlebogen.

Angaben zur Probenart sind nachstehender Tabelle zu entnehmen.

Als Elektrodenmaterial wurde bei der 1. Aufgabe Spektralkohle T0 und bei der 2. Aufgabe T3 verwendet.

Die Spektren der Probe sind unter Verwendung der Spektralatlanten zum Q24 und geeigneter Tabellenwerke jeweils auf die Elemente B, Cu, Mn und Pb qualitativ auszuwerten, wobei eine Abstufung der Gehalte nach dem Schema /, //, /// bzw. +, ++, +++ vorzunehmen ist.

Grundsätzlich sind für den Nachweis jedes Elements 2 bis 3 Linien zu verwenden. Der Koizidentztest ist für diese Linien anzuwenden.

Im Protokoll sind die Linien mit Wellenlänge, Ergebnis des Koizidentztestes und Intensitätsabstufung zu notieren. Das Ergebnis soll eindeutige Antwort auf die analytische Frage nach den o.g. Elementen in den Proben geben.

Bei den untersuchten Proben handelt es sich um Pulverproben, die mit einem 8,5 A Gleichstrombogen aus einer Graphitträgerelektrode verdampft und angeregt wurden.

Pl.Nº	1. Aufgabe	2. Aufgabe
4005	Basalt	Sphalerit
4006	Tonschiefer	Biotit
4007	Granit	Biotit
4008	Basalt	Galenit
4009	Feldspat	Pyrit
4010	Bodenprobe	Biotit

2.1 Grundlagen

Atomspektroskopische Methoden basieren auf der Absorption, der Emission oder Fluoreszenz von Atomen. Bei der Atomemissionsspektroskopie (AES) werden die äußeren Elektronen freier Atome spektroskopiert. Sie entstehen in Flammen oder thermischen Plasmen.

Es sind drei Arten von Spektren zu beobachten:

Kontinuierliche Spektren: entstehen durch glühende feste Teilchen, bei Emissionen und Absorptionen von Molekülen im Plasma und bei Zusammenstößen angeregter Atome oder Ionen mit schnellen Elektronen des Plasmas. Diese Spektren sind prinzipiell nicht charakteristisch für ein Element und hängen stark von den thermischen Anregungsbedingungen ab.

Bandenspektren: entstehen durch Wechselwirkungen der Strahlung mit Molekülen im Plasma.

Linienpektren: entstehen durch Anregung von Elektronen freier Atome oder Ionen. Da dieses Spektrum für ein Atom oder Ion charakteristisch sind, kann es für analytische Zwecke genutzt werden.

2.2 Arbeitsschritte

Zur qualitativen Bestimmung eines chemischen Elementes mittels AES-Bogen wurde in diesem Versuch eine Photoplatte belichtet. Um dieses Spektrum auszuwerten, wird in folgenden Schritten vorgegangen:

1. bestimmen des Auswertebereiches,
2. aufsuchen der Hauptlinien des gesuchten Elements im Tabellenwerk,
3. suchen der so ermittelten intensivsten Hauptlinie mittels Spektralatlases auf der Photoplatte,

4. bestimmen der Dispersion in diesem Bereich,
5. bestimmen des nicht dispergierten Bereiches,
6. Vergleich der Intensitäten aller möglichen überlagernden Linien mit der Hauptlinie des gesuchten Elements,
7. prüfen auf Koinzidenz:
 - a) Suche der intensivsten Hauptlinie des überlagernden Elements im Tabellenwerk,
 - b) Suche der gefundenen Hauptlinie mittels Spektralatlases auf der Photoplatte,
 - c) Intensitätsabschätzung zwischen Hauptlinie des überlagernden Elements mit der überlagernden Linie,
 - d) Bewertung der Koinzidenz,
 - e) wenn Koinzidenz vorhanden, dann neue Hauptlinie des gesuchten Elements prüfen (weiter ab 3),
 - f) wenn keine Koinzidenz vorhanden, dann weiter mit 7a
8. wenn keine Koinzidenz vorhanden, ist Element nachgewiesen

2.3 Auswertung

Die Ergebnisse sind in der beigelegten Karte eingetragen.

Die B-Linie 2497 \AA wurde in beiden Proben gefunden und die Elemente W, Co, Mo und Sn auf Koinzidenz getestet. Aufgrund der Intensitätsabschätzungen wurden Überlagerungen ausgeschlossen. In beiden Proben wurde ebenfalls die B-Linie 2496 \AA gefunden und aufgrund fehlender Koinzidenzen der ersten B-Linie nicht auf Überlagerungen getestet. Bei der 2. Probe ist der B-Gehalt in der Kohle zu beachten. Aufgrund der Intensitätsabschätzung ist der B-Gehalt in der Probe nur verstärkt.

Die Cu-Linie 3273 \AA und 3247 \AA wurden nur in der ersten Probe gefunden und die zweite Linie auf Koinzidenz getestet. Mögliche überlagernde Elemente sind Ce, Fe, Cr, Nb, Mn, Ca, wobei Ce, Nb und Ca nicht im Spektralatlas aufgeführt sind. Fe wurde gefunden und aufgrund der Intensitätsabschätzung wird Koinzidenz ausgeschlossen. Cr wurde in Probe 1 nicht gefunden. Mn wurde in Probe 1 gefunden und aufgrund der Intensitätsabschätzung keine Koinzidenz festgestellt.

Die Mn-Linie 2794 \AA wurde in beiden Proben gefunden und aufgrund der Koinzidenz mit einer Fe-Linie nicht weiter geprüft. Daher wurde die Mn-Linie 2933 \AA zur Prüfung herangezogen. Mögliche überlagernde Elemente sind nicht gefunden worden.

Zum Pb-Nachweis wurde die 2833 Å-Linie herangezogen. Eine Koinzidenz ist mit Zr möglich, das aber nur in der zweiten Probe gefunden wurde, wo es aufgrund geringer Konzentration die Pb-Linie nicht überlagert.

In der 1. Probe wurden die Elemente B, Cu, Mn und Pb gefunden. Außer Cu wurden in der 2. Probe alle zu prüfenden Elemente gefunden.

3 Flammenemissionsspektroskopische Bestimmung von Na und K in Silikaten

Der Versuch wurde am 27. April 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Volkmann betreut.

3.1 Aufgabe

3.1.1 Voruntersuchungen

Variierende Gehalte an leicht ionisierbaren Alkalielementen beeinflussen das Gleichgewicht zwischen Atomen, Ionen und Elektronen sowie die Temperatur im Plasma und bilden somit eine wesentliche Ursache für systematische Fehler.

Durch Zugabe eines Überschusses an „Pufferelement(en)“ kann dieser Einfluß eliminiert werden.

Im Vorversuch ist der Einfluß einer Cs-Zugabe auf das Emissionssignal von Na und K zu untersuchen.

Eine Lösung von 3 mg/l Na und K sind jeweils Cs-Zugaben zuzusetzen, so daß folgende Lösungen zur Verfügung stehen: 0, 0,5, 1, 3 g/l Cs.

Durch Messung des Emissionssignals für beide Elemente (siehe Tabelle 3.6) ist der Einfluß der Cs-Zugabe zu ermitteln (graphische Darstellung) und die Sättigungskonzentration an Cs für analytisches Arbeiten festzulegen.

Tab. 3.6: Arbeitsbedingungen am AAS 1

Betriebsart	Na	K
	Emission	
Wellenlänge [nm]	589	766
Ordnungsfilter	gelb	rot
Spaltbreite [nm]	0,10	0,30
Verstärkung	1	8
Zeitkonstante	1	1
SEV-Stufe	3	5
Brenner	Meker	
Höhe, Seite	selbst optimieren	
Flamme C ₂ H ₂ [l/h]	80	90
Luft [l/h]	500	500

3.1.2 Quantitative Bestimmung von Na und K

In den beiden bereits angefertigten Aufschlußlösungen von zwei Silikaten (Granit, Diabas) ist die Na- und K-Konzentration zu ermitteln.

Schätzen Sie den erforderlichen Kalibrationsbereich ab.

Als Cs-Pufferkonzentration wird 1 g/l festgelegt.

Stellen Sie die folgenden Kalibrationslösungen her: 1, 2, 3, 4, 5 g/l Na,K.

Nach Einstellung und Optimierung der Geräteparameter wird die Nullstellung des Anzeigerätes mit einer „blank-Lösung“ (aqua dest. + Cs-Puffer) und der Maximalausschlag (100) mit höchster Kalibrationskonzentration (5 mg/l) eingestellt.

Die Kalibrationslösungen werden mit steigender Konzentration gemessen; anschließend die „Blindaufschluß-Lösungen“ (→ falls erforderlich Blindwertkorrektur der Ergebnisse durchführen), die Referenzproben (GM, BM) und die Proben. Zwischen jeder Messung ist ausreichend mit dest. Wasser zu spülen (→ Nullstellung erreichen).

Die Kalibrationskurve ist zunächst graphisch zu ermitteln. Sie kann mit einem Rechner überprüft werden. Die Referenzproben sind besonders gekennzeichnet einzutragen und die Ergebnisse in Bezug zu den Vorgaben (Tabelle 3.7) zu prüfen.

Tab. 3.7: Na- und K-Gehalte der Referenzproben

	BM	GM
Na	$3,44 \pm 0,044 \%$	$2,79 \pm 0,029 \%$
K	$0,16 \pm 0,008 \%$	$3,95 \pm 0,067 \%$

Nach jeder vierten Messung ist die Gerätekonstanz (5 mg/l → 100 ?) zu überprüfen.

Von jeder Lösung sind mindestens zwei Messungen anzufertigen; bei stärkeren Abweichungen sind weitere Wiederholungen nötig.

Die Ergebnisse sind als Konzentrationen in der festen Probe anzugeben.

3.2 Meßergebnisse

3.3 Auswertung

Die starken Abweichungen der Intensität des Meßsignals in der Tabelle 3.9, Spalte 6 Zeile 5 und in der Tabelle 3.10, Spalte 3 Zeile 2 beruht auf einer unterschiedlichen Höhe der Ansaugstelle. Je höher das Probengefäß gehalten wurde, d.h. je geringer

Tab. 3.8: Intensität des Meßsignals für die Ermittlung der Cs-Sättigung zur Na und K-Bestimmung bei 3 mg/l Na, K

c Cs [g/l]	Na-Bestimmung			K-Bestimmung	
	I [%]	I [%]	I [%]	I [%]	I [%]
0	45	45	49	10	11
0,5	55	59	59	50	48
1	55	61	62	55	57
3	58	64	63	57	58

Tab. 3.9: Intensität des Meßsignals zur Na und K-Kalibrierung bei Verwendung von Cs-Puffer (1 g/l); (ng – nicht gemessen)

c Na, K [mg/l]	Na-Bestimmung			K-Bestimmung		
	I [%]	I [%]	I [%]	I [%]	I [%]	I [%]
0	3	3	ng	0	0	0
1	23	23	ng	13 13	19 19 11	16
2	43	42	ng	36	30 36	38
3	64	62	ng	58	57	55
4	75 75	70	75	72	65 76 70 76	72
5	100	95	ng	100	100	100

Tab. 3.10: Intensität des Meßsignals zur Na und K-Bestimmung bei Verwendung von Cs-Puffer (1 g/l); († – neuer Probenansatz)

Probenbezeichnung	Na-Bestimmung			K-Bestimmung	
	I [%]	I [%]	I [%]	I [%]	I [%]
FM15	68	63		63	60 65
FM11	18	32 55 44† 48†	69 48	56	57
BW	0	0		0	0
BM	70	68		23	26
GM	58	55		66 68	70 71

der Höhenunterschied zwischen Ansaugstelle und Düse, desto größer der Durchsatz an Analysenmaterial und desto höher die Intensität des Meßsignals.

Bei geringen Konzentrationen (Tabelle 3.8, Spalte 2 Zeile 1) hat sich eine temporäre Veränderung der SEV-Stufe bewährt, um einen korrekten Meßwert zu erhalten.

Die Reihenfolge der Messungen war

1. Messung zur Bestimmung der Cs-Sättigung mit Korrektur des 0- und 100 %-Punktes nach jeder Meßreihe
2. Messung zur Bestimmung der Kalibrierkurve
3. Messung der Proben
4. Messung zur Bestimmung der Kalibrierkurve
5. Messung der Proben
6. Messung zur Bestimmung der Kalibrierkurve

Der Einfluß der Kalibrierlösung auf das Emissionssignal ist in Abbildung 3.1 dargestellt.

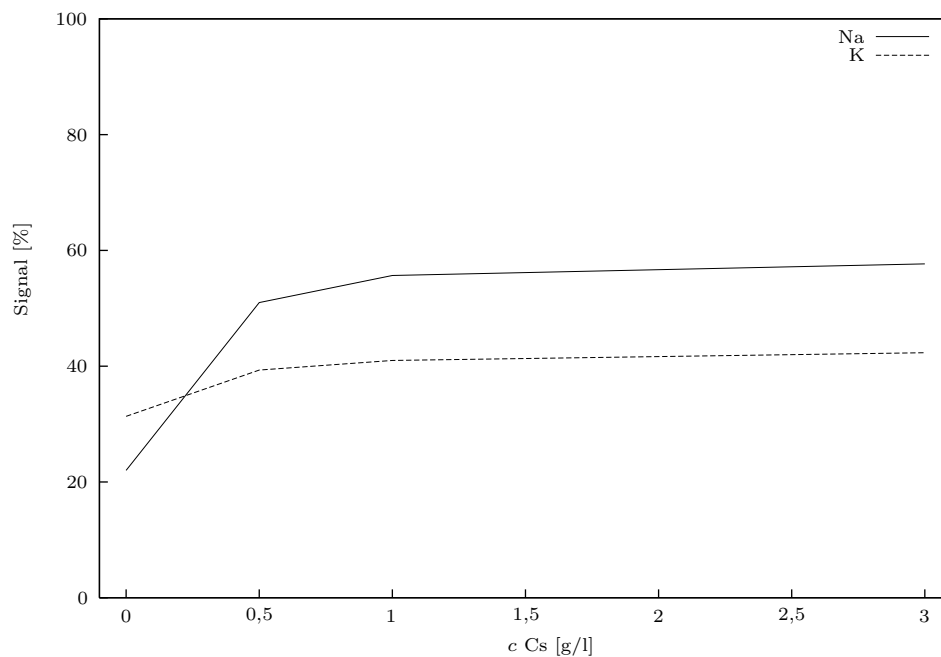


Abb. 3.1: Einfluß einer Cs-Pufferlösung auf das Emissionssignal von K und Na

Die Sättigung ist für die Na-Lösung bei ca. 1 g/l Cs erreicht, bei der K-Lösung bereits bei ca. 0,5 g/l Cs.

Die Kurven für die Na- bzw. K-Kalibrierung sind in den Abbildungen 3.2 bzw. 3.3 dargestellt. Die Messpunkte der Proben sind über Linien auf die x - und y -Achse dargestellt. Für alle Darstellungen wurden die arithmetischen Mittelwerte sämtlicher Messwerte verwendet.

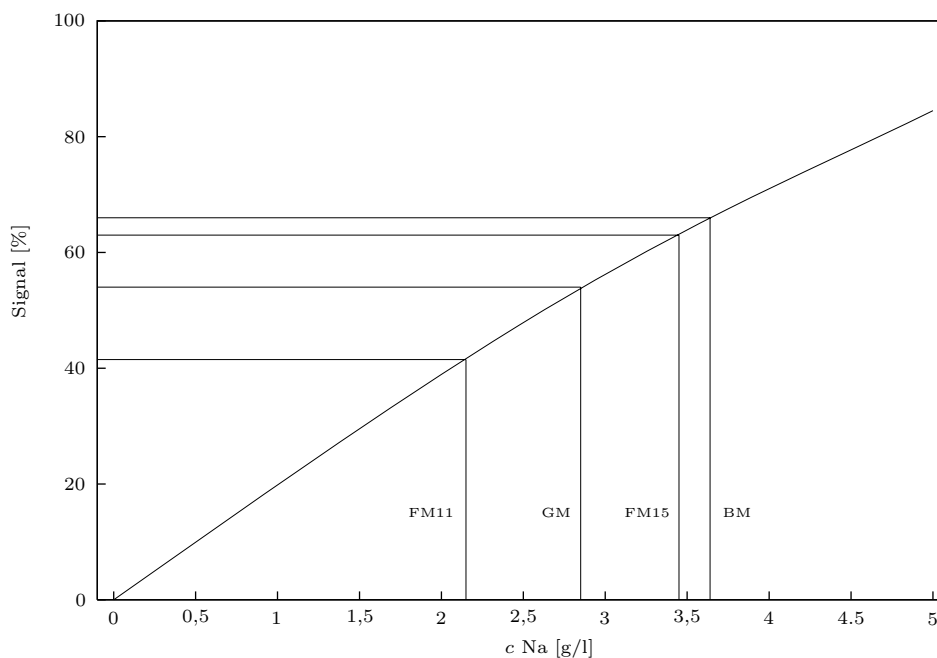


Abb. 3.2: Kalibrierkurve Na mit eingetragenen Meßpunkten

Die graphisch ermittelten Konzentrationen von Na und K in den Lösungen sind in Tabelle 3.11 dargestellt, ebenso die daraus berechneten Na- und K-Konzentrationen in den festen Proben. Bei der Na-Bestimmung wurde eine Nullpunktkorrektur von -3 vorgenommen.

Zur Na-Bestimmung wurden alle Proben 1:10 verdünnt, zur K-Bestimmung 1:1 mit Ausnahme der Probe GM, die ebenfalls 1:10 verdünnt wurde.

Tab. 3.11: Werte der Na- und K-Konzentrationen in der Lösung und in der festen Probe

	c Na [mg/l]	c K [mg/l]	c Na [%]	c K [%]
FM15	34,5	3,35	3,45	0,67
FM11	21,5	3,05	2,15	0,61
BM	36,4	1,37	3,64	0,15
GM	28,5	3,67	2,85	3,67

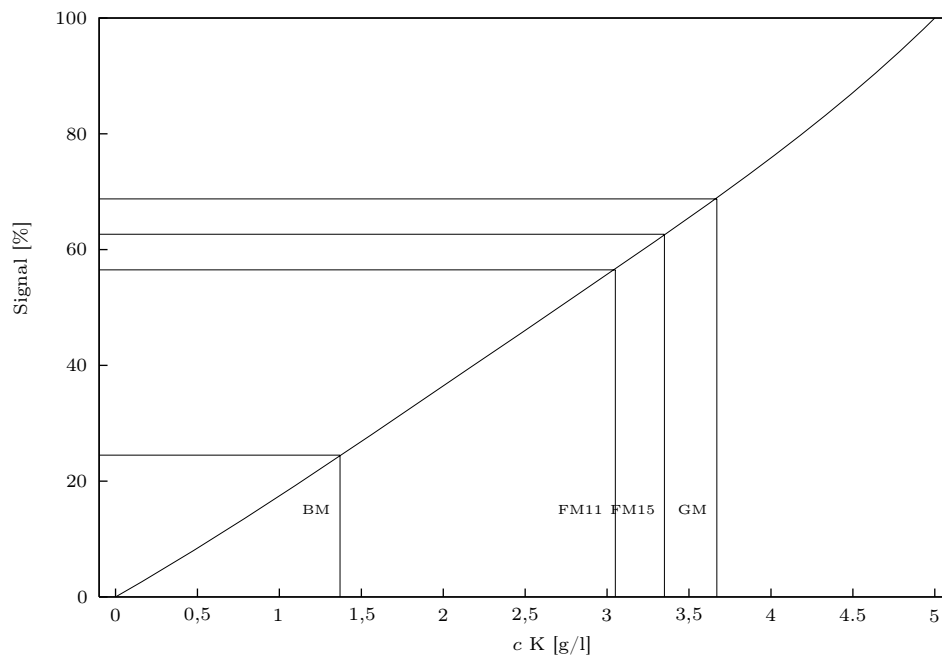


Abb. 3.3: Kalibrierkurve K mit eingetragenen Meßpunkten

4 Quantitative ESA – Auswertung mit plattengebundener Eichung

Der Versuch wurde am 29. April 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Kodym betreut.

Aufgabe

Eine belichtete Photoplatte ist quantitativ für die Elemente Mn und Cr nach der Methode der plattengebundenen Eichung auszuwerten.

Dazu sind die Schwärzungen der Referenzlinie Pd 3242 Å (100 %) und der Analyselinie Mn 2933 Å (50 %, 10 %) und Cr 3014 Å (100 %, 50 %) am Mikrodensitometer MD 100 in der ps-Transformation zu messen.

Die Kalibrierkurven werden unter Verwendung der Konzentrationsangaben der eingesetzten Eichproben und den entsprechenden zu ermittelnden Schwärzungsdifferenzen

$$pS = pS_A - pS_R$$

auf halblogarithmischem Papier dargestellt (Abszisse: log. Teilung = Konzentration).

Die Kontrolle der Kalibrierfunktion erfolgt mit den Referenzproben Granit GM und Tonschiefer TB (siehe Aufnahmeschema), die zusätzlich als „Kalibrierproben“ verwendet werden, wobei neben dem empfohlenen Mittelwert das Vertrauensintervall einzutragen ist.

Eine Wertung der Analytik ist mit der Referenzprobe Basalt BM durch Vergleich Ihres erhaltenen Ergebnisses mit dem empfohlenen Wert (Vergleich zweier Mittelwerte), sowie für die beiden anderen Referenzproben verbal vorzunehmen. Die erforderlichen Werte sind dem Zertifikat sowie der Versuchsanleitung zu entnehmen.

Das Protokoll sollte neben der nachvollziehbaren Beschreibung der Versuchsdurchführung und den erforderlichen kurzen theoretischen Angaben die Einzel- und Mittelwerte für die Analysenproben enthalten.

Weiterhin ist die Einschätzung der Ergebnisse hinsichtlich der Richtigkeit vorzunehmen.

Tab. 4.12: Konzentrationsangaben zu den Kalibrierproben

Probe	Element Mn, Cr [ppm]
M1	10 000
M2	3000
M3	1000
M4	300
M5	100
M6	30
M7	10

Tab. 4.13: Empfohlene Konzentration für die Kontrollproben

Probe	Element Mn [ppm]	Element Cr [ppm]
GM	333	11
TB	403	82

4.1 Versuchsdurchführung

Die Grundlagen der hier verwendeten Analysenmethode sind bereits in Abschnitt 2.1 beschrieben.

Die Ermittlung der Analysenwerte erfolgte in den Schritten

1. Suche der Spektrallinie (Pd 3242 Å) mittels Spektralatlas (siehe dazu auch Abschnitt 2.2)
2. einstellen des Wertes für völlige und für keine Schwärzung am Mikrodensitometer
3. einstellen der Pd-Linie im Mikrodensitometer
4. überfahren der Linie
5. Ermittlung der maximalen Schwärzung
6. Wiederholung der Schritte 1 bis 5 für alle Konzentrationen (M1 – M7) und für alle Proben
7. Wiederholung aller oben aufgeführten Schritte für jede einzelne zu überprüfende Spektrallinie (Mn 2933 Å und Cr 3014 Å) in den jeweiligen Abschwächungen (50 %, 10)
8. Differenzbildung der Schwächungswerte Element-Linie – Pd-Linie

9. auftragen der Werte für die Kalibrierkurve
10. auftragen der Meßwerte der Referenzproben
11. einzeichnen der Kalibrierkurve
12. auftragen der Meßwerte der Proben
13. ablesen der Konzentrationen

4.2 Meßergebnisse

Tab. 4.14: Meßergebnisse am Mikrodensitometer

	Pd		Mn		Cr	
	100%	50%	10%	100%	50%	
BM	100	100	49	64	36	
	96	100	51	63	37	
GM	87	55	-11	—	—	
	88	55	-13	—	—	
TB	100	60	-7	50	21	
	90	69	3	51	24	
Gabbro	110	79	14	125	103	
	105	75	10	119	96	
Granit	102	38	-32	—	—	
	105	39	-31	69	43	
M1	115	147	117	198	168	
	122	152	122	195	180	
M2	112	130	83	166	150	
	99	127	83	166	148	
M3	106	96	38	142	122	
	104	94	37	142	120	
M4	113	48	-19	96	71	
	111	40	-31	95	67	
M5	102	12	—	51	21	
	102	7	—	52	20	
M6	105	-20	—	11	-28	
	107	-21	—	14	-23	
M7	103	—	—	—	—	
	103	—	—	—	—	

4.3 Auswertung

Die Werte aller Messungen sind in den Abbildungen 4.4 und 4.5 dargestellt. Die eingetragenen Kurven sind nur skizziert und entsprechen nicht den zur Elementbestimmung genutzten. Die Bestimmung wurde auf einfach logarithmischem Millimeterpapier von Hand durchgeführt.

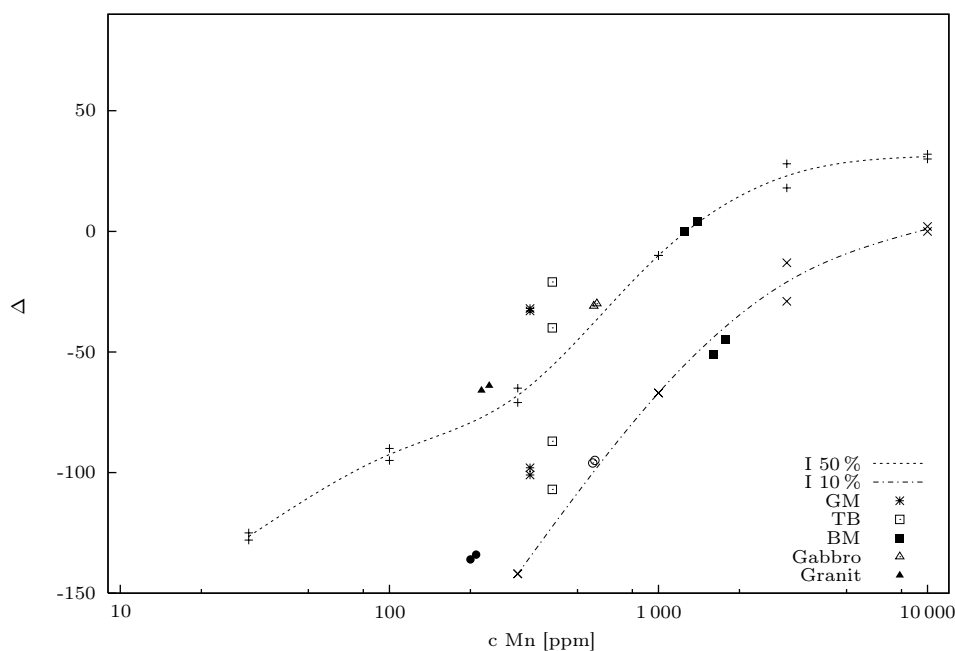


Abb. 4.4: Meßpunkte zur Mn-Bestimmung der Kalibrier-, der Kontrollproben sowie der unbekanntenen Proben

Die Konzentrationen sind in Tabelle 4.15 eingetragen.

Die Gehalte an Mn und Cr der Probe BM liegen laut Zertifikat bei 1400 ppm bzw. 121 ppm. Die bestimmten Gehalte liegen mit 1508 ppm Mn und 166 ppm Cr um 0,8 % bzw. 37,2 über den attestierten Gehalten.

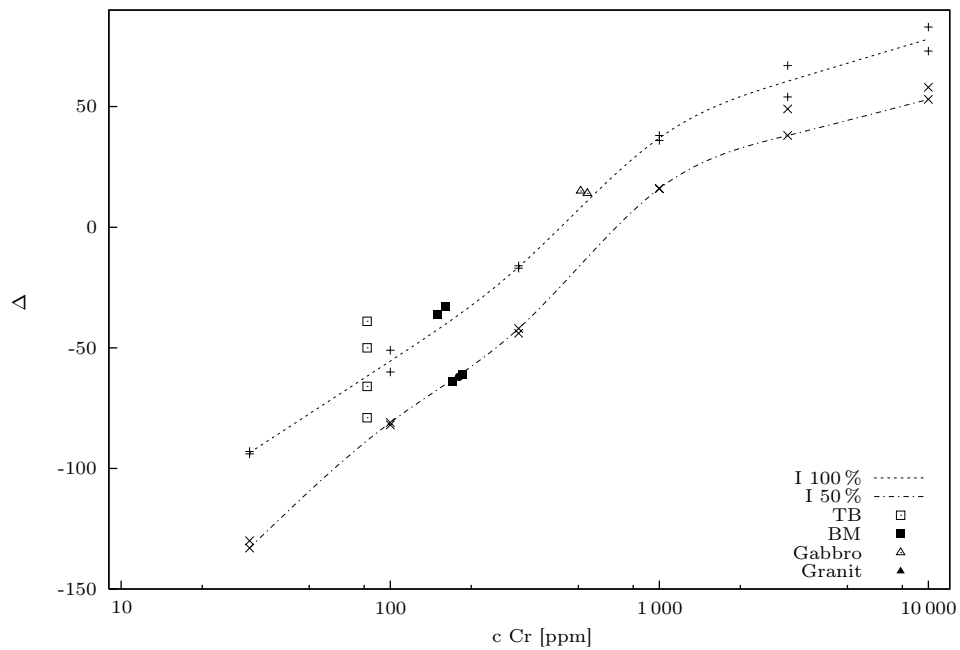


Abb. 4.5: Meßpunkte zur Cr-Bestimmung der Kalibrier-, der Kontrollproben sowie der unbekanntnen Proben

Tab. 4.15: Meßwerte (Einzel- und Mittelwerte) der Proben

	Element			
	Mn [ppm]		Cr [ppm]	
	50 %	10 %	100 %	50 %
BM	1250	1600	150	170
	1400	1780	160	185
	1508		166	
Gabbro	575	570	510	650
	590	580	540	625
	579		581	
Granit	235	210	—	—
	220	200	150	180
	216		165	

5 Nitratbestimmung mit ionensensitiver Elektrode

Der Versuch wurde am 18. Mai 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Schmieder betreut.

Aufgabe

Aus einer Standardlösung von 1 g KNO_3 /l werden durch Verdünnen folgende Kalibrierlösungen in 100 ml Maßkolben hergestellt.

5 mg/l NO_3^-
10 mg/l NO_3^-
50 mg/l NO_3^-
100 mg/l NO_3^-

Von jeder Kalibrierlösung werden 20 ml abpipettiert. Zur Einstellung einer konstanten Ionenstärke wird als Puffer 1 M Na_2SO_4 verwendet. Die Zugabe zur Meßlösung erfolgt im Verhältnis 1:1.

Während der Messung sollte gerührt werden.

In gleicher Weise wird mit der Probelösung verfahren.

Die mV-Meßwerte werden nach ca. 5 Minuten Meßzeit abgelesen.

Zur Auswertung werden die mV-Meßwerte gegen die Konzentration auf halblogarithmischem Papier aufgetragen.

Anmerkung: Die Elektroden sind nach jeder Messung mit aqua dest. zu spülen und gut abzutrocknen.

5.1 Meßwerte

Die Meßwerte sind in Tabelle 5.16 aufgeführt.

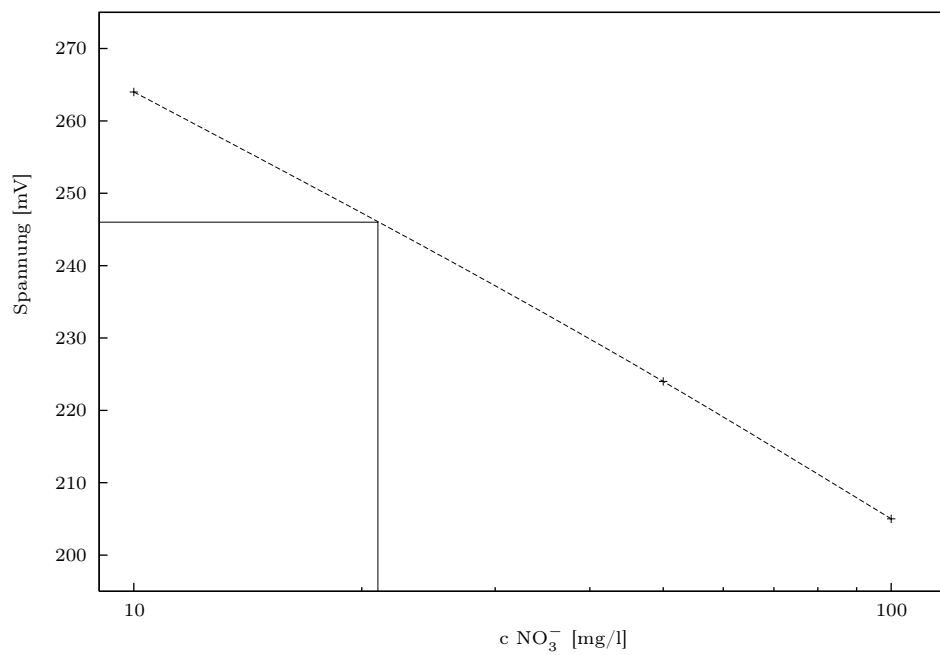
5.2 Auswertung

In der Abbildung sind die Meßwerte aus Tabelle 5.16 eingetragen und die Konzentration von NO_3^- in der Probe graphisch ermittelt.

Die Konzentration von NO_3^- im Leitungswasser beträgt 21 mg/l.

Tab. 5.16: Meßwerte zur Nitratbestimmung

Kalibrierlösung	
NO_3^- [mg/l]	Spannung [mV]
10	264
50	224
100	205
Probe	246

Abb. 5.6: Kalibrierkurve und Meßwerte zur NO_3^- -Bestimmung

6 Titrimetrische Bestimmung von Ca und Mg in Leitungswasser

Der Versuch wurde am 18. Mai 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Schmieder betreut.

Aufgabe

Schätzen Sie zunächst den Ca- und Mg-Gehalt für die Proben ab.

Ermitteln Sie den Faktor (Tabelle) einer m/20 Komplexon-(KIII)-Maßlösung für Ca und Mg.

Erproben Sie die nachstehende Vorschrift mit Leitungswasser (Vorlage 50 ml) und berechnen Sie die Wasserhärte.

Arbeitsvorschrift

Calcium Ca läßt sich bei pH 12 unter Verwendung des Mischindikators Flourexon und Thymolphthalein direkt mit Komplexon III (Na-Salz der Ethylendiamintetraessigsäure) titrieren.

Zur Vorlage werden etwa 500 mg festes Triethanolaminhydrochlorid zur Maskierung von Al und Fe sowie eine Spatelspitze festes Hydroxylaminhydrochlorid zur Maskierung von Mn gegeben. Anschließend wird durch Zugabe von festem KOH ein pH von 12 eingestellt. Nach Zugabe des Indikators wird mit m/20 Komplexonlösung bis zum Umschlag von Fluoreszenz (grün) zu reinem Violett titriert.

Magnesium Mg kann nicht direkt titriert werden. Deshalb wird nach der Ca Titration die Summe Ca+Mg titriert. Der Mg-Gehalt entspricht der Differenz des Verbrauches Summe Ca+Mg und Verbrauch Ca.

Die Vorlage wird analog zur Ca-Titration mit gleichen Mengen Triethanolaminhydrochlorid und Hydroxylaminhydrochlorid versetzt. Anschließend werden 10 ml Pufferlösung zur Einstellung von pH 10 zugegeben. Nach Indikatorzugabe (Thymolphthalein) wird mit m/20 Komplexon-III-Lösung bis zum Umschlag von blau nach rosa titriert.

Herstellung der Pufferlösung: 54 g Ammoniumchlorid und 350 ml Ammoniaklösung (25 %) werden mit aqua dest. auf 1 l aufgefüllt.

6.1 Meßwerte und Auswertung

Die Meßwerte der beiden Titrationsen ist in Tabelle 6.17 aufgeführt.

Tab. 6.17: Verbrauch von Komplexon III zur Titration von Ca und Ca+Mg

	\bar{x}				
KIII _{Ca} [ml]	0,65	0,63	0,60	0,63	0,63
KIII _{Ca+Mg} [ml]	0,86	0,88	0,88	0,86	0,87

Zur Berechnung der CaO- und MgO-Gehalte werden folgende Formeln verwandt. Die Faktoren sind aus

- RAUSCHER, K., VOIGT, J., WILKE, I. und WILKE, K.-TH. (1972): *Chemische Tabellen und Rechentafeln für die analytische Praxis*, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig

$$1^\circ \text{ Deutsche Härte} \cong 10 \text{ mg/l CaO} \quad (6.1)$$

$$\text{Gehalt}_{\text{CaO}} = \text{Verbrauch m/20} \times 2,004 \times 1,3992 \quad (6.2)$$

$$\text{Gehalt}_{\text{MgO}} = \text{Verbrauch m/20} \times 1,2156 \times 1,6581 \quad (6.3)$$

Die Ergebnisse beider Formeln müssen aufgrund der Verdünnung mit den Faktor 20 multipliziert werden.

Somit ergibt sich ein Gehalt von 35,19 mg/l Ca und 9,67 mg/l MgO.

Da die Angabe „Deutsche Härte“ ausschließlich den CaO-Anteil beinhaltet, muß der MgO-Gehalt auf CaO umgerechnet werden. Dazu wird das Produkt aus dem MgO-Gehalt und dem Faktor F gebildet, der sich aus

$$F = \frac{\text{Molmasse CaO}}{\text{Molmasse MgO}} \quad (6.4)$$

ergibt.

Die Wasserhärte beträgt 5° Deutsche Härte.

7 Quecksilberbestimmung in festen Umweltproben mittels AAS-Kaltdampftechnik unter Verwendung einer Goldfalle

Der Versuch wurde am 20. Mai 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Tschöpe betreut.

Aufgabe

Ziel ist die Bestimmung des Quecksilbergehaltes in zwei Gesteinsproben (Granit, Basalt) sowie einer Bodenprobe bekannten Gehaltes, die als Kontrollprobe der Kalibrierung dient.

Zur Realisierung dieser Aufgabe wird eine definierte Probenmenge im Quarzrohr auf ca. 400°C im Stickstoffstrom aufgeheizt. Das verdampfende Quecksilber wird an einer Goldfalle durch Amalgambildung gesammelt. Durch schnelles Aufheizen dieser Goldfalle auf 700°C wird das Amalgam zersetzt, das Quecksilber in die Meßküvette des AAS-Gerätes überführt und der Quecksilbergehalt gemessen.

Die Eichung des Meßsystems erfolgt mit unterschiedlichen Volumina quecksilbergesättigter Luft. Die entsprechenden Werte sind der Tabelle zu entnehmen. Der lineare Eichbereich liegt zwischen 10 ng und 80 ng.

Eingabe der Meßparameter

- Taste „Prog“ drücken
- Messung in Peakhöhe
- eine Wiederholung
- Meßzeit 30 s
- Maßeinheit ng
- Eichung linear
- min. 3 Konzentrationen der Eichvolumina (Deziamlstelle der 1. Konzentration gilt für alle)

Drucker einschalten

Taste „print“ drücken, Drucker ein

Eichung des Systems

1. Taste „cont“ drücken
2. Gasstrom (15 l/h) einstellen bzw. kontrollieren
3. bei gleichbleibendem Meßwert mit „Autonull“ Nullwert der Messung festlegen
4. Goldfalle (10 A) ausheizen: dazu am Trafo „Goldfalle“ und kurz danach „read“ am AAS-Gerät drücken
5. bei Erscheinen des Meßpeaks Heizung der Goldfalle abschalten und mit Gebläse kühlen
6. mit „Autonull“ Nullwert der Eichkurve festlegen (*Diese Taste nur zu Beginn der Eichkurvenerstellung drücken!*)
7. Taste „cont“ danach „ja“ drücken
8. mit der Injektionsspritze das gewählte Volumen Hg-gesättigter Luft langsam in den Gasstrom des Systems injizieren und Kanülenöffnung verschließen
9. Gasstrom (15 l/h) einstellen bzw. kontrollieren
10. bei gleichbleibendem Meßwert mit „Autonull“ den Nullwert der Messung festlegen
11. Goldfalle (10 A) ausheizen; dazu am Trafo „Goldfalle“ und kurz danach am AAS-Gerät „read“ drücken
12. bei Erscheinen des Meßpeaks Heizung der Goldfalle abschalten und mit Gebläse kühlen
13. mit Taste „Std“ Wert in die Eichkurve eingeben
14. Taste „cont“ danach „ja“ drücken und Messung mit nächster Konzentration weiterführen

Messung der Proben

Schätzen Sie die Hg-Gehalte Ihrer Proben ab. Als Orientierung dienen die Angaben zu den Referenzproben entsprechender Zusammensetzung. Die Kontrollprobe BOA-1 (Boden) enthält 0,14 µg/g Hg.

1. 20 – 500 mg Einwaage (abhängig von der zu erwartenden Konzentration) im Schiffchen verteilen, in das Quarzrohr einsetzen und Rohr verschließen
2. Gasstrom (15 l/h) einstellen bzw. kontrollieren
3. am Trafo „ausheizen“ (8,75 A, 15 min) einschalten, Gerät schaltet selbsttätig ab

4. Taste „cont“ drücken
5. Gasstrom (15l/h) einstellen bzw. kontrollieren
6. bei gleichbleibendem Meßwert mit „Autonull“ den Nullwert der Messung festlegen
7. Goldfalle (10 A) ausheizen; dazu am Trafo „Goldfalle“ und kurz danach am AAS-Gerät „read“ drücken
8. bei Erscheinen des Meßpeaks Heizung der Goldfalle abschalten und mit Gebläse kühlen

7.1 Grundlagen

Der prinzipielle Anordnung der Module der AAS sind

- Hohlkathodenlampe (HKL),
- Atomisator,
- Monochromator,
- Empfänger/Anzeige.

In der AAS wird die Probe in einem Atomisator, z.B. Flamme, Plasma oder Lichtbogen, in freie Atome überführt, die durch Licht aus einer Hohlkathodenlampe im UV/VIS-Bereich angeregt werden. Die Ausblendung störender Strahlung und die Detektion werden über einen Monochromator und einen SEV mit gekoppelter Auswerteeinheit realisiert.

Zur Messung der Absorption von Strahlung durch die Atome muß die Intensität des eingestrahnten Lichtes im Verhältnis zur Intensität des Lichtes nach Durchgang durch das Plasma ausgewertet werden. Das Verhältnis der eingestrahnten zur durchgelassenen Intensität verhält sich logarithmisch. Um eine exakte Auswertung zu ermöglichen, bedarf es einer Lichtquelle, deren Linienbreite in der Größenordnung von Atomlinien liegt.

Die theoretische Breite einer Atomlinie läßt sich aus der HEISENBERG'schen Unschärfere-lation zu ca. 10^{-5} nm ableiten. Dieser Wert wird durch den DOPPLER-Effekt sowie durch Parameter des Plasmas, z.B. Druck oder elektrische und magnetische Felder, beeinflußt. Der DOPPLER-Effekt führt zu einer ca. 100fachen Verbreiterung der theoretischen Linie. Die folgende Gleichung ermöglicht die Berechnung der Wellenlängenverbreiterung

$$\Delta\lambda = \frac{2\lambda}{c} \sqrt{\frac{2 k T}{M} \ln 2} \quad (7.5)$$

mit T Temperatur, λ betrachtete Wellenlänge, M relative Atommasse, k BOLTZMANN-Konstante, c Lichtgeschwindigkeit.

Die Linienverbreiterung durch Druck beruht auf der Kollision der Atome im Plasma mit anderen Atomen oder Ionen, wobei es zur Absorption bei zusätzlichen Wellenlängen kommt. Die Zusammenstöße von freien Atomen mit Teilchen der Flammenbestandteile führt zu Linienverbreiterungen um zwei bis drei Größenordnungen. In Niederdrucklampen, wie der HKL, dominieren die Wechselwirkungen der Atome untereinander, so daß es zu wesentlich geringeren Verbreiterungseffekten kommt.

Die Hohlkatodenlampe besteht im wesentlichen aus einem Kolben, der mit einem Edelgas, z.B. Argon oder Neon, gefüllt ist, einer Anode, einer Katode, die aus dem jeweiligen Element des Analyten gefertigt ist und einem einem Quarzfenster. Zur Zündung der HKL wird $600\text{ V} \approx$ angelegt, wobei durch die Glimmentladung Licht des Katodenmaterials emittiert wird. Durch den geringen Druck von 200 bis 800 Pa in der Lampe, kommt es zur kalten Emission mit einer Breite der Emissionslinien von 10^{-4} bis 10^{-3} nm.

Die Atomisierung kann durch eine Flamme oder elektrothermisch erfolgen. Zur Hg-Bestimmung genügt aufgrund des hohen Dampfdruckes von Hg eine Verdampfung durch ausheizen.

7.2 Meßwerte und Auswertung

In Tabelle 7.18 sind die Meßwerte zur Kalibrierung des Gerätes aufgeführt, die in Abbildung 7.7 graphisch dargestellt sind.

Tab. 7.18: Meßwerte zur Kalibrierung

c Hg [ng/cm ³]	Extinktion	Untergrund
0	0,006	0,004
14,3	0,133	0,004
28,6	0,301	0,005
42,9	0,417	0,005
57,2	0,575	0,006
71,5	0,703	0,006

Die Meßergebnisse der Proben sind in Tabelle 7.19 eingetragen.

Neben den Fehlern durch Drift der Hohlkathodenlampe und natürlicher Alterung der Goldfalle besteht die Möglichkeit, durch organische Bestandteile in der Probe die Aktivität der Goldfalle einzuschränken. Außerdem kann durch Temperaturverschiebung die Kalibrierung inkorrekt werden.

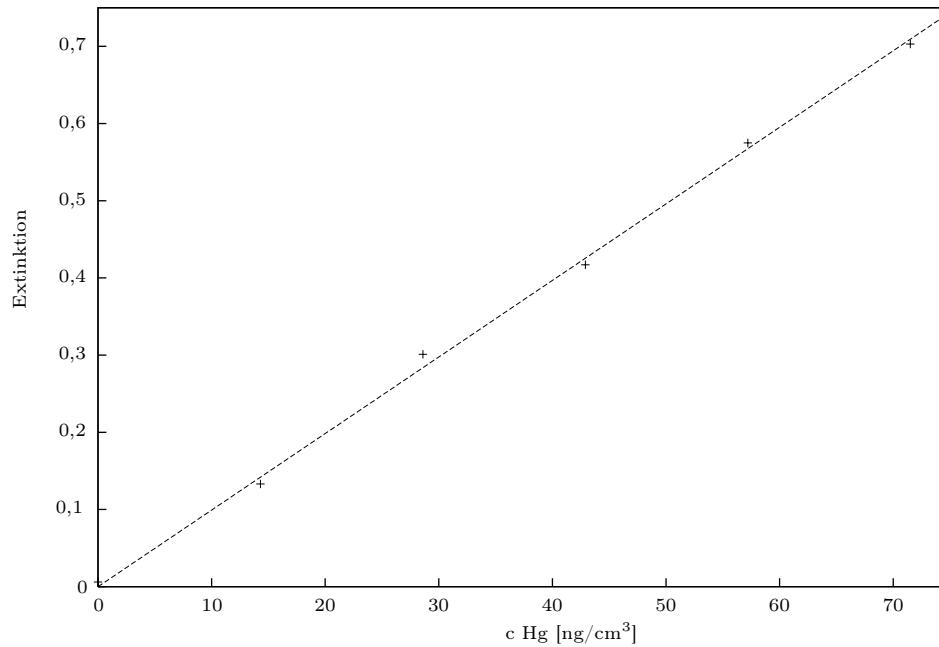


Abb. 7.7: Kalibrierkurve mit Meßpunkten

Tab. 7.19: Meßwerte und berechnete Gehalte von Hg

Probe	Einwaage [g]	Gehalt Hg [ng]	c Hg [ng/g]
BOA	0,4126	52,5	127,24
GM	0,2133	18,7	87,67
	0,3392	27,6	81,37
Gabbro	0,2237	51,8	231,56

8 Bestimmung von Ca und Mn in Aufschlußlösungen von Gesteinsproben

Der Versuch wurde am 25. Mai 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Volkmann betreut.

Aufgabe

Ca-Bestimmung

Ansetzen der Kalibrierlösungen 1, 2, 4, 6, 8 und 10 mg/l durch Verdünnen der Ca-Stammlösung (100 mg/l) sowie Zugabe von La-Pufferlösung (jeweils 10 ml auf 50 ml Kalibrierlösung). Analoge Zugabe von Pufferlösung zu den Aufschlußlösungen, wobei u.U. vorherige Verdünnung nötig ist (abschätzen).

Mn-Bestimmung

Ansetzen der Kalibrierlösungen 0,1, 0,3, 0,5, 0,7, 1,0 und 1,5 mg/l durch Verdünnen einer Mn-Stammlösung. Messen der Kalibrier-, Probe- und Referenzproben ohne weitere Vorbereitung.

Referenzproben, Meßbedingungen u.a.m.

Aufschluß 1 g/l

Tab. 8.20: Ca- und Mn-Gehalte in den Referenzproben

	Granit GM	Basalt BM
Ca	0,76 ± 0,0356 %	4,60 ± 0,0427 %
Mn	0,031 ± 0,0015 %	0,108 ± 0,004 %

Vor Beginn der Messungen ist die Wellenlänge zu optimieren und der „Vollausschlag (100)“ am Zeigerinstrument durch Variation der Parameter Verstärkung, Lampenstrom und Spaltbreite einzustellen.

Für jedes Element sind Kalibrier-, Aufschluß-, Blindaufschluß- und Referenzprobenlösungen mindestens zweimal zu messen. Für die Ca-Bestimmung ist weiterhin die Blindlösung des La-Puffers (Verdünnung beachten) zu messen und zu korrigieren.

Tab. 8.21: Arbeitsbedingungen am AAS 1

	Ca	Mn
Betriebsart	Absorption	
Wellenlänge [nm]	422,7	279,5
Ordnungsfilter	gelb	—
Spaltbreite [nm]	0,035	0,08
Verstärkung	1	1
Zeitkonstante	1	1
SEV-Stufe	4	4
Brenner	Dreischlitz	
Höhe, Seite	selbst optimieren	
Flamme C ₂ H ₂ [l/h]	100	90
Luft [l/h]	500	500

Die Auswertung soll folgendes beinhalten:

- graphische Darstellung der Kalibrierfunktion,
- Kontrolle mit Referenzproben,
- Ermittlung der Ergebnisse für Proben und Blindproben,
- Blindwertkorrektur,
- Berechnung der Ca- und Mn-Gehalte in den festen Proben und
- Diskussion der Richtigkeit und Reproduzierbarkeit der Ergebnisse.

8.1 Meßergebnisse

Die originale Probenbeschriftung für die Probe „Granit 1“ ist „Granit 3“, für „Granit 2“ „Granit 4“, für die Probe „Gabbro 1“ „Gabbro SM“ und für „Gabbro 2“ „Gabbro Glf“.

8.2 Auswertung

Die Ca-Bande kann durch SO_4^{2-} -, Al-, CaO- und PO_3^{3-} -Banden gestört sein. Diese Störung wurde ausgeschlossen. In Abbildung 8.8 sind die gemittelten Ca-Meßergebnisse der Proben in die Kalibrierkurve eingetragen.

In Abbildung 8.9 sind die Mn-Meßwerte der Kalibrierpunkte für Mn eingetragen sowie zwei mögliche Kalibrierkurven. Die lineare Kurve berücksichtigt nur die ersten drei Meßpunkte,

Tab. 8.22: Meßwerte zur Kalibrierung

Kalibrierung Ca			Kalibrierung Mn		
c Ca [mg/l]	Extinktion		c Mn [mg/l]	Extinktion	
1	0,025	0,025	0,1	0,025	0,022
2	0,063	0,061	0,3	0,099	0,096
4	0,122	0,120	0,5	0,179	0,173
6	0,176	0,175	0,7	0,273	0,266
8	0,239	0,240	1,0	0,475	0,450
10	0,293	0,288	1,2	0,650	0,640

Tab. 8.23: Meßwerte der Proben, die Angabe der Ca-Bestimmung sind mit dem Verdünnungsverhältniss umgerechnet

Probe	Verd.	Ca-Bestimmung		Mn-Bestimmung		
		Extinktion		Extinktion		
BM	1:1	0,132	0,134/0,132	0,535	0,520	0,510
GM	1:10	0,026	0,026	0,110	0,116	0,110
BW1	5:25	0,020	0,010	0,002	0,006	0,001
BW2	2, 5:25	0,020	0,010			
Granit 1	5:25	0,180	0,170	0,066		0,066
Granit 2	5:25	0,200	0,185	0,073		0,071
Gabbro 1	2, 5:25	2,720	2,660/2,660	0,185		0,178
Gabbro 2	2, 5:25	2,660	2,600	0,176		0,172

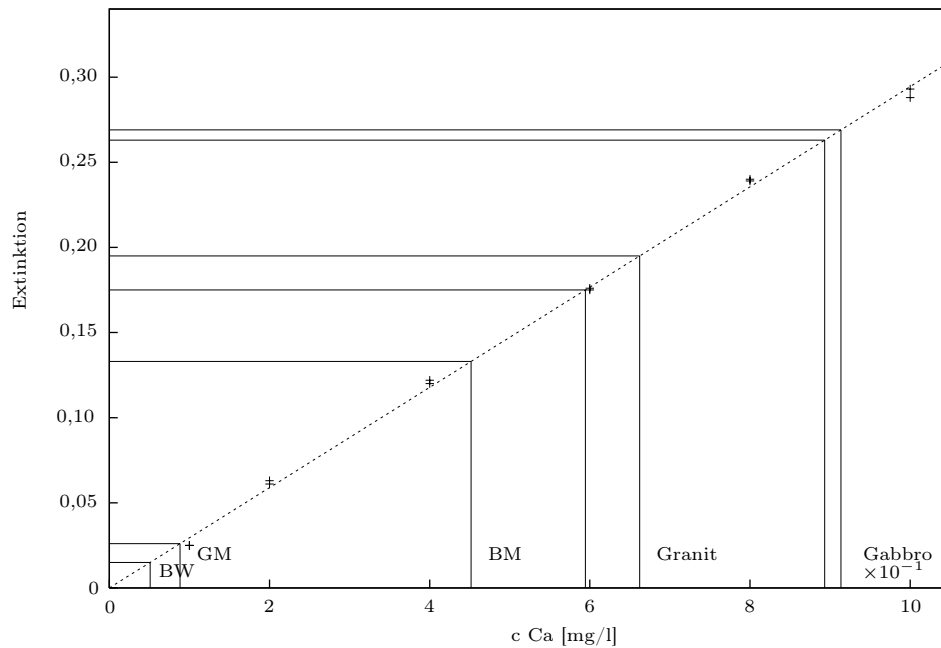


Abb. 8.8: Kalibrierkurve mit Kalibrierpunkten und eingetragenen Meßwerten zur Ca-Bestimmung

während zur Berechnung der zweiten Kurve alle Punkte zu Grunde gelegt wurden. Da die meisten Meßwerte der Proben, außer Probe „BM“, innerhalb der ersten drei Punkte liegen, wurde dieser Abschnitt in Abbildung 8.10 gesondert dargestellt. Die unterschiedlichen Mn-Konzentrationen in Abhängigkeit der verwandten Kalibrierkurve sind in Tabelle 8.25 aufgeführt.

Der Einfluß von Präparations- und Meßgenauigkeit sowie der verwandten Kalibrationskurven ist besonders im Vergleich der Mn-Gehalte der Einzelwerte der Proben Granit 1 und 2 zu erkennen. Wenn die Werte aus Tabelle 8.23 zu Grunde gelegt werden, so ergeben sich die in Tabelle 8.26 aufgeführten Gehalte.

Bei einer Berücksichtigung aller Meßwerte ergibt sich ein durchschnittlicher Mn-Gehalt von $0,021 \pm 0,002 \%$. Werden nur die aus einer Kalibrierkurve ermittelten Werte berücksichtigt, so liegt der Mn-Gehalt bei Verwendung der linearen Kurve bei $0,019 \pm 0,001 \%$, bei der exponentiellen beträgt er $0,022 \pm 0,001 \%$.

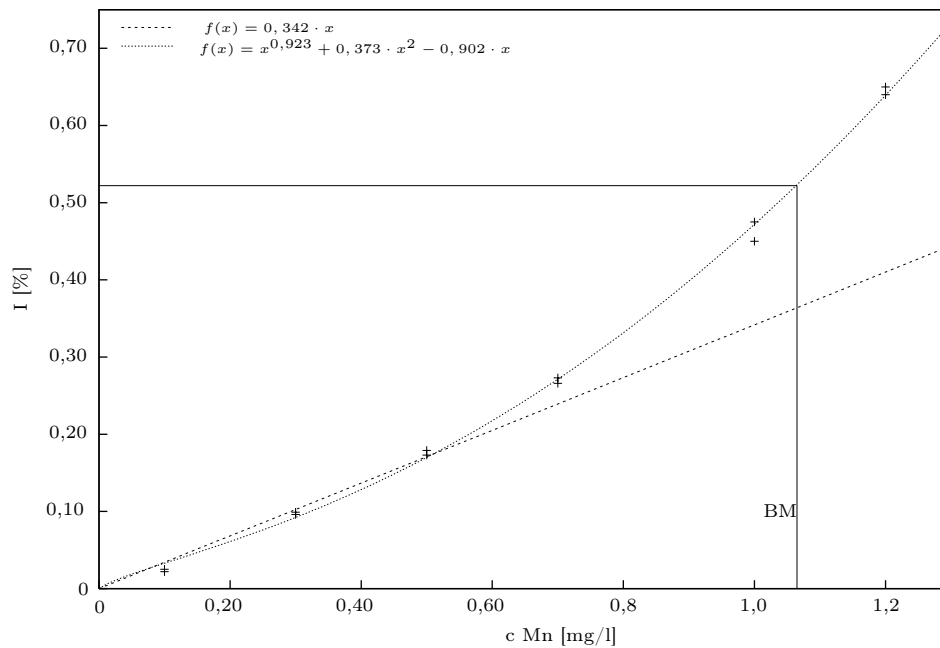


Abb. 8.9: Kalibrierkurven mit Kalibrierpunkten zur Mn-Bestimmung

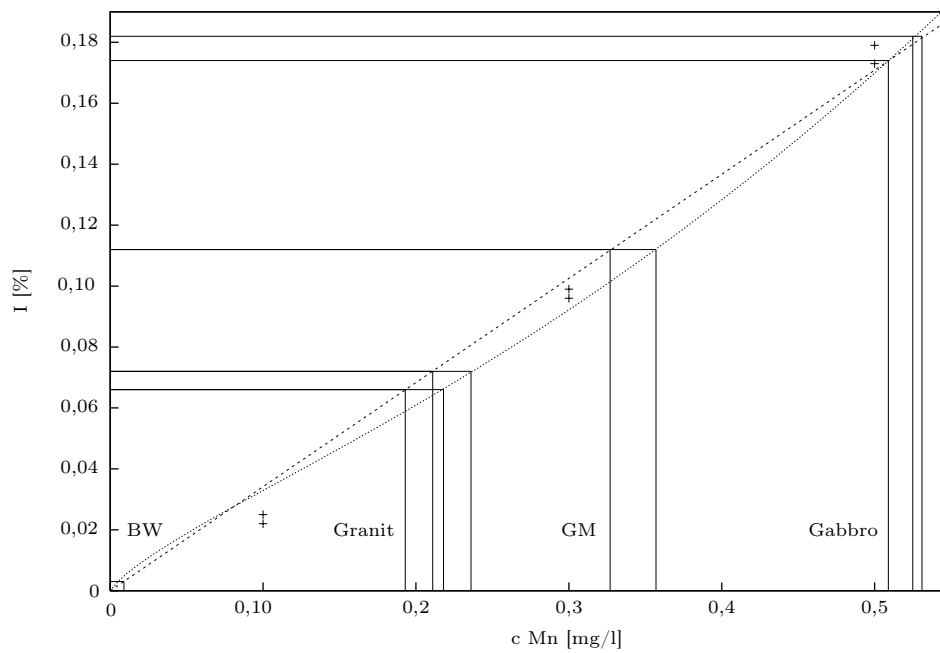


Abb. 8.10: Ausschnitt der Kalibrierkurven mit Kalibrierpunkten zur Mn-Bestimmung; Linien wie in Abbildung 8.9

Tab. 8.24: Ca-Gehalte in den Proben

Proben	\bar{I} [%]	c Ca [mg/l]	c Ca [%]	c Ca (korr.) [%]
BM	0,133	4,517	4,517	4,466
GM	0,026	0,883	0,883	0,832
BW1	0,015	0,509	0,051	0,000
BW2	0,015	0,509	0,051	0,000
Granit1	0,175	5,944	0,594	0,543
Granit2	0,195	6,623	0,662	0,611
Gabbro1	2,690	91,362	9,136	9,085
Gabbro2	2,630	89,324	8,932	8,881

Tab. 8.25: Mn-Gehalte in den Proben

Proben	\bar{I} [%]	c Mn (lin) [mg/l]	c Mn (exp) [mg/l]	c Mn (exp) [%]	c Mn (korr.) [%]
BM	0,522	—	1,025	0,103	0,102
GM	0,112	0,327	0,357	0,036	0,035
BW	0,003	0,009	—	0,001	0,000
Granit1	0,066	0,139	0,218	0,022	0,021
Granit2	0,072	0,211	0,236	0,024	0,023
Gabbro1	0,182	0,531	0,525	0,053	0,052
Gabbro2	0,174	0,509	0,509	0,051	0,050

Tab. 8.26: Mn-Gehalte der Proben Granit 1 und 2, ermittelt über nichtgemittelte Meßwerte

Proben	I [%]	c Mn (lin) [%]	c Mn (exp) [%]	c Mn (lin,korr.) [%]	c Mn (exp,korr.) [%]
Granit 1	0,066	0,193	0,218	0,018	0,021
Granit 2	0,071	0,208	0,233	0,020	0,022
Granit 2	0,073	0,214	0,241	0,020	0,023

9 Quantitative Spektralanalyse mit ICP-AES

Der Versuch wurde am 27. Mai 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Düsing betreut.

Aufgabe

Ziel ist die Ermittlung der unteren Bestimmungsgrenze des Elementes Kupfer und die quantitative Bestimmung von Eisen, Mangan und Kupfer in zwei Gesteinsproben.

Herstellen der Kalibrieremischlösungen nachstehender Konzentrationen (Tabelle 9.27) unter Verwendung entsprechender Element- und Mehrelement-Stammlösungen (1 bzw. 10 g/l) sowie einer blank-Lösung.

Tab. 9.27: Elementkonzentrationen in der Kalibrierlösung

c Fe [mg/l]	c Cu [mg/l]	c Mn [mg/l]
510	10	10
51	1	1
5,1	0,1	0,1
0,51	0,01	0,01

Ansäuern dieser Lösungen wie in den Aufschlußlösungen (siehe Vorschrift für „HF/HNO₃-Aufschluß“)

Kontrolle der Kalibrierung durch Referenzproben Granit GM, Basalt GBW 07105, Basalt BM

Messung der Gesteinsproben und der zugehörigen Blindwerte

Messung des Blindwertes von Cu (10-fach) als blank

Die Messungen werden mit dem ICP-Gerät „Plasma 1000“ durchgeführt. Dazu ist eine Sequenz zu erstellen.

Tab. 9.28: Attestierte/Empfohlene Werte

	c Fe [%]	c Cu [mg/kg]	c Mn [mg/kg]
GM	1,41	13	333
GBW	9,37	48,6	1310
BM	6,778	43	1084

Auswertung der Meßwerte

- mittels Geräterechner
- Darstellung der Kalibrierkurven (emission counts – Konzentrationen) und graphische Auswertung
- Ermittlung der unteren Bestimmungsgrenze von Cu
- Umrechnung der Ergebnisse auf Gehalte in den Festproben
- Vergleich mit den Ergebnissen anderer Methoden des Praktikums sowie mit attestierten Angaben (Diskussion).

9.1 Grundlagen

Die Grundlagen der AES sind teilweise bereits in Abschnitt 2.1 erwähnt. Auf die Anregung durch das induktiv gekoppelte Plasma soll hier näher eingegangen werden.

Da in Flammen Temperaturen bis zu 3 000 K erreicht werden und diese nur zur Anregung leicht anregbarer Elemente, wie die Alkali- oder Erdalkalielemente, ausreichen, wird zur Bestimmung weiterer Elemente ein Plasma eingesetzt, das Temperaturen von 6 000 – 10 000 K erreicht. Drei konzentrische Quarzrohre bilden den Brenner, der sich in der Spule eines Hochfrequenz-Generators befindet. Als Plasmagas wird zumeist Argon verwendet, welches durch das äußere Quarzrohr geleitet wird. Nachdem das HF-Feld angelegt ist, wird das Plasma durch einen Teslafunken gezündet, wobei durch die teilweise Ionisation des Argons freie Ladungsträger entstehen. Durch die Induktion des HF-Stromes in das Plasma wird eine weitere, lawinenartige Ionisation hervorgerufen, wobei durch den Ohmschen Widerstand die o.g. Temperaturen erreicht werden. Das Plasma besteht aus einer im unteren Bereich befindlichen Induktionszone, in deren Inneren die Vorheizzone, darüber die Zone der beginnenden Anregung, die in die analytische Zone übergeht, in der die optimale Anregung stattfindet. Die Temperatur nimmt von der Induktionszone zur analytischen Zone von 10 000 auf 6 500 K ab. Ein Probenröpfchen im Gasstrom durchläuft die Stufen Trocknung, Verdampfung, Atomisierung und Ionisierung. Licht wird in den beiden letzten Stufen emittiert.

9.2 Meßwerte und Auswertung

In Tabelle 9.29 sind die Bedingungen, unter denen die Proben gemessen wurden, aufgeführt.

Pro Element wurde jede Probe zweimal gemessen. Die gemessenen emission counts sind für die Einzelbestimmungen in Tabelle 9.30 aufgeführt.

Tab. 9.29: Meßbedingungen

Power [V]	1100
Neb Flow [l/min]	1400
Aux Flow [l/min]	1
Plasma [l/min]	15
Pump Rate	1,6
Equil Time	0
Auflösung [mm]	0,012

Tab. 9.30: gemessene emission counts

Probe	Mn		Fe		Cu	
BW	246	233	12	14	144	376
GM1	9441	9512	2597	2576	386	281
GM2	9296	9294	2480	2474	174	215
GB1	19941	19681	6609	6433	2238	2396
GB2	20004	19997	6556	6710	2503	2436
GBW2	51587	52241	21848	21738	1600	1606
BM2	45350	45106	16065	16222	1356	1448
blank	29	21	3	4	-85	25
					136	102

In die Abbildung der jeweiligen Kalibrationskurve wurden die aus den in der Tabelle 9.30 aufgeführten Einzelwerten berechneten Mittelwerte eingetragen. Die Kalibrationskurven wurden aufgrund der wesentlich kleineren Meßwerte der Elemente in den Proben für kleinere Meßwerte der Kalibrierproben berechnet. Für die Mn-Kalibrierkurve wurden Werte der Kalibrierproben mit einer Mn-Konzentration von 0,001, 0,01 und 0,1 mg/l verwandt, für die Fe-Kalibrierkurve Werte der Kalibrierproben mit einer Fe-Konzentration von 0,51, 5,1 und 51 mg/l. Da die Cu-Konzentration in den Proben noch geringer war, wurden zur Berechnung der Cu-Kalibrierkurve nur die Meßwerte für die beiden Kalibrierproben mit 0,001 und 0,01 mg/l Cu verwandt.

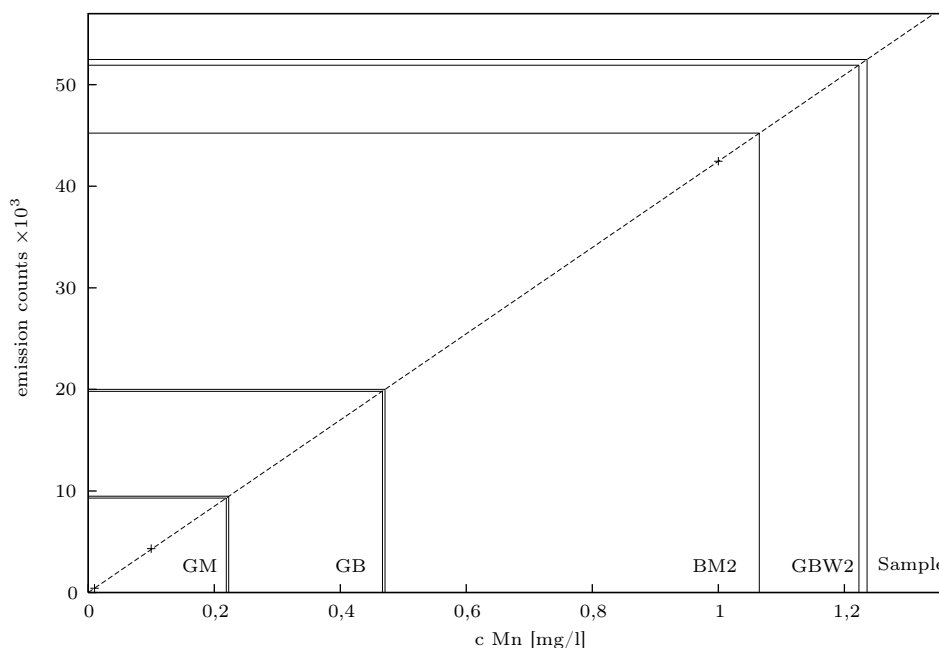


Abb. 9.11: Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten zur Mn-Bestimmung, ohne Blindwertkorrektur

In der Tabelle 9.31 sind die in den Abbildungen 9.11, 9.12 und 9.13 bestimmten Gehalte (Spalte Kal.) gegen die vom Meßgerät bestimmten Gehalte (Spalte Gerät) aufgeführt. Die aus der graphischen Bestimmung resultierenden Gehalte wurde mit dem Blindwert „BW“ korrigiert, die Werte der Proben „Sample“ und „blank“ nicht. Da für die Probe „Sample“ die Anzahl der emission counts von der vom Gerät bestimmten Konzentration rückgerechnet wurden, wird nur ein Wert aufgeführt.

Die untere Bestimmungsgrenze von Cu ist 0,006 mg/l.

In der Tabelle 9.33 sind die aus den Mittelwerten beider Teilproben berechneten Elementgehalte in den Festproben aufgeführt.

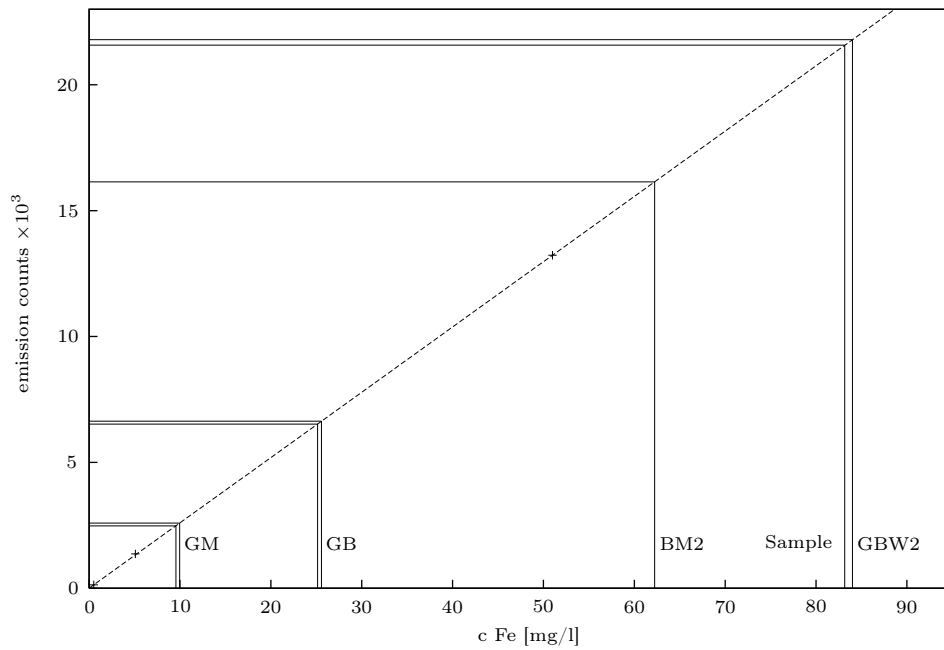


Abb. 9.12: Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten zur Fe-Bestimmung, ohne Blindwertkorrektur

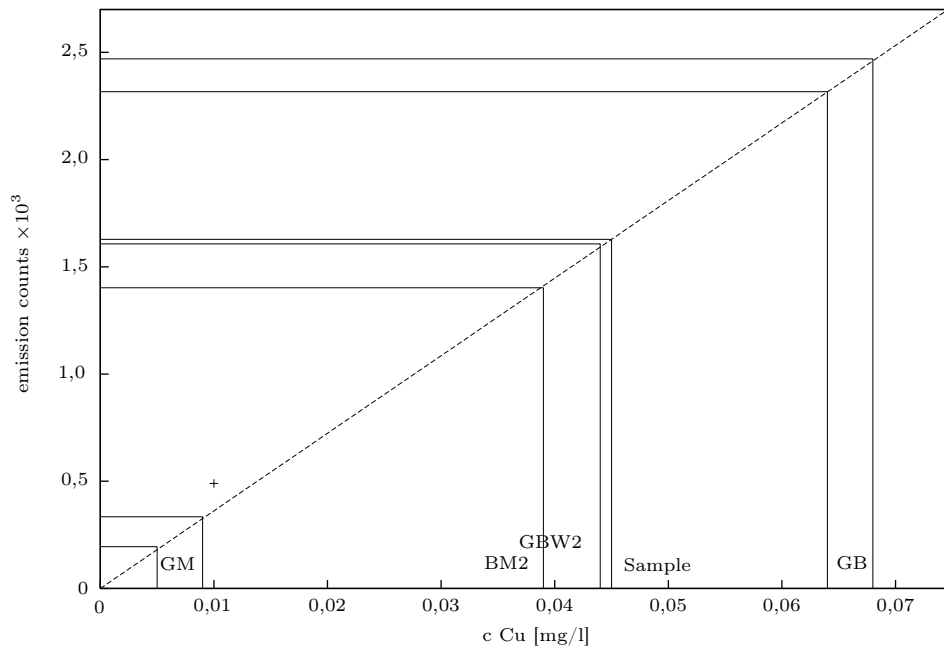


Abb. 9.13: Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten zur Cu-Bestimmung, ohne Blindwertkorrektur

Tab. 9.31: berechnete und gemessene Gehalte an Mn, Fe und Cu in den Proben

Probe	c Mn		c Fe		c Cu	
	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]	[mg/l]
	Kal.	Gerät	Kal.	Gerät	Kal.	Gerät
BW	0,006		0,050		0,007	
BW	0,000		0,000		0,000	
GM1	0,217	0,223	9,923	9,873	0,002	0,003
GM2	0,213	0,218	9,499	9,405	-0,002	-0,001
GB1	0,461	0,458	25,088	25,418	0,057	0,062
GB2	0,465	0,462	25,700	25,860	0,061	0,067
GBW2	1,227	1,207	83,961	83,334	0,037	0,043
BM2	1,059	1,052	62,185	60,808	0,032	0,038
Sample 001		1,236		83,158		0,045
blank	0,001		0,015		-0,001	0,003

Tab. 9.32: gemessene emission counts und mit der Kalibrationskurve aus Abbildung 9.13 berechnete Cu-Gehalte in der Blindprobe „BW“

	emission counts	c Cu [mg/l]
	306	0,008
	124	0,003
	167	0,005
	231	0,006
	232	0,006
	159	0,004
	262	0,007
	155	0,004
	213	0,006
	300	0,008
Mittelwert	215	0,006
Standardabweichung	60	0,002

Tab. 9.33: Elementgehalte in den Proben

Probe	c Mn		c Fe		c Cu	
	[mg/kg]		[%]		[mg/kg]	
	Kal.	Gerät	Kal.	Gerät	Kal.	Gerät
GM	215	221	0,971	0,964	0	1
GB	463	460	2,539	2,564	59	65
GBW	1227	1207	8,396	8,333	37	43
BM	1059	1052	6,219	6,081	32	38
Sample		1236		8,316		45

10 Quantitative Atomabsorption mit elektrothermischer Aufheizung

Der Versuch wurde am 8. Juni 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Tschöpe betreut.

Aufgabe

Ziel ist die quantitative Chrom-Bestimmung in zwei Gesteinsproben, die mit HF/HNO₃ in Lösung gebracht wurden. Die Messung erfolgt am AAS-Gerät Perkin Elmer 4100ZL mit Graphitrohrküvette und Autosampler.

Zur Kalibrierung des Spektrometers steht eine Cr-Stammlösung mit einem Gehalt von 1 000 mg/l zur Verfügung. Daraus sind drei Kalibrierlösungen im Bereich von 5 – 50 µg/l Cr herzustellen. Zur Kontrolle der erstellten Kalibrierung wird die Referenzprobe GM (Cr-Gehalt 12 µg/g, Einwaage 0,1 g/100 ml) gemessen und ausgewertet.

Die Geräteparameter „Veraschungstemperatur“ und „Atomisierungstemperatur“ sind ausgehend von den für wässrige Lösungen angegebenen Werten in 100°C-Schritten zu testen, auf Millimeterpapier zu zeichnen und im Ergebnis festzulegen (siehe Vorlesung!).

Die übrigen zur Messung notwendigen Geräteparameter sind einem am Arbeitsplatz vorliegendem Programmfile zu entnehmen und werden zu Beginn des Versuches gemeinsam mit dem Betreuer des Versuches in den Computer eingegeben.

Das Protokoll sollte die Ergebnisse der Cr-Bestimmung der Referenz- und Gesteinsproben (Angaben in µg/l und µg/g) sowie eine Einschätzung der Bestimmungsmethode im Vergleich zu anderen im Praktikum durchgeführten Methoden enthalten (z.B. Meßbereich, Standardabweichung, Aufwand, ...).

10.1 Grundlagen

Die AAS-Grundlagen wurden in Abschnitt 7.1 erwähnt. Die thermische Anregung erfolgte in diesem Versuch mittels Graphitrohrküvette.

Das Graphitrohr wird zum Aufheizen in einen Metallblock gespannt, der an eine Spannungsquelle angeschlossen ist, wobei das Graphitrohr selbst als elektrischer Widerstand funktioniert und sich deshalb erwärmt. Dadurch lassen sich im Graphitrohr Temperaturen bis zu 3 000 K erreichen.

Das Aufheizen erfolgt in drei Schritten. Zuerst wird die Probe bei Temperaturen bis 450°C in einer Schutzgasatmosphäre getrocknet, dann bei Temperaturen zwischen 500 und 700°C

verascht. Bei der Veraschung kann es zu einer Matrix-Spur-Abtrennung kommen, da leicht flüchtige Verbindungen verdampfen oder organische Bestandteile verbrennen. Außerdem laufen Zersetzungsreaktionen, wie z.B. Dehydratation, ab und Bestandteile der Probe können reduziert werden, wie z.B. Sulfat- zu Sulfidionen oder Metallionen zu Metall. Dissoziation, Reduktion oder Ionisation laufen in vergleichbarer Weise zwischen 2000 und 3000 K ab, wie bei der Flammen-AAS.

Die Untergrundkorrektur erfolgt in diesem Versuch durch Ausnutzung des ZEEMAN-Effektes. Die Grundlage ist die Aufspaltung von Anregungsniveaus bei einwirken eines Magnetfeldes, wobei im einfachsten Falle aus einer Spektrallinie drei dicht nebeneinanderliegende Linien entstehen. Die Wellenlänge der π -Komponente entspricht der ursprünglichen Wellenlänge λ_0 , die beiden σ -Komponenten sind je nach Stärke des anliegenden Magnetfeldes um den selben Betrag zu höheren und niedrigeren Wellenlängen verschoben. Während die π -Komponente parallel zum Magnetfeld polarisiert ist, wird die σ -Komponenten senkrecht dazu polarisiert. Durch eine geeignete Versuchsanordnung mit einem Polarisator wird es möglich, mit der π -Komponente die Gesamtabsorption aus unspezifischen und spezifischen Absorptionsanteilen und mit den σ -Komponenten nur die unspezifischen Absorptionsanteile zu messen. Das Magnetfeld wird im Allgemeinen am Atomisator angelegt.

10.2 Meßwerte und Auswertung

Die verwandten Meßbedingungen sind in Tabelle 10.34 aufgeführt. Zur besseren Bestimmung des Cr-Gehaltes wurde den Proben als Modifier je 20 μl MgNO_3 zugegeben, der die Matrix stabilisiert, die dann erst später atomisiert. Die automatische Untergrundkorrektur erfolgt nach dem ZEEMAN-Effekt.

Zur Bestimmung der höchsten Veraschungstemperatur wurde ein Test im Temperaturbereich von 1000 bis 1500°C in 100 K-Schritten durchgeführt.

Tab. 10.34: Bedingungen während der einzelnen Meßschritte

Schritt	Temp. [°C]	Anstieg [sec]	Halten [sec]	Gasstrom [l/min]	Vorgang
1	110	15	20	250	Trocknen
2	130	5	40	250	Veraschung
3	500	5	20	250	
4	1300	10	20	250	
5	2100	0	5	0	Messen
6	2600	1	2	250	Ausheizen

Die ersten Messungen wurden am 8. Juni 1998 durchgeführt. Die erzielten Messergebnisse zur Kalibration lagen alle weit über den zu erwarteten Werten. Trotz Neuansatz der Kalibrierlösungen wurden wieder zu hohe Werte gemessen. Der Versuch wurde daraufhin abgebrochen.

Die Betreuerin Frau Tschöpe ermittelte als Fehlerursache die neu eingesetzte Hohlkatodenlampe, die Störungen auf der bis dahin zur Bestimmung genutzten 357,9 Å-Linie verursacht. Daraufhin wurde zur Cr-Bestimmung die 359,4 Å-Linie verwandt und der Versuch von ihr wiederholt. Die hier genutzten Werte resultieren aus diesen am 9. Juni 1998 durchgeführten Messungen.

In Abbildung 10.14 sind die Kalibrationspunkte und -kurve, sowie die Meßwerte der Proben dargestellt. Die eingetragene Cr-Konzentration wurde im Rechnerausdruck mit „Mean Conc“ bezeichnet, die in Tabelle 10.35 verwandten Werte mit „Corrected Conc“.

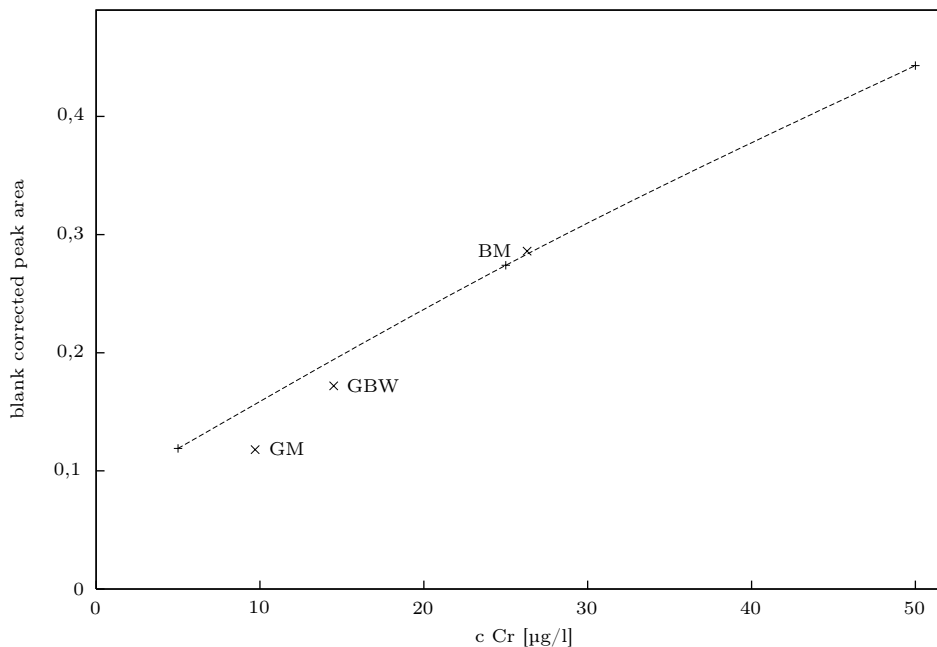


Abb. 10.14: Kalibrationskurve mit eingetragenen Meßwerten

In Tabelle 10.35 sind die Meßergebnisse und die umgerechneten Gehalte aufgeführt. Der Faktor 0,5 für die Probe „BM“ beruht auf dem Verdünnungsverhältnis.

Tab. 10.35: Cr-Gehalte in den Proben

Probe	c Cr	
	[µg/l]	[µg/g]
GM	—	—
GBW	14,5	14,5
BM	13,1	6,5

11 Bestimmung von Chlorid, Nitrat und Sulfat im Trinkwasser mittels Ionenchromatographie

Der Versuch wurde am 10. Juni 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Schmieder betreut.

Aufgabe

Schätzen Sie zunächst den möglichen Konzentrationsbereich der oben genannten Komponenten im Freiburger Trinkwasser ab und legen Sie danach die Konzentrationen für drei Kalibrierlösungen fest.

Das Chromatographiesystem benötigt zur Einstellung eines stabilen Zustandes eine gewisse Zeit, weshalb zuerst die IC-Pumpe für den Anioneneluenten (Fließrate und Druck kontrollieren) und der CSI einzuschalten sind. Am CSI werden „Range“ auf 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ und „Sensitivity“ auf 50 eingestellt, für den $>$ Meßbereich (full scale) ergibt sich 10 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Stellen Sie die Kalibrierlösungen (50 ml) aus den jeweiligen Stammlösungen (1 g/l) durch Abnahme entsprechender Volumina und Verdünnen mit deionisiertem Reinstwasser her.

Die Probenaufnahme erfolgt mittels Spritze, wobei zur Vermeidung von Verstopfungen die Lösung durch ein mit 20 ml Reinstwasser vorgewaschenes Membranfilter (0,45 μm) zu filtrieren sind. Dazu werden zunächst ca. 5 ml der Lösung auf die Spritze gezogen, der Membranfilter aufgeschraubt (Kontaktflächen nicht mit dem Finger berühren!) und an den IC angesetzt. Danach wird der Kippschalter „A“ in Stellung „fill“ gebracht und die Probe (ca. 3 ml) injiziert.

Ist der Wert am CSI konstant, wird durch den Computer der CSI gestartet und der Kippschalter „A“ wird in Position „inject“ gebracht. Auf der Tastatur wird „y“ gedrückt, um die graphische Darstellung auf dem Bildschirm zu erhalten. Die Aufnahme dauert 15 min. Vor der Injektion der neuen Lösung ist der Membranfilter mit 20 ml Reinstwasser zu spülen.

Nach Beendigung der Aufnahmen sind die Pumpe und der CSI auszuschalten.

Die Chromatogramme der Kalibrierlösungen und der Wasserproben werden danach ausgewertet und ausgedruckt.

Die Auswertung erfolgt qualitativ (Reihenfolge der Peaks: Cl, NO_3^- , SO_4^{2-}) und quantitativ über eine Kalibrierfunktion (Peakhöhe–Konzentration).

11.1 Meßwerte und Auswertung

In Abbildung 11.15 sind die Kalibrationskurve zur Chlorid-, Nitrat- und Sulfatbestimmung dargestellt. Die lineare Kalibrationskurve zur Chloridbestimmung wurde zusätzlich eingetragen, da in einer anderen IC-Aufnahme ein niedrigerer Wert für den zweiten Kalibrationspunkt gemessen wurde. Der mittels der linearen Kalibrationskurve bestimmte Chloridgehalt von $12,3 \mu\text{g/l}$ kommt dem anderen Chloridgehalt von $11 \mu\text{g/l}$ näher als der mittels nichtlinearer Kurve bestimmte Wert von $7,3 \mu\text{g/l}$.

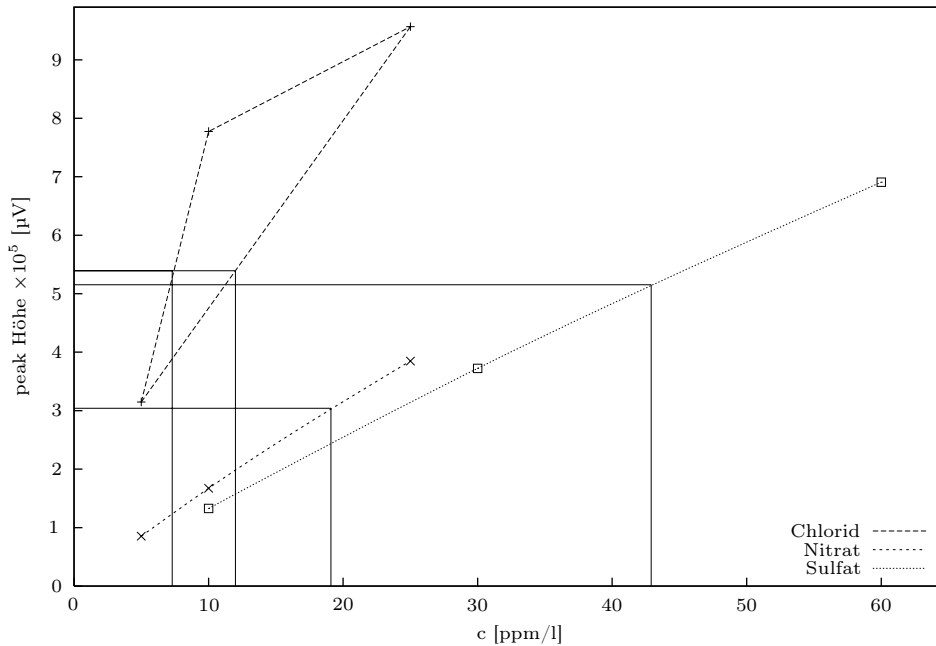


Abb. 11.15: Kalibrationskurven mit eingetragenen Meßwerten

In Tabelle 11.36 sind die bestimmten Chlorid-, Nitrat- und Sulfatgehalte aufgeführt.

Tab. 11.36: Chlorid-, Nitrat- und Sulfatgehalte im Freiburger Trinkwasser

Ion	c [$\mu\text{g/l}$]
Cl^-	7,3
	12,3
NO_3^-	19,1
SO_4^{2-}	42,9

12 Einführung in die Röntgenfluoreszenzanalyse

Der Versuch wurde am 16. Juni 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Herrn Becker betreut.

Aufgabe

Probenvorbereitung

Da die quantitative Röntgenfluoreszenzanalyse auf dem Vergleich von unbekanntem Proben mit Standardproben bekannter Konzentration beruht, ist es sehr wichtig, daß die Proben immer in der gleichen Weise wie die Standardproben aufbereitet werden. Das Probenmaterial muß analysenfein (Fingerprobe) aufgemahlen werden. Man unterscheidet grundsätzlich zwei Verfahren:

Presstabletten

Das Probenmaterial wird mit Hoechst Wachs C Mikropulver im Verhältnis 10+1 vermischt und anschließend zu einer Tablette verpresst.

Arbeitsvorschrift: Einwiegen von 0,6 g Wachs in ein Filmdöschen, 6 g Probenmaterial in Wägeschiffchen abwiegen und dazu geben. Das Probenmaterial mit dem Wachs auf dem Rüttler gründlich vermischen. 2 Löffel Borsäure in die Presse einfüllen und etwas glattstreichen, anschließend die Probe darauf von der Mitte her verteilen. Den Preßstempel aufsetzen ohne zu verkannten. Presse verschließen und starten. Nach Ablauf der voreingestellten Zeit Presse öffnen und nochmals Startknopf drücken. Die fertige Tablette wird ausgeworfen.

Schmelztabletten

Das Probenmaterial wird mit Lithiumtetraborat ($\text{Li}_2\text{B}_4\text{O}_7$) im Verhältnis 6+1 vermischt und anschließend zu einer Tablette verschmolzen.

Arbeitsvorschrift: Einwiegen von 3,6 g Spektroflux (Lithiumtetraborat) in ein Filmdöschen, 0,6 g Probenmaterial in Wägeschiffchen abwägen und dazu geben. Das Probenmaterial mit dem Spektroflux auf dem Rüttler gründlich vermischen und in den Platintiegel geben. Platintiegel auf den linken Brenner aufsetzen, nach ca. 6 min Platintiegel auf den nächsten Brenner nach rechts setzen. Die ersten drei Brenner erreichen eine Temperatur von ca. 400–600°C und dienen der vollständigen Oxidation der Probe. Auf den beiden folgenden Hauptbrennern wird die Probe vollständig aufgeschmolzen, hierbei sind die Tiegel abzudecken. Falls erforderlich müssen die Proben während des Schmelzvorganges geschüttelt werden. Die rotglühende Schmelze wird zuletzt in die auf leichte Rotglut erwärmte Abgießschale gegossen und anschließend auf dem Gebläse abgekühlt.

Praktische Übungen

Qualitative Analysen

Grundlage der wellenlängendispersiven Röntgenfluoreszenzspektrometrie ist die Beugung von Röntgenstrahlung an einem Kristallgitter nach der BRAGGSchen Gleichung:

$$n \cdot \lambda = 2d \cdot \sin \Theta$$

mit Wellenlänge λ , Netzebenenabstand d und Beugungswinkel Θ .

Eine Probe soll von der Sr-K $_{\beta}$ -Linie ($\lambda = 0,783 \text{ \AA}$) bis zur Mn-K $_{\alpha}$ -Linie ($\lambda = 2,103 \text{ \AA}$) mit dem Kristall LiF200 ($d = 2,014 \text{ \AA}$) in ca. 30 min. gescannt werden.

Startwinkel	11,209°
Endwinkel	33,473°

Arbeitsvorschrift

1. Eingabe der Scanparameter:

- Kristall,
- Winkelbereich,
- Geschwindigkeit,
- Anregung,
- Maske,
- Kollimator

2. Starten der Messung
3. Graphische Auswertung

Quantitative Analysen

Durchführung einer Messung mit Programm UNIQUANT II. Die Konzentrationsberechnung erfolgt mit Hilfe von Fundamentalparametern ohne Eichung durch Standardproben.

Arbeitsvorschrift:

1. Eingabe des Task-files:
Programm, Probenname und Position, Job-Nr., Ausgabefile
2. Starten der Messung
3. Auswertung
 - Übernahme der Intensitäten
 - Berechnung der Konzentrationen

12.1 Grundlagen

In der RFA wird die durch Anregung von Röntgenstrahlung entstehende Röntgenemission gemessen. Der Energiebereich liegt zwischen 0,6 und 60 keV, was einem Wellenlängenbereich von 0,2–20 Å entspricht.

Die prinzipiellen Bestandteile eines Spektrometers sind hier als Strahlungsquelle die Röntgenröhre, der evakuierte Probenraum zur Probenaufnahme, Kollimatoren aus Molybdän-Metallfolien, der Analysatorkristall und ein Zählrohr oder Szintillationsdetektor als Detektor.

Die von der Probe emittierte polychromatische Strahlung wird mittels des Analysatorkristalls nach dem Interferenzprinzip zerlegt. Eine Verstärkung tritt auf, wenn der Gangunterschied der Strahlen ein Vielfaches n der Wellenlänge λ ist (siehe BRAGGSche Gleichung). Der benötigte Glanzwinkel Θ wird durch Bewegen des Kristalls auf einem Goniometer eingestellt, wobei immer nur eine Wellenlänge pro Winkelstellung vorkommt. Der Netzebenenabstand d bestimmt direkt die Auflösung im Spektrum. Je kleiner d , desto größer ist bei einer Wellenlänge der Winkel Θ , desto besser ist die Auflösung.

Das Zählrohr enthält ein inertes Gas, wie Argon, Xenon oder Krypton. Das Gas wird durch die auftreffende Photonenstrahlung ionisiert, so daß es durch eine an der Anode anliegenden

Spannung von ca. 1,5 V abtransportiert wird. Die gemessene Impulsrate ist proportional der Strahlungsintensität. Der Analysenbereich liegt zwischen 1,5 und 20 Å.

Der Szintillationsdetektor wandelt mittels eines talliumdotierten Natriumiodid-Kristalls die Röntgenstrahlung in Lumineszenz um, die mittels einer SEV detektiert werden kann. Da der Detektor in einem Wellenlängenbereich von 0,3–2,5 Å arbeitet, wird er üblicherweise in Kombination mit einem Zählrohr betrieben.

12.2 Meßwerte und Auswertung

Es wurden 5,0180 g des Standards „Granit Meißen“ und 0,5010 g Wachs eingewogen.

In Tabelle 12.37 sind die in der Probe „Granit“ bestimmten Oxidgehalte aufgeführt. Es wurden nur Gehalte berücksichtigt, die größer als die zweifache Standardabweichung sind.

Tab. 12.37: Oxidgehalte der Probe „Granit“

Oxid	c [Gew.-%]	Standard- abweichung
Na ₂ O	3,29	0,09
MgO	0,46	0,03
Al ₂ O ₃	16,2	0,2
SiO ₂	70,9	0,2
P ₂ O ₅	0,118	0,009
S	0,0081	0,0007
Cl	0,030	0,003
K ₂ O	5,9	0,1
CaO	1,02	0,04
TiO ₂	0,28	0,02
Cr ₂ O ₃	0,0019	0,0006
MnO	0,037	0,003
Fe ₂ O ₃	1,54	0,06
Co ₃ O ₄	0,0025	0,0005
ZnO	0,0035	0,0004
Ga ₂ O ₃	0,0034	0,0004
Rb ₂ O	0,035	0,003
SrO	0,019	0,002
Y ₂ O ₃	0,004	0,001
ZrO ₂	0,021	0,002
Nb ₂ O ₅	0,0036	0,0004
BaO	0,048	0,005
La ₂ O ₃	0,008	0,002
CeO ₂	0,009	0,002
Pr ₆ O ₁₁	0,005	0,002
WO ₃	0,030	0,003
PbO	0,0039	0,0004
ThO ₂	0,0042	0,0009

13 ICP-Massenspektroskopie

Der Versuch wurde am 30. Juni 1998 im Institut für Mineralogie der TU Bergakademie Freiberg durchgeführt und von Frau Bombach betreut.

13.1 Grundlagen

Bei der Massenspektroskopie wird das Verhältnis Masse/Ladung eines Ions detektiert.

Die Ionisation erfolgt mittels ICP, der Aufbau und Funktion der Komponenten bis einschließlich Fackel ist bereits im Abschnitt 9.1 beschrieben. Nach der Fackel kommt die Interface-Region, die aus zwei wassergekühlten Nickel-Blenden besteht, zwischen denen ein Vakuum von 1–2 Torr anliegt. In der sich anschließenden Analytik-Region herrscht Raumtemperatur und ein Vakuum von 10^{-5} Torr.

Das Trennsystem besteht aus einem Quadrupol-MS. Die mit einer Spannungen von 5–15 V beschleunigten Ionen werden zwischen vier Magnete injiziert. Die Magnete bestehen aus diagonal angeordneten, ca. $0,6 \times 15$ cm großen Metallstäben, an denen eine Gleichspannung anliegt, wobei je zwei Stäbe an der positiven bzw. negativen Phase angeschlossen sind. Zusätzlich wird eine um 180° zwischen den Paaren phasenverschobene Hochfrequenzspannung angelegt. Spannung und Frequenz werden beim Durchlauf der Ionen in Längsrichtung der Stäbe so variiert, daß nur Ionen mit gleichem Masse/Ladungs-Verhältnis den Empfänger erreichen. Die Massenskala ist linear.

Der Empfänger ist ein Kanalelektronenvervielfacher, der aus einem mit einer halbleitenden PbO_2 -Schicht ausgekleideten Glashorn besteht und eine Verstärkung von 10^7 Elektronen je aufgetroffenem Ion erreicht.

Mögliche Scan-Methoden sind Peak-hopping, scannen einzelner Peakbereiche oder scannen des kompletten Meßbereiches. Die Meßunsicherheit liegt zwischen 20 und 30 %.

Es können Peaküberlagerungen auftreten, z.B. $\text{Ba}^{2+}/\text{Ga}^+$. Auch können Fehler durch leicht ionisierbare Elemente, wie Natrium und Kalium, auftreten. In solchen Fällen wird eine Additionskalibrierung vorgenommen. Der verwandte Rhodium-Standard wird immer mitgemessen, entweder als Vorkurve oder als innerer Standard. Auch sollten die Referenzproben ähnliche Elementgehalte wie die Probe aufweisen.

Bestimmte Elemente, wie z.B. Argon, sollten von der Analytik ausgeschlossen werden, da sonst eine Meßbereichsüberschreitung möglich ist. Die internen Berechnungen können Fehler enthalten. So kann ein hoher Fe-Anteil durch Argonoxid, ein hoher S-Anteil durch O_2 und ein hoher Si-Anteil durch N_2 hervorgerufen oder simuliert werden.

13.2 Meßwerte und Auswertung

Die Kalibration erfolgte mit dem Merck 10580 ICP Multi Element Standard VI, LoV-N^o 70240283, angefertigt am 16. Juli 1997.

Die in der Tabelle 13.38 aufgeführten Meßwerte stammen von der Kalibration (APS), von der Messung bidestillierten Wassers (Sample 1) und der nochmaligen Messung der Probe „Sample 1“, nachdem sie im mit dem Finger abgedeckten Probenbehälter geschüttelt wurde. Bemerkenswert an der letzten Messung ist die Abreicherung der Elemente Be, Mo und Se. Bei den mit „>“ gekennzeichneten Werten überstieg die gemessene die maximale Intensität.

Tab. 13.38: ICP-MS bestimmte Elementgehalte

Element	APS c [µg/l]	Sample 1 c [µg/l]	Sample 2 c [µg/l]
Ag	2,4	0,00	0,05
Al	137,6	0,28	48,78
As	85,8	0,20	0,27
B	9,0	1,44	4,00
Ba	48,5	0,00	1,78
Be	24,8	0,02	0,00
Bi	9,5	0,07	0,14
C	0,0	0,00	343,10
Ca	34380,0	0,00	1058,00
Cd	10,0	0,01	1,05
Ce	0,1	0,00	0,87
Cl	0,0	0,00	3286,00
Co	24,9	0,00	0,26
Cr	19,2	0,00	0,47
Cs	0,0	0,00	0,02
Cu	20,9	0,09	49,71
Fe	81,5	3,67	15,32
Ga	0,4	0,00	0,02
Gd	0,2	0,00	0,01
K	2300,0	0,41	> 1046,00
La	0,1	0,00	0,52

Fortsetzung auf folgender Seite

<i>Fortsetzung</i>			
Element	APS c [$\mu\text{g/l}$]	Sample 1 c [$\mu\text{g/l}$]	Sample 2 c [$\mu\text{g/l}$]
Li	19,8	0,00	0,00
Mg	9132,0	0,00	56,42
Mn	39,8	0,02	2,02
Mo	83,7	0,43	0,29
Na	547,0	0,00	> 2119,00
Nb	0,2	0,00	0,00
Nd	0,0	0,00	0,21
Ni	59,8	0,00	9,70
P	0,0	0,00	0,03
Pb	41,1	0,01	7,72
Pr	0,0	0,00	0,10
Rb	10,6	0,00	2,36
S	0,0	791,80	2711,00
Sb	6,5	0,00	0,06
Sc	0,0	0,01	0,01
Se	20,2	0,32	0,13
Si	0,0	0,00	9,35
Sn	1,1	0,00	0,69
Sr	241,3	0,00	2,53
Te	3,1	0,00	0,00
Ti	0,0	0,03	0,66
Tl	9,8	0,00	0,00
U	11,1	0,00	0,01
V	29,4	0,00	0,06
W	0,0	0,00	1,04
Y	0,1	0,00	0,02
Zn	87,2	0,02	120,50
Zr	0,0	0,00	0,03