

Beachten Sie, dass die Auswertung der AAS häufig mithilfe des Standardadditionsverfahrens erfolgt. Die meisten Aufgaben zum Standardadditionsverfahren finden sich auf einem gesonderten Arbeitsblatt, da sich diese Methode nicht auf die AAS beschränkt.

1. Eine Prüfungsaufgabe aus der Abschlussprüfung für Chemielaboranten vor etlichen Jahren sah folgende Aufgabenstellung vor (*leicht abgeänderte Datenwerte, leicht abgeänderte Fragestellung*).

a) Geben Sie in einem Schema den Aufbau eines Flammen-AAS-Spektrometers an und erläutern Sie kurz die Funktion der einzelnen Bauteile. (max. 3 Punkte)

b) Welche Analyte können mit der AAS quantifiziert werden? Begründen Sie auch, warum bei der Flammen-AAS in der Regel mit sauren Probelösungen gearbeitet wird. (max 3 Punkte)

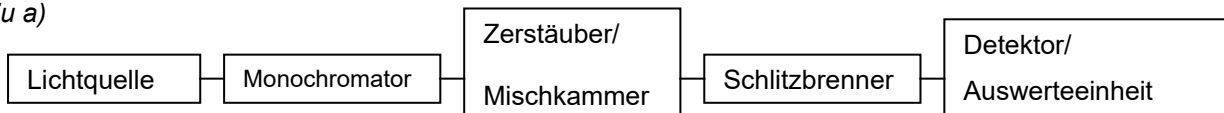
c) Beschreiben Sie das Standardadditionsverfahren (Eichzusatzverfahren) und benennen Sie den wesentlichen Vorteil gegenüber anderweitigen Kalibrierverfahren. (max 4 Punkte)

d) Bei der Nickelbestimmung mittels Standardaddition wurden folgende Werte erhalten. Bestimmen Sie graphisch den Nickelgehalt. (max 5 Punkte)

Bezeichnung	Aufstockkonzentration [mg/L]	Absorbanz
Probe pur	0,00	0,372
Nr. 1	2,00	0,431
Nr. 2	4,00	0,488
Nr. 3	10,00	0,667
Nr. 4	20,00	0,951

Hier Antworten einiger Prüflinge (incl. Satzbau und Rechtschreibfehler). Finden Sie Fehler und vergeben Sie für jede Aufgabenstellung eine in Ihren Augen angemessene Punktzahl. Korrigieren Sie anschließend die Fehler oder formulieren Sie sinnige Ergänzungen.

Zu a)



Lichtquelle: Die Lichtquelle sendet ein monochromatisches Licht eines bestimmten Moleküls aus. Dafür werden als Lichtquellen Hohlkathodenlampen verwendet.

Atomizer: Die Probe gelangt im Atomizer und wird dort verdampft und schließlich ionisiert.

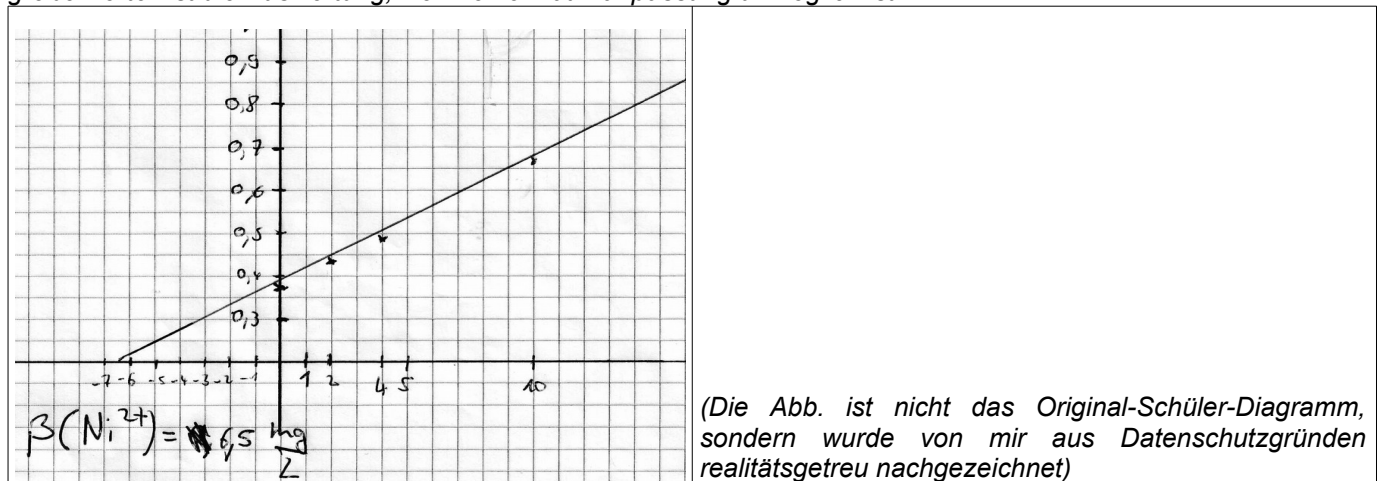
Monochromator: Der Monochromator ist ein Prisma, welches nur die gewollten Moleküle zum Detektor gelangen lässt.

Detektor: Erfassung der Messsignale.

Auswerteeinheit: Diese fasst das Signal auf und wandelt es in einen Wert um.

b) Es können alle Metalle untersucht werden. Die Säure verhindert, dass schwerlösliche Hydroxide und Oxide gebildet werden.

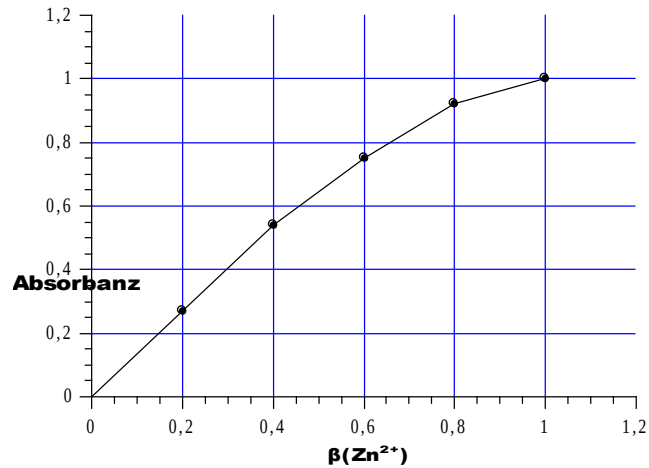
c) Beim Standardadditionsverfahren wird zur Probe verschieden große Volumina an Kalibrierstoff zugesetzt. Der große Vorteil ist die Auswertung, wenn eine Matrixanpassung unmöglich ist.



Nr. 2 AAS von Zink (ähnlich einer Aufgabe aus der Prüfung Winter 2012/2013).

Der Zinkgehalt einer Probe soll mittels AAS quantifiziert werden.

- Beschreiben Sie die Funktionsweise bzw. das Messprinzip des AAS in Textform.
- Beschreiben Sie Aufbau und Funktion einer Hohlkathodenlampe.
- Das folgende Diagramm zeigt die erhaltene Kalibrierkurve. **X-Achse: in mg/L**. Bis zu welcher Konzentration ist das Lambert-Beersche Gesetz gültig?



- Wie gehen Sie in der Praxis vor, wenn die Konzentration in der Probe außerhalb des Gültigkeitsbereichs des Lambert-Beerschen Gesetz liegt?
- Welches weitere Kalibrierverfahren ist in der AAS üblich? Zeichnen Sie ein entsprechendes Diagramm mit realistischen Wertangaben und beschreiben Sie, wann man bevorzugt auf dieses Kalibrierverfahren zurück greift.

3. AAS von Eisen und Blei

Der Gehalt an Eisen und Blei soll in einem Mineral mittels AAS bestimmt werden. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2 Ba-Wü, Winter 2008/09).

- Geben Sie den schematischen Aufbau eines AAS mit den wichtigsten Bauteilen an.
- In welcher Form muss die Probe in der Flammtechnik vorliegen?
- Zur Kalibrierung wurden 0,2952 g Eisen(II)-sulfat eingewogen, gelöst und auf 100 mL verdünnt. Von dieser Stammlösung wurden Verdünnungen hergestellt und die Absorbanz ermittelt:

Verdünnungsfaktor F	50	75	100
Absorbanz	0,6312	0,4230	0,3160

- Berechnen Sie den mittleren molaren Absorptionskoeffizient von Eisen und nennen Sie ein weiteres gängiges Kalibrierverfahren in der AAS. Hinweis: Die Schichtdicke (d) ist konstant und kann mit 1 angenommen werden, d.h. numerisch nicht weiter beachtet werden.
- Welcher methodische Fehler unterlief bei dieser Gehaltsbestimmung. Erklären Sie kurz, weshalb sich dieser Fehler in der Flammtechnik der AAS besonders stark auswirkt.
 - Die Bleikonzentration liegt in einer Probe unter der Nachweisgrenze der Flammen-AAS. Mit welcher AAS-Methode/AAS-Variante kann der Gehalt trotzdem ermittelt werden? Beschreiben Sie kurz die praktischen Schritte zu der Bestimmung und geben Sie an, wie sich die Probe während der Bestimmung verändert.

4. Calcium in Tafelwasser

Der Calciumgehalt in Tafelwässern erfolgt in der Regel mit AAS.

- Nennen Sie die wesentlichen Bauteile eines Atomabsorptionsspektrometers.
- Auch bei der AAS gilt das Lambert-Beersche Gesetz. Warum erfolgt die Auswertung jedoch nicht unter Anwendung dieser Formel, sondern über eine Kalibrierung?

(Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2 Ba-Wü Wahlquali, Winter 2007/08).

5. Kupfer in Abwasser

Die Untersuchung von Abwasser auf Kupfer erfolgt mittels Flammen-AAS und Standardaddition (*ähnlich einer Prüfungsfrage für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2, BaWü, Wahlquali, Winter 2016/2017*).

- Geben Sie die 4 wichtigsten Bauteile des Flammen-AAS an, die im Lichtweg liegen.
- Welchen prinzipiellen Bauunterschied gibt es im Vergleich zum Fotometer, welche Gemeinsamkeiten bzgl. des Baus treten auf?
- Weshalb ist es sinnvoll, bei der Untersuchung das Standardadditionsverfahren zu nutzen?
- 25 mL Abwasserprobe wurden auf 500 mL mit Wasser verdünnt. Zu der verdünnten Lösung werden verschiedene Volumina eines Kupferstandards mit $\beta(\text{Cu}^{2+}) = 40 \text{ mg/L}$ gegeben. Insgesamt ergibt sich folgendes Pipettierschema (incl. gemessenen Absorbanzen):

Bezeichnung	Volumen der verdünnten Probe in mL	zugegebenes Volumen des Standards in mL	Gesamtvolumen in mL	Absorbanz
1	20	0	50	0,104
2	20	5	50	0,157
3	20	10	50	0,209
4	20	15	50	0,265
5	20	20	50	0,311

Berechnen Sie den Gehalt an Cu^{2+} in der unverdünnten Probe.

6. Natrium in einer Seewasserprobe

Der Natriumgehalt einer Seewasserprobe wird mittels AAS bestimmt (*ähnlich einer Prüfungsfrage für CL Abschlussprüfung Teil 2, BaWü, Winter 2018*)

- Erklären Sie auf atomarer Ebene die Aussendung von Licht der Natrium D-Linie ($\lambda = 589 \text{ nm}$).
- Berechnen Sie die Energie (in Elektronenvolt, eV) und die Frequenz in Hz. Hinweis: $1 \text{ eV} = 1,602177 \cdot 10^{-19} \text{ J}$
- Durch Verdünnen sollen aus einer Stammlösung jeweils 50 mL von 5 Kalibrierlösungen hergestellt werden. Die 5 Verdünnungen sollen den Konzentrationsbereich bis 30 mg/L gleichmäßig abdecken. Zum Verdünnen der Stammlösung stehen ausschließlich 5 mL-Vollpipetten und 50 mL-Messkolben zur Verfügung.
 - Legen Sie die Gehalte (in mg/L) der Kalibrierlösungen fest.
 - Welche Konzentration (in mg/L) muss die Stammlösung besitzen ?
 - Wie werden die einzelnen Kalibrierlösungen daraus hergestellt?
 - Schlagen Sie eine Möglichkeit zur Herstellung eines geeigneten Volumens Stammlösung aus NaCl vor, indem Sie die erforderliche Einwaage an NaCl angeben. Hinweis: Aus Genauigkeitsgründen soll die Einwaage mindestens 50 mg NaCl betragen.
- Die Messung des Na^+ -Gehalts erfolgt nicht bei $\lambda = 589 \text{ nm}$ sondern bei einer Nebenlinie mit $\lambda = 330 \text{ nm}$. Begründen Sie dieses Vorgehen.
- Bei Auftragung der Absorbanz gegen den Gehalt in mg/L auf der x-Achse ergibt sich folgende Kalibriergeradengleichung. $f(x) = 4,7810 \cdot 10^{-3} \cdot x - 4,7619 \cdot 10^{-5}$. Berechnen Sie den Natriumgehalt der Probe, wenn diese unter den gleichen Messbedingungen eine Absorbanz von $A = 0,063$ besitzt.
- In der Praxis werden Kalibrierlösungen und Probelösung leicht angesäuert. Was wird hiermit bezweckt?

Musterlösungen (ohne Gewähr)

Nr. 1

Zu a) Der Monochromator ist in seiner Position falsch eingezeichnet. Er befindet sich hinter dem Schlitzbrenner. Der Zerstäuber/Mischkammer befindet sich nicht im Strahlengang des Lichts.

Molekül ist ein Wort ohne h. Es ist schon verwunderlich, dass eines der am meisten benutzten Wörter in der Chemielaborantenausbildung auch noch in der Abschlussprüfung falsch geschrieben wird. Das hinterlässt einen schlechten Eindruck.

Die Hohlkathodenlampe emittiert zwar ein elementspezifisches Spektrum, aber kein monochromatisches Licht. Auch wird das Licht durch Anregung von Atomen erzeugt und nicht durch Moleküle.

Die Atomisierungseinheit hat die Aufgabe die Probe zu atomisieren. Ionisierung sollte eben gerade verhindert werden.

Als Monochromator wird normalerweise schon seit vielen Jahrzehnten kein Prisma mehr benutzt, sondern ein optisches Gitter. Es filtert nach Wellenlänge, Moleküle passieren den sowieso nicht.

Der Zerstäuber/Mischkammer und deren Funktionen sind mit keinem Wort erwähnt.

Zu b) Die Antwort ist so richtig und hinreichend.

Zu c) Die Antwort ist viel zu kurz. Das Standardadditionsverfahren ist damit nicht vollständig beschrieben. So fehlt z.B. die Information, dass auch die Probe pur gemessen wird. Es ist nicht aufgeführt, dass gewöhnlich eine hochkonzentrierte Kalibrierlösung eingesetzt wird, um nur wenig Volumen zugeben zu müssen. Zu hohe Volumenzugabe würde die Matrix durch Verdünnungseffekte verändern. Der Vorteil mit der Auswertung auch ohne Matrixsimulation muss detaillierter erklärt werden, in dem man das Verfahren an einem Beispiel konkretisiert.

Zu d) Die Achsenbeschriftung ist nicht vollständig. Auf der x-Achse sollte vermerkt sein, dass es sich um die Aufstockkonzentration und nicht um die tatsächliche Konzentration handelt. Auf der y-Achse fehlt die Größe (Absorbanz). Die graphische Auswertung liefert ein völlig falsches Ergebnis, weil die y-Achse nicht linear bis zum Nullpunkt führt. Die Ausgleichsgerade ist falsch eingezeichnet. Die Messpunkte liegen alle leicht unter der Geraden, anstatt gleich verteilt oberhalb und unterhalb der Gerade zu liegen. Schon allein diese Tatsache führt zu größeren Fehlern, weil die Ausgleichsgerade zur Ablesung auf die x-Achse extrapoliert werden muss. Dadurch potenzieren sich die Fehler.

Nr. 2

a) + b) *siehe U-Unterlagen*

c) Die beiden oberen Messpunkte weichen deutlich vom linearen Trend ab. Das L-B-Gesetz gilt also maximal bis ca. 0,6 mg/L Zn^{2+} .

d) Die Probe wird gezielt mit einem Verdünnungsfaktor F verdünnt, so dass die Absorbanz im Kalibrierbereich liegt. Mit Hilfe der Kalibrierfunktion wird nun der Gehalt in der verdünnten Probe berechnet. Erst zum Schluss wird der berechnete Gehalt mit dem Verdünnungsfaktor F multipliziert, um auf den Gehalt in der unverdünnten Probe zu schließen.

Nr. 3

1. a) Anregungsquelle (z.B. Hohlkathodenlampe) → Atomisator (Schlitzbrenner, Graphitrohr) → Monochromator → Detektor → Verstärker und Anzeigegerät

b) Die Lösung muss sauer vorliegen.

c) $n(\text{FeSO}_4) = 1,943639716 \cdot 10^{-3} \text{ mol.} \Rightarrow c(\text{FeSO}_4) = 1,943639716 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L.}$

d) Zur Kalibrierung wurden 0,2952 g Eisen(II)-sulfat eingewogen, gelöst und auf 100 mL verdünnt. Von dieser Stammlösung wurden Verdünnungen hergestellt und die Absorbanz ermittelt:

Verdünnungsfaktor F	50	75	100
c(FeSO₄) in mol/L	$3,887279 \cdot 10^{-4}$	$2,591520 \cdot 10^{-4}$	$1,943640 \cdot 10^{-4}$
Absorbanz	0,6312	0,4230	0,3160
Mit L-B-Gesetz berechneter Absorptionskoeffizient ϵ in L/mol ($\epsilon = A / c$)	1623,8	1632,2	1625,8

mittlerer molarer Absorptionskoeffizient von Eisen: $\epsilon_{\text{mittel}} = 1627,3 \text{ L/mol.}$

Weiteres gängiges Kalibrierverfahren: Standardadditionsverfahren

d) Der größte Fehler ist, dass außerhalb des Kalibrierbereiches gearbeitet wurde, d.h. der Messwert der Probe liegt signifikant über denen der Kalibrierlösungen. Bei der Kalibrierung wurde außerdem mit einem externen Standard gearbeitet, d.h. die Zusammensetzung des Lösungsmittels incl. der restliche Bestandteile (weitere gelöste Stoffe) unterscheidet sich. Besonders in der Flammentechnik sind aber die Matrixeffekte besonders groß, d.h. der Anteil der atomisierten Analyten, der für die Detektion zur Verfügung steht, hängt z.B. stark von der Viskosität und chemischen Beschaffenheit der Probe ab. So können sich Analytmoleküle der Atomisierung und Detektion entziehen, indem sich chemische Komplexe mit anderen Bestandteilen bilden etc.

e) AAS mit Graphitrohr

Probe muss nicht in Lösung sein, sondern kann als Suspension vorliegen

Nach Entfernung des Lösungsmittels (Trocknung) kommt es zur Pyrolyse im Inertgasstrom. Durch Erhöhung der Temperatur werden die Moleküle atomisiert. Die eigentliche Messung erfolgt dann ohne Inertgas. Anschließend wird das Graphitrohr ausgeheizt um letzte Reste zu entfernen. Daran schließt sich die Abkühlphase an.

Nr. 4

a) siehe 3a)

b) Lambert-Beersches Gesetz: $A = \epsilon \cdot c \cdot d$

In der Praxis erfolgt Berechnung nicht mit diesem Gesetz, da es keine allgemeingültigen Absorptionskoeffizienten (ϵ) gibt, denn diese unterscheiden sich von Messgerät zu Messgerät UND von Messserie (Probe + Kalibriermessungen) zu Messserie. Eine allgemeingültige Größe für (ϵ) kann im Gegensatz zur UV-VIS-Spektroskopie nicht angegeben werden, ließe sich aber für eine Messung aus der Kalibriergerade berechnen (entspricht der Steigung, wenn die Schichtdicke mit 1 angenommen wird)

Weiterhin ist die effektive Flammenschichtdicke (d) bei der Flammen-AAS variabel.

Nr. 5

a) Hohlkathodenlampe → Schlitzbrenner (Atomisierungseinheit) → Monochromator → Detektor

b) Beim AAS durchläuft der Lichtstrahl erst die Probe und gelangt dann in den Monochromator. Beim Fotometer wird das Licht zuerst durch den Monochromator geleitet und gelangt dann in die Probe.

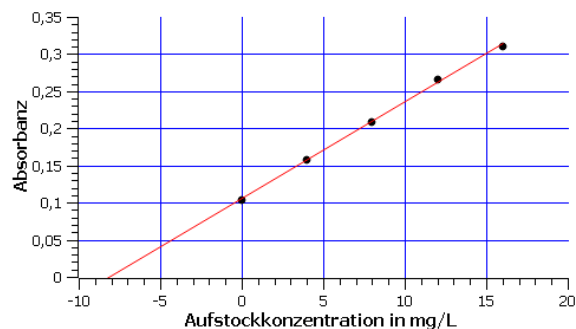
c) Abwasser kann weitere Stoffe enthalten, die das Messergebnis beeinflussen (**=Matrixeffekte**). Führt man eine externe Kalibrierung mit Cu^{2+} -Kalibrierlösungen durch, die ausschließlich mit H_2O als Lösungsmittel hergestellt wurden, resultierte ein systematischer Fehler. Da die Abwassermatrix schwer zu simulieren ist bzw. in ihrer Zusammensetzung nicht genau bekannt ist, wählt man lieber das Standardadditionsverfahren durch.

d) Es müssen zuerst die Aufstockkonzentrationen berechnet werden.

Pro mL Kupferstandard sind enthalten: 0,04 mg Cu²⁺. Es folgt:

Bezeichnung	Aufstockmasse Cu ²⁺ in mg	Aufstockkonzentration (in 50 mL Gesamtvolumen) in mg/L	Absorbanz
1	0	0	0,104
2	0,2 mg	4	0,157
3	0,4 mg	8	0,209
4	0,6 mg	12	0,265
5	0,8 mg	16	0,311

Auftragung der Absorbanz gegen die Aufstockkonz.::



Abgelesene Aufstockkonzentration: $\beta(\text{Cu}^{2+}) \approx 8,2 \text{ mg/L}$

Berücksichtigung, dass für die Aufstockung das Volumen von 20 mL auf 50 mL verdünnt wurde:

$$\beta(\text{Cu}^{2+}) = \frac{50 \text{ mL}}{20 \text{ mL}} \cdot 8,2 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \approx 20,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Berücksichtigung, dass die Probe von 25 mL auf 500 mL verdünnt wurde:

$$\beta(\text{Cu}^{2+}) = \frac{500 \text{ mL}}{25 \text{ mL}} \cdot 20,5 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \approx 410 \frac{\text{mg}}{\text{L}} \quad \text{(Kupfergehalt der unverdünnten Probe)}$$

Nr. 6 Na in Seewasser

a) Die Natriumionen werden elektronisch angeregt. Durch die Aufnahme der **Anregungsenergie** gelangen Elektronen der äußeren Schale auf noch höhere Schalen. Das Atom befindet sich nicht mehr im **energetischen Grundzustand**, sondern auf einem **höheren Energieniveau**. Die **Desaktivierung** erfolgt durch Abgabe durch **Emission von Photonen**, die der Anregungsenergie entsprechen.

$$b) \quad c = \lambda \cdot \nu \Rightarrow \nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{2,998 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}}{589 \cdot 10^{-9} \text{ m}} = 5,0900 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}} = 5,0900 \cdot 10^{14} \text{ Hz}$$

$$E = h \cdot \nu = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ Js} \cdot 5,0900 \cdot 10^{14} \frac{1}{\text{s}} = 3,3726 \cdot 10^{-19} \text{ J} \quad \text{. Das sind ca. 2,11 eV.}$$

c) I) 6 mg/L, 12 mg/L, 18 mg/L, 24 mg/L, 30 mg/L

II) Zum Verdünnen soll die 5mL-Vollpipette 1 mal benutzt werden, d.h. es werden 5 mL Stammlösung auf 50 mL verdünnt, d.h. der Verdünnungsfaktor beträgt 1:10. Die Stammlösung ist also 10 mal konzentrierter, also 60 mg/L.

6 mg/L: 1 x 5 mL Stammlsg. ad 50 mL

12 mg/L: 2 x 5 mL (=10 mL) Stammlsg. ad 50 mL

18 mg/L: 3 x 5 mL (=15 mL) Stammlsg. ad 50 mL

24 mg/L: 4 x 5 mL (= 20 mL) Stammlsg. ad 50 mL

30 mg/L: 5 x 5 mL (=25 mL) Stammlsg. ad 50 mL

III) Es werden insgesamt 70 mL Stammlösung benötigt, also werden 100 mL hergestellt. Hierfür werden 60 mg eingewogen und auf 100 mL gelöst ($\beta = 600 \text{ mg/L}$). Die Lösung wird 1:10 verdünnt, z.B. in dem 10 mL auf 100 mL verdünnt werden ($\Rightarrow \beta = 60 \text{ mg/L}$).

d) Die Linie bei 589 nm ist nicht charakteristisch genug, d.h. es können unter Umständen weitere Probestandteile hier absorbieren.

e) 0,063 als $f(x)$ setzen in Geradengleichung und nach x auflösen. $\Rightarrow x \approx 13,19 \text{ mg/L}$

f) Die Bildung schwerlöslicher Oxide und Hydroxide wird dadurch erschwert.