

1. Eine Farbstofflösung besitzt bei einer Messung in einem Fotometer (Schichtdicke und Wellenlänge unbekannt) die Absorbanz von $A = 0,393$. Berechnen Sie den Gehalt dieser Lösung, wenn dieselbe Probelösung nach Erhöhung der Farbstoffkonzentration um 60 mg/L durch Zugabe einer Farbstoffkalibrierlösung (Gesamtkonzentration an Farbstoff: $x + 60 \text{ mg/L}$) eine Absorbanz von $A = 0,857$ zeigt.

2. Der Calciumgehalt eines Tafelwassers wurde mittels AAS bestimmt. Zu jeweils 50 mL der $1:10$ verdünnten Probe wurde ein bestimmtes Volumen an Ca^{2+} -Kalibrierlösung mit $\beta(\text{Ca}^{2+}) = 1,00 \text{ g/L}$ zugegeben. Anschließend wurden alle Proben auf $50,5 \text{ mL}$ Endvolumen aufgefüllt und die Absorbanz gemessen:

	Konzentration des addierten Standards [mg/L]	Absorbanz
Probe	0	0,390
Probe + 100 μL		0,492
Probe + 200 μL		0,554
Probe + 300 μL		0,605
Probe + 400 μL		0,697
Probe + 500 μL		0,748

Erstellen Sie eine Kalibriergerade und bestimmen Sie daraus den Calciumgehalt des Tafelwassers in mg/L graphisch und rechnerisch. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2 Ba-Wü Wahlquali, Winter 2007/08).

3. Der Nitritgehalt in einem Zellextrakt wurde photometrisch mit dem Standardadditionsverfahren untersucht. Es wurden folgende Ergebnisse erhalten:

Aufgestockte Konzentration β [mg/L]	0,0	0,02	0,04	0,06	0,08
Absorbanz	0,261	0,322	0,394	0,465	0,522

- a) Ermitteln Sie graphisch und rechnerisch über die Geradengleichung ($y = 3,325 \cdot x + 0,2598$) den Nitritgehalt.
- b) Geben Sie alle wesentlichen Schritte der Bestimmung des Nitritgehalts mittels Standardadditionsverfahren.
- c) Nennen Sie 2 Vor- und 2 Nachteile im Vergleich zur herkömmlichen Kalibrierung (externer Standard).

4. Bei einer elektrochemischen Cadmiumbestimmung wurden 115 mg Ascherückstand in einen 100-mL -Messkolben eingewogen und bis zur Marke aufgefüllt. Von dieser Probelösung werden 5 10-mL - Aliquote entnommen und jeweils mit unterschiedlichen Volumen einer Referenzlösung ($\beta(\text{Cd}) = 2 \mu\text{g/L}$) versetzt. Die 5 Aliquote werden anschließend mit Wasser bis zur 100-mL -Marke aufgefüllt (Messlösungen). Folgende Tabelle gibt Auskunft über die eingesetzten Lösungen und die gemessenen Stromstärken.

Nr.	Volumen Probelsg. [mL]	Volumen Referenzlsg. [mL]	Volumen Messlösung [mL]	Stromstärke [mA]
1	10	0	100	0,0167
2	10	10	100	0,0303
3	10	20	100	0,0444
4	10	40	100	0,0671
5	10	60	100	0,0889

- a) Bestimmen Sie grafisch den Gehalt der Messlösung Nr. 1 und der Probelösung.
- b) Ermitteln Sie mithilfe eines Tabellenkalkulationsprogramms die Kalibriergerade indem Sie die Stromstärke (y-Achse) gegen den Cd-Gehalt (x-Achse, in $\mu\text{g/L}$) auftragen und bestimmen Sie daraus den Gehalt der Messlösung 1 und den Gehalt der Probelösung rechnerisch. Hinweis (falls kein Tabellenkalkulationsprogramm zur Hand): Bei Auftragung der Absorbanz gegen die aufgestockte Zink-Konzentration (in $\mu\text{g/L}$) erhält man folgende Geradengleichung: $y = 0,059841 \cdot x + 0,018363$

c) Trägt man statt der Aufstockkonzentration die Absorbanz gegen das zugesetzte Volumen an Referenzlösung (in mL) auf, so erhält man als Geradengleichung: $y = 0,0011968 \cdot x + 0,018363$

Zeigen Sie, dass auch damit der Gehalt der Messlösung 1 und der Gehalt der Probe rechnerisch bestimmt werden kann.

c) Berechnen Sie die Masse an Cd im Ascherückstand?

5. Bei der Bestimmung von Nickel wurden jeweils 10 mL Probelösung mit einem unterschiedlichen Volumen einer Nickel-Kalibrierlösung mit $\beta(\text{Ni}^{2+}) = 0,4 \text{ mg/mL}$ versetzt. Anschließend wurden alle Lösungen auf 100 mL Gesamtvolumen mit Wasser aufgefüllt und jeweils die Absorbanz gemessen. Es ergaben sich folgende Werte:

Nr.	Volumen Probelsg. [mL]	Volumen Kalibrierlsg. [mL]	Gesamtvolumen [mL]	Absorbanz
1	10	0	100	0,076
2	10	5	100	0,146
3	10	10	100	0,211
4	10	20	100	0,355

Berechnen Sie die auf die Zugabe von Ni^{2+} -Standardlösung zurückzuführende Massenkonzentration an Ni^{2+} (Aufstockkonzentration) in mg/L. ermitteln Sie den Gehalt der Probelösung grafisch. (Aufgabe ähnlich einer Prüfungsaufgabe für CL, gestreckte Abschlussprüfung Teil 2 Ba-Wü Wahlquali, Sommer 2009).

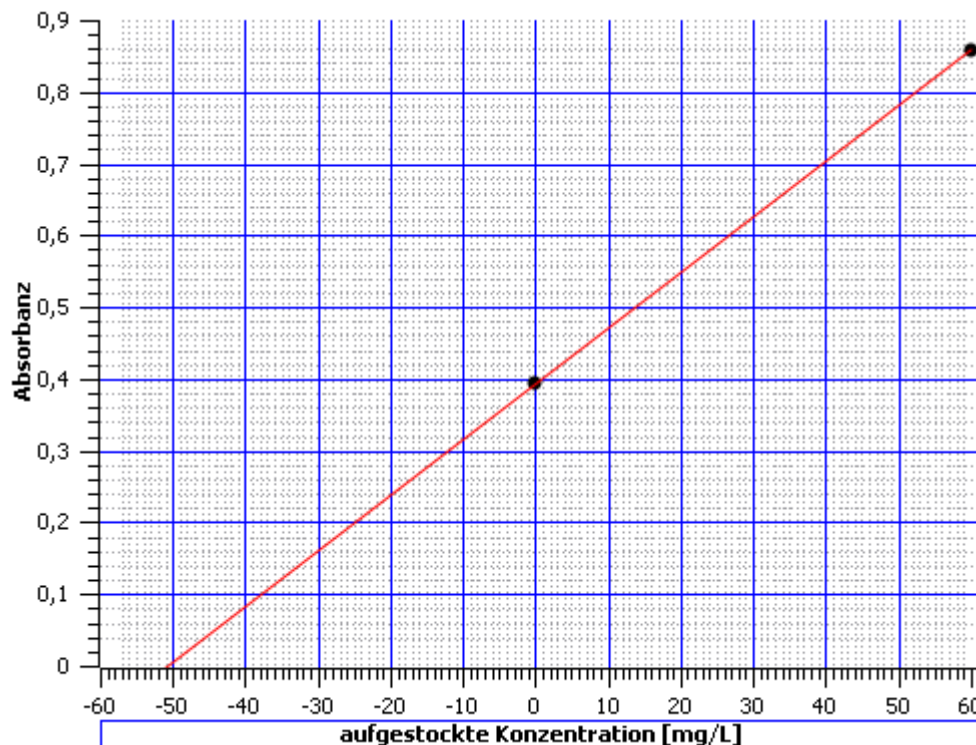
Lösungen ohne Gewähr

Nr. 1

Wenn das Messsignal (hier : Absorbanz) proportional zum Gehalt ist, so verhalten sich die Absorbanzen zueinander wie die Gehalte zueinander. Ist beispielsweise die eine Absorbanz 3 mal so groß wie die andere, so ist auch der eine Gehalt 3 mal so groß wie der andere. Es gilt also:

$$\frac{x}{x + 60 \frac{\text{mg}}{\text{L}}} = \frac{0,393}{0,857} \Rightarrow x \approx 50,819 \frac{\text{mg}}{\text{L}}$$

Das Problem kann auch grafisch gelöst, werden, indem man den Wert am Schnittpunkt der Geraden die beide Punkte verbindet mit der x-Achse abliest:

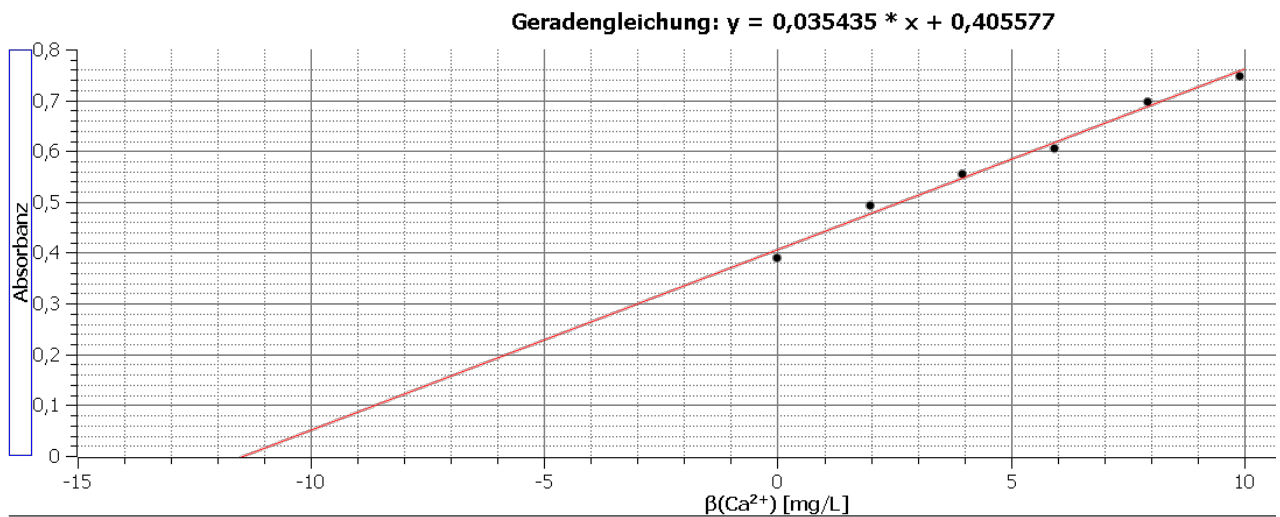


Nr. 2

In 100 μL Standardlösung sind $m(\text{Ca}^{2+}) = 100 \mu\text{g} = 0,1 \text{ mg Ca}^{2+}$ enthalten. In 200 μL das Doppelte etc.

$$\beta(\text{Ca}^{2+}) = m(\text{Ca}^{2+})/V(\text{Lsg.})$$

	Konzentration des addierten Standards [mg/L]	Absorbanz
Probe	0	0,390
Probe + 100 μL	1,980	0,492
Probe + 200 μL	3,960	0,554
Probe + 300 μL	5,941	0,605
Probe + 400 μL	7,921	0,697
Probe + 500 μL	9,901	0,748



Graphische Ablesung: Schnittpunkt mit der X-Achse (der positive Betrag hiervon: 11,5 mg/L

rechnerische Bestimmung (bei gegebener Geradengleichung): für $y=0$ einsetzen und nach x auflösen.

$$0 = 0,035435 \cdot x + 0,405577 \Rightarrow x \approx -11,45 \Rightarrow \beta(\text{Ca}^{2+}) \approx 11,45 \text{ mg/L}$$

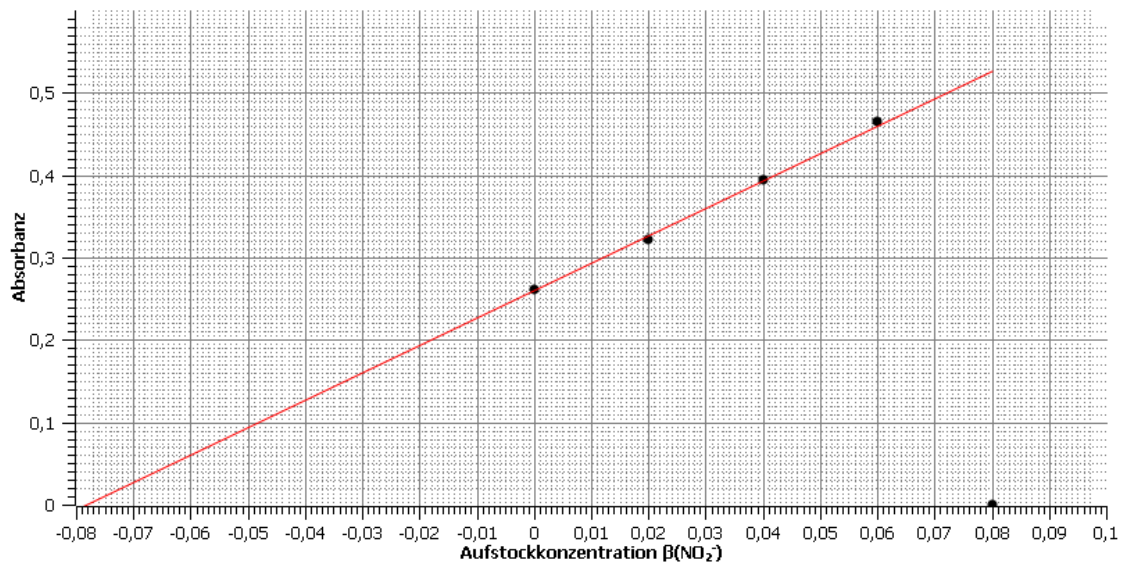
Wegen der 1:10-Verdünnung lautet also das Endergebnis: $\beta = 114,5$

Nr. 3

Rechnerische Ermittlung des Ergebnisses

$$0 = 3,325 \cdot x + 0,2598 \Rightarrow x = -0,0781 \Rightarrow \beta(\text{NO}_2^-) \approx 0,0781$$

graphische Ermittlung erfolgt durch Ablesen des x -Wertes am Schnittpunkt der Ausgleichsgeraden mit der x -Achse.



b) siehe Küster-Thiel,

wichtig: Die zugegebene Kalibrierlösung soll möglichst konzentriert sein, damit die Matrix nicht verfälscht wird.

c) **Vorteile:**

- Die Kalibrierung berücksichtigt Matrixeffekte bei der Messung. Dies ist besonders dann wichtig, wenn die chemische Natur der Matrix komplex ist, und nicht selbst simuliert/hergestellt werden kann (z.B. Zellextrakt, Blut)

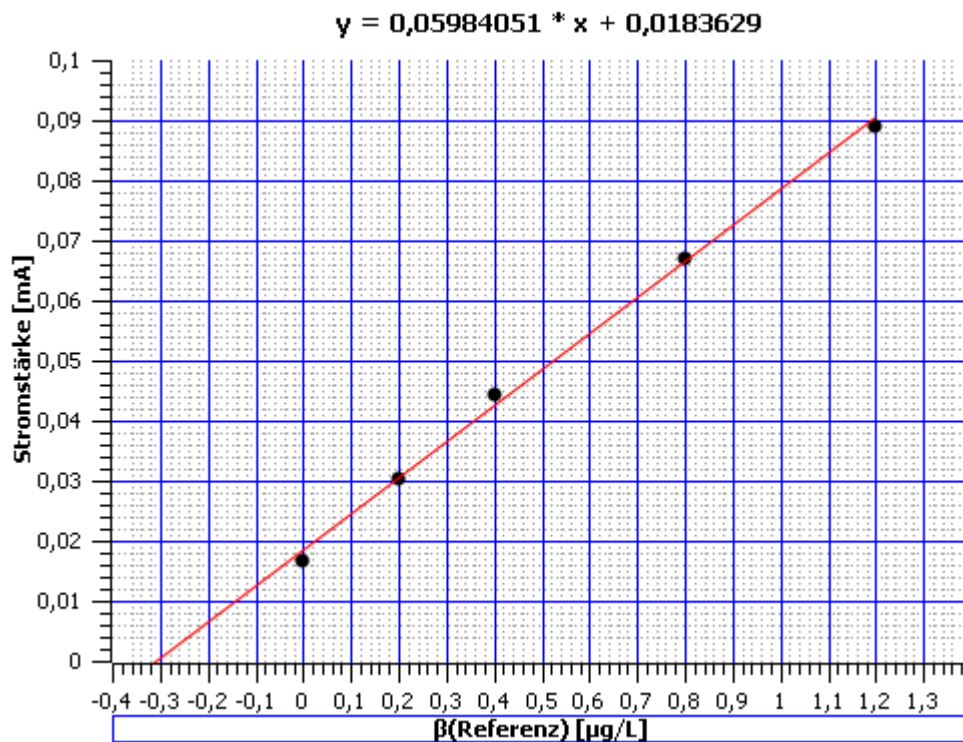
- Zu jeder untersuchten Probe wird eine eigene Kalibriergerade erstellt, die die spezifische Matrix jeder einzelnen Probe wird dabei also individuell berücksichtigt. Dies ist besonders dann wichtig, wenn die Matrix von Probe zu Probe variiert (z.B. Altöl etc.).

Nachteile:

- Für jede Probe sind mindestens 2 Messungen durchzuführen.
- nicht anwendbar, wenn es keinen Linearen Zusammenhang zwischen Messsignal und Analytkonzentration gibt.

Nr. 4

Nr.	c(Referenz) [µg/L]	Stromstärke [mA]
1	0	0,0167
2	0,2	0,0303
3	0,4	0,0444
4	0,8	0,0671
5	1,2	0,0889



a) Wie man am Schnittpunkt mit der x-Achse ablesen kann, liegt der Gehalt der Messlösung bei ca. 0,32 µg/L. Berücksichtigt man, dass die Messlösung 1:10 verdünnt wurde (10 mL Probelösung wurde mit H₂O auf 100 mL aufgefüllt), beträgt der Gehalt in der Probelösung 3,2 µg/L.

b) $y = 0,05984051 \cdot x + 0,0183629 \Rightarrow 0 = 0,05984051 \cdot x + 0,0183629 \Rightarrow x \approx -0,3069 \Rightarrow \beta \approx 0,31$ µg/L (Gehalt der Messlösung Nr.1). Gehalt der Probelösung: $\beta = 10 \cdot 0,31$ µg/L = 3,1 µg/L.

c) In 100 mL Probelösung: $m(\text{Cd}) = V(\text{Lsg}) \cdot \beta(\text{Cd}) = 0,1 \text{ L} \cdot 3,1 \text{ µg/L} = 0,31 \text{ µg}$

N r. 5

5. Bei der Bestimmung von Nickel wurden jeweils 10 mL Probelösung mit einem unterschiedlichen Volumen einer Nickel-Kalibrierlösung mit $\beta(\text{Ni}^{2+}) = 0,4 \text{ mg/mL}$ versetzt. Anschließend wurden alle Lösungen auf 100 mL Gesamtvolumen mit Wasser aufgefüllt und jeweils die Absorbanz gemessen. Es ergaben sich folgende Werte:

Nr.	Aufstockkonzentration [mg/L]	$\beta(\text{Ni}^{2+})$	Absorbanz
1	0		0,076
2	20		0,146
3	40		0,211
4	80		0,355

