

## ***7. Photometrie***

### ***Einleitung***

Viele Schwermetalle wie Blei, Cadmium, Nickel u.a. haben wegen ihrer toxischen Wirkung einige Bedeutung aus Sicht des Umweltschutzes. Dagegen hat das Schwermetall Kupfer für den menschlichen Organismus nahezu keine schädlichen Auswirkungen; es zählt vielmehr zu den essentiellen - also lebensnotwendigen - Spurenelementen und wird auch in vielen Gebrauchsmaterialien verwendet. Zur praktischen Einführung in die Photometrie als klassisches Bestimmungsverfahren für Schwermetalle soll zunächst auf die toxischen Schwermetalle verzichtet und als Beispiel die photometrische Analyse des Kupfers vorgestellt werden. Die Photometrie bildet auch die Grundlage für kolorimetrische Schnelltestverfahren, bei denen ein halbquantitativer Farbvergleich von Teststreifen oder Prüfröhrchen durchgeführt wird. Derartige Schnelltestverfahren werden gelegentlich bei umweltrelevanten Schadensfällen zur ersten Orientierung eingesetzt.

## Grundlagen

Die Photometrie gehört zur großen Gruppe der spektroskopischen Analysemethoden, bei denen die Wechselwirkung elektromagnetischer Strahlung (oder die von Partikelstrahlen) mit den Atomen oder Molekülen des Probenmaterials ausgenutzt wird, um Informationen über Stoffeigenschaften wie Struktur und Zusammensetzung zu erhalten. In der photometrischen Praktikumsaufgabe dient diese Methode dazu, um mit sichtbarer (VIS) Messstrahlung die Konzentration von Probenbestandteilen zu ermitteln.

Innerhalb des gesamten elektromagnetischen Spektrums ist diese zwischen etwa 380 und 780 nm liegende sichtbare Messstrahlung nur ein kleiner Ausschnitt. Die folgende Tabelle enthält Angaben über die analytisch nutzbaren Bereiche des Gesamtspektrums und über die Art der bei den verschiedenen Analysemethoden wirksam werdenden Wechselwirkungen.

Wellenlängenbereich	Bezeichnung der Strahlung	Wechselwirkung
0,1 < - 10	0,1 nm Gamma-Strahlung 10 nm Röntgenstrahlung	} Anregung innerer Elektronen
200 < - 380	200 nm Vakuum-Ultraviolett 380 nm Ultraviolett	
380 - 780	nm sichtbarer Bereich	Anregung von Valenzelektronen
780 - 2500	nm nahes Infrarot	} Anregung von Molekülschwingungen und von Molekülrotationen
2,5 - 50	µm Infrarot (IR)	
50 - 300	µm fernes Infrarot	
> 300	µm Mikrowellen	

1 nm (Nanometer) =  $10^{-9}$ m; 1 µm (Mikrometer) =  $10^{-6}$ m

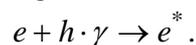
Entsprechend dem jeder Atom- und Molekülarart eigenen Aufbau werden zur Anregung eng begrenzte gequantelte Energiebeträge  $\Delta E$  aus der zugeführten Strahlung absorbiert, so dass man aus dem Betrag der absorbierten Energie bei unbekanntem Stoff auf die vorhandene Atom- oder Molekülarart schließen kann (qualitative Analyse). Energie und Wellenlänge  $l$  hängen über die PLANCK-EINSTEIN'sche Beziehung

$$\Delta E = \frac{h \cdot c}{\lambda}$$

zusammen;  $h$  ist dabei das PLANCK'sche Wirkungsquantum,  $c$  ist die Lichtgeschwindigkeit. Strahlung mit kleiner Wellenlänge entspricht also einer hohen Energie. Eine Aussage über den Gehalt einer bestimmten Atom- oder Molekülart kann man erhalten, wenn man die Intensitätsabnahme der geeigneten Messstrahlung beim Durchgang durch die Probe bestimmt (quantitative Analyse).

### ***Absorption von Strahlung im sichtbaren Spektralbereich***

Die Energie des von einem Stoff absorbierten "Strahlungsbandes" hängt im Bereich zwischen etwa 380 und 780 nm in erster Linie von der Zahl und der Bindung der Elektronen in den Atomen und Molekülen ab. Die Wechselwirkung erfolgt hier mit den äußeren Elektronen, die nach Absorption eines Strahlungsquants  $h \cdot \nu$  vom Grundzustand  $e$  in einen angeregten Zustand  $e^*$  übergehen



Die Lebensdauer angeregter Zustände ist sehr kurz: bereits nach etwa  $10^{-8}$  s wird die Energie unter Rückkehr in den Grundzustand wieder abgegeben. Angeregte Atome - z.B. in einer Atomdampf Wolke - emittieren dabei die überschüssige Energie in Form eines Strahlungsquants  $h \cdot \nu$ , dessen Energiebetrag mit dem des zuvor absorbierten Quants identisch ist (Fluoreszenz). Bei den in der Photometrie eingesetzten Proben handelt es sich aber meist um flüssige oder feste Stoffe, bei denen die freiwerdende Anregungsenergie im wesentlichen als kinetische Energie auf die Nachbarmoleküle übertragen, d.h. in Wärme umgewandelt wird.

### ***Absorption durch anorganische Stoffe***

Eine wesentliche Aufgabe der Photometrie anorganischer Stoffe ist die Konzentrationsbestimmung unter Ausnutzen des sichtbaren Spektralbereichs. Allerdings sind zahlreiche anorganische Verbindungen farblos, oder die Absorption ist so schwach, dass sie für die Bestimmung geringer Konzentrationen nicht ausreicht. Durch Überführen anorganischer Ionen in organische Komplexverbindungen kann die Absorption jedoch vielfach beträchtlich verstärkt werden. Hierauf beruht die Anwendung der photometrischen Reagenzien.

### Farbige Metallionen

Stark vereinfachend kann man sagen, dass die Lösungen solcher Metallsalze farbig sind, deren Metallionen unaufgefüllte innere Elektronenschalen besitzen und von einem starken Ligandenfeld umgeben sind. Nicht aufgefüllte Orbitale findet man z.B. bei den Übergangselementen (d-Orbitale), den Lanthanoiden (4f-Orbitale) und den Actinoiden (5f-Orbitale). Hier führt die Lichtabsorption dazu, dass Elektronen aus einem energetisch niedrigen Niveau innerhalb der Orbitale auf ein unbesetztes höheres Niveau gehoben werden. Solche Elektronenübergänge werden durch die jedes Metallion umgebenden Liganden beeinflusst; in Lösungen sind dies z.B.  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CN}^-$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  oder die Halogenide.

Am Beispiel verschiedener Kupferverbindungen und ihrer Lösungen sind diese Einflüsse erkennbar:

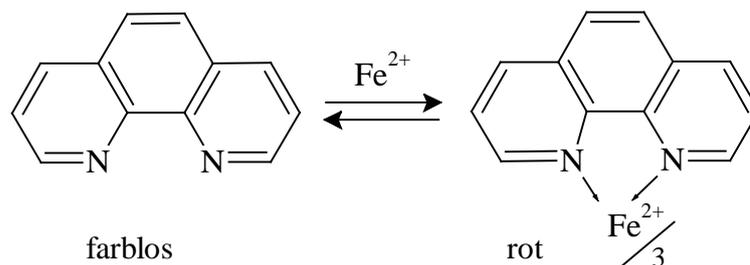
$\text{Cu}^+$  hat die Elektronenkonfiguration (unter Fortlassen innerer Orbitale)  $3d^{10}$ , das 3d-Orbital ist damit aufgefüllt: Verbindungen des einwertigen Kupfers sind farblos. Die Elektronenkonfiguration von  $\text{Cu}^{2+}$  ist  $3d^9$ : Kupfer(II)-salze sind farbig, falls ein geeignetes Ligandenfeld vorhanden ist. Dieses Ligandenfeld entsteht dadurch, dass die freien Elektronenpaare von jeweils 4 Ligandenmolekülen die unbesetzten 4s- und 4p-Orbitale des  $\text{Cu}^{2+}$  zu einer abgeschlossenen Konfiguration auffüllen; das vom Feld dieser Liganden umgebene 3d-Orbital bleibt unvollständig aufgefüllt.

Der Einfluss unterschiedlich starker Ligandenfelder macht sich besonders gut beim Auflösen von  $\text{CuSO}_4$  bemerkbar: Wasserfreies Kupfersulfat ist farblos, da das Ligandenfeld des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Moleküls nur sehr schwach ist. Löst man  $\text{CuSO}_4$  in Wasser, so entsteht eine hellblaue Lösung von  $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ : das mittelstarke Feld der  $\text{H}_2\text{O}$ -Liganden beeinflusst den Elektronenübergang im 3d-Orbital des  $\text{Cu}^{2+}$ -Zentralions. Setzt man dieser Lösung Ammoniak zu, so verdrängen die  $\text{NH}_3$ -Liganden das Wasser unter Bildung des Tetramminkomplexes  $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ : infolge des dadurch verstärkten Ligandenfeldes entsteht eine deutliche Farbvertiefung.

## Organische Metallkomplexe

Die Absorption von Licht durch Lösungen von Metallverbindungen kann wesentlich verstärkt werden, wenn man als Liganden organische Komplexbildner-Moleküle verwendet, die ihrerseits absorptionsfähige Gruppen enthalten. Natürlich führt die Komplexierung von Metallionen mit bereits farbigen Liganden im Allgemeinen auch zu farbigen Komplexverbindungen; die Lage der Absorptionsbanden sowie die "Farbintensität" verändern sich bei der Komplexbildung jedoch merklich. Aber auch farblose Ligandenmoleküle können mit Metallionen zu farbigen Komplexen reagieren. Dies gilt insbesondere bei der Bildung von Chelatkomplexen.

Eine Komplexverbindung dieser Art ist das 1,10-Phenanthrolin. Hier reagieren drei Phenanthrolin-Liganden mit zweiwertigem Eisen unter Bildung eines intensiv roten Farbchelates.



## ***Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz***

Zwischen der Konzentration farbiger Moleküle in der Lösung eines absorbierenden Stoffes und der Lichtabsorption gibt es einen Zusammenhang, der von BOUGUER (1729), LAMBERT (1760) und BEER (1852) entdeckt und formuliert worden ist. Prinzipiell gilt dieser meist als LAMBERT-BEER'sches Gesetz bezeichnete Zusammenhang auch für die Absorption von Strahlung außerhalb des sichtbaren Bereichs im elektromagnetischen Spektrum; er hat deshalb für die gesamte Spektroskopie grundlegende Bedeutung.

Die Formulierung und die Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes hängen von einigen Randbedingungen ab:

- a) Das Gesetz beschreibt die Absorption streng monochromatischer Strahlung der Intensität (Strahlungsfluss)  $I_0$ , die beim Durchgang durch eine Schicht  $d$  der absorbierenden Lösung auf den Betrag  $I$  geschwächt wird.
- b) Die Lösung des absorbierenden Stoffes ist so stark verdünnt, dass eine gegenseitige Beeinflussung der chromophoren Gruppen verschiedener Moleküle nicht auftritt. Die Absorption wird ferner durch die Moleküle des Lösungsmittels nicht beeinflusst.
- c) Das reine Lösungsmittel selbst absorbiert Strahlung der Messwellenlänge nicht.
- d) Strahlungsverluste durch Reflexion an den planparallelen Wänden des Messgefäßes ("Küvette") sowie durch Streuung an Partikeln (z.B. Staub) sind vernachlässigbar klein. Die Messstrahlung kann also durch die leere oder mit dem reinen Lösungsmittel gefüllte Küvette ungeschwächt hindurchtreten.

Unter Einhaltung dieser Bedingungen gilt das LAMBERT-BEER'schen Gesetze:

$$\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot c \cdot d = A.$$

### **Messgrößen und Parameter**

$$\frac{I}{I_0} = T$$

Transmissionsgrad (Durchlässigkeit)

$$\%T = \frac{I \cdot 100}{I_0}$$

Für  $I = I_0$  (keine Absorption) gilt

$$T = 1; \% T = 100$$

Für  $I = 0$  (vollständige Absorption) gilt

$$T = 0; \% T = 0.$$

$$\lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{1}{T} = A$$

Extinktion (nach DIN: spektrales dekadisches

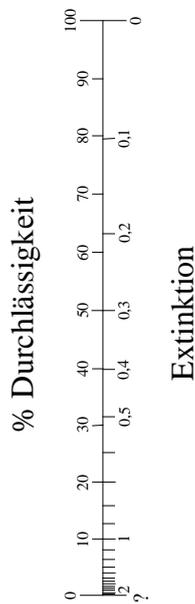
Absorptionsmaß); dimensionslos.

Für  $I = I_0$  (keine Absorption) gilt

$$A = 0$$

Für  $I = 0$  (vollständige Absorption) gilt

$$A = \infty.$$



d [cm]

A ist die zur Konzentration proportionale Messgröße der Photometrie. Obwohl der Messbereich für A von 0 bis  $\infty$  reicht, ist die Extinktion praktisch auf Werte zwischen 0 und etwa 2 begrenzt, da die Skalenteile der logarithmischen Extinktionsskala schließlich so eng zusammenrücken, dass eine genügend genaue Ableseung nicht mehr möglich ist. Auch die Umrechnung der abgelesenen Transmissionen in Extinktionswerte kann zu Fehlern führen, wenn sehr stark absorbierende Lösungen hohe Streulichtanteile verursachen. Der optimale Messbereich liegt zwischen 0,3 und 0,8 Extinktionseinheiten. Durch eine geeignete Wahl von Messkolben und Küvetten sollte dieser Bereich bei den Analysenlösungen eingestellt werden.

Schichtdicke der Küvette. Gebräuchliche Küvetten haben Schichtdicken zwischen 0,1 und 5 cm.

c [mol·L<sup>-1</sup>]

Die durch Photometrie zu ermittelnde Konzentration der Farbverbindung in der Messlösung (Bestimmungsgröße).

$\epsilon$  [L·mol<sup>-1</sup>·cm<sup>-1</sup>]

Molarer dekadischer Extinktionskoeffizient ("Molarextinktion"). Die Molarextinktion ist eine für jede absorbierende Verbindung charakteristische Stoffkonstante, die bei der Messwellenlänge unabhängig ist von

- der Konzentration der absorbierenden Verbindung;
- der Schichtdicke der Küvette;
- der Intensität  $I_0$  des eingestrahnten Lichtes.

### ***Photometrische Messanordnung***

Die wichtigsten Bauelemente eines einfachen Photometers ("Einstrahl-Gerät") sind in Abbildung 3 dargestellt:

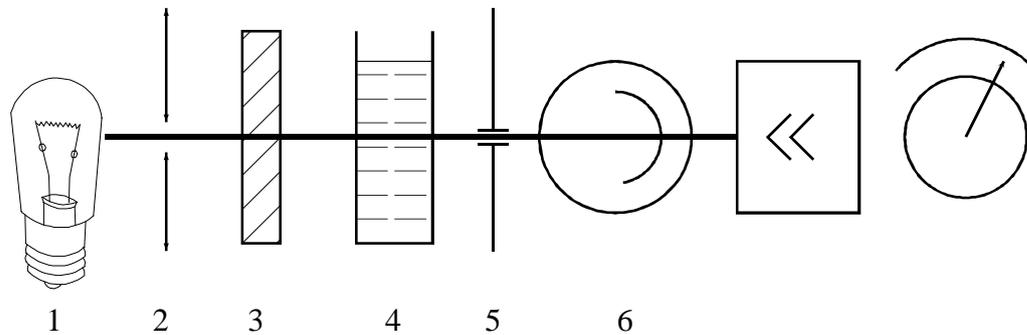


Abb.:3 Bauelemente eines Photometers

1. Strahlungsquelle, die in dem Wellenlängenbereich, in dem die zu bestimmende Substanz absorbiert, ein Kontinuum aussendet ("Kontinuumstrahler").  
Für den sichtbaren Bereich ist dies im Allgemeinen eine Wolfram-Glühlampe.
2. Verstellbare Eintrittsblende, die ein Strahlenbündel der Intensität  $I_0$  in Richtung der optischen Achse ausblendet, so dass das Anzeigeelement voll ausschlägt ( $A = 0$ ,  $T = 100\%$ ).
3. Monochromator, der aus dem Kontinuum der Strahlungsquelle Licht eines möglichst engen Wellenlängenbandes messbar aussortiert. Einfache Photometer verwenden dafür einen Satz von Farbfiltern mit eng begrenzter Durchlässigkeit für jeweils bestimmte Spektralbereiche. Je nach Filterart und Güte solcher Filter beträgt der durchgelassene Wellenlängenbereich ("spektrale Bandbreite") zwischen 5 und 50 nm. Die Monochromasie (siehe Gültigkeit des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes) ist oft also nur mäßig gut.  
Anspruchsvollere Photometer benutzen als Monochromator meist ein Prisma aus Glas oder Quarz oder ein optisches Gitter, mit denen eine bessere spektrale Auflösung als mit Farbglasfiltern zu erreichen ist (siehe Lehrbuch der Physik).
4. Küvetten zur Aufnahme der absorbierenden Lösung sowie des reinen Lösungsmittels ("Vergleichslösung") mit bekannter Schichtdicke. Für den sichtbaren Spektralbereich werden Küvetten aus Glas (oder Kunststoff).
5. Austrittsblende, die den Winkel des Strahlenbündels begrenzt.
6. Strahlungsempfänger, welcher die ankommende Strahlung in einen der Intensität proportionalen Photostrom umsetzt, der verstärkt und auf einer Skala angezeigt wird. Die Skala ist in Einheiten für % Transmission und Extinktion geteilt. Bei aufwendigeren Geräten können die Messwerte von einem Kompen-

sationsschreiber registriert oder von einem Drucker ausgegeben werden.

Als Strahlungsempfänger verwendet man meist Alkali-Photozellen oder Sekundärelektronen-Vervielfacher. Seit einiger Zeit werden auch Halbleiter-Elemente ("Photodioden-Array") als Strahlungsempfänger in Photometer eingebaut.

### **Messvorgang**

Für die Bestimmung der Extinktion einer farbigen Probenlösung mit Hilfe eines Einstrahl-Photometers sind folgende Messschritte erforderlich.

- a) Nach dem Einbrennen der Strahlungsquelle (konstante Intensität  $I_0$ ) wird der Lichtweg durch Schließen der Eintrittsblende versperrt. Die Anzeige wird auf 0% Transmission geregelt ("Dunkelstrom-Kompensation"). Wahl der Messwellenlänge am Monochromator.
- b) In die Küvette wird das für die Probe benutzte Lösungsmittel (oder eine "Blindlösung") eingefüllt. Die Küvette wird im Küvettenhalter in den Strahlengang gebracht und die Eintrittsblende so weit geöffnet, bis Vollausschlag ( $T = 100\%$ ;  $A = 0$ ) angezeigt wird [ $I_0$ ].
- c) Die Küvette wird nun mit der Probenlösung gefüllt und in den Strahlengang gebracht, ohne die Einstellung der Eintrittsblende zu verändern. Das Messinstrument zeigt die auf  $I$  verringerte Intensität in Einheiten für % Transmission bzw. für die Extinktion an. Dieser Wert gilt nur für die am Monochromator gewählte Wellenlänge.
- d) Wiederholt man die Messung bei verschiedenen Wellenlängen, so erhält man für jede Wellenlänge  $\lambda$  einen zugehörigen Extinktionswert. Diese Werte ergeben, in ein Diagramm  $A \rightarrow \lambda$  eingetragen, das Absorptionsspektrum der Probenlösung: Man erhält eine oder mehrere Absorptionsbanden mit Maxima bei charakteristischen Wellenlängen ( $\lambda_{\max}$ ). Um von den Messparametern (Schichtdicke, Konzentration) unabhängig zu werden, ist es mitunter sinnvoll, anstelle der Extinktions-Messwerte die entsprechenden Werte der Molarextinktion gegen die Wellenlänge aufzutragen.

In Abbildung 4 ist das mit unterschiedlichen Photometer-Typen gemessene Absorptionsspektrum einer  $10^{-3}$  M  $\text{KMnO}_4$ -Lösung dargestellt.

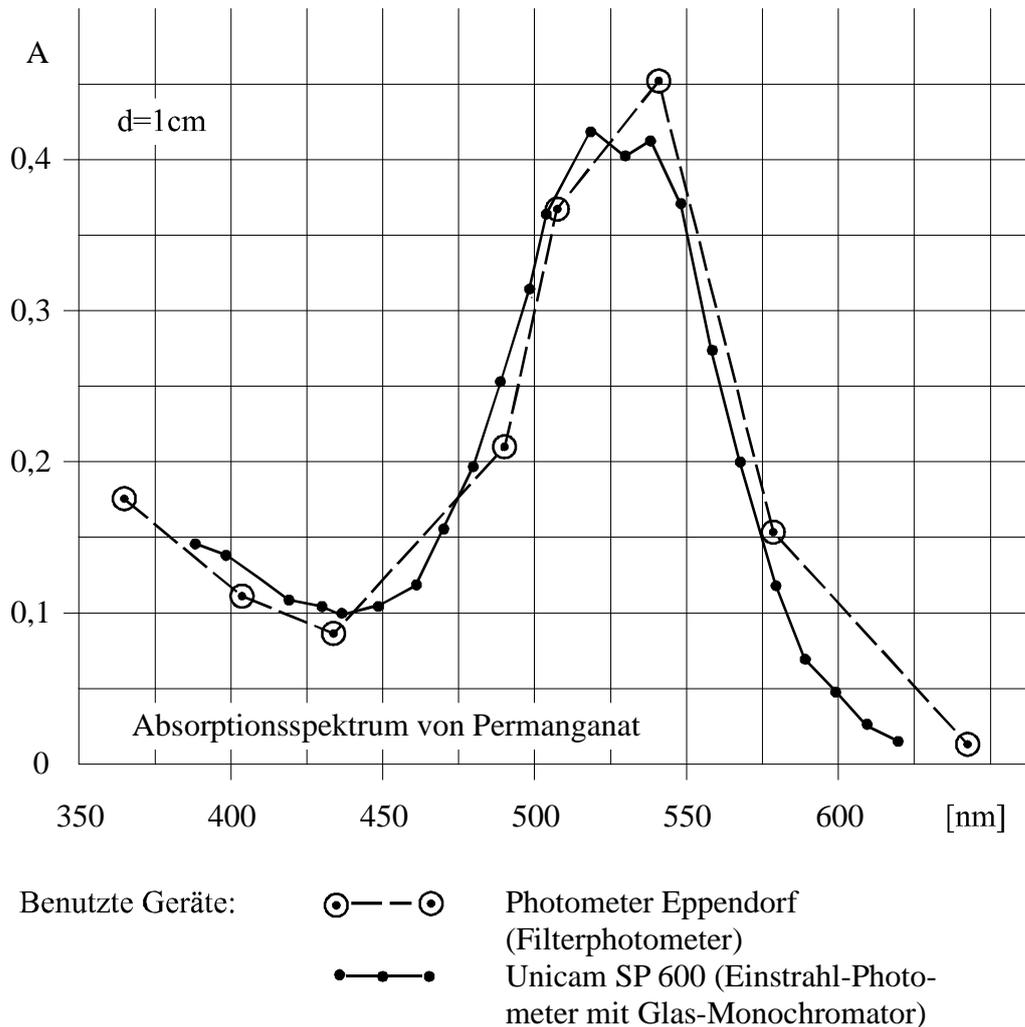


Abb.: 4

Filterphotometer mit einer nur begrenzten Zahl von Filtern liefern lediglich ein grobes Bild des Spektrungsverlaufs. Photometer dieser Art sind aber auch nicht zur Aufnahme von Spektren vorgesehen. Ihr Einsatzgebiet ist vielmehr die Extinktionsmessung von Eich- und Probenlösungen bei einer in der Analysenvorschrift festgelegten Wellenlänge innerhalb des Durchlassbereichs eines Filters. Dafür ist die Messgenauigkeit von Filterphotometern oft merklich größer als die der Monochromatorgeräte, weil die einmal zur Messung gewählte Wellenlänge durch das Filter fest vorgegeben ist, Einstellfehler am Monochromator also ausgeschlossen sind. Dies macht sich besonders dann bemerkbar, wenn auf der steilen Flanke einer Absorptionsbande gemessen werden muss, was u.U. bei photometrischen Mehrkomponentenanalysen unvermeidlich ist.

## ***Empfindlichkeit photometrischer Analysen***

Maß für die Empfindlichkeit eines analytischen Bestimmungsverfahrens ist die Steigung der Eichgeraden. Für die Photometrie gilt

$$\text{Empfindlichkeit} = \frac{dA}{dc}.$$

Die Empfindlichkeit ist also (bei linearen Eichfunktionen) unabhängig davon, ob man geringe oder höhere Konzentrationen zu bestimmen hat. Je steiler die Gerade verläuft, desto empfindlicher ist das Bestimmungsverfahren. Um die Fähigkeit eines Verfahrens zur Bestimmung geringer Konzentrationen auszudrücken, verwendet man den Begriff "Nachweisvermögen" (siehe auch "Nachweisgrenze").

Um einen Stoff empfindlich, d.h. in der vorhandenen Konzentration mit hoher Extinktion bestimmen zu können, muss die photometrische Messung möglichst bei der Wellenlänge des Absorptionsmaximums durchgeführt werden. Eine weitere Möglichkeit zur Erhöhung der Empfindlichkeit ist die Wahl von Küvetten mit großer Schichtdicke.

Aus dem LAMBERT-BEER'schen Gesetz geht ferner hervor, dass die Empfindlichkeit photometrischer Bestimmungsverfahren von der Molarextinktion der zur Konzentrationsbestimmung ausgenutzten Farbverbindung abhängt. Zur Bestimmung eines Elementes, das in der Probenlösung mit nur geringer Konzentration enthalten ist, empfiehlt sich deshalb die Wahl eines photometrischen Reagenzes, das mit dem Element eine möglichst intensive Farbverbindung eingeht, die einen möglichst großen Extinktionskoeffizienten  $\varepsilon$  besitzt.

Bei Kenntnis der Molarextinktion einer Farbverbindung kann man mit Hilfe des LAMBERT-BEER'schen Gesetzes leicht abschätzen, in welchem Konzentrationsbereich ein Element optimal zu bestimmen ist.

### Rechenbeispiel:

Die Molarextinktion eines für die Bestimmung von Eisen verwendeten Farbchelates beträgt  $2 \cdot 10^4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ . Welche kleinste Eisenkonzentration kann photometrisch noch mit genügender Genauigkeit bestimmt werden, wenn man als untersten genau mess-

baren Extinktionswert 0,01 bei einer Küvetten­schicht von 1 cm annimmt? (Atom­masse des Eisens  $\approx 50 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ )

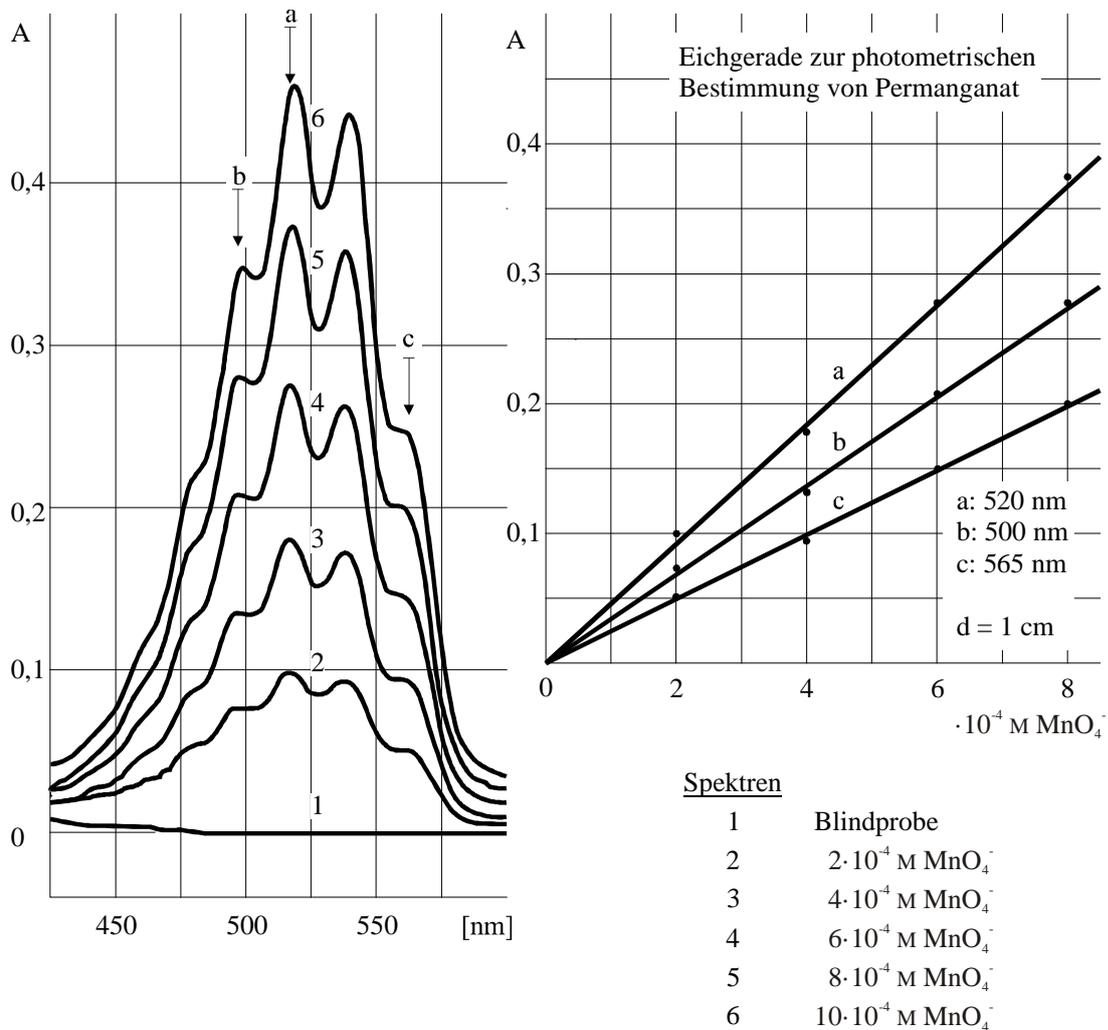
$$A_{\min} = \varepsilon \cdot c_{\min} \cdot d$$

$$0,01 = 2 \cdot 10^4 \cdot c_{\min} \cdot 1$$

$$c_{\min} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} = 50 \cdot 5 \cdot 10^{-7} \text{ g}\cdot\text{L}^{-1} = 2,5 \cdot 10^{-2} \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$$

$$c_{\min} = 0,025 \text{ }\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}.$$

Um die Abhängigkeit der Empfindlichkeit einer photometrischen Bestimmung von der Wahl der Messwellenlänge zu zeigen, sind in der folgenden Abbildung die Spektren von  $\text{KMnO}_4$ -Lösungen mit unterschiedlicher Konzentration angegeben.



Die empfindlichste Bestimmung ist im Maximum der höchsten Bande bei etwa 520 nm möglich. Auch bei anderen Messwellenlängen erhält man zwar lineare Eichfunktionen, die Steigungen der Geraden sind aber kleiner als bei 520 nm. Die größte Empfindlichkeit liefert Analysenergebnisse mit der besten Präzision, also mit der geringsten Standardabweichung der zu bestimmenden Konzentrationen.

### ***Additivität von Extinktionen***

Enthält eine Lösung mehrere unterschiedlich farbige Stoffe, deren Spektren sich überschneiden, so erhält man die Extinktion  $A$  bei der Wellenlänge  $\lambda$  als Summe der Einzelextinktionen  $A_i$  aller beteiligten Stoffe  $i$ :

$$A = \sum A_i = d \sum \varepsilon_i \cdot c_i .$$

Die Additivität von Extinktionen kann bei der photometrischen Analyse zur Blindwert-Korrektur ausgenutzt werden.

### ***Blindwert-Korrektur***

Verunreinigungen des Lösungsmittels sowie der Reagenzien, die bei einem photometrischen Analysenverfahren verwendet werden, können einen gewissen Extinktionsanteil an der Gesamtextinktion der Probenlösung verursachen, den man als "Blindwert" bezeichnet. Der Blindwert verfälscht das Analysenergebnis (systematischer Fehler). Er muss deshalb unmittelbar bei der Messung korrigiert (Blindlösung) oder ermittelt und bei der Berechnung der Analysenergebnisse berücksichtigt werden.

Die Größe des Blindwertes erhält man, wenn man die Extinktion einer Lösung misst, die mit Ausnahme der zu bestimmenden Komponente alle zur Analyse erforderlichen Reagenzien enthält und - falls erforderlich - auch störende Bestandteile der Analysenprobe. Die Messparameter müssen bei Proben- und Blindlösung natürlich gleich sein. Wegen der Additivität der Extinktionen kann der Blindwert  $A_{BI}$  von der Gesamtextinktion abgezogen werden: Man erhält so die allein der Konzentration des Probenbestandteils entsprechende Extinktion  $A_{Pr}$ .

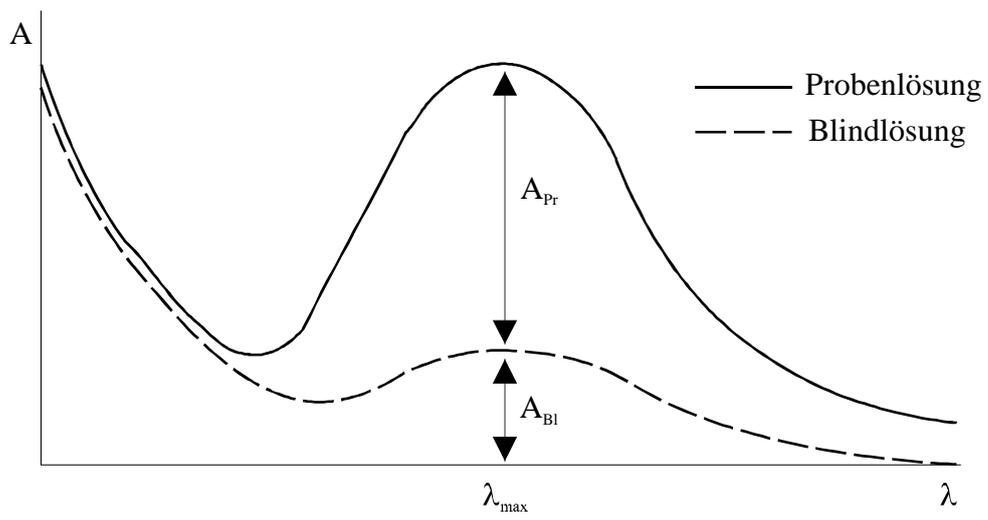


Abb.: 7

### Praktikumsaufgabe

Es soll der Kupfergehalt eines Messings durch die photometrische Bestimmung des Kupfertetramin-Komplexes ermittelt werden

Als Praktikumsgerät dient ein Spectrophotometer Modell Genesis™ 20 der Firma Spectronic Unicam.

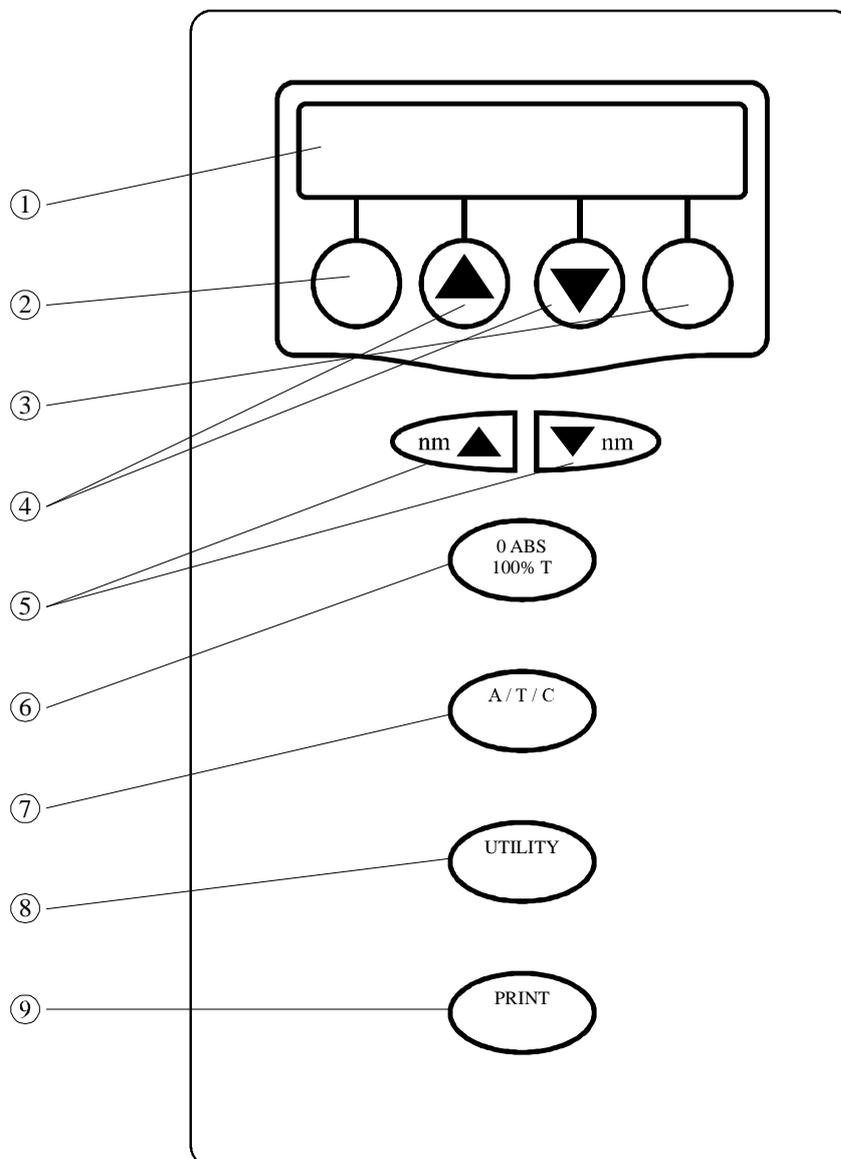


Abb.: 7 Messgerät

---

1	Anzeige	20-Zeichen, zweizeilige LCD-Anzeige
2	SoftKey 1	
3	SoftKey 2	
4	Bildlaufaste	Werden verwendet, um Menüs durchzusuchen und numerische Werte einzugeben
5	<u>Wellenlängeneinstellung</u>	Damit wird die Wellenlängeneinstellung erhöht oder erniedrigt
6	<u>0 Abs/100% T</u>	Stellt das Gerät automatisch auf Null-Absorption (bzw. 100% T) ein.
7	<u>A/T/C</u>	Schaltet zwischen Absorption-, %Transmissions- und Konzentrationsmodus hin und her.
8	Sonderfunktionen	
9	Drucken	

Die zur Durchführung der Praktikumsaufgabe benötigten Schalter sind durch Unterstreichen gekennzeichnet.

Die Einstellung erfolgt wie nachfolgend beschrieben:

1. Einschalten des Gerätes und dann 30 Min warten
2. Durch Betätigung der Taste 7 auf %T einstellen.
3. Mit der Taste 5 die Wellenlänge einstellen.

## ***Photometrische Bestimmung von Kupfer in einem Messing***

### Arbeitsanleitung

- Geräteliste: Genesis™ 20 Spectrophotometer  
2 Küvette, d=1cm,  
1 100-mL-Becherglas,  
1 250-mL-Messkolben,  
5 100-mL-Messkolben,  
1 100-mL-Messzylinder,  
10 mL Messpipette.
- Reagenzien: Salpetersäure, konz. (65%ig)  
Ammoniak, konz. (25%ig)  
Weinsäure, 40%ige Lösung in Wasser.
- Eichlösung: Kupfersulfat-Lsg. mit  $1,0 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1} \text{ Cu}^{2+}$ .

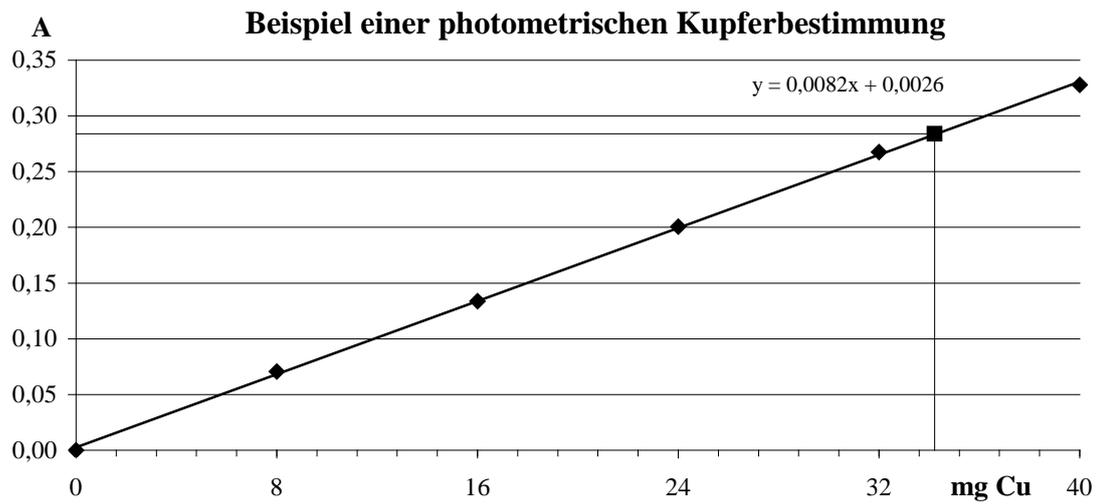
### Arbeitsvorschrift

1. Ansetzen der Probenlösung:  
Ca. 100 mg eines Messings werden abgewogen (Menge notieren) und in einem 100 mL Becherglas mit 10 mL Salpetersäure unter dem Abzug versetzt. Die Lösung wird solange im Abzug über einer Bunsenbrennerflamme erhitzt, bis keine braunen Dämpfe (Nitrose) mehr auftreten. Zu der heißen Lösung werden 20 mL Weinsäure-Lsg. gegeben.  
Die Lösung wird in ein 250,00 mL Messkolben überführt und mit destilliertem Wasser bis auf ca. 200 mL verdünnt. Nach dem Abkühlen der Lösung (kaltes fließendes Wasser) werden vorsichtig 30 mL Ammoniak zugegeben und wieder abgekühlt. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.
2. Blindlösung:  
Als Blindlösung wird destilliertes Wasser verwendet.

3. Ansetzen der Eichlösungen:  
Von der ausstehenden Kupfersulfat-Lsg. werden 8,00 mL; 16,00 mL; 24,00 mL; 32,00 mL und 40,00 mL in je einen 100,00-mL-Messkolben aus der Bürette eingefüllt. Dazu gibt man 4 mL Salpetersäure und 8 mL Weinsäure. Mit Wasser auf etwa 70 mL verdünnen. Nach der Zugabe von 12 mL Ammoniak lässt man abkühlen. Die abgekühlte Lösung wird mit Wasser bis zur Marke aufgefüllt.
4. Photometrische Messung
  - 4.1 Das Photometer einschalten und 30 min warten.
  - 4.2 Das Messgerät auf %T und die Wellenlänge von 580 nm einstellen.
  - 4.3 Blindlösung in eine Küvette füllen; die Küvettenfenster - falls erforderlich - mit einem weichen Tuch säubern.
  - 4.4 Die Küvette in den Küvettenhalter einsetzen, den Küvettenraumdeckel schließen. Auf 100% Transmission abgleichen.
  - 4.5 Nacheinander die Transmissionen von Probe- und Eichlösungen in der gleichen Küvette messen. Die Küvette vorher mit der jeweiligen Messlösung spülen. Mit der Eichlösung, die die geringste Kupfer-Konzentration enthält, beginnen und dann steigern. Darauf achten, dass die Lösungen blasenfrei eingefüllt werden.
5. Auswertung:
  - 5.1 Die abgelesenen Transmissionswerte in Extinktionseinheiten umrechnen. Die Extinktionswerte der Eichlösungen gegen die zugehörigen Kupfergehalte graphisch auftragen. Die Messpunkte durch eine Ausgleichsgerade mit einander verbinden. Durch Abgreifen des Extinktionswertes für die Probe auf die Y-Achse und Übertrag (Waagerechte) auf die Ausgleichsgerade kann durch das Fällen einer Senkrechten auf die X-Achse der Kupfergehalt bestimmt werden.
  - 5.2 Den gefundenen Wert auf den Kolbeninhalt umrechnen. Der abgelesene Wert entspricht der Menge an Kupfer in 100 mL Lösung. Da aber das Messing in 250 mL gelöst ist, ist der Kupferwert mit dem Verdünnungsfaktor (??) zu multiplizieren.
  - 5.3 Der Kupferwert ist auf die eingewogene Probenmenge umzurechnen und in Prozent im Protokoll anzugeben.

- 6 Nach Beendigung der Analyse
  - 6.1 Photometer ausschalten.
  - 6.2 Arbeitsplatz säubern und aufräumen.
  - 6.3 Pipetten, Messkolben und Küvetten spülen; Küvetten trocknen.

mg Cu	%T	A	Probe
0	100	0,00	
8	85	0,07	
16	73,5	0,13	
24	63	0,20	
32	54	0,27	
40	47	0,33	
	52	0,28	34,22



***Fragen zur Photometrie***

- 1 Aus welchen Hauptbestandteilen besteht Messing?
- 2 Warum wird die Aufschlusslösung mit Weinsäure versetzt?
- 3 Das LAMBERT-BEER'sche Gesetz lautet  $A = \varepsilon \cdot d \cdot c$ . Welche Beziehung gilt für den Analysenfehler (Präzision, Standardabweichung  $s(c)$ ) in Abhängigkeit vom Messfehler (Standardabweichung  $s(A)$ )?