

# Konzentrationsbestimmung von Zink, Natrium und Calcium in verschiedenen Mineralwassern mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie

**Assistent:**

**Markus Wälle**, waelle@inorg.chem.ethz.ch

**Gruppe 13**

**Simon Breitler**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, brsimon@student.ethz.ch

**Daniel A. Frick**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, frickd@student.ethz.ch

**Matthias Geibel**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, mgeibel@student.ethz.ch

**Florian Glaus**, *Studiengang Chemie, 4. Semester*, glausf@student.ethz.ch

## Zusammenfassung:

Mittels Atom-Absorptions-Spektroskopie wurde der Zink-, Natrium- und Calciumgehalt von verschiedenen Mineralwassern, Laborwasser der ETH und Bülacher Leitungswasser bestimmt.

Für Valser Mineralwasser wurde eine Natrium-Konzentration von 10.9(3) ppm, von Calcium eine Konzentration von 140(50) ppm und von Zink eine Konzentration von 0.047(20) ppm gefunden. Die Konzentrationsmessung für Swiss Alpina von Natrium und Calcium ergab 84.4(11) ppm und 67(15) ppm. Die Messung von Natrium und Calcium für San Pellegrino ergab 38.4(7) ppm und 77(12) ppm. Im Laborwasser der ETH wurden die Konzentrationen von Natrium, Calcium und Zink auf 14.1(7) ppm, 55.7(14) ppm und 1.050(22) ppm bestimmt. Die Messung von Bülacher Leitungswasser ergab für Natrium 12.5(3) ppm, für Calcium 118(5) ppm und für Zink 0.760(22) ppm.

Zürich ZH, 12. Juni 2007

Simon Breitler

Daniel A. Frick

Matthias Geibel

Florian Glaus

# 1. Theoretische Einführung [1]

Bei der Atom-Absorptions-Spektroskopie (AAS) können Elemente auf Grund einer Absorption von Licht einer charakteristischen Wellenlänge qualitativ und quantitativ bestimmt werden.

Jedes Element nimmt im elektronischen Grundzustand Licht einer charakteristischen Wellenlänge auf und geht in den ersten angeregten Zustand über. Die dafür nötige Strahlung wird mittels einer Hohlkathodenelektrode erzeugt, die das zu untersuchende Element enthält. Die zu untersuchende Probe wird zum Atomisieren zerstäubt und als feines Aerosol in eine Flamme überführt. Die Flammentemperatur kann über verschiedene Gasmischungen in einem Bereich zwischen 1850-2800 °C gewählt werden. Um zu verhindern, dass die Atome als Ionen vorliegen, können zusätzlich sehr leicht ionisierbare Substanzen mit dem Analyten in die Flamme gebracht werden. Das ist von Bedeutung, da Ionen andere elektronische Eigenschaften und eine andere charakteristische Absorption haben als die neutralen Atome. Um chemische Interferenzen (z.B.: Salzbildung) zu vermeiden, kann die Flammentemperatur verändert werden. Eine andere Möglichkeit besteht darin, ein Element hinzuzufügen, das mit dem Gegenion ein schwer lösliches Salz bildet.

Das Licht einer spezifischen Wellenlänge wird durch die Flamme mit dem Analyten geschickt. Über den Unterschied in der Intensität des Lichtes vor und nach der Probe bzw. der Absorbanz lässt sich die Konzentration des Analyten in der Probe bestimmen. Die Beziehung liefert das Lambert-Beer'sche Gesetz:

$$A = \log\left(\frac{I}{I_0}\right) = 0.434 \cdot \kappa \cdot \ell \cdot n \quad (1)$$

Die konstanten Terme lassen sich zu einer Konstante S (= Sensitivität) zusammenfassen, wodurch man einen linearen Zusammenhang zwischen der Absorbanz und der Konzentration erhält.

$$A = S \cdot c \quad (2)$$

- $\kappa$  spektraler Absorptionskoeffizient [ $\text{cm}^2$ ]
- $\ell$  Länge der absorbierenden Schicht [ $\text{cm}$ ]
- $n$  Teilchendichte der freien Atome [ $\text{cm}^{-3}$ ]
- $A$  Extinktion (Absorbanz)
- $S$  Sensitivität (=Steigung der Kalibrationsgeraden)
- $c$  Konzentration
- $I$  austretende Strahlungsleistung [ $\text{W}$ ]
- $I_0$  eintretende Strahlungsleistung [ $\text{W}$ ]

Der erhaltene lineare Zusammenhang ist nur für tiefe Konzentrationen gültig. Weil die AAS keine absolute Messmethode ist, kann nicht direkt auf die Analytenkonzentration geschlossen werden. Deshalb ist immer ein Kalibration bzw. das Durchführen einer Standardaddition notwendig.

## 2. Experimenteller Teil

Zu Beginn wurden aus vorgegebenen Ausgangslösungen vier Standardlösungen für die Natrium-, Zink- und Calciumbestimmung hergestellt. Mit diesen Standardlösungen wurden die Kalibrationsgeraden für die anschließenden Messungen erstellt. Die kohlenensäurehaltigen Mineralwasser wurden zum Entgasen mit etwas Salpetersäure versetzt. Alle Lösungen zur Bestimmung der Natrium-Konzentration wurden mit 0.2 Gewichtsprozent Kaliumchlorid versetzt, um eine Ionisation des Elements in der Flamme zu vermeiden.

Die Verdünnungen wurden so gewählt, dass die Zink- und Calcium-Konzentration im Bereich von 0.2-3 ppm lagen. Für die Natrium-Konzentration wurde ein Bereich von 0.1-1.5ppm gewählt.

### 2.1. Herstellung der Standardlösungen

Zum Herstellung der Standardlösungen wurde vorerst eine Vorlösung aus den Ausgangslösungen hergestellt. Für alle Lösungen wurde eine Dichte von  $1 \text{ g/cm}^3$  angenommen. Alle Verdünnungen wurden mit milli-Q Wasser durchgeführt.

	<b>c(Ausgangslösung) / ppm</b>	<b>Einwaage / g</b>	<b>Gesamtvolumen / g</b>	<b>c / ppm</b>
<b>Na</b>	971.71	0.4566	100.0099	4,43643
<b>Zn</b>	1012	1.0225	100.0099	10,3468
<b>Ca</b>	1000	1.0247	100.0099	10,2461

Tab. 1: Herstellung der Vorlösung aus den Ausgangslösungen.

<b>Verdünnung Ca,Zn/Na</b>	<b>Einwaage Vorlösung / g</b>	<b>Gesamtvolumen</b>	<b>c(Na) / ppm</b>	<b>c(Zn) / ppm</b>	<b>c(Ca) / ppm</b>
0.3 / 0.15	0,9954	30,1563	0,1464	0,3415	0,3382
1.2 / 0.6	3,6041	30,002	0,5329	1,243	1,2309
2.1 / 1.05	6,3122	30,013	0,9331	2,1761	2,1549
2.9 / 1.45	8,7065	30,0062	1,2873	3,0022	2,973

Tab. 2: Herstellung der Standardlösungen für die Kalibration aus den Vorlösungen.

## 2.2. Probenvorbereitungen

	<b>Valsler</b>	<b>Swiss Alpina</b>	<b>San Pellegrino</b>
<b>c(Na) / ppm</b>	10	65.5	39
<b>Einwaage / g</b>	4.9970	0.7886	1.2894
<b>Gesamtvolumen / g</b>	50.0075	49.9859	50.0240
<b>c(Ca) / ppm</b>	425	159.7	186.9
<b>Einwaage / g</b>	0.2111	0.6276	0.5358
<b>Gesamtvolumen / g</b>	50.2375	50.0475	49.9979

Tab. 3: Verdünnung der Mineralwasser.

Für die Bestimmung der Zink-Konzentration wurden unverdünnte Lösungen verwendet. Zu der Zinkkonzentration der verwendeten Mineralwassern gab es keine Herstellerangaben.

	<b>Bülachwasser</b>	<b>Laborwasser ETH</b>
<b>Einwaage / g</b>	0.9970	1.5662
<b>Gesamtvolumen / g</b>	51.2841	47.7425

Tab. 4: Verdünnung der Hahnenwasser.

## 2.3. Messung

Die Messung der Natrium-Konzentrationen erfolgte mit einer Natriumlampe. Für die Messung der Zink- und Calciumkonzentrationen wurde eine Mehrelementlampe verwendet. Das verwendete Gasgemisch für Zink und Natrium bestand aus Acetylen und Luft. Für Calcium wurde ein Acetylen/Lachgas-Gemisch verwendet, um sicher zu gehen, dass keine chemischen Interferenzen auftreten.

## 3. Auswertung

Bei den angegebenen Regressionsgeraden der Kalibrationen handelt es sich um die reziproken Geraden zur Bestimmung der Konzentration. Alle angegebenen Standardabweichungen wurden mit Fehlerfortpflanzung bestimmt, wobei der Einwaagefehler vernachlässigt wurde.

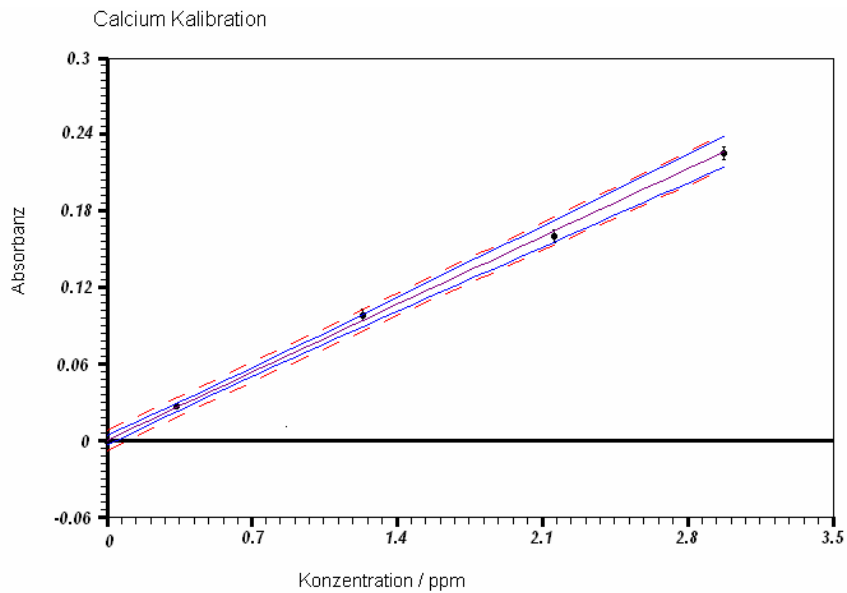


Abb. 1: Bestimmte Kalibrationsgerade für Calcium mit eingezeichnetem 95% Vertrauensintervall und Standardabweichung.

Regression:  $Konzentration = 13.22(25) \cdot Absorbance - 0.00(3)$   
 $R^2 = 0.9989$

### Gefundene Konzentration für Calcium

	Gemessener Wert c(Ca) / ppm	Standardabweichung / ppm
<b>Valsler</b>	140	50
<b>Swiss Alpina</b>	67	15
<b>San Pellegrino</b>	77	12
<b>Bülachwasser</b>	118	5
<b>Laborwasser ETH</b>	55.7	1.4

Natrium Kalibration

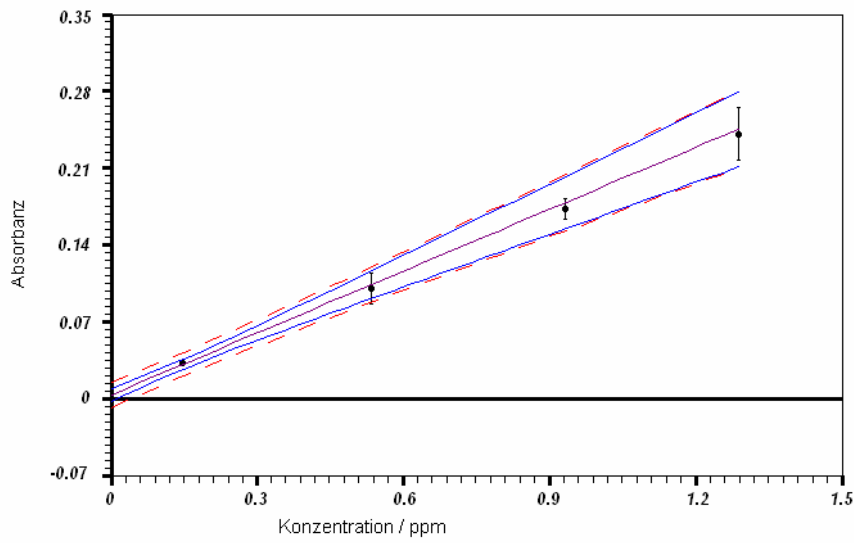


Abb. 2: Bestimmte Kalibrationsgerade für Natrium mit eingezeichnetem 95% Vertrauensintervall und Standardabweichung.

Regression:  $\text{Konzentration} = 5.50(8) \cdot \text{Absorbanz} - 0.020(25)$   
 $R^2 = 0.9995$

	<b>Gemessener Wert c(Na) / ppm</b>	<b>Standardabweichung / ppm</b>
<b>Valsler</b>	10.9	0.3
<b>Swiss Alpina</b>	84.4	1.1
<b>San Pellegrino</b>	38.4	0.7
<b>Laborwasser ETH</b>	14.1	0.7
<b>Bülachwasser</b>	12.5	0.3

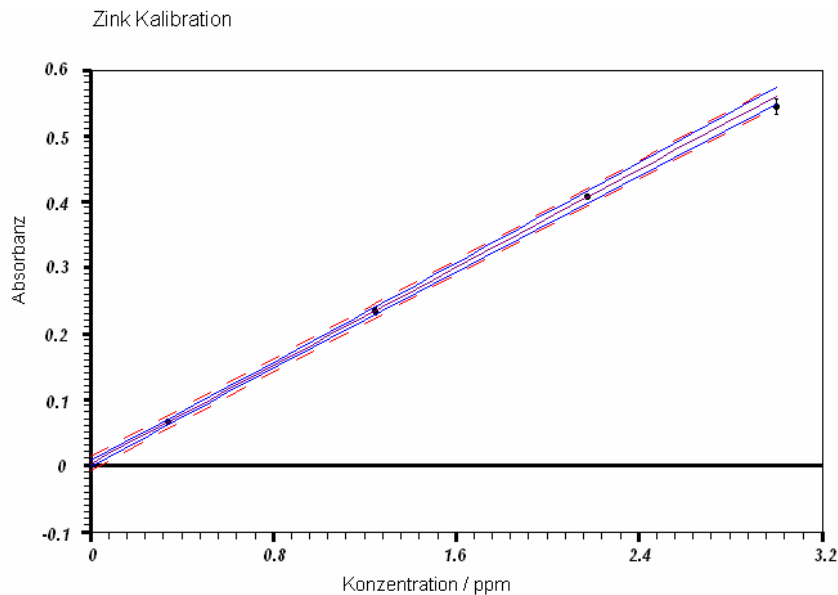


Abb. 3: Bestimmte Kalibrationsgerade für Zink mit eingezeichnetem 95% Vertrauensintervall und Standardabweichung.

Regression:  $\text{Konzentration} = 5.50(8) \cdot \text{Absorbanz} - 0.020(26)$   
 $R^2 = 0.9994$

	Gemessener Wert c(Zn) / ppm	Standardabweichung / ppm
<b>Valsler</b>	0.047	0.020
<b>Swiss Alpina</b>	-0.004	0.008
<b>San Pellegrino</b>	-0.010	0.005
<b>Bülachwasser</b>	0.760	0.022
<b>Laborwasser ETH</b>	1.050	0.022

## 4. Diskussion

### Natriumbestimmung

	Gemessener Wert c(Na) / ppm	Herstellerangabe c(Na)/ ppm
<b>Valsler</b>	10.9(3)	10
<b>Swiss Alpina</b>	84.4(11)	65.5
<b>San Pellegrino</b>	38.4(7)	39
<b>Laborwasser ETH</b>	14.1(7)	
<b>Bülachwasser</b>	12.5(3)	

Tab. 5: Vergleich der gefundenen Na-Konzentrationen und der Herstellerangaben.

Die Kalibrationsgerade für die Natrium-Messungen zeigt eine relativ gute Linearität, welche jedoch für grosse Werte eine sehr grosse Unsicherheit annimmt. So ist es denn auch nicht

verwunderlich, dass bei grossen Konzentrationen (Swiss Alpina) der gemessene Wert deutlich von der Herstellerdeklaration abweicht. Für die kleineren Konzentrationen von Valser und San Pellegrino stimmen die gemessenen Werte sehr genau.

### Calciumbestimmung

	<b>Gemessener Wert c(Ca) / ppm</b>	<b>Herstellerangabe c(Ca) / ppm</b>
<b>Valser</b>	140(50)	425
<b>Swiss Alpina</b>	67(15)	159.7
<b>San Pellegrino</b>	77(12)	186.9
<b>Laborwasser ETH</b>	55.7(14)	
<b>Bülachwasser</b>	118(5)	

Tab. 6: Vergleich der gefundenen Ca-Konzentrationen und der Herstellerangaben.

Auch die Calcium-Kalibrationsgerade zeigt eine relativ gute Korrelation. Ein Vergleich zwischen Herstellerangaben und gemessenen Werten zeigt jedoch eine empfindliche Abweichung. Unsere gefundenen Werte zeigen zwar einen qualitativ richtigen Trend, sind jedoch ungefähr um einen Faktor drei zu klein. Dies lässt auf einen systematischen Fehler schliessen. Wo genau dieser liegt bietet Raum zu Spekulationen. Einerseits könnte bei der Lösungsvorbereitung ein Fehler passiert sein, andererseits wäre es möglich, dass die Flamme unsauber gebrannt hat und somit die erforderlichen Temperaturen für den Aufschluss von Calciumphosphat nicht erreicht wurden.

### Zinkbestimmung

Die gemessene Zink-Kalibrationsgerade zeigt ebenfalls eine gute Linearität und ein kleines Vertrauensintervall. Die über die Sensitivität errechnete Nachweisgrenze für Zink liegt bei 0.032 ppm. Die Zink-Konzentrationen von Swiss Alpina und San Pellegrino sind negativ und deshalb nicht sinnvoll. Ihre Zink-Konzentrationen liegen unterhalb der Nachweisgrenze dieser Methode. Der erhaltene Wert von Valser ist mit Vorsicht zu betrachten. Der erhaltene Mittelwert liegt zwar knapp über der Nachweisgrenze, allerdings ist die Standardabweichung sehr groß. Daher ist die erhaltene Konzentration eher fraglich. Für die Hahnenwasser wurden relativ grosse Zink-Konzentrationen bestimmt. Der hohe Zinkgehalt resultiert vermutlich aus den verzinkten Wasserleitungen. Die erhaltenen Werte liegen noch unterhalb des WHO-Grenzwertes von 1.5 ppm.



## **5. Literaturverzeichnis**

- [1] Versuchsanleitung Praktikum Physikalische und Analytische Chemie SS 07 Versuch AAS