

# Quantitative Bestimmung von $\text{Ca}^{2+}$ , $\text{Na}^+$ , $\text{Mg}^{2+}$ und $\text{K}^+$ in Leitungswasser aus Bülach und San Pellegrino mittels Ionenchromatographie

## 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*

**Assistentin:** Karin Birbaum

**Abstract:** In der vorliegenden Arbeit wurde mit Hilfe der Ionenchromatographie die Konzentrationen von Natrium, Kalium, Calcium und Magnesium in Leitungswasser aus Bülach und dem Mineralwasser San Pellegrino bestimmt. Es wurden folgende Werte erhalten, für Natrium im Leitungswasser  $17.0 \pm 1.3$  mg/kg, in San Pellegrino  $38 \pm 6$  mg/kg. Die Konzentration von Calcium im Leitungswasser beträgt  $95.5 \pm 1.9$  mg/kg, im Mineralwasser  $180 \pm 14$  mg/kg. Magnesium im Trinkwasser wurde mit  $17.4 \pm 0.3$  mg/kg, im Mineralwasser mit  $50 \pm 4$  mg/kg bestimmt. Die Kaliumkonzentration im Leitungswasser aus Bülach wurde mit  $1.57 \pm 0.19$  mg/kg bestimmt. Der Kalium Wert im Mineralwasser San Pellegrino ist  $5 \pm 4$  mg/kg. Die bestimmten Werte des Mineralwassers wurden mit den Werten des Herstellers verglichen, dabei konnte jeweils eine niedrige Konzentration in den bestimmten Werten festgestellt werden.

Zürich ZH, 02.07 2007

Simon Breitler

Daniel A. Frick

Matthias Geibel

Florian Glaus

# 1. Theorie [1], [2]

Durch Konkurrenz zwischen den Ionen einer mobilen und der Ionen einer ionisierten oder stark polarisierten stationären Phase entsteht die physikalische Auftrennung in der Ionenaustausch Chromatographie. Als stationäre Phasen werden in der Regel organische Polymere mit funktionellen Gruppen als Trägermaterial verwendet. Die Ionengruppen beim Kationentauscher sind entweder Sulfonsäuregruppen oder Carboxylgruppen. Beim Anionentauscher sind entweder primäre oder quaternäre Ammoniumgruppen chemisch an die organischen Polymere gebunden.

Die zu untersuchenden Kationen oder Anionen verdrängen auf dem Weg durch die Säule kurzzeitig die Ionen des Eluenten. Anschliessen werden sie ihrerseits wieder durch Ionen des Eluenten ausgetauscht. Durch die unterschiedliche Affinität der Ionen zum Trägermaterial ergibt sich für jedes Ion eine charakteristische Retentionszeit. Um die jeweiligen Retentionszeiten für ein bestimmtes Ion auf einer bestimmten Säule zu bestimmen müssen diese mit Vergleichssubstanzen gemessen werden.

Aufgrund des organischen Polymers, welches charakteristische Gruppen für Anionen oder Kationen trägt, muss für die Analyse der Kationen eine andere Säule verwendet werden als für die Anionen, ebenso ändert sich der Eluent. Bestimmte Ionen können nur dann bestimmt werden, sofern sie nicht als Ionen bereits im Eluenten vorhanden sind.

Da die Leitfähigkeit abhängig ist von der Konzentration der Ionen in der Analytenlösung, die Säule muss daher immer mit der gleichen Menge Analyten beladen werden um die Ergebnisse zu vergleichen. Dies geschieht mit Hilfe eines Schleifeninjektors.

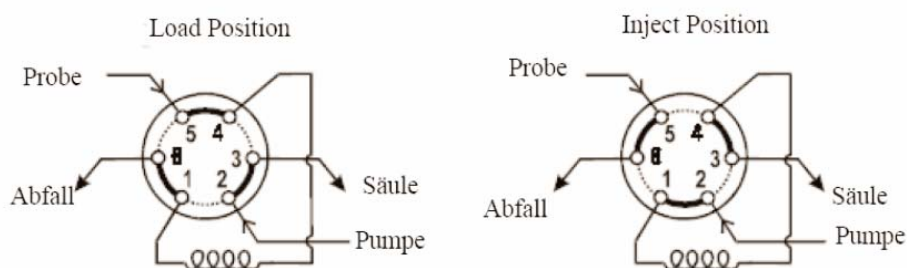


Abb 1: Schematische Darstellung eines Schleifeninjektors. Im linken Teil ist die Position beim Einfüllen der Analytenlösung dargestellt. Überschüssige Lösung wird direkt dem Abfall zugeführt. Im Rechten Teil wird der Analyt in der Schleife mit Hilfe des Eluenten auf die Säule gebracht. [1]

Die Leitfähigkeit der Probe von der Trennsäule, wird mit Hilfe des Suppressors verringert. Im Eluent befindet sich eine grosse Menge an Anionen und Kationen. Diese leisten einen grossen Beitrag zur Grundleitfähigkeit. Somit wäre das Signal/Untergrund Verhältnis schlechter. Der Suppressor entfernt nun Selektiv die Ionen und tauscht sie durch  $H^+$  oder  $OH^-$  aus.

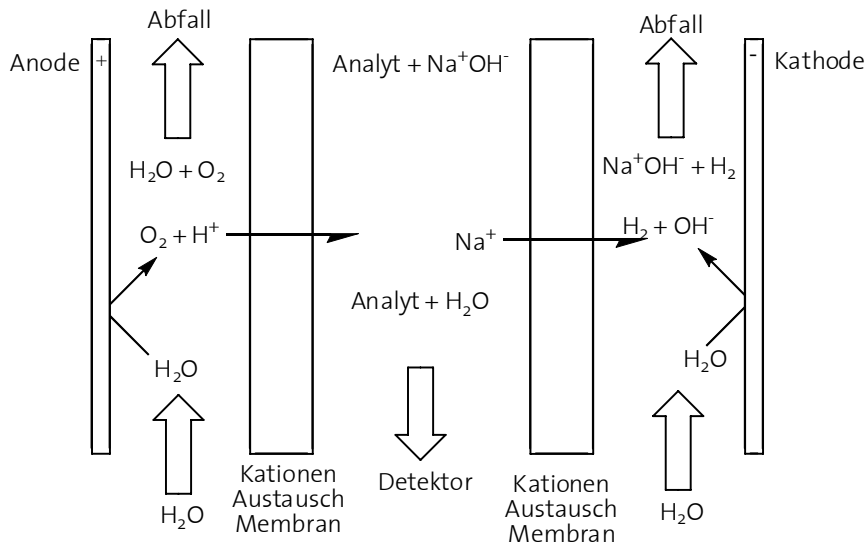


Abb 2: Schematische Funktionsweise eines Suppressors. Links und Rechts fließt Wasser an den Kationen Austausch Membranen vorbei, dieses wird an der Anode oxidiert und es entsteht  $H^+$ , und an der Kathode wird Wasser reduziert und es entsteht Wasserstoff. Das  $H^+$  kann die Membran durchqueren und das Natrium ersetzen, welches durch das elektrische Feld auf die rechte Seite diffundiert ist. So wird die Grundleitfähigkeit herabgesetzt, da Natrium mehr zur Leitfähigkeit beiträgt als ein  $H^+$ .

## 2. Versuchsdurchführung

### 2.1. Aufbau

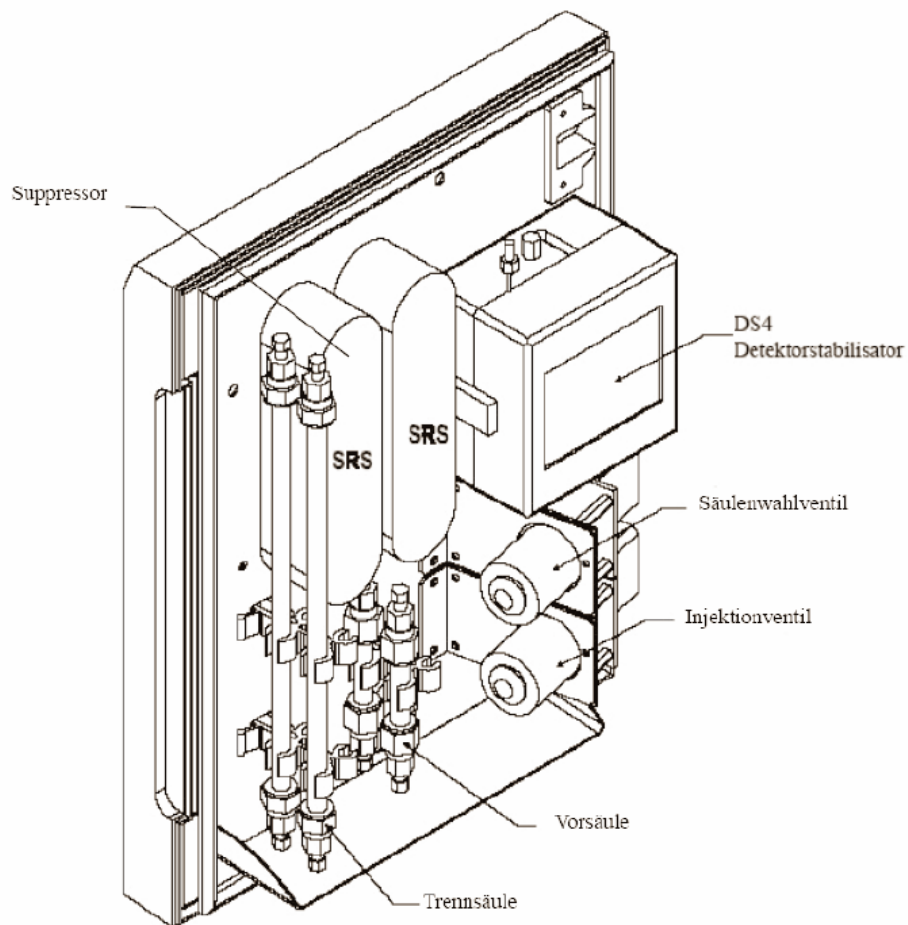


Fig. 2: Der Schematische Aufbau des Dionex DX-120 Gerätes. [1]

Von der Einspritzvorrichtung geht der Analyt zum Injektionsventil, wo durch die Drehung desselben die Säule beladen wird. Überflüssiger Analyt wird entsorgt. Der Analyt wird durch den Eluent (20mM Methansulfonsäure in milli Q Wasser) mit einem Druck von circa 10 MPa auf die Vorsäule gepresst und von etwaigen groben Bestandteilen gereinigt, welche bei einer allfälligen Filtration nicht filtriert worden wären. Von dort wird das Eluent und Analyt Gemisch auf die eigentliche Trennsäule aufgetragen. Von der Trennsäule wird das Gemisch im Suppressor von überflüssigen Sulfationen gereinigt und anschliessend in einem Leitfähigkeitsdetektor analysiert. Der Leitfähigkeitsdetektor ist Temperaturstabilisiert bei 35°C. Das Software Peak-Net trägt die Leitfähigkeit gegen die Zeit auf.

## 2.2. Versuchsdurchführung

Alle Lösungen wurden mit Hilfe des milli Q Wassers hergestellt. Es wurde eine Mettler Toledo Delta Range Waage verwendet.

### 2.2.1 Herstellung der Lösungen

Es standen folgende Stammlösungen bereit:

Element	Konzentration [ppm]
Natrium	971.71
Magnesium	971.71
Kalium	93.318
Calcium	963.6895

Tab 1: Konzentration der Stammlösungen

Aus diesen wurden drei Kalibrationslösungen hergestellt. Es wurde versucht der lineare Bereich so zu wählen, dass die Konzentration des Mineralwassers (1:4 Verdünnt) und des Leitungswassers (Unverdünnt) in diesen fällt.

Die einzelnen Verdünnungen und Einwaagen befinden sich in Anhang 1.

Nach der ersten Messung des Bülachwassers lagen die Werte der Ionen weit ausserhalb des linearen Bereiches. Es wurde deswegen entschieden die Messung zu wiederholen und das Leitungswasser 1:1 zu verdünnen.

Die Verdünnungsfaktoren für die Analytlösungen sind:

Stoff	Verdünnung
Bülachwasser	1:0.96
San Pellegrino	1:3.99

Tab 2: Verdünnung ein Teil Analyt zu x Teilen Wasser

Der Eluent wurde aus 3.84g Methansulfonsäure auf 2l Wasser hergestellt.

### 712.2.2 Messung der Lösungen

Die Kalibrationslösungen wurden je einmal gemessen, die Dauer eine Messung war auf 10 Minuten beschränkt. Die Messlösungen wurden jeweils dreimal gemessen. Die lineare Regression, sowie die Ergebnisse der Messungen finden sich in Anhang 1 und 2.

## 3. Resultate

### 3.1. Kalibration des Gerätes

Die lineare Regression ergab folgende Ausgleichsgeraden für die untersuchten Ionen:

Element	Ausgleichsgeraden [ $\frac{\mu S \cdot \text{min}}{\text{ppm}}$ ]
Natrium	$y = 0.221x - 0.201$
Kalium	$y = 0.298x - 0.034$
Calcium	$y = 0.255x - 0.099$
Magnesium	$y = 0.403x - 0.141$

Tab. 3: Ausgleichsgeraden aus der linearen Regression

Die Daten für die Berechnung und die dazugehörigen Graphen befinden sich im Anhang 1.

### 3.2. Leitungswasser aus Bülach

Element	Konzentration in [ppm]
Natrium	$17.0 \pm 1.3$
Calcium	$95.5 \pm 1.9$
Magnesium	$17.4 \pm 0.3$
Kalium	$1.57 \pm 0.19$

Tab. 4: Erhaltene Konzentration für das Leitungswasser

### 3.2. San Pellegrino

Element	Konzentration in [ppm]
Natrium	$38 \pm 6$
Calcium	$180 \pm 14$
Magnesium	$50 \pm 4$
Kalium	$5 \pm 4$

Tab. 5: Erhaltene Konzentration für San Pellegrino

## 4. Diskussion

Die Herstellung der Lösungen bereitet keine grösseren Schwierigkeiten.

Die Auswertung der Daten ergab, dass die Kaliumkonzentrationen ausserhalb des kalibrierten Bereiches liegt, diese Werte sind somit mit Vorsicht zu geniessen. Das gleiche gilt für die Calciumkonzentration im Trinkwasser aus Bülach. Der Blank konnte nur für die Bestimmung von Natrium korrigiert werden, für die anderen Ionen standen keine Daten des Untergrunds zu Verfügung.

Für die Konzentrationen des Leitungswassers aus Bülach konnten keine Vergleichswerte gefunden werden. Für das Mineralwasser von San Pellegrino wurden folgende Werte gefunden:

Element	Herstellerangabe [ppm] [3]	Gefunden Werte [ppm]
Natrium	44.3	$38 \pm 6$
Calcium	202	$180 \pm 14$
Magnesium	59.2	$50 \pm 4$
Kalium	2.9	$5 \pm 4$

Tab 6: Vergleich der Herstellerangabe mit den berechneten Werten.

Beim Vergleich der Tabelle 6 bemerkt man, dass die gefundenen Werte durchgehen tiefer als die Werte des Herstellers sind, eine Ausnahme bildet der Kaliumwert. Dieser ist aus zwei Gründen nicht aussagekräftig. Der erste Grund ist dass das Vertrauensintervall viel zu gross ist, dies kommt von einem Ausreisser in der Kalibration. Der zweite Grund ist dass der bestimmte Wert nicht im linearen Bereich der Kalibration liegt.

Die Werte des Leitungswassers zeigen, dass das Mineralwasser seinen Namen zu Recht trägt, die gefundenen Werte sind jeweils deutlich unter den Werten des Mineralwassers.

Die Messungen könnten durch zusätzliche Kalibrierungspunkte, die mehr als nur einmal gemessen werden, verbessert werden. Zusätzlich eine Verbesserung könnte durch die mehr als dreimalige Messung der Lösungen erreicht werden.

Ein abschliessender Vergleich der Methoden der AAS und IC zeigt, dass beide ihre Vorteile haben, jedoch auch Nachteile besitzen.

Die Nachteile der AAS ist, dass für jedes Element eine separate Messung durchgeführt werden muss, und somit auch eine separate Kalibrierung stattfinden muss. Dies wird jedoch von der Zeitersparnis zum Teil wieder kompensiert.

Bei der Ionenchromatographie hat den Vorteil das mehrere Ionen gleichzeitig kalibriert und gemessen werden können, der Nachteil der Methode ist die relativ lange Dauer einer einzelnen Messung. Zu dem muss beim Analysieren von Anionen und Kationen die Säule und Eluent gewechselt werden.

Die Nachweisgrenzen für AAS und IC konnten nicht bestimmt werden, da nur ein Blank gemessen wurde. AAS hat tiefere Nachweisgrenzen als IC, und ist somit auch für kleinere Probenmengen geeignet.

## 5. Literaturverzeichnis

[1] Praktikum Analytische Chemie (4. Semester), *Ionenchromatographie*, März 2007

[2] Vorlesungsskript: Analytische Chemie II, Prof. R. Zenobi, SS 07, ETH Zürich.

[3] <http://www.sanpellegrino.de/>, 01.06.2007.

[4] Dionex – A solutions company – Produkt-Präsentation der Firma Dionex, [http://lepa.epfl.ch/ICP3\\_lecture\\_notes/Separation\\_Methods/Dionex\\_2007\\_1.pdf](http://lepa.epfl.ch/ICP3_lecture_notes/Separation_Methods/Dionex_2007_1.pdf), 04.06.2007.

# Anhang 1

Die Formel zur Berechnung der Konzentration lautet:

$$\frac{C_{Stamm} \cdot m_{Stamm}}{m_{Probe}} = C_{Probe} \quad (A1)$$

## Natrium

Nr.	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]	Einwaage [g]	Total Gewicht [g]	Konzentration [ppm]
1	2.823	0.4447	0.06	19.5806	2.978
2	2.820	1.3082	0.1396	20.1324	6.738
3	2.813	1.9297	0.201	20.0836	9.725

Tab. A1, Die gemessenen und berechneten Werte für die Lineare Regression für Natrium

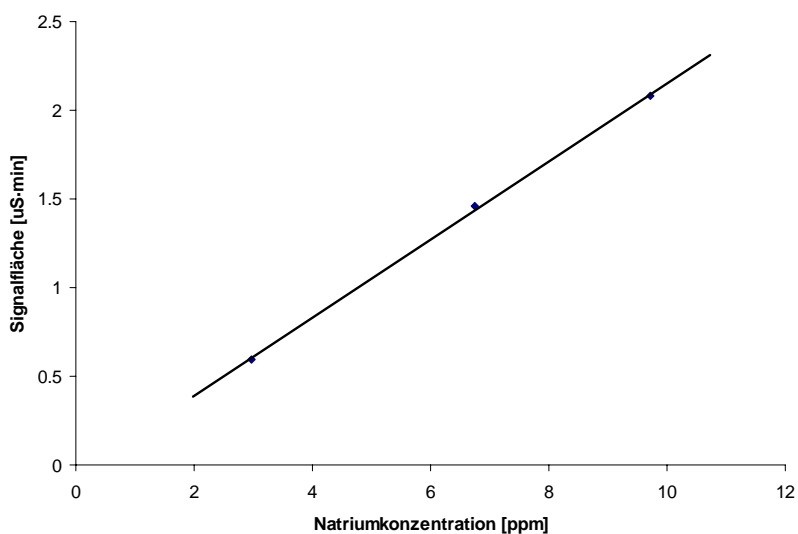


Abb A1, Auftragung der Signalfäche gegen die berechnete Konzentration mit Ausgleichsgerade

## Calcium

Nr.	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]	Einwaage [g]	Total Gewicht [g]	Konzentration [ppm]
1	8.140	2.3835	0.1994	19.581	9.814
2	8.077	4.8066	0.4003	20.132	19.161
3	7.960	9.7067	0.803	20.084	38.531

Tab. A2, Die gemessenen und berechneten Werte für die Lineare Regression für Calcium



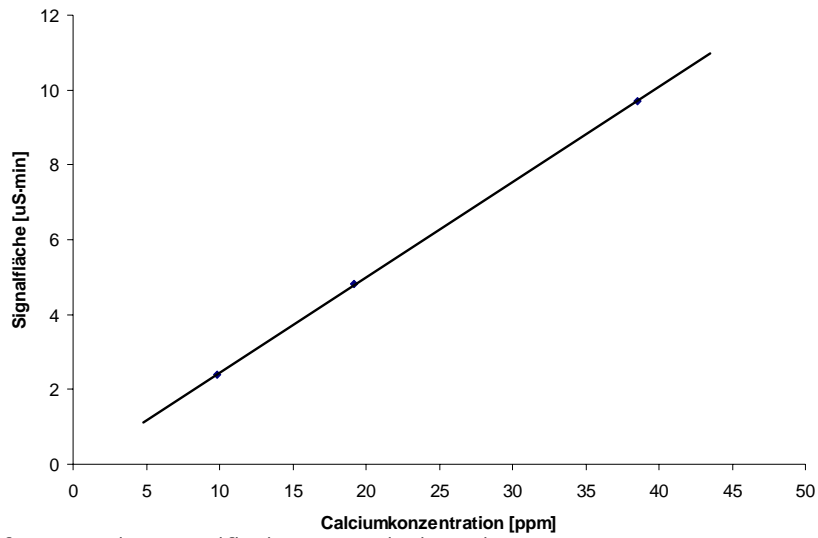


Abb A2, Auftragung der Signalfläche gegen die berechnete Konzentration mit Ausgleichsgerade

## Magnesium

Nr.	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]	Einwaage [g]	Total Gewicht [g]	Konzentration [ppm]
1	6.500	1.8975	0.1022	19.5806	5.071793612
2	6.483	3.0220	0.1621	20.1324	7.823915231
3	6.450	4.5406	0.2403	20.0836	11.62649689

Tab. A3, Die gemessenen und berechneten Werte für die Lineare Regression für Magnesium

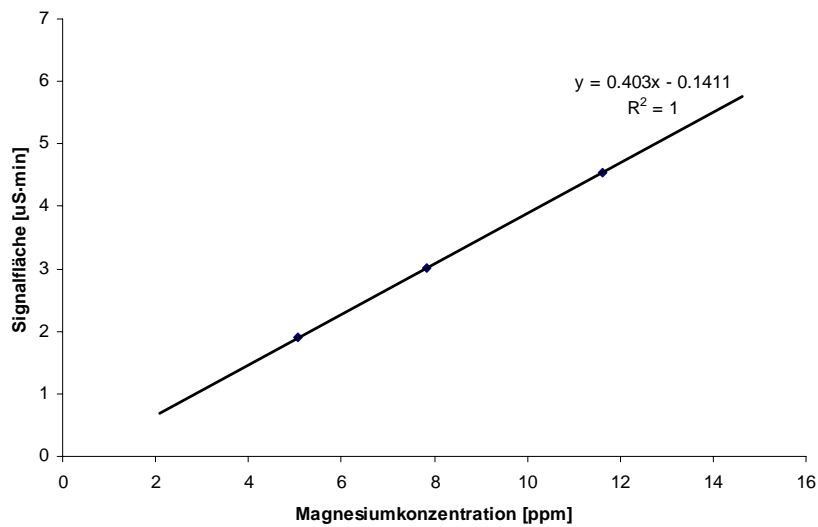


Abb A3, Auftragung der Signalfläche gegen die berechnete Konzentration mit Ausgleichsgerade

## Kalium

Nr.	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]	Einwaage [g]	Total Gewicht [g]	Konzentration [ppm]
1	4.060	0.0346	0.0495	19.5806	0.236
2	4.037	0.0662	0.0704	20.1324	0.326
3	4.010	0.1020	0.0991	20.0836	0.46

Tab. A4, Die gemessenen und berechneten Werte für die Lineare Regression für Magnesium

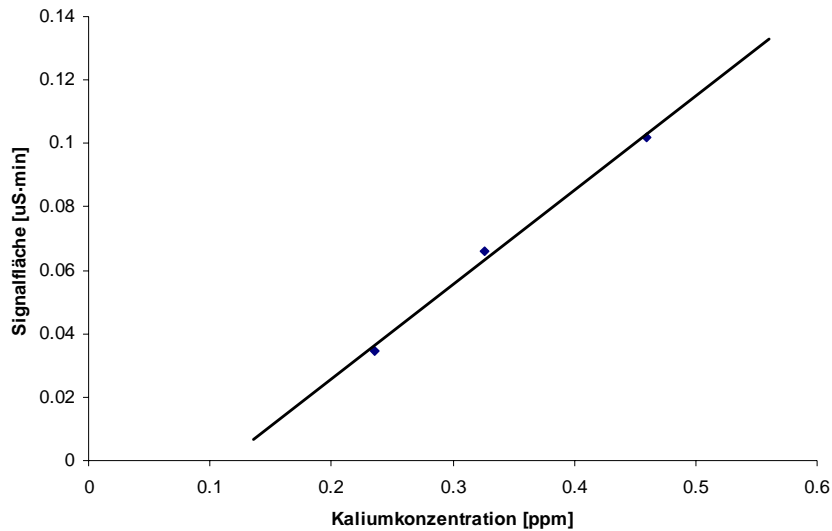


Abb A4, Auftragung der Signalfäche gegen die berechnete Konzentration mit Ausgleichsgerade

## Anhang 2

Die Konzentrationen wurden wie folgt aus den Daten der linearen Regression berechnet:

$$c_{Probe} = \frac{Fläche - Achsenabschnitt}{Steigung} \quad (A2)$$

### Leitungswasser aus Bülach

Natrium		
Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]
1	2.813	1.7216
2	2.817	1.7343
3	2.810	1.6673
Calcium		
Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]
1	7.880	12.3506
2	7.880	12.2347
3	7.867	12.2896

<b>Magnesium</b>		
Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]
1	6.453	3.7171
2	6.457	3.6898
3	6.450	3.7085
<b>Kalium</b>		
Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]
1	3.963	0.2642
2	3.957	0.2772
3	3.947	0.2745

Tab A5: Erhaltene Werte für das Leitungswasser aus Bülach

Konzentration [ppm]	Konzentration Unverdünnt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standardabweichung [ppm]	Vertrauensintervall [ppm]
<b>Natrium</b>				
8.72055452	17.11682571			
8.77810263	17.22978192			
8.47455457	16.63397358	<b>16.994</b>	0.3165	<b>1.360790778</b>
<b>Calcium</b>				
48.8797572	95.94186736			
48.4246756	95.04862674			
48.6402829	95.47182383	<b>95.48743931</b>	0.446825003	<b>1.921347512</b>
<b>Magnesium</b>				
8.87336608	17.41676636			
8.80559519	17.28374471			
8.85216034	17.37514344	<b>17.3585515</b>	0.068045273	<b>0.292594675</b>
<b>Kalium</b>				
0.77165824	1.514621524			
0.81530289	1.600287856			
0.80616314	1.582348232	<b>1.565752537</b>	0.045180116	<b>0.194274501</b>

Tab A6: Berechnete, ungerundet Konzentrationen für das Leitungswasser aus Bülach.

## San Pellegrino

<b>Natrium</b>		
Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]
1	1.4214	1.5719
2	1.4217	1.5722
3	1.5290	1.6795

### Calcium

Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ]
1	7.963	9.2212
2	7.957	9.1782
3	7.950	8.9109

### Magnesium

Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [ $\mu\text{S}\cdot\text{min}$ ]
1	6.463	4.2099
2	6.460	4.1911
3	6.457	4.0712

<b>Kalium</b>		
Messung	Retentionszeit [min]	Fläche [uS·min]
1	3.993	0.2907
2	3.987	0.2980
3	3.970	0.3841

Tab A7: Erhaltene Werte für San Pellegrino

Konzentration [ppm]	Konzentration Unverdünnt [ppm]	Mittelwert [ppm]	Standard-abweichung [ppm]	Vertrauens-intervall [ppm]
<b>Natrium</b>				
7.35917752	36.69151253			
7.36061864	36.69869768			
7.84696651	39.12353919	<b>37.505</b>	1.4021	<b>6.028865213</b>
<b>Calcium</b>				
36.5933766	182.44788			
36.4243397	181.6050928			
35.3751178	176.3738642	<b>180.142279</b>	3.290635977	<b>14.1497347</b>
<b>Magnesium</b>				
10.0962828	50.33821863			
10.0497377	50.10615322			
9.75206843	48.62202874	<b>49.6888002</b>	0.931109334	<b>4.003770136</b>

<b>Kalium</b>				
0.86052646	4.290427463			
0.88485133	4.411706835			
1.17372796	5.851992815	<b>4.851375704</b>	0.868678953	<b>3.735319498</b>

Tab A6: Berechnete, ungerundet Konzentrationen für San Pellegrino