

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig Fakultät Informatik, Mathematik und Naturwissenschaften	Chemisches Praktikum Wasseranalytik
UV/VIS-Spektroskopie	P 1

1 Einführung und Aufgabenstellung

Bei der Wechselwirkung von elektromagnetischer Strahlung mit Materie kann es zur Absorption und Emission von Strahlung durch die Materie kommen. Diese Absorptions- bzw. Emissionsvorgänge finden in Abhängigkeit von der Art der Materie bei bestimmten Wellenlängen bzw. innerhalb spezifischer Wellenlängenbereiche statt und lassen Rückschlüsse auf die möglichen energetischen Zustände und die Struktur der untersuchten Stoffe zu.

Der Wissenschaftszweig, der sich mit der Wechselwirkung Strahlung - Materie befasst, ist die **Spektroskopie**. Spektroskopische Untersuchungen gehören heute zu den wohl wichtigsten Verfahren innerhalb der instrumentellen Analytik. Sowohl die ultraviolette (UV), die sichtbare (*engl.* visible, Abk.: VIS) als auch die infrarote (IR) Strahlung werden der Gruppe der optischen Strahlung zugeordnet. Während mit ultravioletter und sichtbarer Strahlung Elektronen eines Moleküls angeregt werden können, kann die infrarote Strahlung bestimmte Molekülschwingungen anregen.

Im vorliegenden Versuchskomplex soll die Absorptionsspektroskopie als Vertreter der Gruppe der optischen Analysenmethoden kennengelernt und zur Konzentrationsbestimmung der Wasserinhaltsstoffe Nitrat und Chrom eingesetzt werden. Diese Methode erlaubt den Nachweis geringster Konzentrationen an anorganischen und organischen Verunreinigungen und erfüllt damit eine Grundforderung der modernen Wasseranalytik.

Tabelle 1: Übersicht über die Praktikumsaufgaben

Nr.	Aufgabenstellung		Versuchsdurchführung und Auswertung		
	Bestimmung von	Teilaufgaben			
1.1	Nitrat	1.1.1	Aufnahme des Spektrums	Farbreaktion mit 2,6-Dimethylphenol	
			Aufnahme des Spektrums		
			Wellenlänge maximaler Absorption, Berechnung von ϵ_λ		
		1.1.2	Konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen	Aufnahme einer Eichkurve	
			Bestimmung der Nitratkonzentration in Wasserproben		
1.2	Chrom(VI)	1.2.1	Aufnahme des Spektrums	Farbreaktion mit Diphenylcarbazid	
			Aufnahme des Spektrums, Wellenlänge maximaler Absorption		
		1.2.2	Konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen	Kalibrierung des Messgerätes	
				Bestimmung des Chromgehaltes von Wasserproben	

2 Theoretische Grundlagen der UV/VIS-Spektroskopie

Ausgehend von der Quantennatur des Lichts ($E = h \cdot \nu$) sind nach der Quantentheorie auch die energetischen Zustände eines jeden Systems als Vielfaches eines kleinsten Energiequantums darstellbar. In jedem molekularen System sind damit grundsätzlich nur ganz bestimmte, diskrete, d. h. wohl voneinander zu unterscheidende Energiezustände möglich. Trägt man diese Zustände als waagerechte Linien in einer Energieskala ab, erhält man das Energieniveauschema des betreffenden Systems (s. Abb. 1). Der Zustand geringster Energie heißt der **Grundzustand**, die Zustände höherer Energie werden als **angeregte Zustände** des Systems bezeichnet.

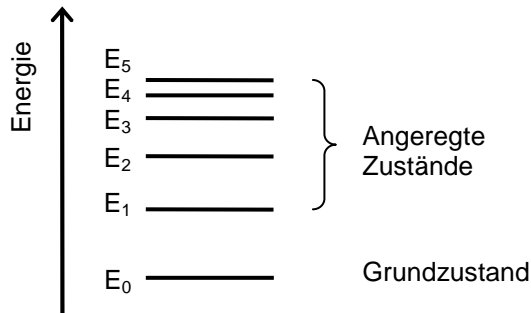


Abbildung 1: Energieniveauschema

Um ein Atom oder Molekül von einem Zustand E_0 in einen energetisch höher liegenden Zustand E_n zu überführen, muss ihm ein bestimmter Energiebetrag zugeführt werden (Anregung). Bei der Absorptionsspektroskopie wird der zur Anregung notwendige Energiebetrag von einer entsprechenden Strahlungsquelle geliefert. Elektronische Anregung des Atoms oder Moleküls tritt nur dann ein, wenn die Photonenenergie $h \cdot \nu$ gleich der erforderlichen Anregungsenergie ist:

$$\Delta E = h \cdot \nu = E_n - E_0 \quad (3)$$

Kommt es zur Anregung eines Atoms oder Moleküls, wird der Strahlung Energie entzogen. Diesen Vorgang bezeichnet man als Absorption.

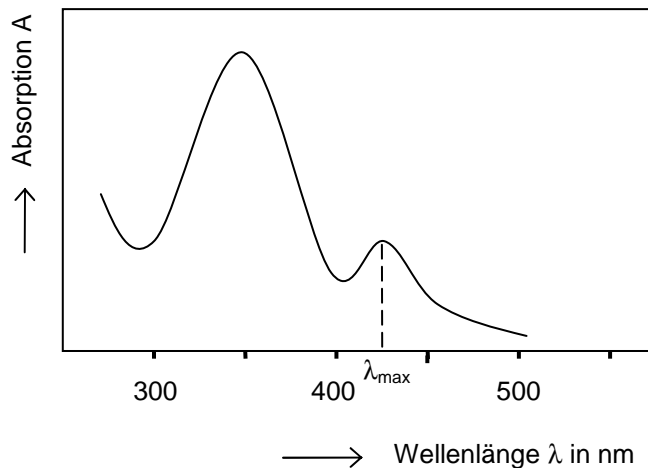
Absorption von Strahlung tritt ein, wenn die Energie der Photonen mit der Anregungsenergie in einem Atom oder Molekül übereinstimmt.

Jedes Atom oder Molekül besitzt eine Vielzahl erlaubter, energetischer Zustände, zu deren Anregung unterschiedliche Energiebeträge notwendig sind. Große Anregungsenergien erfordern kleine Wellenlängen bzw. große Strahlungsfrequenzen ($h \cdot \nu = h \cdot c/\lambda$). Kleine Anregungsenergien können dagegen bereits von langwelligerer Strahlung aufgebracht werden.

Einen Überblick über das Absorptionsverhalten einer Substanz liefert das Absorptionsspektrum, das man erhält, wenn die absorbierte Strahlungsenergie - oder eine daraus abgeleitete Größe (z. B. die Absorption A) - als Funktion der Wellenlänge des eingestrahnten Lichts registriert wird (s. Abb. 2). Wegen der Komplexität des Anregungsvorgangs erhält man bei Molekülen oder mehratomigen Ionen Absorptionsbanden, die meist für die jeweilige Substanz spezifisch sind und zur analytischen Charakterisierung herangezogen werden können.

Im weiteren soll nur noch von der UV/VIS-Spektroskopie, die eine wichtige Untergruppe der Absorptionsspektroskopie darstellt, gesprochen werden. Zur Anregung der Substanz benutzt man entweder ultraviolettes (200 - 400 nm, UV-Spektroskopie) oder sichtbares Licht (400 - 750 nm, VIS-Spektroskopie). Die Energie dieser Strahlung reicht aus, um nichtbindende bzw. Bindungselektronen eines Moleküls anzuregen. Infolge unterschiedlicher Bindungsstärke und Bindungsart ergeben sich für die Moleküle unterschiedliche Anregungsenergien und unterschiedliche Bandencharakteristika, die wiederum gezielte Rückschlüsse auf die Art des Bindungssystems bzw. gebundener Atomgruppen zulassen.

Um den Zusammenhang zwischen Absorptionsmessungen und der Bestimmung der Konzentration der zu untersuchenden Lösung herzustellen, sollen sich einige kurze Bemerkungen zur Wechselwirkung Licht - Materie anschließen.



Auf der Ordinate wird die Absorption A bzw. Extinktion E und auf der Abszisse die Wellenlänge λ bzw. Wellenzahl $1/\lambda$ aufgetragen.

Abbildung 2:
Typisches Absorptionsspektrum

Beim Durchgang eines Lichtstrahls der Wellenlänge λ mit der Intensität I_0 durch eine Lösung wird ein Teil der Strahlung an der Oberfläche reflektiert (I_R), ein Teil gestreut (I_S) und ein anderer Teil (I_A) absorbiert. Der Rest I_D wird hindurchgelassen (s. Abb. 3). Dabei gilt:

$$I_0 = I_R + I_S + I_A + I_D \quad (4)$$

Zur Charakterisierung von Lösungen interessiert vor allem ihr Absorptionsvermögen. Eine Aussage darüber ist aus der Untersuchung des hindurchgegangenen Lichtes I_D möglich, wenn die Einflüsse von Streuung und Reflexion dabei eliminiert werden. Praktisch verfährt man so, dass man das Licht mit der Wellenlänge λ zum Vergleich sowohl die Untersuchungslösung als auch eine geeignete Blindlösung (meist das reine Lösungsmittel) passieren lässt. Bei den im vorliegenden Versuchskomplex eingesetzten Spektrometern handelt es sich um Zweistrahlergeräte, d. h. beide Lösungen werden in einem Arbeitsgang mit Licht gleicher Intensität untersucht und nach automatischer Kompensation wird direkt der absorbierte Anteil abgelesen.

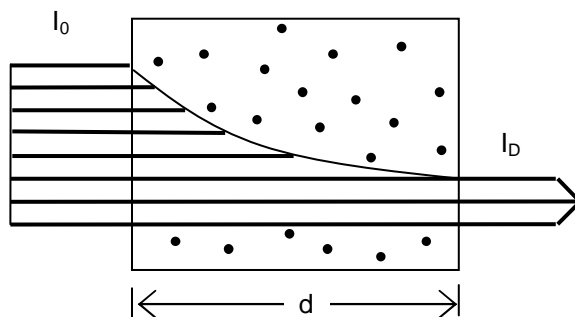


Abbildung 3: Intensitätsverlust eines Lichtstrahls beim Durchgang durch eine Lösung

Je kleiner die Intensität I_D nach Verlassen der Probe ist, umso mehr Licht wurde von dem betreffenden Medium absorbiert. Damit ist das Verhältnis I_0 / I_D ein Maß für die Lichtschwächung durch die Probe. Das Verhältnis der Lichtintensitäten von austretendem und einfallendem Strahl wird dagegen als Durchlässigkeit D bezeichnet:

$$D_\lambda = \frac{I_D}{I_0} \quad (5)$$

In der Praxis verwendet man den dekadischen Logarithmus des Intensitätsverhältnisses I_D / I_0 . Der dabei entstehende Ausdruck heißt Absorption A_λ bzw. Extinktion E_λ .

$$A_\lambda = \lg \frac{I_0}{I_D} = \epsilon_\lambda \cdot c \cdot d \quad (6)$$

Der Zusammenhang (Gl. 4) wird als Lambert-Beersches-Gesetz bezeichnet. Dabei ist ϵ_λ der molare Absorptionskoeffizient des Stoffes bei Einstrahlung von Licht der Wellenlänge λ , d die Schichtdicke der Küvette (in cm) und c die Stoffmengenkonzentration (in $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$). Der molare Absorptionskoeffizient ϵ_λ besitzt die Einheit $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$. Er ist abhängig von der Wellenlänge λ . Die Funktion $\epsilon = f(\lambda)$ wird durch die Absorptionskurve (Spektrum) beschrieben. Sie ist ein Charakteristikum für die absorbierende Substanz; ϵ_λ ist eine Stoffgröße. Dagegen ist die Absorption A_λ eine Eigenschaft der Stoffprobe, die sich mit der Konzentration und der Schichtdicke ändert.

Das Lambert-Beersche-Gesetz bildet die Grundlage für Konzentrationsbestimmungen durch Absorptionsmessungen. Da die Absorption wellenlängenabhängig ist, müssen die Messungen mit monochromatischem Licht (Licht einer Wellenlänge) durchgeführt werden.

Durch Aufnahme eines Übersichtsspektrums (s. Abb. 2) stellt man zunächst die Wellenlänge fest, bei der der gelöste Stoff ein ausgeprägtes Absorptionsmaximum zeigt. Anschließend wird bei λ_{max} durch Variation der Konzentration eine Eichkurve $A_\lambda = f(c)$ erstellt. Dazu werden die Absorptionen von Lösungen bekannter Konzentrationen gemessen und in einem Diagramm (s. Abb. 4) dargestellt. Beim praktischen Arbeiten ergeben sich meist nicht solche ideale Geraden! Mit Hilfe dieser Eichkurve lässt sich die Konzentration jeder anderen Probe, die die gleichen zu bestimmenden Ionen (bzw. Moleküle) enthält und in der Probenvorbereitung entsprechend den Standards behandelt wurde, nach Messung ihrer Absorption ermitteln.

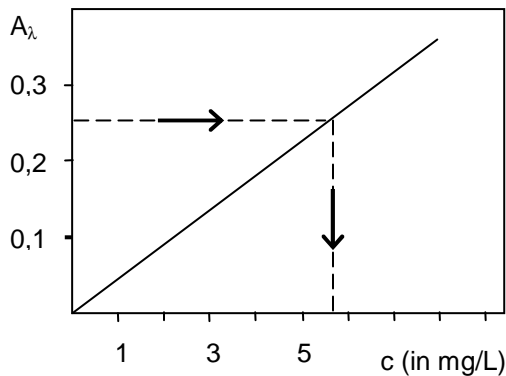
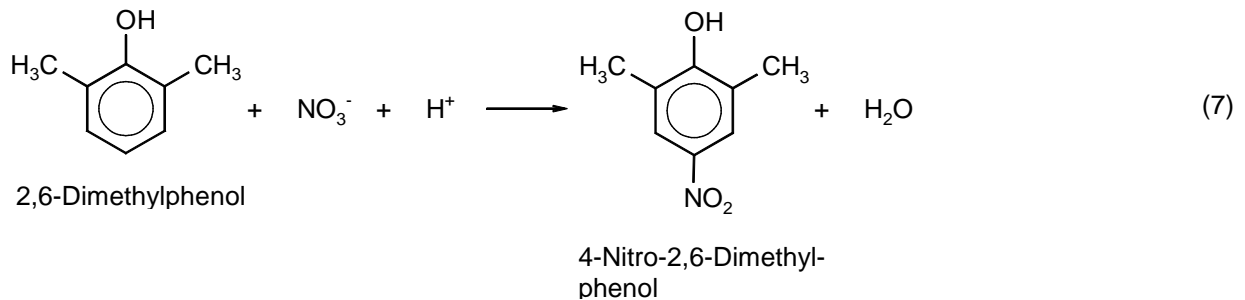
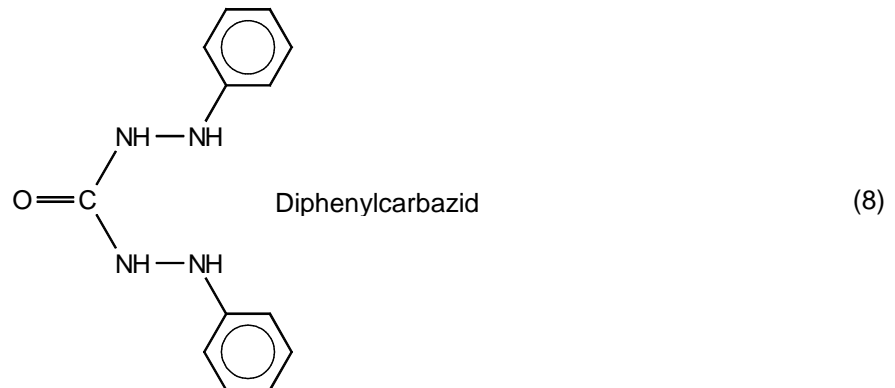


Abbildung 4:
Konzentrationsbestimmung durch Absorptionsmessung

Die **spektroskopische Bestimmung des Nitrats** im sichtbaren Spektralbereich erfolgt durch Umsetzung mit 2,6-Dimethylphenol in schwefel-/phosphorsaurer Lösung zu 4-Nitro-2,6-dimethylphenol (Gl. 7).



Für den **spektroskopischen Nachweis** muss **Chrom in der Oxidationsstufe +VI** vorliegen. Eventuell vorhandene Chrom(III)-Ionen bilden in wässriger Lösung kinetisch stabile Hexaaqua-Ionenkomplexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ bzw. Pentaquahydroxido-Ionenkomplexe $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^{2+}$. Diese müssen durch eine vorgeschaltete Oxidationsreaktion in Cr(VI) überführt werden. In stark saurer Lösung liegt Chrom(VI) als Dichromat (Cr_2O_7^-) vor und bildet mit Diphenylcarbazid einen rot-violetten Komplex mit signifikantem Absorptionsmaximum bei 540 nm.



3 Versuchsdurchführung

3.1 Nitratbestimmung

3.1.1 Aufnahme des VIS-Spektrums

a) Farbreaktion des Nitrats mit 2,6-Dimethylphenol

Für jede Eich- und Messlösung ist folgender Ansatz durchzuführen:

- 2 mL der zu vermessenden Lösung werden in einem 100 mL Becherglas unter Verwendung einer Pipette mit 15 mL Säuremischung versetzt und durch vorsichtiges Schwenken des Becherglases vermischt.
- 2 mL Dimethylphenollösung werden mittels Dispenser in die vorgelegte Lösung gegeben und vorsichtig gemischt.
- Nach einer Reaktionszeit von 15 min kann die Aufnahme des VIS-Spektrums erfolgen.

b) Messung

- Programmierung des UV/VIS-Spektrometers auf den Wellenlängenbereich 280 - 750 nm.
- Füllen je einer 1 cm Quarzküvette mit deionisiertem Wasser (Blindlösung) bzw. vorbehandelter Kaliumnitratlösung (**Vorsicht, Küvette darf außen nicht benetzt werden!**)
- Einsetzen der Küvetten in Küvetenschacht für Vergleichs- und Messstrahl
- Aufnahme des VIS-Spektrums mit der Eichlösung 120 mg/L.

c) Auswertung

- Ermittlung der Wellenlänge bei maximaler Absorption als Voraussetzung für die unter 3.1.2 durchzuführenden konzentrationsabhängigen Extinktionsmessungen!
- Berechnen Sie den molaren Extinktionskoeffizienten ϵ_λ bei der Wellenlänge der maximalen Absorption nach dem Lambert-Beerschen-Gesetz!

3.1.2 Konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen

a) Aufnahme eines Konzentrations-Absorptions-Diagramms ("Eichkurve")

- Für die analog Pkt. 3.1.1 a) vorbereiteten Eichlösungen mit den Nitratkonzentrationen $c_1 = 0$ mg/L, $c_2 = 20$ mg/L, $c_3 = 40$ mg/L, $c_4 = 60$ mg/L, $c_5 = 80$ mg/L, $c_6 = 100$ mg/L und $c_7 = 120$ mg/L werden nach Programmierung des UV/VIS-Spektrometers auf "Photometric-Modus" die Absorptionswerte A bei λ_{max} gemessen und in einem c-A-Diagramm gegen die Nitrat-Konzentration der Lösung graphisch auf Millimeterpapier aufgetragen (s. Abb. 4).

b) Bestimmung der Nitratkonzentration zweier Wasserproben

- Für zwei entsprechend 3.1.1 a) vorbereitete Analysenlösungen mit unbekannter Nitratkonzentration wird die Absorption bei λ_{max} vermessen.
- Aus der Eichkurve ist der Nitratgehalt in mg/L zu bestimmen. Berechnen Sie ebenfalls die Stoffmengenkonzentration an Nitrat in mmol/L !

3.2 Chrombestimmung

3.2.1 Aufnahme des VIS-Spektrums

a) Farbreaktion von Chrom(VI) mit Diphenylcarbazid

- 50 mL des zu untersuchenden Wassers werden in einen 100 mL-Maßkolben pipettiert und mit 2 mL Phosphorsäure versetzt.
- 2 mL Reagenzlösung (Diphenylcarbazid in Aceton) mittels Transferpette in den Maßkolben pipettieren.
- Nach Auffüllen des Maßkolbens mit deionisiertem Wasser Probe gut durchmischen und 5 - 10 min stehen lassen.

b) Messung

- Das VIS-Spektrum wird zwischen 400 und 700 nm aufgenommen. Die Durchführung erfolgt analog 3.1.1 b).

3.2.2 Konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen

a) Kalibrierung des Messgerätes

- Vor der Messung sind die aus der Fachliteratur bekannten Eichkonzentrationen und die zugehörigen Absorptionswerte am Spektrometer einzugeben ("Kalibrierung der Methode"). Die Absorptionswerte wurden beim Absorptionsmaximum $\lambda_{\max} = 540$ nm bestimmt.

Tabelle 2: Konzentrations-Absorptions-Wertepaare für Cr(VI)

Standard	c (in mg/L)	A_{λ}
1	0,500	0,183
2	1,000	0,369
3	1,500	0,557
4	2,000	0,742
5	2,500	0,929
6	3,000	1,128
7	3,500	1,299
8	4,000	1,490
9	5,000	1,853

b) Bestimmung der Chrom(VI)-Konzentration zweier Wasserproben

- Zwei entsprechend 3.2.1 a) vorbehandelte Wasserproben werden im Modus "Quant" des kalibrierten Spektrometers beim Absorptionsmaximum λ_{\max} des gebildeten Farbkomplexes vermessen. Berechnen Sie ebenfalls die Chromkonzentration in mmol/L !

4 Kontrollfragen

- 4.1 Erläutern Sie folgende grundlegende Begriffe der Koordinationschemie: Ligand, Zähigkeit eines Liganden, Koordinationszahl!
- 4.2 Welche weiteren Schwermetalle neben Chrom (meist toxisch!) treten als Wasserinhaltsstoffe besonders von industriellen Abwässern auf? Wie erfolgt die chemische Abwasserreinigung?
- 4.3 Was versteht man unter einem Emissionsspektrum? Erläutern Sie die das Zustandekommen des Linienspektrums des Wasserstoff am Beispiel der Balmer-Serie!

5 Arbeitsschutz im chemischen Praktikum

Für die in diesem Versuchskomplex durchzuführenden Laborarbeiten, insbesondere den Umgang mit Gefahrstoffen, gelten die folgenden, in der Arbeitsschutzunterweisung erläuterten, *Betriebsanweisungen (BA) nach §20 Gefahrstoffverordnung*:

- 1) Arbeitsplatzbezogene BA (Allgemeine Laborordnung des Praktikumlabor)
- 2) Stoffbezogene BA für die laut Praktikumsvorschrift verwendeten Stoffe und Zubereitungen

Die **Betriebsanweisungen** sind Bestandteil der Versuchsvorschrift und hängen im Labor aus!

Erste Hilfe bei Unfällen wird durch das Lehrpersonal organisiert.

Ersthelferin ist Frau Dipl.-Chem. U. Greif.

6 Literatur

- 6.1 W. Gottwald, K. H. Heinrich, UV/VIS-Spektroskopie für Anwender, 1. Aufl., Wiley-VCH Verlag, Weinheim 2010
- 6.2 G. Jander, E. Blasius, Einführung in das anorganisch-chemische Praktikum, S. Hirzel Verlag, Stuttgart 1995.
- 6.3 D. Forst, M. Kolb, H. Roßwag, Chemie für Ingenieure, VDI Verlag, Düsseldorf 1993.
- 6.4 R. Pfestorf, H. Kadner, Chemie - Ein Lehrbuch für Fachhochschulen, Verlag Harri Deutsch, Thun und Frankfurt/Main 2000.

Hochschule für Technik, Wirtschaft und Kultur Leipzig Fakultät Informatik, Mathematik und Naturwissenschaften	Chemisches Praktikum Wasseranalytik
UV/VIS-Spektroskopie	Wasserinhaltsstoffe

Name:

SG:

zu 3.1 Nitratbestimmung**zu 3.1.1 a) Aufnahme VIS-Spektrum des Farbstoffs**

b) Wellenlänge λ für maximale Absorption: $\lambda_{\max} = \dots\dots\dots\text{nm}$

c) Berechnung von ε bei λ_{\max} : $\varepsilon_{\lambda} = \dots\dots\dots\text{L} \cdot \text{mol} \cdot \text{cm}^{-1}$

zu 3.1.2 Konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen**a) Aufnahme einer Eichkurve****b) Nitratkonzentration in Wasserproben**

Probe 1: $c_1 = \dots\dots\dots\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $\dots\dots\dots\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Probe 2: $c_2 = \dots\dots\dots\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $\dots\dots\dots\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

zu 3.2 Chrombestimmung**zu 3.2.1 a) Aufnahme VIS-Spektrum der Komplexverbindung**

b) Wellenlänge λ für maximale Absorption: $\lambda_{\max} = \dots\dots\dots\text{nm}$

zu 3.2.2 Konzentrationsabhängige Absorptionsmessungen**a) Kalibrierung des Messgerätes****b) Chrom(VI)-Konzentration in Wasserproben**

Probe 1: $c_1 = \dots\dots\dots\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $\dots\dots\dots\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Probe 2: $c_2 = \dots\dots\dots\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ bzw. $\dots\dots\dots\text{mmol} \cdot \text{L}^{-1}$

Arbeitsplatz abgenommen:.....

09/2015