



Leitfaden für die Laborübung

QUANTITATIVES ANALYTISCHES PRAKTIKUM (LVA 164.249)

WS 2017

Betreuer:

Assoc. Prof. Dr. Andreas Limbeck
Ao. Prof. Dr. Herbert Hutter
Prof. Dr. Bernhard Lendl
Ao. Prof. Dr. Hans Lohninger
Assoc. Prof. Dr. Martina Marchetti-Deschmann
Univ. Ass. Dr. Viktor Weiss
Univ. Ass. Dr. Markus Kubicek
Univ. Ass. Dr. Karolina Schwendtner

Tutoren:

Bruckner Gudrun	Brunnhofer Carina
Dorrer Viktoria	Fleissner Sarah
Illes Ivonne	Kretschmer Andreas
Leitzenberger Michael	Puffler Nicole

Laborant:

Daniel Stankic

ÜBUNGSPROGRAMM

GRAVIMETRIE UND MASSANALYSE

1. GRAVIMETRIE (Wägeform): Nickel-Bestimmung
2. GRAVIMETRIE (Fällungsform): Eisen-Bestimmung
3. ACIDIMETRIE : Phosphorsäure-Bestimmung
4. OXIDIMETRIE : Chromat-Bestimmung
5. KOMPLEXOMETRIE : Ca/Mg-Trennung
6. FÄLLUNGSTITRATION : Chlorid-Bestimmung

SPEKTROSKOPIE UND STATISTIK

7. PHOTOMETRIE : Proteinbestimmung
8. EMISSIONS-ANALYSE: Kalium-Bestimmung
9. MESSDATENVERARBEITUNG: statistische Auswertung von Analysendaten

Grundsätzlich können die angeführten Übungsbeispiele in beliebiger Reihenfolge abgearbeitet werden, aufgrund der limitierten Anzahl an Arbeitsplätzen (verfügbare pH-Meter, Photometer und Flammen-Emissionsspektrometer) müssen die Übungen Acidimetrie, Photometrie und Emissions-Analyse allerdings nach einem genau abgestimmten Zeitplan durchgeführt werden. Beginnend mit dem 3. Arbeitstag werden jedem Studenten für die Durchführung dieser Bestimmungen festgelegte Übungstage zugeteilt, an denen Er/Sie diese Übungen absolvieren kann. Anhand dieser Einteilung wird gewährleistet, dass für jeden Studenten jeweils ein Arbeitstag zur Durchführung der entsprechenden Beispiele zur Verfügung steht – vorausgesetzt die Besprechungen wurden rechtzeitig positiv absolviert (siehe Kapitel Besprechungen). Die Möglichkeit Messungen zu wiederholen besteht nur während der Messzeit von Kollegen, die eine Mitbenutzung der Messinstrumente gestatten. Ein neuer oder zusätzlicher Arbeitstag für eine einzelne Übung kann erst dann zugeteilt werden, wenn alle Studenten des Kurses die entsprechende Übung einmal durchgeführt haben – es besteht allerdings keine Garantie auf einen weiteren Messtag, denn in Abhängigkeit von der Teilnehmerzahl des Kurses können die Messgeräte bis zum letzten Arbeitstag ausgelastet sein.

Die Durchführung der Analysen hat entsprechend der Angaben in den Arbeitsvorschriften zu erfolgen. Achten Sie darauf, dass die mitunter allgemein abgefassten Analysenvorschriften auf die Konzentrationen der im Rahmen des Praktikums ausgegebenen Lösungen abgestimmt werden müssen!

BESPRECHUNGEN

Für einen erfolgreichen Abschluss dieser Lehrveranstaltung müssen vier Vorbesprechungen bzw. Leistungsüberprüfungen sowie eine Nachbesprechung abgelegt werden. Die Vorbesprechungen müssen vor der Durchführung der jeweiligen Übungen abgelegt werden, denn erst nach positiver Besprechung können die entsprechenden Proben eingereicht werden.

Für die Besprechung zum Themenblock Massanalyse gibt es am Tag der Platzübernahme einen Computer-unterstützten Test, bei welchem die Grundlagen zur Theorie der Massanalyse bzw. zur Auswertung der Analysenergebnisse abgefragt werden. Der erfolgreiche Abschluss dieses Tests berechtigt zum Einreichen der Proben aus diesem Themengebiet. Im Fall einer negativen Beurteilung kann der Test gleich zu Beginn des ersten Arbeitstages wiederholt werden. Sollte diese Wiederholung ebenfalls negativ ausfallen, so muss diese Besprechung mündlich beim Praktikumsleiter abgelegt werden. Diese letzte Möglichkeit der Leistungsüberprüfung kann grundsätzlich an einem beliebigen Zeitpunkt innerhalb des Praktikums nachgeholt werden, sie muss allerdings spätestens am Tag vor dem zugeteilten Termin für die Phosphorsäurebestimmung durchgeführt werden, damit die entsprechende Probe zeitgerecht eingereicht werden kann. Sollte auch die mündliche Besprechung negativ beurteilt werden, so gibt es keine weitere Wiederholungs-Möglichkeit und das Praktikum muss vorzeitig mit einer negativen Beurteilung beendet werden.

Für den Erhalt der Proben aus dem Themenblock Gravimetrie muss eine mündliche Besprechung abgelegt werden. Diese ist innerhalb der Labortage 2 bis 5 zu erledigen, der genaue Termin kann durch Eintrag in die im Praktikum aushängende Besprechungs-Liste selbst bestimmt werden.

Die Besprechungen für die Beispiele Photometrie und Emissionsanalyse sind jeweils am Tag vor dem zugeteilten Übungstag abzulegen, der Zeitpunkt der Abnahme erfolgt nach Rücksprache mit den betreuenden Assistenten. Bei positivem Abschluss kann am nächsten Tag sofort mit der praktischen Durchführung der jeweiligen Übung begonnen werden, andernfalls ist die Besprechung zu wiederholen.

Für die Durchführung des Übungsbeispiels Messdatenverarbeitung ist keine Vorbesprechung erforderlich, der im Rahmen dieses Beispiels zu untersuchende Datensatz wird zu Beginn des Praktikums „ohne Besprechung“ zur Verfügung gestellt, dafür muss nach der Abgabe der Ergebnisse eine Protokollbesprechung durchgeführt werden. Die Abwicklung dieser für den positiven Abschluss des Beispiels erforderlichen Nachbesprechung erfolgt nach Vereinbarung mit Prof. Lohninger, dazu ist ein entsprechender Eintrag in die im Praktikum ausgehängte Besprechungsliste erforderlich.

Für die einzelnen Besprechungen sind die entsprechenden Arbeitsvorschriften zur Durchführung der Übungen sowie die zugehörigen theoretischen Grundlagen zu wissen. Zur Vorbereitung werden neben den Analysenvorschriften folgende Unterlagen empfohlen:

1. Vorlesung "Analytische Chemie I und II"
2. U. KUNZE "Grundlagen der quantitativen Analyse"
3. Bookshelf Epina: „Teach/Me: Instrumentelle Analytik"

Die Bewertung der einzelnen Besprechungen geht nicht unmittelbar in die Beurteilung des Praktikums ein (dafür werden primär die Ergebnisse der quantitativen Bestimmungen herangezogen), sie werden daher nur als bestanden bzw. nicht bestanden bewertet, bei wiederholtem nicht Bestehen von Besprechungen kann dies aber sehr wohl zu einer schlechteren Gesamtbewertung führen (siehe Kapitel Gesamtbeurteilung der LVA).

STOFFINHALTE DER EINZELNEN BESPRECHUNGEN

1. Besprechung: Test Massanalyse

- Grundlagen der Massanalyse:
Prinzip und Geräte der Maßanalyse / Titrationskurven / Äquivalenzpunkt
Indikatoren (Funktion, Beispiele) / Stellen von Titerlösungen, Ursubstanz
- Acidimetrie: Säure-Basentheorie / Hydrolyse / Puffer / pH-Wert / Mischindikator
- Oxidimetrie: Redoxreaktionen / Elektrochemische Spannungsreihe / Nernstsche Gleichung
- Komplexometrie: Komplexe / Stabilität von EDTA-Komplexen / pH-Abhängigkeit
- Fällungstiterung: Grundlagen, Titrationsverlauf, Indikation
- Arbeitsvorschriften für alle Proben aus diesem Themengebiet
- Rechenbeispiele: Auswertung der Analysenergebnisse

2. Besprechung: Gravimetrie

- Löslichkeit und Löslichkeitsprodukt
- Prinzip der Gravimetrie, Fällungsform und Wägeform
- Verbesserung des Fällungsvorganges (z.B. gleichioniger Zusatz, Umfällen, ...)
- Arbeitsvorschrift Eisen- bzw. Nickelbestimmung
- Rechenbeispiele: Auswertung der Analysenergebnisse

3. Besprechung: Photometrie

- Prinzip der UV/VIS Photometrie
- Prinzip der Fluoreszenzspektroskopie
- Lambert Beer / Extinktion (Absorbance)
- Funktion eines Spektralphotometers (Aufbau, optische Bestandteile)
- Aufbau von Proteinen
- UV/VIS basierende Proteinbestimmungsmethoden
- Fluoreszenz-basierende Proteinbestimmungsmethoden
- Arbeitsvorschrift

4. Besprechung: Flammen-Emissionsanalyse

- Grundlagen elektromagnetischer Strahlung
- Wechselwirkungen von Licht mit Materie
- Informationsgehalt von Emissionsspektren
- Geräteaufbau
- Funktionsprinzip gängiger Monochromatoren und Detektoren
- Arbeitsvorschrift

5. Besprechung: Statistik

- Grundlagen statistischer Tests
- Regressionsanalyse

Einreichen von Proben

Grundsätzlich ist für den Erhalt der Proben ein Nachweis über die zur Durchführung und Auswertung erforderlichen Kenntnisse und theoretischen Grundlagen zu erbringen (siehe Kapitel Besprechungen) – um auch den ersten Arbeitstag für quantitative Untersuchungen nutzen zu können wird die Probe mit der Bezeichnung „Mineralwasser“ ohne vorheriger Besprechung zur Verfügung gestellt. Mit dieser Probe ist das Übungsbeispiel „komplexometrische Ca/Mg Trennung“ durchzuführen. Der zur Durchführung des Beispiels Messdatenverarbeitung erforderliche Datensatz wird ebenfalls bereits am ersten Arbeitstag zur Verfügung gestellt.

Die restlichen Proben des Arbeitsprogramms (Kalium-, Chlorid-, Chromat-, Eisen-, Nickel- und Phosphorsäurebestimmung) können erst eingereicht werden, wenn im Vorfeld der Computer-unterstützte Test bzw. die erforderlichen mündlichen Besprechungen erfolgreich abgelegt wurden. Ausgenommen von dieser Regelung ist das Übungsbeispiel Photometrie (Proteinbestimmung), für welches keine Probe eingereicht werden muss - die Probe wird am Übungstag von den Assistenten ausgegeben.

Proben können Täglich bis 17:00 Uhr eingereicht werden, die für die jeweiligen Proben vorgesehen Gefäße (250 mL Messkolben für Ni-, Phosphorsäure und Chromatbestimmung; trockenes Wägedöschen für die Kalium-, Chlorid- und Eisenbestimmung) sind nebeneinander in dem dafür vorgesehenen Tragegestell aufzureihen. Die Probengefäße sind grundsätzlich mit einem Zettel zu versehen, der Angaben über die eingereichte Probe (z.B. H_3PO_4 -Bestimmung) als auch Namen und Platznummer des Studenten enthält. Die Proben können in beliebiger Reihenfolge eingereicht und untersucht werden, es dürfen jedoch nicht mehr als vier Proben gleichzeitig bearbeitet werden. Die Ausgabe der eingefüllten Proben erfolgt zu Beginn des nächsten Arbeitstages. Darüber hinaus ist zu berücksichtigen, dass die Übungen Acidimetrie und Emissionsanalyse an terminlich fixierten Tagen durchzuführen sind (siehe Übungsprogramm), und die dafür benötigten Proben daher zeitgerecht eingereicht werden müssen.

Entsprechend der Angaben in den jeweiligen Arbeitsvorschriften sind für die Nickel-, Chromat- und Phosphorsäure-Bestimmung die ausgegebenen Probelösungen vor der Analyse mit deionisiertem Wasser im Messkolben auf 250 ml aufzufüllen. Für die Kalium-, Eisen- und Chlorid-Bestimmung sowie für das Beispiel Proteinanalyse wird jeweils eine feste Probe eingesetzt, welche vor der eigentlichen Messung entsprechend den Angaben in der Arbeitsvorschrift in eine Lösung übergeführt werden muss. Lediglich für die Bestimmungen der Elemente Ca und Mg kann die erhaltene Probelösung (Mineralwasser) direkt – also ohne weiterer Vorbehandlung – eingesetzt werden.

Sollte die ausgegebene Menge an Probe für eine zufriedenstellende Analyse nicht ausreichen (z.B. weil falsch aufgefüllt wurde, oder weil Probe verschüttet wurde, oder bereits zu viele Bestimmungen durchgeführt wurden, ...), so kann abgesehen vom Mineralwasser von jeder anderen Probe eine Nachfüllung beantragt werden. Die Vorgangsweise zur Einreichung einer Nachfüllung ist analog zur erläuterten Durchführung der Probeneinreichung, allerdings ist zusätzlich zu Namen, Platznummer und Probenbezeichnung der Hinweis „Nachfüllung“ auf dem Beschriftungszettel einzutragen. So wie bei der regulären Einreichung von Proben erfolgt die Ausgabe von Nachfüllungen erst am nächsten Arbeitstag. Wie zuvor bereits erwähnt kann für das Mineralwasser keine Nachfüllung beantragt werden, mit dem ausgegebenen Probenvolumen von 500 mL ist dementsprechend sorgfältig umzugehen. Der Erhalt einer neuen Probelösung ist bei diesem Beispiel erst nach Abgabe mit der Beurteilung „nicht zufriedenstellende Analyse“ möglich, dann wird allerdings für die Wiederholung des Beispiels keine Nachfüllung der Originalprobe sondern eine komplett neue Probe ausgegeben.

ABGABE VON ERGEBNISSEN

Die Abgabe von Analysen-Ergebnissen erfolgt in zwei Schritten – Eintrag der Ergebnisse in die Karteikarte der Bookshelf-Plattform, und der Abgabe eines detaillierten Protokolls.

- Eintrag in die Karteikarte

Für die Abgabe der Analysenergebnisse gibt es keine zeitlichen Einschränkungen, diese können durchgehend unter Nutzung der Computer im Praktikum bzw. auch von zu Hause aus in die persönliche Karteikarte eingetragen werden. Die Eingabe im Ergebnisfeld ist vor der endgültigen Bestätigung durch erneute Eingabe des Passworts unbedingt auf Richtigkeit zu überprüfen, denn nachträglich kann diese nur mehr von der Praktikumsleitung geändert werden. Insbesondere ist auf eine korrekte Berechnung und Abgabe des Ergebnisses in der gefragten Form (Details siehe Beurteilung von Ergebnissen) zu achten.

Die erzielten Werte werden unmittelbar nach der Abgabe anhand der im Kapitel „Beurteilung von Analysenergebnissen“ beschriebenen Kriterien beurteilt. Das Ergebnis dieser Beurteilung wird sofort in der Karteikarte angezeigt. Wird die Analyse als „nicht zufriedenstellend“ beurteilt, so muss die Probe wiederholt werden. Für erfolgreiche Analysen ist ein Protokoll zur Übung anzufertigen.

- Abgabe des Protokolls

Im Fall einer positiven Bewertung des Analysenergebnisses muss am unmittelbar auf den Tag der Abgabe folgenden Arbeitstag das Protokoll zu der betreffenden Übung hochgeladen werden. Anhand dieses Protokolls (etwa zwei Seiten – siehe Musterprotokoll) müssen die Durchführung der Untersuchungen, die erzielten Messwerte sowie die Berechnung der Ergebnisse nachvollziehbar sein. Im Unterschied zur elektronischen Abgabe über die Bookshelf-Plattform ist das Messergebnis im Protokoll inklusive Vertrauensbereich und Dimension anzugeben (z.B. $1.038 \pm 0.012 \text{ g/L Ni}$).

Unzureichende Protokolle bzw. fehlerhafte Auswertungen oder Berechnungen werden wie negative Besprechungen gewertet, und können bei wiederholtem Auftreten zu einer Verschlechterung der Gesamtbeurteilung führen.

Nutzen dieses 2-stufigen Abgabesystems für den Studenten:

- Sobald eine Analyse als „zufriedenstellend“ angenommen wurde, wird das entsprechende Beispiel von der Liste der offenen Proben gestrichen. Für Studenten welche 4 Proben gleichzeitig in Bearbeitung haben, reduziert sich mit der erfolgreichen Abgabe daher die Anzahl der ausgegebenen Proben auf 3, sodass unter Umständen noch am selben Praktikumstag (bis 17 Uhr) eine neue Probe eingereicht werden kann.
- Die Praktikumszeit kann ausschließlich für das Analysieren der Proben genutzt werden, das Auswerten der Ergebnisse sowie das Abfassen der Protokolle kann in Ruhe und ohne Stress erfolgen (weniger Fehler!) – besonders wichtig für Studenten welche unter Zeitdruck stehen.

WIEDERHOLEN VON PROBEN

Bei Übungsbeispielen welche als „nicht zufriedenstellende Analysen“ beurteilt wurden, ist grundsätzlich eine Wiederholung des Beispiels erforderlich um das Übungsziel zu erreichen. Damit bei der erneuten Durchführung des Beispiels etwaige Fehler nicht wiederholt werden, ist unmittelbar nach Erhalt der negativen Beurteilung (aber bitte während der Praktikumszeit) das erzielte Resultat mit einem der betreuenden Assistenten zu besprechen, und eine gemeinsame Fehlersuche zur Klärung der Ursache für das „falsche Ergebnis“ durchzuführen.

Sollte bei dieser Besprechung als Ursache für die „nicht zufriedenstellende Analyse“ ein Fehler in der Auswertung (Rechenfehler) ausgemacht werden, so muss die Probe nicht wiederholt werden – als Wiederholung ist das korrigierte Ergebnis der Originalprobe abzugeben, im Protokoll ist ein entsprechender Vermerk mit der Erklärung des Fehlers erforderlich.

Sollte ein Fehler in der Durchführung für die negative Beurteilung verantwortlich sein, so muss eine neue Probe eingereicht werden, welche zusätzlich zu den erforderlichen Beschriftungen noch den Vermerk „Wiederholung“ tragen muss. Bevor das Ergebnis dieser Wiederholmessung abgegeben werden kann, ist das erzielte Analysenergebnis mit den Assistenten zu besprechen.

Der restliche Ablauf ist analog zur normalen Abgabe von Proben, das bedeutet im Fall einer „zufriedenstellenden Analyse“ muss ein Protokoll verfasst und hochgeladen werden, bei einer „nicht zufriedenstellenden Beurteilung“ muss die Probe erneut wiederholt werden, und zwar solange bis eine erfolgreiche (also zumindest zufriedenstellende) Analyse erreicht wurde.

Sofern erforderlich kann eine Probe beliebig oft wiederholt werden, allerdings halbiert sich mit jeder Wiederholung die Anzahl der für dieses Beispiel zu erreichenden Punkte.

BEURTEILUNG DER ANALYSENERGEBNISSE

Die Ergebnisse der quantitativen Untersuchungen werden entsprechend dem nachstehenden Bewertungsverfahren in Punkte umgerechnet, welche die Grundlage für die Beurteilung des Praktikums darstellen.

Sehr zufriedenstellend Analyse:	2 Punkte	Ergebnis innerhalb der Fehlerspanne
Zufriedenstellende Analyse:	1 Punkte	Ergebnis innerhalb der doppelten Fehlerspanne
Nicht zufriedenstellend Analyse:	0 Punkte	Ergebnis außerhalb der doppelten Fehlerspanne

Proben für welche „nicht zufriedenstellende“ Analysen-Ergebnisse erzielt wurden, müssen bis zum Erreichen einer positiven Beurteilung (Annahme) wiederholt werden. Bei der Wiederholung einer Probe halbieren sich allerdings die zu erreichenden Punkte (sehr Zufriedenstellend 1 Punkt; Zufriedenstellend 0.5 Punkte), im Falle einer 2. Wiederholung der Analyse reduzieren sich die zu erreichenden Punkte auf 0.5 bzw. 0.25 Punkte.

FEHLERSPANNEN FÜR DIE BEURTEILUNG DER ERGEBNISSE

	gesucht	Spanne	ungefähre Konzentration
Nickel-Bestimmung:	Gehalt Ni in g/L	± 2 Rel. %	0.7 – 1.3 g/L
Eisen-Bestimmung:	Gehalt Fe in %	± 2 Rel. %	20 – 60 %
Phosphorsäurebestimmung:	Gehalt H ₃ PO ₄ in g/L	± 1 Rel. %	0.7 – 1.3 g/L
Chromat-Bestimmung:	Gehalt Cr in g/L	± 1 Rel. %	0.7 – 1.3 g/L
Ca/Mg-Trennung:	Gehalt Ca in mg/L	± 1 Rel. %	50 - 150 mg/L
	Gehalt Mg in mg/L	± 1 Rel. %	25 - 100 mg/L
Cl-Bestimmung:	Gehalt Cl in %	± 2 Rel. %	0 – 1.5 %
Kalium-Bestimmung:	Gehalt K ₂ O in %	± 5 Rel. %	0.1 – 50 %
Protein-Bestimmung:	Gehalt Protein in mg/mL	± 20 Rel. %	0.1 – 2.5 mg/mL

GESAMTBEURTEILUNG DER LEHRVERANSTALTUNG

Das Übungsziel dieses Praktikums ist erreicht wenn alle Proben mit „Zufriedenstellend“ oder „sehr Zufriedenstellend“ beurteilt wurden. Voraussetzung dafür ist ein positiver Abschluss der vier erforderlichen Besprechungen (eine fehlende Besprechung zieht automatisch zumindest eine nicht angenommene Probe nach sich), sowie eine positive Beurteilung der zu den einzelnen Proben gehörigen Protokolle.

Darüber hinaus ist für eine positive Gesamtbeurteilung eine erzielte Gesamtpunktesumme von zumindest 9 Punkten erforderlich. Die weiteren Noten ergeben sich entsprechend dem nachstehenden Beurteilungsschlüssel:

Sehr Gut	...	>16 - 18 Punkte
Gut	...	>13.5 - 16 Punkte
Befriedigend	...	>11 - 13.5 Punkte
Genügend	...	9.0 - 11 Punkte
Nicht Genügend	...	< 9 Punkte

Auswirkung negativer Besprechungen bzw. Protokolle:

Die bei den einzelnen Besprechungen erzielten Leistungen bzw. die Qualität der abgegebenen Protokolle geht nicht unmittelbar in die Beurteilung der LVA ein, sehr wohl berücksichtigt wird jedoch die Anzahl der für einen positiven Abschluss erforderlichen Besprechungs-Antritte bzw. die Anzahl der als fehlerhaft/mangelhaft beurteilten Protokolle.

Einzelne negative Bewertungen haben keinen Einfluss auf die Gesamtnote. Sollte die Anzahl der negativen Besprechungen bzw. Protokolle jedoch eine Gesamtsumme von 3 überschreiten (z.B. 2 nicht bestandene Besprechungen und 2 mangelhafte Protokolle), so verschlechtert sich automatisch die Gesamtbeurteilung um einen Notengrad.