

7. Chemisches Rechnen

7.1 Verdünnungen und Mischungen

Dana Zimmer, Rhena Schumann

Bei sehr hohen Analytkonzentrationen können diese unter Umständen oberhalb der Kalibrationskurve oder sogar oberhalb des linearen Bereichs der Kalibrationskurve liegen. Liegen die Elementkonzentrationen oberhalb des linearen Bereichs der Messmethode, muss der Extrakt in jedem Fall in geeigneter Weise verdünnt werden. Liegt die Elementkonzentration „nur“ oberhalb des höchsten Standards, aber noch innerhalb des linearen Bereichs der Methode, muss im Einzelfall entschieden werden, wie vorgegangen wird. Für Elementbestimmungen am ICP-OES sind erfahrungsgemäß Überschreitungen des höchsten Standards bis zum vier- oder fünffachen unproblematisch, so lange die Konzentrationen im linearen Bereich liegen. Bei höheren Überschreitungen muss entschieden werden, ob entweder ein zusätzlicher höherer Kalibrationsstandard angesetzt wird und so die Kalibrationskurve erweitert wird oder ob die Proben entsprechend verdünnt werden. Die Erstellung einer erweiterten Kalibrationskurve ist normalerweise sinnvoll, wenn ein größerer Anteil der gemessenen Proben oberhalb des höchsten Kalibrationsstandards liegt. Eine Verdünnung der Proben ist i. d. R. sinnvoll, wenn nur wenige Proben betroffen sind. Die Entscheidung sollte zusammen mit den am ICP-OES messenden Laboranten getroffen werden.

Sollen Proben verdünnt werden, muss für die **Angabe der Verdünnung** und Umrechnung in die „echte“ Elementkonzentration beachtet werden, dass zwischen den **Angaben für Verdünnungen** und **Mischungen** unterschieden wird.

► Definition einer **Mischung**:

- Bezieht sich eine Angabe zur Verdünnung auf die **Einzelkomponenten einer Lösung**, wird dies richtig als Mischung bezeichnet und der sogenannte **Verdünnungsfaktor** zur Berechnung der „echten“ Konzentration wird durch **Addition der Einzelanteile** ermittelt.

Beispiele für die Berechnung/Angabe des Verdünnungsfaktors in einer als Mischung angegebenen Lösung:

Es ist notwendig, eine Probe für die P-Bestimmung zu verdünnen. Dafür wird eine Probe mit Reinstwasser (RW) wie folgt gemischt: es werden zu 1 Teil Probe 9 Teile RW hinzugefügt, also 1 Teil Probe + 9 Teile RW. Das wird

als Mischung von 1 + 9 angegeben. Das ergibt addiert (1 + 9) einen Verdünnungsfaktor von 10. Mit diesem Verdünnungsfaktor 10 muss die gemessene Elementkonzentration der Probe multipliziert werden, um die „echte“ Elementkonzentration in der Probe zu ermitteln.

Wird die Probe beispielsweise nicht nur mit RW verdünnt, sondern werden weitere Lösungen zugesetzt, so sind die einzelnen Anteile analog zu addieren. Wird beispielsweise 1 Teil Probe mit 3 Teilen einer Lösung X und 5 Teilen einer Lösung Y zur Elementbestimmung gemischt, so errechnet sich der Verdünnungsfaktor aus der Addition von: 1 + 3 + 5. Dies ergibt für die Probe einen Verdünnungsfaktor von 9; der Messwert muss in diesem Fall also mit 9 multipliziert werden.

► Definition einer **Verdünnung**:

- Eine **Verdünnung** im eigentlichen Sinne bezeichnet das Verhältnis der Ausgangskonzentration zur Endkonzentration, sie bezieht sich also auf den **Anteil eines Stoffes in der Gesamtlösung**.

Beispiel für die Berechnung/Angabe des Verdünnungsfaktors in einer Verdünnung:

Bei einer Verdünnung von 1:10 bezieht sich also die 1 auf den Anteil in der Gesamtlösung (10). Der Verdünnungsfaktor zur Berechnung der Konzentration ist also 10 und nicht additiv wie bei einer Bezeichnung als Mischung (1 + 10 = 11). Das bedeutet, dass sich beispielsweise in 10 ml der Gesamtlösung 1 ml des Stoffes befindet. Ein Zehntel der Gesamtlösung besteht also aus der Probe. Als Mischung würde es in diesem Fall als 1 + 9 angegeben werden.

Berechnung der Verdünnungen der Kalibrationsstandards für Kalibrationskurven

Die Kalibrationsstandards für das Erstellen einer Kalibrationskurve werden aus einer sogenannten P-Stammlösung durch Verdünnung hergestellt. Zur Berechnung der benötigten Volumina der P-Stammlösungen (in ml) werden die Konzentration der P-Stammlösung (in mg P L⁻¹), die Endkonzentrationen der Kalibrationsstandards (in mg P L⁻¹) und das benötigte Volumen der Kalibrationsstandards (in ml) benötigt.

Gegeben:

X mg P pro Liter in der P-Stammlösung z. B. 1 g P pro Liter

Gesucht:

Benötigte ml der Stammlösung für 100 ml Kalibrationsstandard für y mg P pro Liter z. B. 2 mg P; 4 mg P und 6 mg P pro Liter

Lösungsschritte:

1. Frage: Wie viele mg P befinden sich in 1 ml der P-Stammlösung? Dafür wird 1 Liter als 1000 ml und die 1 g P als 1000 mg P dargestellt, um einheitliche Einheiten zu haben.

Allgemein

mit Beispiel

Formel 1

$$\frac{a \text{ mg P}}{10^3 \text{ ml Stammlsg.}} = \frac{x \text{ mg P}}{1 \text{ ml Stammlsg.}} \qquad \frac{1000 \text{ mg P}}{1000 \text{ ml}} = \frac{x \text{ mg P}}{1 \text{ ml}}$$

Nach umstellen zu x mg P ergibt sich: 1 mg P pro 1 ml Stammlösung

2. Frage: Wie viel mg P müssen in 100 ml Kalibrationsstandard bei einer gegebenen Konzentration vorhanden sein?

Formel 2

$$\frac{b \text{ mg P im Standard}}{1000 \text{ ml Standard}} = \frac{y \text{ mg P}}{\text{Vol ml Standard}} \qquad \frac{2 \text{ mg P im Standard}}{1000 \text{ ml Standard}} = \frac{y \text{ mg P}}{100 \text{ ml Standard}}$$

umgestellt nach y

$$\frac{\text{Vol Stand. ml} * b \text{ mg P im Stand.}}{1000 \text{ ml Standard}} = y \text{ mg P} \qquad \frac{100 \text{ ml Standard} * 2 \text{ mg P im Standard}}{1000 \text{ ml Standard}} = 0,2 \text{ mg P}$$

Es werden als 0,2 mg P für 100 ml Standard benötigt.

3. Frage Wenn ich x mg P in 1 ml Stammlösung habe und y mg P in den 100 ml Standard benötige, wie viel ml Stammlösung sind dann nötig?

Formel 3

$$\frac{x \text{ mg P}}{1 \text{ ml}} = \frac{y \text{ mg P im Standard}}{z \text{ ml benötigte Stammlösung}} \qquad \frac{1 \text{ mg P}}{1 \text{ ml}} = \frac{0,2 \text{ mg P im Standard}}{z \text{ ml benötigte Stammlösung}}$$

Umstellen nach z ergibt, dass 0,2 ml Stammlösung benötigt werden, um 100 ml Standard mit einer Konzentration von 2 mg P pro Liter aus einer Stammlösung von 1 g P pro Liter anzusetzen.

Die Formeln können aber auch zusammengeführt und so die Rechnung verkürzt werden.

Für x mg P pro 1 ml in Formel 3 kann auch die Stammlösungskonzentration in mg P pro 1000 ml (1 Liter) aus Formel 1 eingesetzt werden

Dann ergibt sich:

$$\frac{\text{mg P in der Stammlösung}}{\text{pro 1000 ml Stammlösung}} = \frac{y \text{ mg P im Standard}}{z \text{ ml benötigte Stammlösung}}$$

Umstellen nach z ergibt dann:

$$z \text{ ml benötigte Stammlsg.} = \frac{y \text{ mg P im Standard} * \text{pro 1000 ml Stammlsg}}{\text{mg P in Stammlsg}}$$

Für y mg P im Standard wird die nach y umgestellte Formel 2 eingesetzt, das ergibt:

$$z \text{ ml benötigte Stammlsg.} = \frac{\text{Standardvol ml} * b \text{ mg P im Standard} * \text{pro 1000 ml Stammlsg}}{\text{mg P in Stammlsg} * \text{pro 1000 ml Standard}}$$

Beide pro 1000 ml kürzen sich weg, es bleibt:

$$z \text{ ml benötigte Stammlsg.} = \frac{\text{Standardvol ml} * b \text{ mg P im Standard}}{\text{mg P in Stammlsg}}$$

Also:

$$\text{benötigte Stammlsg. (in ml)} = \frac{\text{Standardvol. (in ml)} * P - \text{Konz. im Standard (in mg L}^{-1}\text{)}}{P - \text{Konz. in Stammlsg. (in mg L}^{-1}\text{)}}$$

Zur Berechnung des benötigten Volumens der Stammlösung wird also das benötigte Standardvolumen (in ml) mit der gesuchten P-Konzentration im Standard (in mg P pro Liter) multipliziert und durch die P-Konzentration in der Stammlösung (in mg P pro Liter) dividiert.

Für unser Beispiel heißt das:

$$\text{ml benötigte Stammlsg.} = \frac{100 \text{ ml Standard} * 2 \text{ mg P pro L im Standard}}{1000 \text{ mg P pro L in Stammlsg}} = 0,2 \text{ ml Stammlsg.}$$

Für die beiden anderen Standards werden entsprechend 0,4 bzw. 0,6 ml der Stammlösung benötigt. Die Standards werden nach dem Pipettieren der Stammlösung in den Maßkolben entsprechend mit der benötigten Lösung aufgefüllt. Es ist unbedingt darauf zu achten, dass die Stammlösung beim Ansetzen der Standards Raumtemperatur hat, da die Temperatur die Dichte verändert und so zwar die entsprechenden Volumina nicht aber die richtigen Massen P pipettiert würden!

Für das **Verdünnen von Säuren** u. ä. kann analog vorgegangen werden. Voraussetzung ist auch hier zwingend die Raumtemperatur der verwendeten Chemikalien. Außerdem muss beachtet werden, dass **erst das Wasser und dann die Säure** bzw. Base eingefüllt wird! Praktisch heißt

das, dass nach Berechnung des benötigten Säure/Basenvolumens das ungefähre benötigte Wasservolumen berechnet wird. Etwas weniger als dieses Wasservolumen wird in den Maßkolben gefüllt; bei einem 1 Liter-Kolben sollte man mit etwa 50 bis 100 ml weniger Wasser kalkulieren. Dann wird vorsichtig die Säure oder Base zugegeben. Nach Abkühlen der Lösung wird mit Wasser bis zum Eichstrich aufgefüllt.

Auf den Flaschen mit den konzentrierten Säuren sind sowohl die Konzentration in % als auch in Mol pro Liter angegeben. Es kann also in Abhängigkeit von der Einheit der gesuchten Konzentration sowohl in Mol pro Liter als auch in % gerechnet werden. Wichtig ist das Einhalten der Raumtemperatur!

Auch hier ist folgende Rechnung möglich:

$$\text{ges. Volumen geg. Lösung (ml)} = \frac{\text{Konzentration ges. Lösung (M oder \%)} * \text{deren benötigtes Volumen (in ml)}}{\text{Konzentration der gegebenen Lösung (M oder \%)}}$$

Allgemeine Darstellung der Formel:

$$V_A = \frac{C_B \times V_B}{C_A}$$

V_A = gesuchtes Volumen der Ausgangslösung (z. B. in ml)

V_B = benötigtes Volumen der verdünnten Lösung (z. B. in ml)

C_A = Konzentration der Ausgangslösung (z. B. in mg Element pro Liter)

C_B = Konzentration der verdünnten Lösung (z. B. in mg Element pro Liter)

Beispiele für die Verdünnung einer Säure:

Ausgangssäure konz. HCl: 37 % bzw. 12 M pro Liter

Gesucht: 1 Liter 10 % HCl bzw. 1 M HCl

Lösung für 10 % HCl:

$$\text{ges. Volumen der geg. Lösung (ml)} = \frac{10 \% * 1000 \text{ ml}}{37 \%} = 270,27 \text{ ml}$$

In einen 1 Liter Kolben müssen demnach 270,27 ml konz. HCl gegeben werden. Dazu werden erst 600 bis 700 ml Wasser in den Kolben gefüllt und dann die 270,72 ml konz. HCl zugegeben. Dann wird nach Abkühlen bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt.

Lösung für 1 M HCl:

$$\text{ges. Volumen der geg. Lösung (ml)} = \frac{1 \text{ M} * 1000 \text{ ml}}{12 \text{ M}} = 83,33 \text{ ml}$$

In einen 1 Liter Kolben müssen also 83,33 ml konz. HCl gegeben werden. Dazu werden erst etwa 750 bis 850 ml Wasser in den Kolben gefüllt und dann die 83,33 ml konz. HCl zugegeben. Dann wird nach Abkühlen bis zur Eichmarke mit Wasser aufgefüllt.

Ausführliches Beispiel: Es soll aus einer konzentrierten HCl (37 %) 1 Liter einer 10 % HCl hergestellt werden. Wie viele ml der konz. HCl müssen dafür in einen 1 Liter Kolben pipettiert werden?

Gegeben: 37 % HCl

Gesucht: 1 Liter 10 % HCl

Gedankliche, verkürzte Lösungsschritte analog dem Ansetzen der Kalibrationsstandards:

- ▶ Bei einer 37 % HCl sind in 100 ml der Lösung also 37 ml HCl-Ionen. Das bedeutet 1 ml der konzentrierten HCl- Lösung enthält 0,37 ml HCl-Ionen.
- ▶ Wenn ich eine 10 % HCl herstellen möchte, müssen sich in 1 Liter Lösung demnach 100 ml HCl-Ionen befinden.

Frage: Wie viele ml der konz. HCl benötige ich also, um 100 ml HCl-Ionen in den 1 Liter Kolben zu haben?

Das kann wieder über den Dreisatz berechnet werden:

$$\frac{0,37 \text{ ml HCl}}{1 \text{ ml konz. HCl - Lösung}} = \frac{100 \text{ ml HCl}}{x \text{ ml konz. HCl benötigt}}$$

Das Umstellen nach den gesuchten x ml der konz. HCl ergibt daher:

$$x \text{ ml konz. HCl benötigt} = \frac{100 \text{ ml HCl} \times 1 \text{ ml konz. HCl Lösung}}{0,37 \text{ ml HCl}}$$

Das ergibt 270,27 ml der konzentrierten HCl. Es müssen folglich 270,27 ml der konz. HCl (37 %) in den 1 Liter Kolben gegeben und auf 1 Liter aufgefüllt werden, um eine 10 % HCl zu erhalten. Es muss aber erst das Wasser und dann die Säure zugegeben werden. Daher muss vorher abgeschätzt werden, wie viel Wasser ungefähr in den 1 Liter Kolben gefüllt werden muss. 1000 ml Lösung minus aufgerundet 271 ml Säure ergibt 729 ml Wasser. Es müssen also etwa 600 bis 700 ml Wasser vor Zugabe der Säure ins Gefäß gefüllt werden.

For citation: Zimmer D, Schumann R (*year of download*) Kapitel 7.1 Verdünnung und Mischung (Version 1.0) in Zimmer D, Baumann K, Berthold M, Schumann R: Handbuch zur Auswahl der Aufschluss- und Bestimmungsverfahren für Gesamtphosphor in Umweltproben. DOI: 10.12754/misc-2018-0001