

Protokoll: Extraktionsphotometrische Bestimmung von Nickel mit Diacetyldioxim

Durchführung: 28.05.03

Aufgabenstellung: Erstellung einer Kalibrierkurve mit Lösungen bekannten Gehaltes, und damit Bestimmung des Nickelgehaltes der erhaltenen Probe

Geräte

- Maßkolben 100ml
- kleine Bechergläser
- Scheidetrichter
- Vollpipetten 10/ 20ml
- Messküvette
- Messpipetten
- Pipettentropfer
- Extinktionsmessgerät

Chemikalien:

- Nickelstammlösung (0,08mg pro ml)
- 50%- ige Ammoniumcitratlösung
- 0,2%- ige Diacetyldioximlösung
- Chloroform
- Aceton

Durchführung:

Aus der Nickelstammlösung wird eine Verdünnungsreihe (Nickelgehalt zwischen 100 und 250 Mikrogramm pro 100ml) hergestellt. Davon werden jeweils 20ml abgenommen und mit 2ml 50%-iger Ammoniumcitratlösung und 4ml ammoniakalischer 0,2%-iger Diacetyldioximlösung versetzt. Diese Lösung wird mit 3ml Chloroform in einen Scheidetrichter gefüllt und 5 Minuten lang geschüttelt (Überführung des Nickels in die organische Phase). Nach dem Enttrennen wird die organische Phase abgenommen und in eine Messküvette gefüllt. Ebenso wird eine Blindprobe hergestellt, bei der anstelle von Nickellösung destilliertes Wasser eingesetzt wird. Die Extinktionen der Verdünnungsreihe werden dann gegen die Blindprobe je fünf mal gemessen. Damit kann dann eine Kalibrierkurve erstellt werden.

Die erhaltene Probe wird auf 100ml aufgefüllt, 10ml abgenommen, auf 20ml aufgefüllt und dann ebenso behandelt wie oben. Die Extinktion wird 10 mal gemessen. Der Nickelgehalt kann dann der Kalibrierkurve entnommen werden.

Die Vorschrift wurde der Praktikumsanleitung entnommen.

Theorie:

Durch Zugabe der Diacetyldioximlösung entsteht mit Nickel der in wässriger Lösung schwerlösliche Bis(dimethylglyoximato)nickelkomplex. Erkennbar ist das in den etwas höher konzentrierten Lösungen an der leicht rosa Färbung. Da dieser Komplex unpolar ist, löst er sich gut in Chloroform und kann damit vollständig der wässrigen Phase entzogen werden

(→ Extraktion, schütteln im Scheidetrichter).

Um Nickel photometrisch bestimmen zu können muss es in eine farbige (Licht absorbierende) Verbindung überführt werden (roter Nickeldiacetyldioxim Komplex).

Wenn eine solche farbige Lösung von einem Lichtstrahl durchdrungen wird ist die Strahlungsleistung die aus der Probe kommt geringer als die eingehende (Licht wird absorbiert). Im Extinktionsmessgerät wird monochromatisches Licht (Licht einer Wellenlänge) der Strahlungsleistung P_0 durch die Probe der Dicke d geschickt und die Strahlungsleistung P gemessen die aus der Probe austritt.

Die Extinktion ist definiert als der dekadische Logarithmus der Strahlungsleistung P_0 zur austretenden Leistung P .

Die Extinktion ist direkt proportional zur Konzentration der Probe, und hat deshalb große Bedeutung.

Extinktion und Konzentration werden über das Lambert- Beersche Gesetz verknüpft:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot d$$

E: Extinktion

ε : Extinktionskoeffizient (molare Extinktion)

c: Konzentration

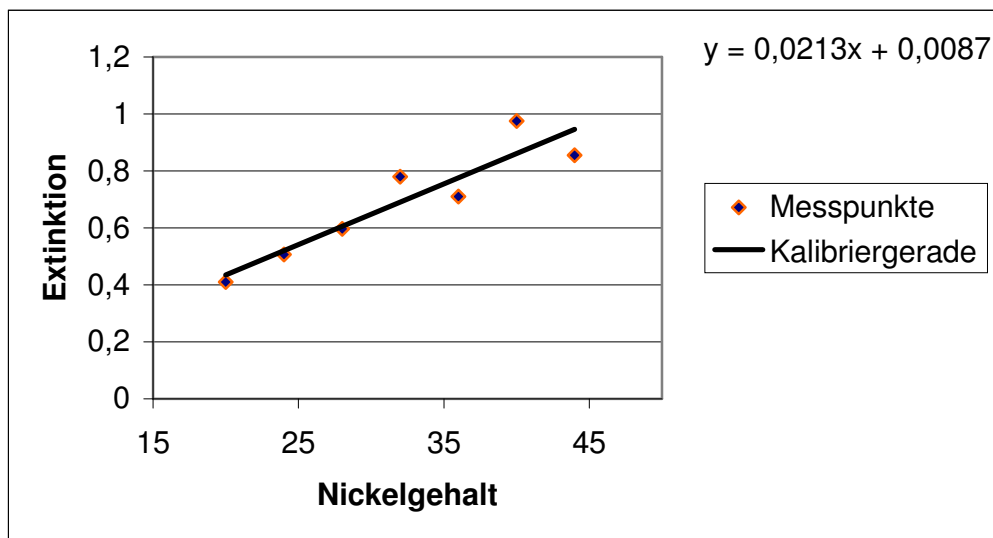
d: Schichtdicke

Die Extinktion liefert keine Absolutwerte, sondern der Zusammenhang zwischen Konzentration und Extinktion muss über eine Kalibrierkurve die mit Lösungen bekannter Konzentration erstellt wurde ermittelt werden. Dazu ist es nötig eine Blindprobe herzustellen um später bei der Probe wirklich nur die Extinktion des Nickels zu ermitteln und nicht zusätzlich die Beiträge der anderen Reagenzien (es würde sonst ein zu hoher Nickelwert ermittelt werden).

Messdaten und Kalibrierkurve:

Es wurden Lösungen mit Nickelgehalt 100, 120, 140, 160, 180, 200, 220 und 240 Mikrogramm hergestellt. Da jeweils nur ein Fünftel der Lösung zur Extinktionsmessung verwendet wurde, enthielt die Lösung in der Küvette auch nur ein Fünftel des Nickels.

Nickelgehalt (in Mikrogramm):	Extinktion (Mittelwert):
100 (20)	0,4102
120 (24)	0,5062
140 (28)	0,597
160 (32)	0,7998
180 (36)	0,7104
200 (40)	0,975
220 (44)	0,8554
240 (48)	0,8458



In der Kalibriergerade wurde der letzte aufgenommene Messpunkt (240 (48) µg; E=0,8458) nicht berücksichtigt, da er völlig aus der Reihe fällt.

Bei den gemessenen Proben wurde jeweils zehn mal die Extinktion abgelesen. Daraus wurde

dann der Mittelwert über $x = \frac{\sum(x_i)}{n}$ gebildet.

Es ergibt sich für Probe 1 $E = 0,8622$ und für Probe2 $E = 0,8408$.

Um den Nickelgehalt der Probe zu erhalten muss der aus dem Diagramm abgelesene Wert (bzw. aus der Kalibrierkurve berechnete Wert) mit zehn multipliziert werden (es wurden nur 10ml der Probe verwendet). Dann erhält man für Probe 1 einen Gesamtnickelgehalt $m(\text{Ni}) = 400,0704$ µg und für Probe 2 $m(\text{Ni}) = 390,6572$ µg.

Daraus wird erneut der Mittelwert gebildet und man erhält als Endwert der Nickelmenge in der erhaltenen Analysensubstanz $m(\text{Ni}) = 395,3638$ µg.

$$\text{Standardabweichung: } s = \sqrt{\frac{\sum(x_i - x)^2}{n-1}} = 7,118 \mu\text{g}$$

Vertrauensintervall: $\mu = x \pm \frac{t \cdot s}{\sqrt{n}}$

95%: $t = 4,3$ und damit $\mu = 395,3638 \pm 21,64 \mu\text{g}$

99%: $t = 9,92$ und damit $\mu = 395,3638 \pm 49,929 \mu\text{g}$

Fehlerquellen:

- Ungenauigkeiten beim Abpipettieren der Lösungen und beim Herstellen der Lösungen für die Kalibrierkurve
- verunreinigte Geräte
- Messdaten des Extinktionsmessgerätes ungenau (vor allem in höheren Konzentrationsbereichen sehr ungenau)

Die Präzision unseres Ergebnisses ist klein, da selbst Messungen mit der gleichen Lösung in der Küvette stark schwankten und teilweise sogar die Extinktion von Messung zu Messung abnahm (bei gleicher Lösung).

Entsorgung:

Anfallende Lösungen werden gesammelt. Nach Beendigung des Versuchs werden die Versuchsbedingungen erneut eingestellt und dann das gesamte Nickel in die Chloroformphase überführt. Diese wird in den Abfallbehälter Ni-haltige Chloroformrückstände gegeben.

Die wässrige Phase kann in das Abwassernetz überführt werden. Restliche Analysesubstanz kommt in Sammelbehälter für unverbrauchte Ni-haltige Analysenlösung.