

## 9. Protokoll

### - Extraktionsphotometrie (Kupfer) -

#### Thema/Aufgabe:

extraktionsphotometrische Bestimmung von Cu mit Natrium-Diethyldithiocarbamat

#### Theoretische Grundlagen der Analyse:

Bei der Photometrie nutzt man die durch einen lichtabsorbierenden Stoff hervorgerufene Lichtschwächung zur Konzentrationsbestimmung.

Um bei diesem Experiment die Konzentration an Kupfer in einer Lösung bestimmen zu können, muss es zuerst in eine lichtabsorbierende Verbindung überführt werden. Das Kupfer wird aus der wässrigen Phase ( $\text{CuSO}_4$ ) in eine organische Phase extrahiert. In der organischen Phase bildet das Kupfer mit dem Natrium-Dithiocarbamat einen lichtabsorbierenden Komplex.

Wird ein solcher lichtabsorbierender Stoff von einem monochromatischen, also aus nur einer Wellenlänge bestehenden, Lichtstrahl der Strahlungsleistung  $P_0$  durchdrungen, so verringert sich dessen Strahlungsleistung auf den Wert  $P$ . Der dekadische Logarithmus des Verhältnisses  $P_0$  zu  $P$  ist als die Extinktion definiert:

$$E = \lg \frac{P_0}{P}$$

Die Bedeutung der Extinktion in diesem Versuch liegt darin, dass sie direkt proportional zu Konzentration der lichtabsorbierenden Komponente der Probe ist:

$$E = \varepsilon \cdot c \cdot l \quad \text{Lambert-Beer'sches Gesetz}$$

Mit diesem Gesetz kann also aus der Messung der Extinktion die Konzentration der Probe ermittelt werden. Jedoch geschieht dies nicht über Absolutwerte. Somit muss erst über eine Kalibrierkurve ein Zusammenhang zwischen Messwert und Konzentration der Lösung hergestellt werden. Dies geschieht, indem man die Messwerte bei Lösungen bekannter Konzentration über diese in einem Diagramm aufträgt und daraus einen funktionalen Zusammenhang ermittelt (Ausgleichsgerade).

#### Arbeitsvorschrift:

Etwa 7 bis 8 verschiedene Volumina der ausstehenden Stammlösung werden in Reagenzgläser pipettiert und mit entionisiertem Wasser auf genau 20mL aufgefüllt. Der Kupfergehalt soll möglichst gleichmäßig verteilt zwischen  $2\mu\text{g}$  und  $30\mu\text{g}$  liegen.

Anschließend setzt man jedem Standard 4mL der ausstehenden Ammoniumcitrat-Puffer-Lösung und 2mL der 1%-igen Natrium-Diethyldithiocarbamat-Lösung zu. Nach der Zugabe von jeweils 5mL Chloroform wird 5 Minuten extrahiert. Nach vollständiger Phasentrennung überführt man die organische Phase in die Messküvette.

Die Blindprobe stellt man analog durch Extraktion von 20mL entionisiertem Wasser, das mit 4mL Puffer und 2mL Reagenz versetzt wurde, her.

Die Messung der Extinktion der Standards erfolgt gegen die Blindprobe bei einer Wellenlänge von 432nm. Es sind je fünf Messungen durchzuführen und der Mittelwert zu bilden.

Zur graphischen Darstellung wird der Mittelwert der gemessenen Extinktion gegen die eingesetzte Cu-Menge aufgetragen. Durch die Punkteschar legt man eine Ausgleichsgerade.

Zur Bestimmung der unbekanntes Cu-Menge werden von der auf 100mL aufgefüllte Analysenlösung 20mL abgenommen, mit 4mL Pufferlösung und 2mL Reagenz-Lösung versetzt. Die Extraktion erfolgt mit 5mL Chloroform. Die Extinktion der Probe wird zehnmal gemessen. Der Cu-Gehalt der Analyse wird anhand des gemessenen Extinktionswertes mittels der Ausgleichsgeraden extrapoliert.

#### Entsorgung:

Sämtliche während des Versuchs anfallenden Lösungen werden in einem separaten Gefäß gesammelt. Nach der Phasentrennung wird die Chloroform-Phase im Behälter „Halogenhaltige Lösungsmittelrückstände“ entsorgt. Die wässrige Phase wird in den Sammelbehälter „Schwermetallhaltige Lösungen“ gegeben und später aufgearbeitet.

## Geräte/Chemikalien:

Stoff	Symbol	R-Sätze	S-Sätze
Kupfer(II)-sulfat (CuSO <sub>4</sub> )	-	-	-
Ammoniumcitrat-Puffer	-	-	-
Natrium-Dithiocarbamat	Xn	R 22	-
Chloroform	Xn	R 22-38-40-48/20/22	S 36/37

- Stativ + Klemme
- Bürette
- Maßkolben (100ml)
- Schütteltrichter
- Messpipette/Messzylinder
- Küvette

## Erstellung der Kalibrierkurve:

a) Messung der Kalibrierkurve mit  $m(\text{Cu}) = 2 - 30\mu\text{g}$

Stammlösung (CuSO<sub>4</sub>):  $c_1 = 2\mu\text{g/mL}$

Probe	1mL	3mL	5mL	7mL	9mL	11mL	13mL	15mL
$\mu\text{g}$	2	6	10	14	18	22	26	30
1	127	309	347	-	762	-	1216	1283
2	126	312	351	-	760	-	1206	1273
3	126	313	354	-	758	-	1207	1271
4	127	311	355	-	761	-	1207	1273
5	127	314	355	-	764	-	1216	1273
$\bar{x}$	126,6	311,8	352,4	-	761,0	-	1210,4	1274,6

c) Messwerte der Analysenlösungen:

Name		gemessene Extinktion											$\bar{x}$
Michael (Probe 1)	$x_1$	416	416	416	416	416	416	416	417	416	416	418	416,3
Matthias (Probe 2.1)	$x_2$	366	366	367	367	368	369	368	369	371	370		368,1
(Probe 2.2)	$x_2$	426	417	414	413	412	401	397	395	391	389		405,5

## Berechnungen:

Mittelwert der gemessenen Extinktion der Proben:

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_i x_i$$

$$\Rightarrow \bar{x}_1 = 416,3$$

$$\Rightarrow \bar{x}_2 = 386,8$$

Standardabweichung:

$$s = \sqrt{\frac{\sum_i (x_i - \bar{x})^2}{n - 1}}$$

$$\Rightarrow s_1 = 0,675$$

$$\Rightarrow s_2 = 21,060$$

Vertrauensintervall:

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

$$p = 0,95$$

$$t = 2,09$$

$$\text{Probe 1: } \mu = 416,3 \pm 0,45$$

$$\text{Probe 2: } \mu = 386,8 \pm 9,84$$

Kupfergehalt:

Kalibrierkurve mit  
linearer Trendlinie

Kalibrierkurve mit  
quadratischer Trendlinie

⇒ Das Bestimmtheitsmaß der quadratischen Annäherung ist ungefähr gleich dem Bestimmtheitsmaß der linearen Annäherung.

Aus diesem Grund wird für die weiteren Berechnungen die einfachere lineare Funktion benutzt.

$$\begin{aligned}x &= 43,152m + 11,141 && \text{x...Extinktion} \\0 &= 43,152m + 11,141 - x \\ \hookrightarrow m_1 &= \frac{-11,141 + x_1}{43,152} \\ m_2 &= \frac{-11,141 + x_2}{43,152} \\ \Rightarrow m_1 &= 9,389\mu\text{g} && m_1 \cdot 5 = 46,954\mu\text{g} \\ \Rightarrow m_2 &= 8,706\mu\text{g} && m_2 \cdot 5 = 43,528\mu\text{g} \\ p &= 0,95 \\ t &= 2,09\end{aligned}$$

$$\text{Probe 1: } \mu = \underline{\underline{46,954\mu\text{g} \pm 0,05\mu\text{g}}}$$

$$\text{Probe 2: } \mu = \underline{\underline{43,528\mu\text{g} \pm 1,15\mu\text{g}}}$$

### **Diskussion:**

Bei der Aufnahme der Kalibrierkurve traten größere Probleme auf. So lag z.B. die gemessene Extinktion für die Stammlösung mit dem Gehalt von  $14\mu\text{g}$  niedriger als der von  $10\mu\text{g}$ . Aus diesem Grund haben wir zwei Punkte der Standards herausgenommen.

Somit ist die aufgenommene Kalibrierkurve sehr fehlerbehaftet.

Desweiteren war es bei meiner Probe nicht möglich eine zweite Bestimmung mit in die Betrachtung einzubeziehen. Der gemessene Wert lag sehr weit vom relativ stabilen ersten Wert entfernt und nahm mit zunehmender Dauer stark ab (große Schwankungen).

**Datum/Unterschrift:**