

Dithizonmethode

Im Folgenden wird die Dithizonmethode beschrieben. Die Dithizonmethode ist eine Methode zum quantitativen, photometrischen Nachweis von Schwermetallionen in geringen Konzentrationen. Hier wird der Nachweis von Blei(II)-ionen beschrieben, die Methode lässt sich aber auch für viele andere Schwermetalle anwenden. Aufgrund der hohen Empfindlichkeit ist bei diesem Versuch besonders auf eine saubere Arbeitsweise und saubere Geräte zu achten.

Geräte:

Zweistrahlspektrophotometer, Mikropipetten (1 mL), Vortexer, Eppis mit Deckel (2 mL), Analysenwaage, Glasküvetten mit Deckel,

Chemikalien:

(bi-)destilliertes Wasser

Dithizon (1,5-Diphenylthiocarbazon) (Xi)



Natriumcarbonat (Xi)



Trichlormethan (T, Xn)



Natriumhydrogencarbonat

Bleinitrat (C, N, O, Xi, Xn)



Durchführung:

Ich gliedere die Durchführung in drei Schritte:

- 1) Herstellung der Lösungen
- 2) Erstellung der Ausgleichsgeraden
- 3) Bestimmung einer unbekanntem Konzentration

Artikel im Web: <http://illumina-chemie.de/dithizonmethode-t3808.html>

Copyright illumina-chemie.de, Autor: Dithizon, Geschrieben am 28.05.2014

1. Herstellung der Lösungen:

Die **Dithizon-Stammlösung** wird hergestellt, indem man 1,5 mg Dithizon in 100 mL Trichlormethan zur Analyse löst. Die Lösung wird kühl, gut verschlossen und dunkel aufbewahrt. In der Literatur wird beschrieben, dass man die Lösung mit Schwefelsäure überschichten soll, was ich allerdings nicht gemacht habe.

Die **Blei-Stammlösung** erhält man, indem man 159,75 mg Bleinitrat in 0,25 L dest. Wasser löst und diese Lösung dann 1 zu 100 verdünnt. Alternativ kann man auch gleich eine Lösung mit der genannten Konzentration an Bleiionen herstellen. Ich habe diese Methode gewählt, um die Genauigkeit beim Wägen zu erhöhen. Es entsteht eine Lösung mit einer Konzentration von $\beta_{\text{Pb}^{2+}}=4$ mg/L. Auch alle folgenden Konzentrationen an Blei beziehen sich auf das Ion und nicht auf das Salz.

Carbonatpuffer: Eine Lösung aus Natriumcarbonat in dest. Wasser ($c=0,1$ mol/L) wird zu gleichen Teilen mit einer Natriumhydrogencarbonatlösung ($c=0,1$ mol/L) gemischt. Der pH-Wert sollte um die 10 liegen.

Etwas destilliertes Wasser wird in ein Gefäß gefüllt. Das Gefäß vorher mit Deioniat spülen, um Rückstände von Schwermetallionen zu entfernen (dieses Wasser wird später zum Verdünnen gebraucht).

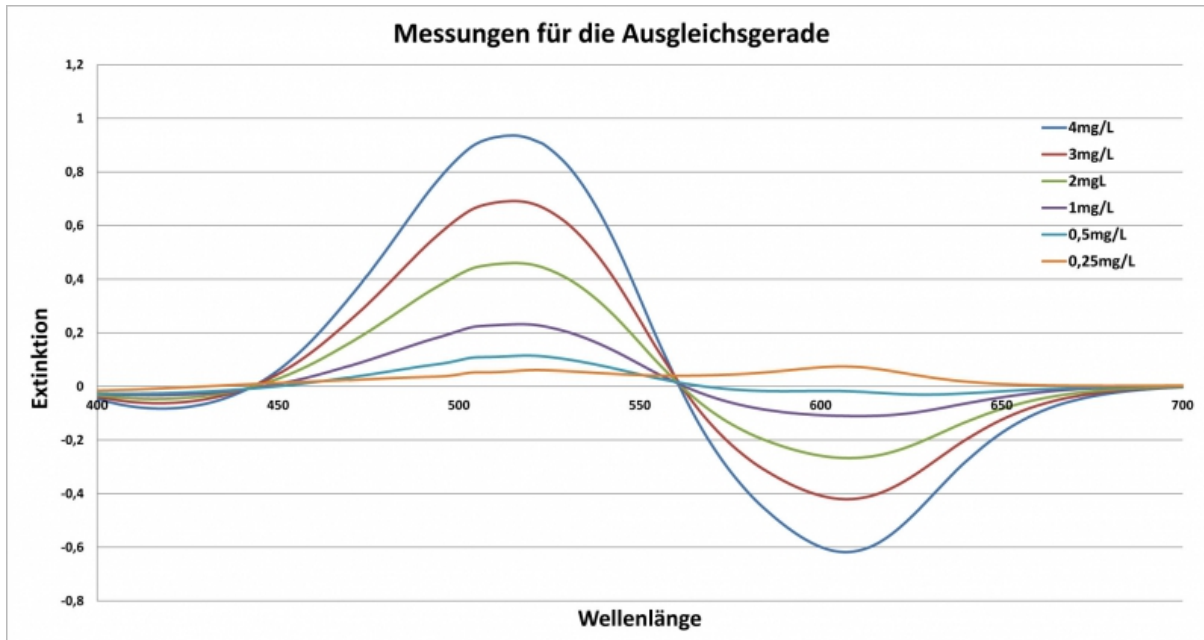
Hinweis: Alle wässrigen Lösungen müssen in destilliertem Wasser hergestellt werden, da sonst Messfehler auftreten. Die Methode ist sehr empfindlich, bidestilliertes Wasser (aus einem Destamat oder Ähnlichem) eignet sich am besten.

2. Erstellen der Ausgleichsgerade:

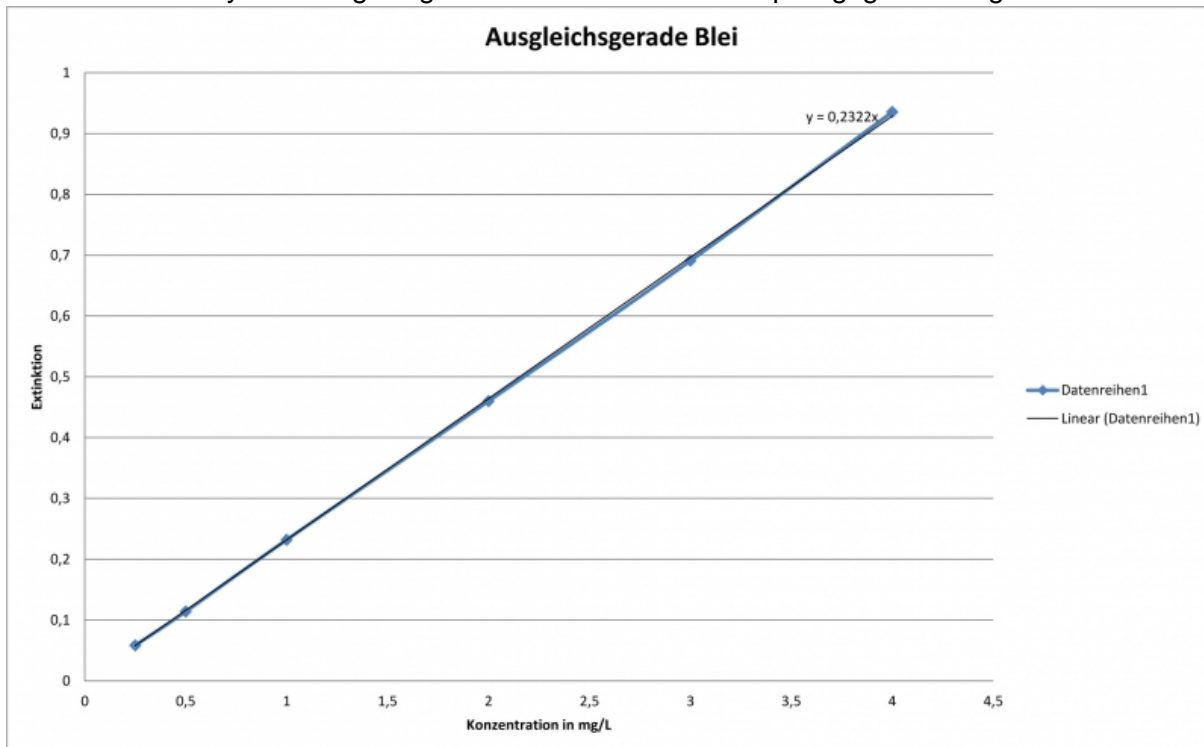
Zuerst stellt man aus der vorher angefertigten Bleilösung eine Verdünnungsreihe her (4 mg/L; 3 mg/L; 2 mg/L; 1 mg/L; 0,5 mg/L; 0,25 mg/L; 0,125 mg/L). Am einfachsten macht man dies gleich in den Eppendorfgefäßen, das eingesetzte Volumen sollte bei allen 0,8 mL betragen. Als Nächstes werden 0,2 mL des Carbonatpuffers hinzugegeben. Der letzte Schritt ist die Zugabe von 0,8 mL Dithizonlösung. Nun werden alle Eppis verschlossen und jeweils für 30 sec gevortext. Zusätzlich zu den Standardlösungen wird eine weitere Probe als Leerprobe/Referenzwert hergestellt. Dazu gibt man 0,8 mL Wasser in ein Eppi und verfährt genau gleich wie mit den Proben.

Die organische Phase (untere Phase) wird nun gegen die Leerprobe im Spektralphotometer bei einer Wellenlänge von 515 nm gemessen. Man sollte darauf achten, dass man wirklich nur die organische Phase in die Messküvette pipetiert und die Küvette dann mit einem Deckel verschließt. Benutzt man nur eine Messküvette für mehrere Proben, muss man die Küvette nach jeder Messung mit Trichlormethan spülen und austrocknen.

Die Ergebnisse der Messungen sollten - als Diagramm dargestellt - dann so aussehen:



Die Extinktionen der jeweiligen Proben bei 515 nm werden in Abhängigkeit zur jeweiligen Konzentration in ein Koordinatensystem eingetragen. Es sollte sich eine Ursprungsgerade ergeben:



3. Messen einer unbekanntes Konzentration:

Um eine unbekanntes Konzentration zu messen, verfährt man genau wie oben. Es wird ebenfalls gegen Leerprobe gemessen.

Die Konzentration an Blei in der Probewird durch Abgleich mit der Ausgleichsgerade bestimmt.

Entsorgung:

Trichlormethan und die Dithizonstammllösung werden in den Abfall für halogenierte Kohlenwasserstoffe gegeben.

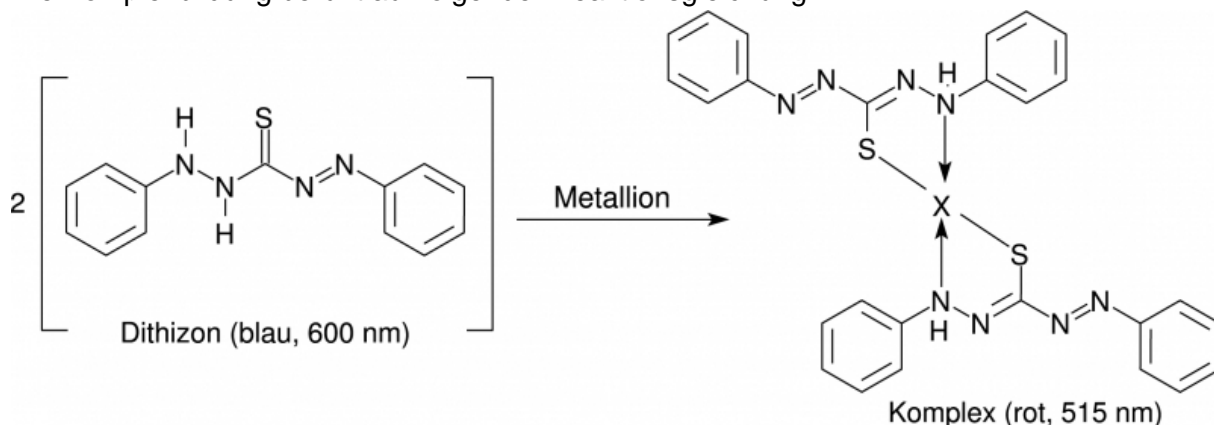
Der Carbonatpuffer kann über den Ausguss entsorgt werden

Brennslagen und Bleidithizonate (farbige Phase der Proben) werden in den Schwermetallabfall gegeben

Erklärung:

Das Dithizon reagiert mit den Metallionen in der Lösung und bildet dabei einen rot gefärbten Komplex, der in Wasser nicht löslich ist, in unpolaren Lösemitteln dagegen schon. Durch Messung der Zunahme der roten Farbe bzw. Messung der Abnahme der grünen Farbe in der org. Phase kann bestimmt werden, wie viel Metallionen sich in einer definierten Menge Lösung befinden. Die Methode ist allerdings nicht spezifisch für Blei. In der Art und Weise, in der sie hier beschrieben wurde, ist sie völlig unspezifisch. Sie eignet sich um die Anwesenheit eines bestimmten Metallions festzustellen und zu quantifizieren, wenn keine anderen Metallionen in der Lösung vorhanden sind. Mit Hilfe von Kaliumcyanid als alkalischer Puffer kann neben Blei nur Thallium und Wismut extrahiert werden, was die Methode spezifischer macht. Da ich diese Spezifität allerdings bisher nicht gebraucht habe, habe ich diese Verfeinerung der Methode bisher nicht getestet.

Die Komplexbildung beruht auf folgender Reaktionsgleichung:



Die Extraktion der Bleiionen aus der wässrigen Phase in die organische Phase findet nur im alkalischen Bereich statt, weshalb der alkalische Puffer hinzugefügt wird. In der erwähnten Abwandlung übernimmt das KCN diese Aufgabe.

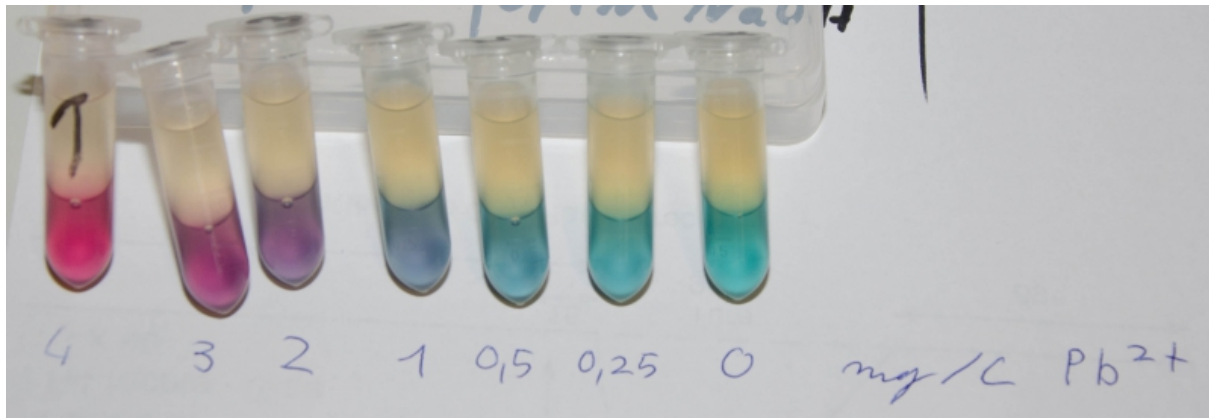
Bemerkungen:

Die Methode wurde aus der Literatur dahingehend abgewandelt, dass sie für kleine Mengen anwendbar ist (in der Literatur wird oft mit großen Volumina von bis zu einem Liter gerechnet), KCN-Lösung durch Carbonatpuffer ersetzt und statt Tetrachlorkohlenstoff Trichlormethan als Lösungsmittel verwendet wurde. Vermutlich wäre auch die Verwendung von Dichlormethan möglich, dies müsste allerdings erst getestet werden.

Möchte man andere Metalle nachweisen, sollte man erst einige Probemessungen durchführen und dann eine geeignete Wellenlänge für die Messungen wählen. Grund dafür ist, dass Dithizon mit verschiedenen Metallen verschiedenfarbige Komplexe bildet. An dieser Stelle sei auf die Tabelle im in der Literatur angegebenen Wikipedia-Artikel verwiesen.

Bilder:

So sollten die Proben für die Ausgleichsgerade in etwa aussehen:



Literatur und Quellen:

E. Merck: Die Untersuchung von Wasser, 1974, S.24-29

F.X. Mayer, P. Schweda: Studien zur quantitativen Bestimmung von Mikrogrammmengen Blei; Mikrochimica Acta 1-3, 1956: 467 - 510

Wikipedia: Dithizon ; (08.04.15)