

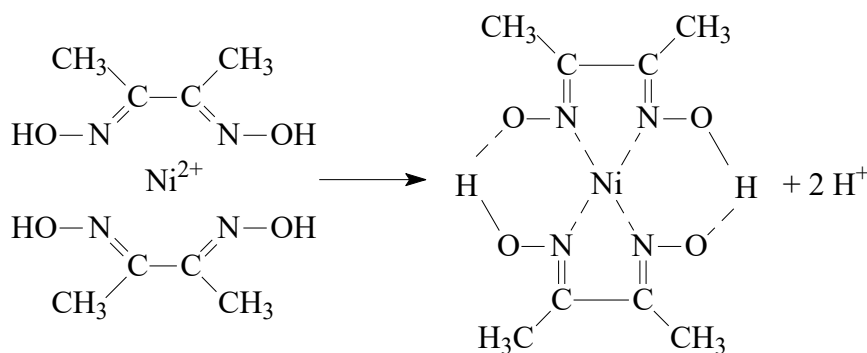
Ni²⁺-ion koncentrációjának meghatározása gravimetriás módszerrel

A tömeg szerinti kémiai elemzés egyik fajtája a csapadékos módszer (megkülönböztetünk még kioldásos, desztillációs és elektrogravimetriás módszereket is), amely során a minőségileg ismert anyaghoz olyan reagenst adagolunk, amely a meghatározandó anyaggal reagálva nehezen oldódó vegyületet képez (*lecsapási forma*), így az analit kvantitatíven leválik. Ezt szűréssel vagy centrifugálással különítjük el, majd mosás és szárítás (szükség esetén kalcinálás) után jól definiált (sztöchiometrikus) összetételűvé tesszük (*mérési forma*). A mérési forma pontos összetételének ismeretében számítjuk ki a meghatározandó alkotórész mennyiségét az ismeretlen mintában.

A gravimetria igen nagy pontosságú mérési eljárás, pl. műszeres analitikai mérésekhez használt kalibráló oldatok pontos koncentrációját gyakran ezzel a módszerrel határozzák meg. Hátrányként említendő azonban, hogy nem automatizálható és időigénye nagyobb, mint a titrimetriáé, valamint precízebb munkavégzést igényel, így az esetek túlnyomó többségében spektroszkópiai és elektrokémiai eljárások váltották fel a gravimetrikus módszereket.

A mérés elve:

A Ni²⁺-ionok minőségi kimutatására használatos dimetil-glioxim (diacetil-glioxim) mennyiségi meghatározásra is kiválóan alkalmas. A dimetil-glioxim (DMG) a Ni²⁺-ionokkal vörös színű (eper piros), vízben gyakorlatilag oldhatatlan kelát komplexet alkot ($\text{Ni}(\text{DMG})_2$):



A Ni²⁺-ion a komplexképző nitrogén atomjainak nem kötő elektronpárjaival koordinatív kötést hoz létre. A lecsapás folyamán az oldat kissé savanyodik, a reakció során ugyanis a Ni²⁺-ion a DMG protonjait helyettesíti. Ebből adódóan a csapadék erős ásványi savakban oldódik a komplexképző protonálódása miatt. A Ni²⁺-ionok teljes leválasztásához négyszeres mennyiségű dimetil-glioxim szükséges, amelyet 1%-os alkoholos oldat formájában adagolunk. Túl sok alkoholos oldatot nem használhatunk, mert töményebb etil-alkoholban a skarlátvörös színű csapadék oldódik. Az alkoholos reagens oldat térfogata ne legyen nagyobb a vizes oldat fél térfogatánál, különben mérhető mennyiségű csapadék marad oldatban. A tartós forralást is kerülni kell, hiszen a kevés alkoholt tartalmazó vízből a reagens főleg kicsapódik, így pozitív mérési hibát követhetünk el. A kelát komplex ecetsavas (acetát-puffer) vagy ammóniás közegben választható le mennyiségileg. 1:1 hígítású ammónia alkalmazása esetében a sok ammónium-só (NH₄Cl) jelenléte nem zavar. A csapadék igen nagy térfogatú, nehezen mosható, ezért nem célszerű 50 mg nikkelnél többet leválasztani. Jól szűrhető formában akkor válik le a Ni(DMG)₂, hogyha a reagenst erősen savas oldathoz adagoljuk, és ammóniával fokozatosan növeljük a pH-t a kis oldékonyságnak megfelelő pH tartományig (pH 6-10).

Szükséges vegyszerek: 2 M HCl

1%-os dimetil-glioxim oldat (96%-os alkoholban oldva)

1:1 NH₄OH**Mérési eljárás:**

A vizsgálandó Ni²⁺-ionos oldat 50 cm³-ét, amely legfeljebb 50 mg Ni²⁺-iont tartalmaz, analitikai pontossággal 400 cm³-es főzőpohárba pipetázunk, majd 5 cm³ 2M-os HCl-oldattal gyengén megsavanyítjuk és térfogatát desztillált vízzel kb. 150 cm³-re egészítjük ki. Az oldatot gázegő segítségével felforraljuk, majd a láng elvétele után 30 cm³ alkoholos 1%-os dimetil-glioxim reagenst adunk hozzá. A forró oldatot 7 cm³ 1:1 hígítású NH₄OH-oldattal lúgosítjuk (NH₄Cl – NH₄OH puffer rendszer alakul ki) a reagens lassú hozzáadásával, az oldat folyamatos keverése mellett (szükség esetén annyi ammóniát adunk még hozzá, hogy éppen ammónia szagú legyen, ekkor az oldat egy cseppje a vörös lakmusz színét éppen kékre színezi). A lúgosítás során leválik az eper piros színű csapadék, a letisztult oldat ekkor halványsárga színű lesz. Az oldatot óraüveggel lefedve vízfürdőn 30 percig állni hagyjuk, így öregítve a

csapadékot. A csapadékot előzőleg 120°C-on szárított és lemért tömegű G3-as üvegszűrőre visszük (melegen leszűrjük) és a főzőpohárban maradt csapadékot két alkalommal 30 cm³ forró vízzel kvantitatíve kimossuk (ez a szűrőn lévő csapadék mosása miatt is célszerű). A lecsapás teljességéről a szűrlethez adott néhány csepp dimetil-glioxim oldattal győződünk meg. A tégelyt a csapadékkal 120°C-on tömegállandóságig (kb. 2 óra) szárítjuk, majd lehűlést követően lemérjük a tömegét (szükség esetén exsikkátorban tároljuk). Mérési alak a NiC₈H₁₄N₄O₄.

1 mol nikkel-dimetil-glioxim csapadék 1 mol nikkelt tartalmaz.

Megjegyzések:

A csapadékos oldatot nem célszerű 10-12 óráig hidegen állni hagyni, mert könnyen kiválik a dimetil-glioxim is fehér tűs kristályok alakjában. Tégelytisztításkor a csapadék főtömegét a tégelyből eltávolítjuk, a maradékot pedig meleg 1:1 hígítású sósavval oldjuk ki.

Feladat:

Számítsa ki az oldat nikkel tartalmát g/ampulla egységben.

$$\text{Átszámítási szorzószám: } \frac{Ni}{Ni(DMG)_2} = 0,2032$$

$$M_{DMG} = 116,0 \text{ g/mol}$$

$$M_{Ni(DMG)_2} = 288,92 \text{ g/mol}$$

$$M_{Ni} = 58,71 \text{ g/mol}$$

Gravimetriás meghatározás menete képekben



Rongy segítségével letörjük az ampulla tetejét, ügyelve rá, hogy a benne lévő mérendő oldatból ne történjen veszteség.

Az ampulla tartalmát egy kisméretű főzőpohárba (100mL) öntjük. Amennyiben az oldat nehezen folyik ki belőle, úgy az ampulla aljának gyenge kocogtatásával segíthetjük a folyamatot.

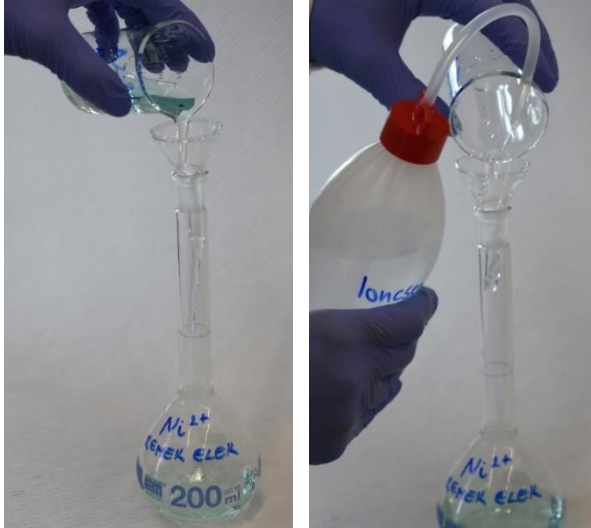


Az ampulla szájánál néhány csepp mérendő oldat maradhat, amely az ampulla megfordításakor a külső üvegfelületen folyhat végig, így okozva veszteséget a vizsgálandó oldat térfogatában. Ezt elkerülendő ioncserélt vízzel mossuk az ampulla szája körüli részt.



Az ampullában maradt oldatot háromszor, kis térfogatú ioncserélt vízzel kvantitatíve a főzőpohárba mossuk, az előző pontnak megfelelően ügyelve a veszteségek elkerülésére.

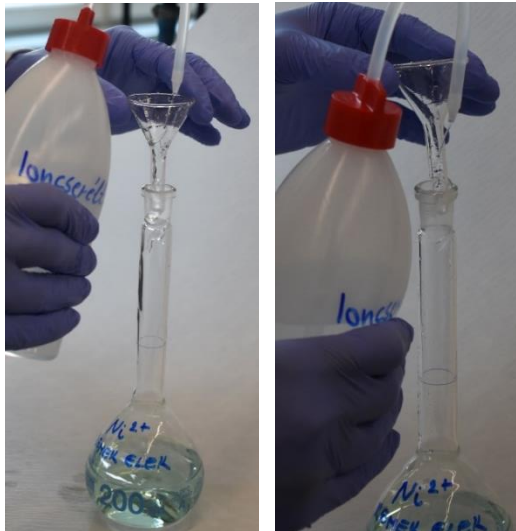
Ugyanezt a lépést megismételjük az ampulla tetejével is.



A Ni²⁺-ionokat tartalmazó oldatot bemosó tölcser segítségével 200mL-es mérőlombikba öntjük.

A főzőpohár csőrénél maradt vizsgálandó oldatot ioncserélt vízzel a lombikba mossuk.

A főzőpohárban maradt oldatot háromszor, kis térfogatú ioncserélt vízzel kvantitatíve a mérőlombikba mossuk, ügyelve a veszteségek elkerülésére.



Ioncserélt vízzel a mérőlombikba mossuk a bemosó tölcserben maradt mérendő komponenst.

A bemosó tölcser eltávolításakor kevés vízzel a tölcser-szár végéről is lemossuk az esetlegesen ott maradt mérendő komponenst, majd jelre töltjük a mérőlombikot.



Pipetta labda segítségével a kétjelű 50mL-es hasas pipetta felső jele fölé szívjuk a mérőlombikból a törzsoldatot.

Papírtörülkövel letöröljük a pipetta végét, hogy a pipetta szárának külsejére tapadt mérőoldat cseppek ne kerüljenek bemérésre, majd a felső jelre állítást követően 400mL-es főzőpohárba mérünk 50 mL törzsoldatot. Érdeemes a pipetta hegyét hozzáérinteni a főzőpohár falához a bemérés során, így az alsó jelre állítása könnyebben megvalósítható.



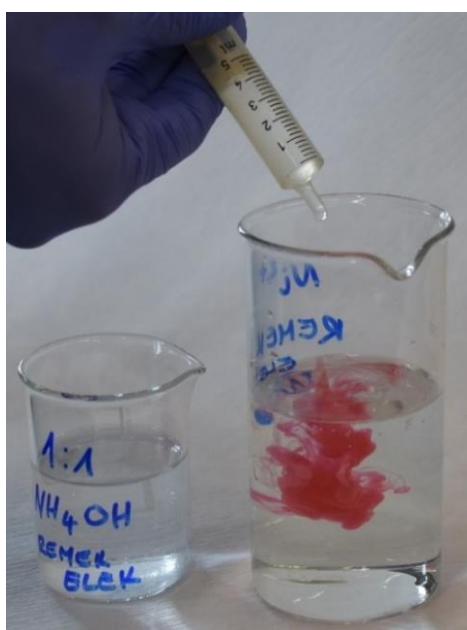
A bemért törzsoldathoz 5 mL 2M-os HCl-oldatot mérünk hozzá egy műanyag fecskendővel, majd ioncserélt vízzel 150 mL-re egészítjük ki az oldat térfogatát, mert a leválasztást célszerű viszonylag híg oldatból végezni.

Az oldatot vasháromlábra helyezett kerámiahálóra tesszük, és gázégő segítségével felforraljuk.



A felforralt oldatot levesszük a kerámiahálóról, majd egy perc eltelte után 30 mL alkoholos 1%-os dimetil-glioxim reagenst adunk hozzá, lassan, az elegy folyamatos, üvegbottal történő keverése mellett. Mindez azért fontos, mert a hozzáadott 96%-os alkoholos oldat forráspontja kisebb, így könnyen felforrhat és kifut. Legalább négyszeres DMG felesleget alkalmazunk, mert a lecsapószer fölöslege növeli a csapadékleválasztás hatékonyságát (ennek oka az oldhatósági szorzatra vezethető vissza).

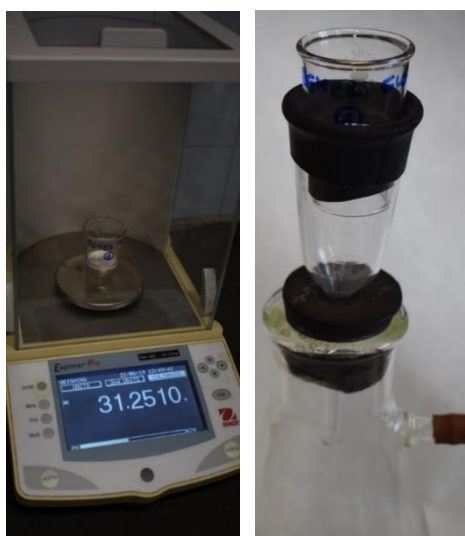
A forralás azért fontos, mert meleg (forró) oldatból történő leválasztáskor nagyobb szemcseméretű csapadék képződik.



Tekintettel arra, hogy a Ni(DMG)₂ kelát komplex ásványi savakban jól oldódik, ezért 7 mL 1:1 hígítású ammónia oldattal közömbösítjük a sósavas közeget csapadékleválasztáskor. Az ammónia-oldatot lassan, az oldat intenzív keverése (üvegbottal) közben adjuk hozzá, így biztosítva a Ni²⁺-ionok kvantitatív leválasztását sztöchiometrikus összetételű csapadékként.



A csapadék kristályosodását, szemcseméretének növekedését segíti, ha a csapadékot az anyalúgon állni hagyjuk és 1 órán keresztül vízfürdön öregítjük. Az ammónia jelentős kipárolgásának elkerülése érdekében a főzőpoharat óraüveggel fedjük le.



Előzőleg 120°C-on tömegállandóságig szárított, és exsikkátorban (szilikagél felett) tárolt, G3-as üvegszűrőt (maximális pórusmétere 16-40 µm) tartalmazó szűrőtégely üres tömegét lemérjük, feljegyezzük, majd gumikónusz segítségével a szívópalackhoz rögzítjük. A vízszugárszivattyúhoz gumicső segítségével rögzítjük a szívópalack szívócsonkját, majd a vízcsapot maximálisan megnyitjuk az elérhető legjobb vákuumhatás elérése érdekében.



Az csapadékot melegen szűrjük egy üvegbot segítségével, amely mentén végigfolyatva az anyalúgot a Ni(DMG)₂ fennmarad az üvegszűrőn. A főzőpohárban maradt kelát komplexet kétszer 30 mL forró ioncserélt vízzel az üvegszűrőre mossuk, hasonlóan a korábbi művelethez. Ez a lépés a csapadék mosására is szolgál annak érdekében, hogy a felületéhez kötődött szennyező komponensek ne okozzanak pozitív mérési hibát a tömegméréskor.

A vákuum megszüntetésekor először a gumicsövet húzzuk le a szívópalack szívócsonkjáról, majd ezt követően zárjuk el a vízszugárszivattyút.



A leválasztás teljességéről úgy győződhetünk meg, hogyha a szívópalackban összegyűlt anyalúghoz néhány mL dimetil-glioxim oldatot adagolunk. Szükség esetén 1:1 hígítású ammóniát is csepegtethetünk hozzá.

Amennyiben leválik a kelát komplex, úgy a mérést újabb 50 mL oldattal meg kell ismételni.



A csapadékot tartalmazó üvegszűrőt körülbelül 2 órán keresztül 120°C-on tömegállandóságig szárítjuk, majd exsikkátorba helyezük, és a következő laborgyakorlat alkalmával lemérjük a tömegüket.

A feladathoz kapcsolódó munkavédelmi előírások

Vegyület	Veszély (H-mondatok)	Óvintézkedés (P-mondatok)
HCl	<p>H290 Fémekre korrozív hatású lehet.</p> <p>H314 Súlyos égési sérülést és szemkárosodást okoz.</p> <p>H335 Légúti irritációt okozhat.</p>	<p>P303+P361+P353 HA BŐRRE (vagy hajra) KERÜL: Az összes szennyezett ruhadarabot azonnal le kell vetni. A bőrt le kell öblíteni vízzel [vagy zuhanyozás].</p> <p>P305+P351+P338 SZEMBE KERÜLÉS esetén: Több percig tartó óvatos öblítés vízzel. Adott esetben a kontaktlencsék eltávolítása, ha könnyen megoldható. Az öblítés folytatása.</p> <p>P390 A kiömlött anyagot fel kell itatni a körülvevő anyagok károsodásának megelőzése érdekében.</p> <p>P501 A tartalom/edény elhelyezése hulladékként.</p>
Dimetil-glioxim	<p>H228 Tűzveszélyes szilárd anyag.</p>	<p>P210 Hőtől/szikrától/nyílt lángtól/forró felületektől távol tartandó. Tilos a dohányzás.</p>
Ammónia	<p>H314 Súlyos égési sérülést és szemkárosodást okoz.</p> <p>H335 Légúti irritációt okozhat.</p> <p>H400 Nagyon mérgező a vízi élővilágra.</p>	<p>P260 A por/füst/gáz/köd/gőzök/permet belélegzése tilos.</p> <p>P280 Védőkesztyű/védőruha/szemvédő/arcvédő használata kötelező.</p> <p>P303+P361+P353 HA BŐRRE (vagy hajra) KERÜL: Az összes szennyezett ruhadarabot azonnal le kell vetni. A bőrt le kell öblíteni vízzel [vagy zuhanyozás].</p> <p>P305+P351+P338 SZEMBE KERÜLÉS esetén: Több percig tartó óvatos öblítés vízzel. Adott esetben a kontaktlencsék eltávolítása, ha könnyen megoldható. Az öblítés folytatása.</p> <p>P403+P233 Jól szellőző helyen tárolandó. Az edény szorosan lezárva tartandó.</p> <p>P501 A tartalom/edény elhelyezése hulladékként.</p>