

kolm korda järjest, kontrollides ja reguleerides vahepeal elektrodide otste vahelist kaugust. Enne spektrite fotografeerimist tuleb tingimata kontrollida kondensorsüsteemi läätsede õiget asendit ja spektrograafi pilu ühtlast valgustust (töö 3.1).

Analüside tege mine. Analüside tegemisel määratakse saadud proovides ainult praktikumi juhendamise ja poolt mädatud elementide kontsentratsioonid.

Fotoplaat asetatakse spektroprojektoris esemeklaasile ja raua spektrile toetudes (raua spekter on iga etaloni ja analüsitava proovi puhul põhikomponendi spektriks) otsitakse atlaste plaanšettide abil üles vajalikud spektrijoonte paarid. Töö lihtsustamiseks tähistatakse need fotoplaadil (nende spektrijoonte kohale tehakse fotoemulsioonile tindiga märk).

Järgnevalt viiakse fotoplaat mikrofotomeetri esemeklaasile (emulsiooniga üles). Plaat kinnitatakse ja fokuseeritakse ning fotomeetritakse (töö 3.3) analüütilist paari moodustavad spektrijooned kõikide etalonide spektrites ja analüsitava proovi spektrites. Fotomeetrida tuleb etalonide kaupa, mõttes kõigepealt määratava elemendi spektrijoonetunemised ühe etaloni spektrites ning seejärel võrdlusjoone tunemised sama etaloni spektrites, mitte aga selliselt, et esialgu mõdetakse määratava elemendi spektrijoonetunemised kõigi etalonide spektrites ning seejärel võrdlusjoone tunemised kõigi etalonide spektrites. Rahuldavate tulemuste saamiseks tuleb ühte ja sama spektrijoonet igas spektris fotomeetrida vähemalt kaks korda (s.o. kuus lugemist ühe etaloni kohta). Fotomeetrimise tulemused kantakse tabelisse 3.7.1.

Fotomeetrimise tulemused

Etaloni ja spektri nr.	S _a	S _v	ΔS	ΔS _k *
291/1				
291/2				
291/3				

jne.

*ΔS_k - analüütilist paari moodustavate spektrijoonete tunemiste vahe aritmeetiline keskmine iga etaloni ja analüsitava proovi kohta.

Etalonidele saadud tulemuste alusel koostatakse kalibrimisgraafik koordinaatides lgC - ΔS_k, kusjuures määratavate elementide kontsentratsioonid etalonides antakse praktikumi juhendaja poolt. Määratavate elementide kontsentratsioonid analüsitavates proovides leitakse kalibrimisgraafiku abil.

3.8. Naatriumi ja kaaliumi leekfotomeetria lineaarne sõltuvus [6, lk. 201-214]; [9, lk. 81-87].

3.8.1. Töö ülesanne. Tutvumine leekfotomeetria olemusega. Naatriumi ja kaaliumi määramine lahuses või pinnaseproovides.

3.8.2. Teoreetiline osa. Leekfotomeetria on üheks aatomisioonspektraalanalüüsi valdkonnaks, mille puhul ergastusallikana kasutatakse leeki. Leegi saamiseks kasutatakse seejuures mitmesuguseid põlevaid segusid, mille valikul on võimalik varieerida saadava leegi temperatuuri vastavalt analüüsi ülesandele. Nii saadakse propaani ja õhu korral leegi temperatuuriks 1935 °C, atsetüleeni ja õhu segu kasutamisel on leegi temperatuur keskmiselt 2250 °C ning ulatub atsetüleeni ja hapniku segu puhul 3137 °C-ni.

Leegi spektril on kaks järgmist olulist iseärasust.

1. Leegi spektris on kõrvuti spektrijoonetega ka intensiivsed molekulaarsed ribad, mis kuuluvad põhiliselt molekulide osadele (CH, C₂, CN, OH, NH). Leegis leiduvatele mo-

alljärgnevalt vaadeldakse kolme.

1. Võrdlusmeetod. Meetod põhineb määratava elemendi aatomite kiirguse intensiivsuse võrdlemisel analüüsitava lahuse ja standardlahuse puhul. Analüüsi tegemiseks valmistatakse analüüsitava proovi lahust ja üks standardlahust. Seejuures ei või määratava elemendi kontsentratsioon standardlahuses erineb liiga palju selle kontsentratsioonist analüüsitava proovi lahuses. Peale lahuste fotomeetrimist (määratava elemendi aatomite kiirguse intensiivsuse mõõtmist) arvutatakse määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitava lahuses järgmise valemi alusel:

$$C_x = C_{st} \frac{a_x}{a_{st}}$$

kus C_x - määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitava lahuses,

C_{st} - määratava elemendi kontsentratsioon standardlahuses,

a_x - mõõteriista skaala lugem analüüsitava lahuse puhul, a_{st} - mõõteriista skaala lugem standardlahuse puhul.

Täpsemate tulemuste saamiseks kasutatakse kahte standardlahust. Ühes nendest peab määratava elemendi kontsentratsioon (C'_{st}) olema väiksem kui analüüsitava lahuses (C_x), teises (C''_{st}) aga suurem:

$$C'_{st} < C_x < C''_{st}$$

Määratava elemendi kontsentratsioon on siis arvutatav järgmiselt:

$$C_x = C_{st} + \frac{a'_{st} - a''_{st}}{(C'_{st} - C''_{st}) \cdot (a_x - a'_{st})}$$

kus a_x , a'_{st} ja a''_{st} - mõõteriista skaala vastavad lugemid. Võrdlusmeetodit kasutatakse juhul, kui on vaja läbi viia vaid üksikute proovide analüüs.

2. Kalibrimisgraafiku meetod. Meetodit rakendatakse siis, kui analüüsitavaid proove on hästi palju. Analüüsise läbiviimiseks valmistatakse rida standardlahuseid määratava elemendi erinevate kontsentratsioonidega. Peale nende lahuste

lekulidele (O_2 , CO , H_2O , N_2) vastavad ribaspektrid asetsevad lühikeselaineilises ultraviolettkiirguse piirkonnas ning on väikese intensiivsusega. Molekulaarsed ribad paljudel juhtudel segavad analüüsimist, kuigi ka nende eneste järgi on analüüsise tegemine võimalik (magneesiumi määramine MgO molekulaarsete ribade järgi $\lambda_{max} = 3710 \text{ \AA}$ või $\lambda_{max} = 3820 \text{ \AA}$).

2. Leegi spekter on spektrijoonte poolest suhteliselt väene. See annab võimaluse kasutada väikese lahutusvõimega aparate. Tavaliiks on siin analüütiliste joonte väljaeraldamine interferentsfiltritega. Seega on leekfotomeetrias kasutatav aparatuur suhteliselt lihtne. Kuna spektrijoonte vahesus leegi spektris annab võimaluse fotomeetri suurte piiruladustega töötamiseks, saadakse lihtsa aparatuuriga äärmiselt väikesed määratavate elementide avastamispiirid (kuni 10^{-9} g/cm^3).

Võrreldes elektriliste ergastusallikatega on leek äärmiselt stabiilne. Seetõttu saab määrata suure täpsusega (1. SISSEJUHATUS).

Käesolevaks ajaks on leekfotomeetrilised meetodid välja töötatud rohkem kui 60 elemendi määramiseks. Eriilise eelise annab leekfotomeetria kasutamine leelis- ja leelismuldmetallide määramisel.

Analüüsitava proov peab olema eelnevalt lahustatud. Õhuvoolu või kütusena kasutatava gaasi abil pihustatakse lahustatavaid aineid ning kantakse õhu ja gaasi segu põleti leeki. Leegis toimuvad mitmed protsessid, millest põhilisteks on lahusti aurustumine aerosooliosakestest, tahkete aerosooliosakeste eneste aurustumine ja molekulide termiline disotsiatsioon aatomiteks, aatomite ergastumine ning nende isoleomiliku kiirguse eraldumine. Vastava lainepikkusega kiirgus eraldatakse leegi üldisest kiirgusest ning registreeritakse fotoelemendi või fotokordisti abil. Seejuures näitab mõõteriista skaala lugem otseselt kiirguse intensiivsust, mis on võrdelises sõltuvuses määratava elemendi kontsentratsioonist analüüsitava proovis, kui eelnevalt määratav liiga kontsentratsioonide piirkonda. See võimaldab määrata kontsentratsioonid mitmel meetodil, millest

fotomeetrimist koostatakse kalibriimisgraafik koordinaatides: määratava elemendi kontsentratsioon standardlahustes - mõõterihista skaala lugem. Peale analüüsivate lahuste fotometreerimist leitakse kalibriimisgraafikult määratava elemendi kontsentratsioonid.

3. Lisamismeetod. Meetod võimaldab kõrvaldada proovi põhikomponendi mõju määramistulemustele. Lihtsamal juhul tehakse analüüs selliselt, et fotomeetrimisel võetakse mõõterihista skaala lugemid analüüsitava lahusele (a_x) ja analüüsitava lahusest võetud teisele osale, millesse on lisatud teatud kindel hulk määratavat elementi ($a_x + q$). Määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitava lahuses (C_x) arvutatakse seejuures järgmiselt:

$$C_x = C_q \cdot \frac{a_x}{a_x + q}$$

kus C_q - määratava elemendi lisatud kontsentratsioon.

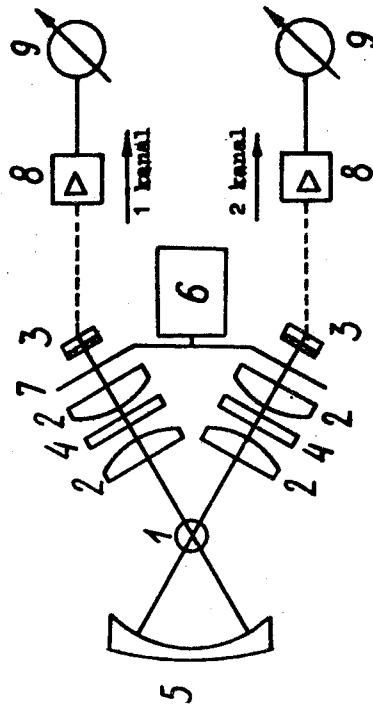
Tapsetate tulemuste seamiseks arvutatakse määratava elemendi kontsentratsioon mitme erineva liisendi kasutamisel või leitakse kalibriimisgraafikult, mis on koostatud koordinaatides: määratava elemendi lisatud kontsentratsioon - mõõterihista skaala lugem, selle pikendamisel kuni lõikumiseni abstsissiteljega. Määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitava lahuses annab siis kalibriimisgraafiku abstsissiteljel seadud lõik nullist kuni lõikepunktini.

3.8.3. Töö teostamine.

3.8.3.1. Naatriumi ja kaaliumi määramine lahuses.

Vajalikud aparatuurid, reaktiivid ja töövahendid. Töö viiakse läbi leekfotomeetril FLAPHO-4, mis kujutab endast 2-kanalilist aparati ja mis on ette nähtud kahe erineva elemendi üheaegselt määramiseks. Selle aparraadi optiline skeem on toodud joonisel 3.8.1. Leegist (1) tulev kiirgus projekteeritakse läätsele (2) abil aparraadi mõlemas kanalil asetsevatele fotoelementidele (3). Määratava elemendi aatomitele vastava kiirguse väljaeraldamiseks leegi üldisest kiirgusest kasutatakse mõlema kanali puhul vastavaid interferentsfilt-

reid (4) (naatriumi määramisel läbilaskvusmaksimumiga $\lambda_{max} = 5880 \pm 30 \text{ \AA}$, kaaliumi määramisel $\lambda_{max} = 7670 \pm 40 \text{ \AA}$). Leegi taha on asetatud sfääriline peegel (5) leegi kiirguse tagasipeegeldamiseks. Interferentsfiltreid läbinud kiirgus mooduleeritakse elektrimootori (6) abil käivitatava ketasmodulaatori (7) abil, mis perioodiliselt sulgeb ja avab kiirguse juurdepääsu mõlema kanali fotoelementidele (3). Viimaste poolt antav vahelduv fotovool mõlemas kanalil võimendatakse ja alaldatakse mõlema kanali mõõtevõimendite (8) poolt ning seda näitavad mõlema kanali mõõteriistad (9).



Joon. 3.8.1. Leekfotomeetri FLAPHO-4 optiline skeem:
1 - leek; 2 - läätsed; 3 - fotoelementid; 4 - interferentsfiltrid; 5 - sfääriline peegel; 6 - elektrimootor; 7 - ketasmodulaator; 8 - mõõtevõimendid; 9 - mõõteriistad

Naatriumi ja kaalliumi standardlahus valmistatakse eelnevalt 110 °C juures kuivatatud naatrium- ja kaalliumkloriidist. Lähtestandardlahus valmistatakse Na^+ ja K^+ -ioonide kontsentratsiooniga 1 mg/cm³ mõõtekolvis mahuga 100 cm³ 0,2542 g NaCl ja 0,1907 g KCl lahustamisel. Standardlahused kalibrimisgraafikute koostamiseks valmistatakse mõõtekolvides mahuga 100 cm³ lähtestandardlahuse lahjendamisel selliselt, et need oleksid naatriumi ja kaalliumi suhtes järgmistest kontsentratsioonidega:

- 1) 5 $\mu\text{g Na}^+/\text{cm}^3$; 5 $\mu\text{g K}^+/\text{cm}^3$,
- 2) 10 $\mu\text{g Na}^+/\text{cm}^3$; 10 $\mu\text{g K}^+/\text{cm}^3$,
- 3) 20 $\mu\text{g Na}^+/\text{cm}^3$; 20 $\mu\text{g K}^+/\text{cm}^3$,
- 4) 40 $\mu\text{g Na}^+/\text{cm}^3$; 40 $\mu\text{g K}^+/\text{cm}^3$,
- 5) 60 $\mu\text{g Na}^+/\text{cm}^3$; 60 $\mu\text{g K}^+/\text{cm}^3$,
- 6) 80 $\mu\text{g Na}^+/\text{cm}^3$; 80 $\mu\text{g K}^+/\text{cm}^3$.

Lähtestandardlahuse mõõtmiseks kasutatakse gradueeritud pipette mahuga 1; 5 ja 10 cm³.

Peale standardlahuste valmistamist kalibrimisgraafikute koostamiseks ja analüüsitava lahuse ettevalmistamist (antakse praktikumi juhendaja poolt mõõtekolvis mahuga 100 cm³ ning selle lahuse ruumala tuleb viia märgini destilleeritud vee lisamise teel) seatakse töökorde leekfotomeeter.

Leekfotomeetri töökorde seadmine.

1. Lülitada vooluvõrku leekfotomeetri ja kompressori pistikud.
2. Käivitada kompressor.
3. Reguleerida õhuvool vaskpoolse rotameetri järgi piirkonda 150 - 180 dm³/t. (parempoolne ülemine halli märgiga käepide rotameetri kõrval).
4. Keerata gaasiballooni peal olev käepide lahti, kuni manomeetrid hakkavad näitama (üks ~5 kg/cm², teine 1,0 - 1,1 kg/cm²).
5. Reguleerida gaasivool keskmise rotameetri järgi piirkonda 7 - 8,5 dm³/t. (parempoolne keskmine punase märgiga käepide rotameetri kõrval).
6. Süüdata leek (vaskpoolne nupp välgu stilisatsiooniga), vajutades 10-s vaheseadega nupule, kuni leek süttib.

7. Reguleerida leek gaasi reguleerimise käepideme abil sobivaks.

8. Lülitada sisse leekfotomeeter (nupp vasakul all, keerata 90° paremale, süttib lamp selle nupu kohal).

9. Asetada leekfotomeetri peal asetsevatesse avadesse vajalikud valgusfiltrid peegelpinnaga leegi poole.

10. Kontrollida veel leeki. Leegi helesinised koonused peavad olema teravate piirjoontega ja pealt selgelt nähtava kaarja joonega. Selle saavutamiseks tuleb reguleerida gaasi juurdevoolu kiirust. Leegi vähene värelemine ei sega.

Analüüsitingimused.

Leekfotomeetrisse pihustatakse destilleeritud vett ja potentsioemeeetri abil (parempoolsed nupud keskmisel paneelil) viiakse mõlema kanali mõõteriista osutid nullile. Seejärel pihustatakse kõige suurema kontsentratsiooniga standardlahust ja viiakse mõlema kanali mõõteriista osutid mäidule 96 algul jämereguleerimisnuppude (vasakpoolsed astmelise reguleerimisega nupud keskmisel paneelil) ja seejärel peenreguleerimisnuppude (keskmised nupud keskmisel paneelil) abil. Destilleeritud vee pihustamisel viiakse mõlema kanali mõõteriista osutid uuesti nullile ja võetakse mõõteriistade skaalade lugemid veel kaks korda kõige suurema kontsentratsiooniga standardlahusele. Peale igakordset mõõteriistade osutite nullile viimist destilleeritud vee pihustamisel võetakse mõõteriistade skaalade lugemid kolm korda ka teiste kontsentratsioonidega standardlahustele ja analüüsitava lahusele.

Seejärel lülitatakse leekfotomeeter välja, mida tuleb teha järgiselt.

1. Sulgeda gaasivool gaasiballoonist.
2. Oodata, kuni leek kustub.
3. Lülitada välja kompressor.
4. Lülitada välja leekfotomeeter (nupp vasakul all keerata 90° paremale, lamp selle nupu kohal kustub).
5. Võtta välja pistikud seinakontaktist.

Standardlahustele saadud fotomeetrimise tulemuste alusel koostatakse kalibrimisgraafikud: naatriumi ja kaalliumi kontsentratsioonid standardlahustes, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ - mõõteriistade skaalade keskmised lugemid. Naatriumi ja kaalliumi kontsentratsioonid analüüsitava lahustes leitakse kõigepealt kalibrimisgraafikute abil.

Lisaks sellele tuleb praktikumi juhendaja poolt näidataud

määratavatest elementidest ühe kohta teha ka kalibriimisgraafiku arvutus ning leida selle elemendi kontsentratsioon (koos usalduspiiridega) arvutustel saadud kalibriimisgraafiku valemil alusel (töö 3.14).

3.8.3.2. Naatriumi ja kaaliumi määramine pinnaseproovides.

Vajalikud a paradiid, reaktiivid ja töövahendid. Samad, mis antud töö esimeses variandis (töö 3.8.3.1). Pinnaseproovid tuleb ette valmistada teflonist aurutusnõus vee- ja liivavannil, kasutades kontsentreeritud vesinikkloriidhapet, mahuvahetades 1:1 vee-ga lahjendatud vävelhapet ja 35%-list vesinikfluoriidhapet. Ettevalmistatud analüüsitavaid proovid viiakse mõõtekolbidesse mahuga 250 cm³. Standardlahused kalibriimisgraafikute koostamiseks valmistatakse mõõtekolbides mahuga 100 cm³ lähtestandardlahuste (1 mg Na⁺/cm³ ja 1 mg K⁺/cm³) lahjendamisel selliselt, et need oleks naatriumi ja kaaliumi suhtes järgmiste kontsentratsioonidega:

- 1) 5 g Na⁺/cm³; 5 g K⁺/cm³,
- 2) 10 g Na⁺/cm³; 10 g K⁺/cm³,
- 3) 15 g Na⁺/cm³; 15 g K⁺/cm³,
- 4) 20 g Na⁺/cm³; 20 g K⁺/cm³,
- 5) 40 g Na⁺/cm³; 40 g K⁺/cm³.

Seejuures tuleb kõikidesse nendesse standardlahustesse viia 2,5 cm³ kontsentreeritud HCl.

Pinnaseproovide ettevõtmistamine. Teflonist aurutusnõusse kaalutakse 0,5000 g kuiva pinnaseproovi. Sellele lisatakse 5 cm³ lahjendatud (1:1) H₂SO₄ ja 15 cm³ 35%-list HF. Aurutusnõu asetatakse veevannile ja soojendatakse, segades selle sisu aeg-ajalt teflonpeatliga. Hapete täielikuks väljaurutamiseks viiakse aurutusnõu hiljem liivavannile ja kuumutatakse kuni valgete aurude eraldumise lõppemiseni. Seejärel aurutusnõu jahutatakse, kuni jääk lahustatakse 6-7 cm³ kontsentreeritud vesinikkloriidhappes (vajaduse korral liivavannil kuumutades) ja saadud lahustatakse kvantitatiivselt üle 250-cm³ mahuga mõõtekolbi, täites mõõtekolvi hiljem destilleeritud vee lisamisega märgini.

Peale standardlahuste valmistamist ja pinnaseproovide ettevalmistamist seatakse töökorda leekfotomeeter (töö 3.8.3.1).

Analüüsides teemine.

Kalibriimisgraafikute koostamiseks kasutatakse standardlahused ja analüüsitavaid lahused fotomeetritakse analoogiliselt eelmises töös kirjeldatuga (töö 3.8.3.1).

Standardlahuste fotomeetrimise tulemuste alusel koostatakse kalibriimisgraafikud: naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid standardlahustes, $\mu\text{g}/\text{cm}^3$ - mõõteriistade skaalade keskmised lugemid. Naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid analüüsitavares lahustes leitakse kõigepealt kalibriimisgraafikute abil.

Lisaks sellele tuleb praktikumi juhendaja poolt näidatud määratavatest elementidest ühe kohta teha ka kalibriimisgraafiku arvutus ning leida selle elemendi kontsentratsioon (koos usalduspiiridega) arvutustel saadud kalibriimisgraafiku valemil alusel (töö 3.14).

Pinnaseproovide puhul antakse analüüsi tulemusel protsentides, ümberarvestatuna naatrium- ja kaaliumoksiididele. Seejuures:

$$\% \text{Na}_2\text{O} = \frac{C_1 \cdot 1,3478 \cdot 250}{10^6 \cdot a} \cdot 100$$

$$\text{ja} \quad \% \text{K}_2\text{O} = \frac{C_2 \cdot 1,2046 \cdot 250}{10^6 \cdot a} \cdot 100,$$

kus C₁ ja C₂ - kalibriimisgraafikutelt leitud naatriumi ja kaaliumi kontsentratsioonid $\mu\text{g}/\text{cm}^3$,

a - analüüsiks võetud pinnaseproovi mass g.

3.9. Kaltsiumi ja magneesiumi määramine aatomiabsorptsioon-spektraalanalüüsil [1, lk. 233-254], [4], [5], lk. 96-104].

3.9.1. Töö ülesanne. Tutvumine aatomiabsorptsioon-spektraalanalüüsi olemusega. Kaltsiumi ja magneesiumi määramine lahuses.

3.9.2. Teoreetiline osa. Aatomiabsorptsioon-spektraalanalüüsi põhineb määratava elemendi ergastamata aatomite poolt neelatud elektromagnetilise kiirguse mõõtmisel. Ergastamata aatomid võivad neelata ainult ühe või teise kindla lainepikk-