

## Töö metoodika

Silikaadi happega lagundamisel saadud lahus filtritakse vajaduse korral (kui ta sisaldab punast poiükromaatide sadet), kuunatakse peaaegu keemistemperatuurini ning klaaspulgaga energilisel segamisel lisatakse kiiresti tilgutades (tõbe all!) konts. ammoniaagi vesilahust, kuni on näha, et sademe hulk enam ei suurene (vältida ülehulka!). Seejärel lisatakse 2 N ammoniaagi lahust, kuni keedu + klaasis olev lahuse omandab nõrga ammoniaagi lõhna. Nüüd lisatakse suspensioonile 10 cm<sup>3</sup> kloorvett, mille pH on 2N 1 KOH lahuse abil eelnevalt viidud 6 või 7-ni ja segatakse hoolikalt. Pärast sademe koagulatsioonil alustatakse kobe selle eraldamist filtrimise teel läbi hõreda tuhavaba (punase või kollase trükiga või punase lindiga pakend) filtripaberi. Filtraat kogutakse 250 cm<sup>3</sup>-lisse koonilisse kolbi. Kui kogu lahine sade koos lahusega on filtrile kantud, loputatakse sademekämpudega kaetud keeduklaasi sisepinda väikeste 1%-lise NH<sub>4</sub>Cl kuuma lahuse portsjonitega (ca 5 cm<sup>3</sup>) mis seejärel kallatakse filtrile. Loputamist korratakse 3 kuni 4 korda. Kui vilmane loputuslahus on filtrist läbi voolanud, võetakse filter koos sademega klaaslehttrilt ja paigutatakse keeduklaasi, kus viidi läbi sadestamine. Sade lahustatakse võimalikult vähese hulga kuuma 1 N HCl abil (1:1 lahj. HCl). Klaaspulgaga segades peenestatakse filterpaber ning korratakse hüdroksiidide sadestamist ja filtrimist, nagu eespool kirjeldatud. Kui kogu lahine sade on filtril, viiakse keeduklaasi väikesed tuhavaba filterpaberi kildukesed ja neid klaaspulga abil mööda sisepinda edasi nihutades pühitakse klaasile kinnistunud sademeosakesed seelt lahti. Paberitükike lükatakse seejärel filtrile ja keeduklaasi loputatakse iga sellise operatsiooniga järel paar korda kuuma 1%-lise NH<sub>4</sub>Cl lahusega, et lahti hõõrutud sadet filtrile kanda. Protsessi korratakse, kuni sade on täielikult üle kantud filtrile. Filtril asuvat sadet pestakse veel 2-3 korda kuuma NH<sub>4</sub>Cl lahusega ja lastakse teatud aeg nõrguda.

Kogutud filtraat asetatakse asbestvõrgule, kaetakse uuriklaasiga ja keedetakse 15 min. Cl<sub>2</sub> eemaldamiseks. Pärast jahtumist kantakse filtraat kvantitatiivselt 250 cm<sup>3</sup>-lisse mõõtkolbi ja täidetakse veega kriipsuni.

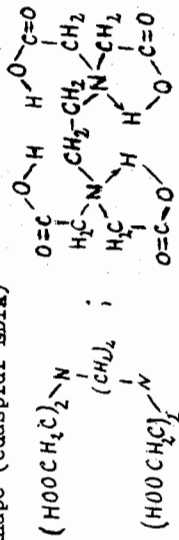
Lehter koos sademe ja filtriga asetatakse 300 cm<sup>3</sup>-lise keeduklaasi kobile ja filtrile tilgutatakse 6 N HCl, kuni suurem osa sademest on lahustunud.

Edasi jätkatakse filtri töötlemist tilkadena lisatava kuuma 0,1 N HCl-ga, kuni metallioonid on filtrist välja pestud. Siis visatakse filter ära. Keeduklaasis olev lahustatakse pärast jahtumist 100 cm<sup>3</sup>-lisse mõõtkolbi, sinna kallatakse ka keeduklaasi loputamiseks kasutatud loputusvee portsjonid (loputatakse 0,1 N HCl lahusega) ja siis täidetakse kolb veega kriipsuni.

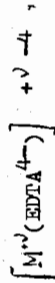
## Kompleksonomeetria

Kompleksonomeetria (trilonomeetria) kuulub mahtanalüüsi kompleksimoodustamismeetodite hulka ja on üks tänapäeva kõige olulisemaid analüüsimismeetodeid.

Meetod on rajatud sellele, et etüleendiामीintetraädikhape (edaspidi EDTA)



on võimeline moodustama väga püsivaid, vees hästi lahustuvaid ja enamikus värvusetuid sisekompleksühendeid koostisega



kus v on metalliooni laeng ja M - metallioon. Värvilised

on ainult selliste metallide kompleksühendid, mille hüdrateeritud ioonidel on ka vesilahustes värvus. Kompleksühendeid moodustavad EDTA-ga peasegu kõik metallioonid, v.a. Na, K, Rb, Cs ja väärismetallid. EDTA kompleksühendid  $Li^+$ ,  $Be^{2+}$ ,  $UO_2^{2+}$  ja  $Ti^{4+}$ -ga on aga ebapüsisvad. Kõiki ülejäänud metallioone on võimalik EDTA abil vahetult määrata.

EDTA on neijsaaluseline hape, mis on vees piiratud lahustuvusega. EDTA leelismetallide soolade lahustuvus on märgatavalt suurem. Seetõttu kasutatakse EDTA dinaatriumsoola, mis on tuntud trivaalnimetuse "kompleksoon III" ja "triloon B" all. Reaktsiooni metallioonide ja kompleksioon III vahel saab kirjeldada järgmise üldise võrrandi kaudu:



Sellest on näha, et reaktsiooni täielikkus oleneb lahuse pH väärtusest ja suureneb pH tõusuga. Happe kõrge kontsentratsiooni puhul lahuses on reaktsiooni tasakaal alati nihutatud vasakule. Mingi antud pH väärtuse puhul on leib reaktsiooni täielikkus tekkiva kompleksühendi püsivuskonstandi väärtusest. Suurema püsivusega kompleksühendid moodustuvad ka suhteliselt madalate pH väärtuste puhul. Väikese püsivusega kompleksühendid tekivad aga ainult kõrgete pH väärtuste juures.

Kompleksonomeetria kasutatakse peamiselt metallioonide mahtanalüütilisel määramisel, kuid kaudsete võtete abil on võimalik määrata ka paljusid anioone, nagu  $SO_4^{2-}$ ,  $MoO_4^{2-}$ ,  $VO_3^-$ ,  $VO_3^-$ ,  $S^{2-}$  jne. Samuti on kaudsete võtete abil võimalik määrata metallioone, mis EDTA-ga ei reageeri või mis moodustavad ebapüsisvaid kompleksühendeid.

#### Kasutatavad indikaatorid

Kompleksonomeetria on meetod põhiliselt metallioonide määramiseks. Seega saab ekvivalentsummendi kind-

laksmääramiseks kasutada ainult selliseid ühendeid, mis muudavad oma värvust seoses metallioonide kontsentratsiooni muutmisega lahuses. Sellised on värvained, millel on ligandi omadused. Kui ligand-värvaine reageerib metalliooniga, siis on tekkiiva kompleksühendi värvus erinev vaba ligandi värvusest. Selliseid indikaatoreid nimetatakse metalloksimeeteks indikaatoriteks. Seejuures peab metalliooni ja indikaatori kompleksühend olema väiksema püsivusega kui selle metalliooni kompleksühend EDTA-ga. Vastasel korral ei suuda EDTA indikaatorit tema kompleksühendist ekvivalentsummendi saabumisel välja tõrjuda ja indikaatori värvuse muutumist ei toimu või toimub alles pärast ekvivalentsummendi moodumist.

Kuna rõhuv enamik metalloksimeetetest indikaatoritest muudab oma värvust ka seoses vesinikioonide kontsentratsiooni muutumisega lahuses, siis tuleb lahuse pH fikseerida puhversegudega. Enamkasutatavad indikaatorid on järgmised.

Eriokroom must T (ka ET-00, erio T ja solokroom must T) on kolmealuselise hape ja võib seega olenevalt lahuse pH väärtusest omada kolme erinevat värvust:

helepunane  $\rightleftharpoons$  sinine  $\rightleftharpoons$  oranž

pH < 6                      6 < pH < 12                      pH > 12

Metallioonidega moodustab ta helepunaseid kompleksühendeid pH vahemikus 8-10. Vaba indikaator on sellises keskkonnas sinise värvusega. Indikaator leiab ulatuslikku kasutamist vee kareduse, Ca, Mg, Zn, Cd ja Mn määramisel. Tagasitiitrimismeetodil saab määrata veel ka Hg, Pb, In, Ga.

Indikaator on vesilahustes ebapüsisv (oksideerub õhuhapniku toimel). Seetõttu kasutatakse seda tahkel kujul segatuna NaCl-ga (suhtes 1:200). Sellist segu puistatakse tiitrimise eel tiitritavasse lahusesse mikrospaatliga, kuni värvuse intensiivsus on küllaldane. Indikaatori eriokroom must T olulisemaks puuduseks on asjaolu, et sellised

kasutamine kaltsiumi kompleksomeetriaalises määramisel. Magneesium, mis tugevalt leeliselises keskkonnas sadeneb hüdroksiidina, ei takista kaltsiumi määramist.

Nõrgalt happelises keskkonnas fluorestseerub vaba indikaator. Tema kompleksühendid vase ja mangaaniga aga ei fluorestseeru. Seetõttu kasutatakse fluoreksooni ka vase ja mangaani kompleksomeetriaalises määramisel. Sellisel juhul lõpetatakse titrimine lahuse fluoretsentsi ilmutamise momendil. Kuna, võrreldes teiste indikaatoritega, ekvivalentsumomendi määramiseks vajalik fluoreksooni kontsentratsioon on väga väike, võimaldab see indikaator määrata ka suhteliselt väikseid metallikontsentratsioone hea täpsusega.

#### Titrimisvõtted kompleksomeetrias

Olenevalt määratava elemendi või looni ning indikaatorite omadustest võib kompleksomeetrias kasutada mitmesuguseid erinevaid määramisvõtteid.

1. Otsene titrimine on võimalik sellisel juhul, kui määratava metalliooni jaoks on olemas sobiv indikaator, mis seoses määratavate metallioonide kontsentratsiooniga järelevalvusega muudab ekvivalentsumomendil oma värvust. Teiselt poolt, seaduse kohaselt, on metalliooni ja kompleksiooni vahelise reaktsiooni küllaldane kiirus.

Enne titrimist viiakse titritava lahuse pH väärtus vajaliku tasemeni happe või aluse lisamise teel.

Kuna metalliooni ja kompleksiooni vahelise reaktsiooni tulemusena vabanevad vesinikioonid, siis lisatakse lahuse pH fikseerimiseks veel puhversegu.

Juhul kui titritakse leeliselises keskkonnas, lisatakse metallhüdrokksiidi sadenemise vältimiseks enne pH reguleerimist veel mingisugust ligandit, mis seob metallioone kompleksühendisse. Seda nimetatakse abiligandiks. Abiligandid ja määratava metalli kompleksühend peab olema märga-

väga levinud elemendid nagu Cu, Fe, Al, Ni ja Co moodustavad temaga pelju püsivamaid komplekse kui EDTA-ga. Nende metallioonide juuresolekul kas või tühises kontsentratsioonil muutub indikaator kasutusvõimatuks, kuna ekvivalentsumomendil ei toimu värvuse muutumist. Seda nimetatakse indikaatori blokeerumiseks.

Indikaatoriga erikroon must T sarnaneb ka happeline kroonimust (happeline kroonitumesinine) ja seda kasutatakse samadel juhtudel ning samasugustes tingimustes.

Ksüleenooloranž moodustab nõrgalt happelistes lahustes enamasti helepunase värvusega kompleksühendeid paljude metallidega ( $Zn^{2+}$ ,  $Hf^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$ ,  $Th^{4+}$ ,  $VO_2^{2+}$ ,  $Tl^{3+}$ ,  $In^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Al^{3+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$  jne.). Vaba indikaator on nendes tingimustes helekollase värvusega. Indikaator on vesilahuses suhteliselt püsiv. Ta leiab ulatuslikku kasutamist Bi, Pb, Zn, Cd jt. metallide määramisel.

Mureksiid moodustab ammoniakkaalses lahuses (pH = 10) Cu, Ni- ja Co-ioonidega kollased kompleksühendid, Ca-ioonidega aga NaOH lahuses oranžpunase kompleksi. Vaba indikaator on leeliselises keskkonnas tumesinine. Seda kasutatakse sageli Cu, Ni, Co ja Ca määramisel. Indikaator ei ole vesilahustes püsiv. Seetõttu kasutatakse seda tahkelt segus NaCl-ga.

Metüülimoolsinine moodustab metallioonidega värvilisi kompleksühendeid nii happelises kui ka leeliselises keskkonnas. Happelistes lahustes kasutatakse seda Bi, Zn, Cd ja Pb määramisel (värvuse muutumine sinisest kollaseks), leeliselistes lahustes Mn, Zn, Cd, Mg, Ca, Sr, Ba määramiseks (värvuse muutumine sinisest halliks).

Fluoreksoon (ehk fluoretsentsindikaatorite hulk) või kalkoon) kuulub fluoretsentsindikaatorite hulka.

Tema kasutamine põhineb sellel, et ta moodustab leelismuldmetallidega tugevalt leeliselises keskkonnas fluorestseeruvaid kompleksühendeid. Vaba indikaator leeliselises keskkonnas ei fluorestseeru. Sellele on rajatud fluoreksooni

tavalt väiksema püsivusega kui EDTA kompleks määratava metalliooniga. Vastasel korral maskeerib abiligand määratavad ioonid reaktiivse toime eest. Abiligandina kasutatakse viin- ja sidrunhapet, nende Na-, K- või  $\text{NH}_4$  - sooli ning ammoniaaki (Cu, Cd, Zn, Ni, Co määramisel). Viimasel juhul on abiligand juba tavalliselt puhversegu koostises (ammoniaakpuhver) ja seda eraldi lisada ei ole vaja. Kui tiitritavale lahusele on lisatud abiligand ja pH väärtus on fikseeritud, lisatakse indikaator ja tiitritakse lahuse värvuse muutumiseni.

2. Tagasitiitrimist kasutatakse juhtudel, kui määratava metalliooni jaoks puudub sobiv indikaator või kui reaktsioon kompleksioon III ja metallioonide vahel toimub aeglaselt. Sellisel juhul lisatakse tiitritavale lahusele täpselt mõõdetud hulk kindla kontsentratsiooniga kompleksioon III lahust ühelulgas. Juhul kui reaktsioon määratava metalli ioonide ja ligandi vahel on aeglane, kuumutatakse lahust pärast kompleksioon III lisamist keemiseni. Seejärel reguleeritakse pH väärtus vajaliku tasemeni, lisatakse puhverlahus ning indikaator ja kompleksioon III ülehulk tiitritakse tagasi kindla kontsentratsiooniga metallisoolana lahuse abil. Indikaator valitakse tagasitiitrimiseks kasutatava soola katioonid järgi. Tagasitiitrimiseks kasutatava soola katioonid peavad kompleksioon III-ga moodustama vähempüsiva kompleksühendi kui määratava metalli ioonid. Tagasitiitrimiseks kasutatakse  $\text{ZnSO}_4$ ,  $\text{MgSO}_4$ ,  $\text{Zn}(\text{OH}_2\text{COO})_2$ ,  $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$  jt. sooli.

3. Asendustiitrimine leiab kasutamist eelmisega analoogilistel juhtudel. Võte põhineb määratava metalli ioonide ja ühelulgas lisatud mingi teise metalli EDTA kompleksile vahelisel asendusreaktsioonil:



Reaktsioon läheb lõpuni, kui määratava metalli ioonid moodustavad kompleksioon III-ga püsivama kompleksi kui väljatõrjutava metalli ioonid.

Reaktsiooni tasakaalu saab nihutada paremale ka selles teel, et lahusesse lisatakse abiligandit, mis seab väljatõrjutud ioonid kompleksühendisse, ei reageeri aga määratava metalli ioonidega.

Pärast asendusreaktsiooni lõpetamist reguleeritakse lahuse pH, lisatakse indikaator ja otseselt tiitrimisel kompleksioon III lahusega määratakse kindlaks väljatõrjutud ioonide kogus, mis on ekvivalentne määratavate ioonide hulgas.

4. Kaudne määramine sobib juhtudel, kui määratavad ioonid ei reageeri kompleksioon III-ga. Kaudsel teel määratakse peamiselt anioone, aga ka leelismetalle. Meetodi olemus seisneb selles, et määratavad ioonid sadestatakse mingi kindla koostisega vähelahustuva ühendina. Pärast sademe eraldamist ja pesemist see lahustatakse ning saadud lahuses määratakse tiitrimisel kompleksioon III lahusega sademe koostises olnud mingi teine komponent, mis määratavate ioonidega on stöhhiomeetrilistes suhetes. Näiteks sulfaatioonide määramisel sadestatakse need  $\text{BaSO}_4$  - na. Hiljem lahustatakse sade leeliselises keskkonnas kompleksioon III ülehulga juuresolekul. Seejuures  $\text{Ba}^{2+}$  - ioonid reageerivad viimasega. Kompleksioon III ülehulk tiitritakse tagasi mingi metallisoola lahusega.  $\text{Na}^+$  määramisel sadestatakse  $\text{Na}^+$  tsink-uranüülatsetaadina



Seejärel sade lahustatakse ja lahuses määratakse Zn sisaldus.

Kompleksioon III töölahuse valmistamine ja selle kontsentratsioonimääramine

Müügilolev kompleksioon III on mõnikord suhteliselt kõrge puhtusega ja püsiva koostisega. Seetõttu on võimalik valmistada täpselt teada oleva kontsentratsiooniga lahuseid kindla kaalutise tahke kompleksioon III lahustamise

teel. Selle aine suure pinna tõttu sisaldab ta aga märgatavas koguses adsorbeerunud niiskust. Sellest tingitud viigade vältimiseks kuumutatakse kompleksoon III enne kaalutise võtmist temperatuuril + 110° C konstantse kaaluni.

Kompleksoon III mittepiisava puhtuse korral on tema lahuse kontsentratsioon võimalik kindlaks määrata ka lahuse tiitrimise teel põhialahusega. Põhialahuse viimase valmistamisel võivad olla puhtad metallid, nende oksiidid või soolad, mis vastavad põhialahusele esitatavatele nõuetele ja reageerivad kompleksoon III-ga. Sagedamini kasutatakse Zn ja Pb ning nende okside või sooli.

Kuna EDTA reageerib metallioonidega kompleksühendeid moodustades praktiliselt alati suhtes 1:1, siis on kompleksoon III ekvivalentmass võrdne molekulaarsusega (M = 336,220).

Samuti on kompleksomeetriselt määratavate metallide ekvivalentmass võrdne aatommassiga.

Metoodika. Tehnilistel kaaludel kaalutakse teatud normaalsega lahuse saamiseks vajalik kogus tahket kompleksoon III ja saadud kaalutis lahustatakse ettearvatud destilleeritud vee hulgas. Seejärel kaalutakse analüütilistel kaaludel selline kogus puhaast metallet tsinki või tsinkoksiidi, et saada 100 cm<sup>3</sup> sama normaalsega ZnSO<sub>4</sub> lahust. Kaalutis kantakse kvantitatiivselt 100 cm<sup>3</sup>-lisse mõõtkolbi ja lisatakse väikeses ülehulgas 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahust. Kui kaalutis on lahustunud, lisatakse mõõtkolbi 2/3 kolvi ruumalast destilleeritud vett ja seejärel tilkhaaval 2 N NH<sub>4</sub>OH lahust kuni nõrga hägu püsimajäämiseni. Hägu lahustatakse 1-2 tilga 2 N H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lisamisega ja kolb täidetakse kriipsuni.

Nüüd täidetakse bürett varem valmistatud kompleksoon III lahusega. Pipeti abil võetakse 10 cm<sup>3</sup> ZnSO<sub>4</sub> lahust ja viiakse tiitrimisnõusse ning lahjendatakse 50 cm<sup>3</sup> veega. Seejärel lisatakse tilkhaaval 2 N NH<sub>4</sub>OH lahust ja loksutatakse. NH<sub>4</sub>OH lahust lisatakse seni, kuni tekkinud Zn(OH)<sub>2</sub> sade üuesti lahustub. Seejärel lisatakse saadud lahusele 2 cm<sup>3</sup>

puhverlahust (pH = 10) ja mikroskoopiliga erikroom musta segu keedusoolaga, kuni lahus omandab läbipaistva helepunasest värvuse. Nüüd tiitritakse saadud lahust kompleksoon III lahusega, kuni lahuse värvus muutub siniseks. Tiitrimistulemustest arvutatakse kompleksoon III lahuse normaalsus.

### Kaltsiumi ja magneesiumi määramine

Ca<sup>2+</sup> - ja Mg<sup>2+</sup> -ioonid moodustavad EDTA-ga suhteliselt väiksema piisavusega kompleksühendeid ( $lgK_{Ca} = 10,7$ ;  $lgK_{Mg} = 8,7$ ). Seetõttu on nende ionide kompleksomeetrisel määramisel vaja eelnevalt eraldada või maakeerida kõik teised EDTA-ga reageerivad ioonid. Et kindlustada toimivate reaktsioonide lõpuniinemist, tuleb määramised läbi viia aluselises keskkonnas. Kuigi kaltsium moodustab piisava kompleksühendi kui magneesium, ei ole piisavkonstantide erinevus piisav nende eraldi tiitrimiseks segust. Siin tuleb aga abiks Mg omadus moodustada tugevalt aluselises keskkonnas (pH > 10) väheleahustuv Mg(OH)<sub>2</sub> sade ( $lgK = 6,10^{-10}$ ), mis kompleksoon III-ga ei reageeri. Kaltsiumi määramisel aga on optimaalne pH väärtus just vahemikus 12-13, kus OH<sup>-</sup> -ioonide kõrge kontsentratsioon tõttu Mg(OH)<sub>2</sub> praktiliselt ei lahustu. Pärast kaltsiumi tiitrimist võib lahuse pH väärtuse viia 9,5-10 vahele NH<sub>4</sub>Cl lisamisega ja pärast Mg(OH)<sub>2</sub> lahustumist tiitrida Mg<sup>2+</sup> -ioonid. Selline järuline Ca<sup>2+</sup> ja Mg<sup>2+</sup> tiitrimine on otstarbekas siis, kui mõlema elemendi sisaldused on suhteliselt lähedased ega erine rohkem kui 2-3 korda.

Juhul, kui Ca<sup>2+</sup> ja Mg<sup>2+</sup> sisaldused on tugevasti erinevad, on kasulikum pH väärtusel 9,5 - 10 määrata mõlema elemendi summaarne sisaldus ja siis (või enne) teisest analüüsitava lahuse allikvootsest osast pH 12-13 juures kaltsiumisisaldus. Seejuures on võimalik kumbagi tiitrimist teostada erineva normaalsega töölahuse abil, või siis kummagi tiitrimise jaoks võtta erineva suurusega allikvootne osa, et saavutada vajalikku täpsust.

Töö metoodika. Kaltsiumi määramine. 300 cm<sup>3</sup>-lisse keeduklaa-

$Al^{3+}$  ja  $Fe^{3+}$  jälgedega segavat toimet ei ole va-  
 ja arvestada, kuna need ioonid antud pH väärtusel esinevad  
 hüdroksiididena. Pärast  $Na_2S$  lisamist kontrollitakse veel-  
 kord pH väärtuse vastavust nõuetele ja lisatakse spaatli  
 abil erikroom must T tahket segu  $NaCl$ -ga (1:100), kuni  
 lahus omandab küllalt intensiivse helepunase värvuse. Indi-  
 kaatori lillakas värvus näitab, et pH ei ole vajalikus va-  
 hemikus. Pärast indikaatori lisamist tiitritakse lahust  
 kompleksoon III lahusega, kuni indikaator tiitritavas la-  
 huses värvub siniseks. Kolme tiitrimistulemuse põhjal arvu-  
 tatakse iga tiitrimise puhul eraldi  $MgO$  sisaldus ja kesk-  
 mise tulemuse usalduspiir.

Kui  $Ca^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$  sisaldused on väga erinevad,  
 siis võetakse  $Mg^{2+}$  määramiseks uus portsjon analüüsitava  
 lahust 250  $cm^3$ -lisse koonilisse kolbi arvestusega, et  $Ca^{2+}$   
 ja  $Mg^{2+}$  summa tiitrimiseks kulaks 15-20 ml kompleksoon III  
 lahust. Mõõdetud lahust lahjendatakse dest. veega ruuma-  
 lani 100  $cm^3$ . 2 N  $NH_3$  lahuse abil viiakse selle pH  
 vahemikku 9,5-10, lisatakse 2,0  $cm^3$  puhverlahust ja eda-  
 si toimitakse nii, nagu eespool kirjeldatud.

Sellisel juhul saame tiitrimistulemustest arvutada  
 $Ca^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$  summaarse hulga mvaalides. Sellest lahuta-  
 takse varem (või ka hiljem) kindlaks määratud keskmine  
 $Ca^{2+}$  hulk mvaalides ja vahe kaudu arvutatakse  $MgO$  si-  
 saldus, kasutades võrrandit:

$$C_{MgO} = \frac{(N_k \cdot V_{k(i)} - \bar{M}_{Ca}) \cdot E_{MgO} \cdot V}{10 \cdot a \cdot w} \quad (\%)$$

Siin  $V_{R(i)}$  ja  $N_R$  on  $Ca^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$  summa i-radal tiitri-  
 misel kulunud töölahuse ruumala ja normaalalus,  $\bar{M}_{Ca}$  on  
 $Ca^{2+}$  määramisel leitud keskmine  $Ca^{2+}$  hulk mvaalides:

$$\bar{M}_{Ca} = \frac{\sum N_k \cdot V_{k(i)}}{n}$$

$MgO$  sisaldus arvutatakse eraldi iga tiitrimistulemuse  
 jaoks. Siis leitakse aritmeetiline keskmine ja selle  
 usalduspiir.

- 37 -

si mõõdetakse niipalju analüüsitava lahust, et selles  
 oleks mitte alla 0,1-0,2 mvaali  $Ca^{2+}$ . Lahus keeduklaasis  
 lahjendatakse dest. veega ruumalani 100  $cm^3$  ja lisatakse  
 2  $cm^3$  20%-list sahharoosilahust. Sahharoos moodustab  $Ca^{2+}$   
 -ioonidega lahustuva kompleksühendi ja takistab nende kaa-  
 saadenemist  $Mg(OH)_2$ -ga. Siis neutraliseeritakse lahus  $KOH$   
 lahuse abil (pH 6-8-ni) ja seejärel lisatakse 3,0  $cm^3$  5 N  
 $KOH$  lahust ning segatakse paari minuti jooksul. Pärast se-  
 da lisatakse spaatli abil niipalju fluoreksooni tahket se-  
 gu  $KNO_3$ -ga (1:200), et lahus omandaks kvartslambi all kül-  
 lalt heleda rohekaskollase fluorestsentsi. Seejärel tiitri-  
 takse keeduklaasis olevat lahust pideval segamisel sealsa-  
 mas kvartslambi all kompleksoon III lahusega kuni fluores-  
 tsentsi esimese järsku kustumiseni, mis tähistab ekvi-  
 valentsusmomendi saabumist.

Märkus. Tiitrimise ajal peab kasutama kaitseprille,  
 et kaitsta silmi ultraviolettkiirguse kahjuliku mõju eest.

Pärast kolme rahuldava kokkuvõttega tulemuse  
 saamist arvutatakse iga tiitrimistulemuse järgi  $CaO$   
 sisaldus, nende aritmeetiline keskmine ja selle usal-  
 duspiir.

Juhul kui  $CaO$  ja  $MgO$  sisaldused on suhteliselt  
 lähedased, ei visata lahuseid pärast  $Ca^{2+}$  tiitrimist ära,  
 vaid töötatakse edasi nagu näidatud allpool.

Magneesiumi määramine. Kaltsiumi ja magneesiumi lähe-  
 daste sisalduste korral lisatakse lahusele, milles  $Ca^{2+}$ -ioo-  
 nid on eespool kirjeldatud viisil ära tiitritud, tahket  
 $NH_4Cl$ , kuni lahuse pH langeb vahemikku 9,5-10, loksutatak-  
 se ja kontrollitakse, et  $Mg(OH)_2$  oleks täielikult lahustu-  
 nud. Siis lisatakse 2  $cm^3$  ca 10%-list  $Na_2S$  lahust. See on  
 vajalik  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $CO_2$  jälgedega maskeerimiseks. Kui tiit-  
 ritav lahus sisaldab kas või jälgedena  $Cu^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$  või  
 $CO_2$ -ioone, siis ekvivalentsuspunktiis värvuse muutmist  
 ei toimu või siis muutus on ebaterav (vt. eespool selle  
 indik. omadusi). Eriti tuleb arvestada  $Cu^{2+}$  jälgedega ole-  
 masolu, kuna destilleeritud vesi sisaldab sageli küllalt  
 palju vaske. Selliste takistuste ärahoidmiseks ongi va-  
 ja enne tiitrimist lisada  $Na_2S$  lahust.

- 36 -

Usalduspiiri arvutamisel magneesiumi määramise lõpptulemusele, mis saadakse  $Ca^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$  summast  $Ca^{2+}$  sisalduse lahutamise kaudu, tuleb arvestada  $Ca^{2+}$  ja  $Mg^{2+}$  summa määramisel,  $Ca^{2+}$  määramisel ning kompleksoon III töölahuse normaalsuse määramisel tekki vaid vigu. Kõigile nimetatud määramistulemustele arvutatakse aritmeetilise keskmise suhtelised dispersioonid ning nende summa kaudu lõpptulemuse üldine suhteline dispersioon

$$s_{r(C_{490})} = \sqrt{V_{r(C_{490})} + V_{r(Ca)} + V_{r(Mg)}}$$

Lõpptulemus väljendatakse kujul:

$$C_{490} = \bar{C}_{490} \pm s_{r(C_{490})} \cdot \bar{C}_{490} \cdot t$$

#### Raud(III)- ja alumiiniumioonide kompleksomeetriiline määramine

Fe(III)- ja Al-ioonid moodustavad kompleksoon III-ga väga püsivaid sisekompleksühendeid  $[Fe(EDTA)]^-$  ( $lgK_{FeEDTA} = 25,1$ ;  $lgK_{AlEDTA} = 16,1$ ). Raud(III)-EDTA kompleksist suurema püsivusega kompleksühendeid moodustab kompleksoon III veel ainult  $Zr^{4+}$ ,  $U^{4+}$ ,  $Bi^{3+}$  ja  $V^{3+}$ -ioonidega. Need elemendid aga esinevad looduslikes ja tehnilistes silikaatides väga harva arvestatavates hulkades. Peale selle ei ole U(IV) ja V(III) esinemine koos Fe(III)-ioonidega põhimõtteliselt võimalik tugevasti erinevate redokspotentsiaalide tõttu.

Ülaltoodu põhjal on Fe(III)-ioonide kompleksomeetriiline määramine looduslikes ja tehnilistes silikaatides võimalik ilma eelneva teistest komponentidest eraldamiseta. See teostatakse pH väärtusel 2, mille puhul muud komponendid kompleksoon III-ga praktiliselt ei reageeri. Märgitakse ainult suuremate Al hulkade segavat mõju, mis avaldub

kõrgemate tulemuste kaudu. Indikaatoritena Fe(III) kompleksomeetriilisel määramisel on leidnud kasutamist sulfo-salitsüülhape, tairon(tiron) ja kroomasurool S, mis moodustavad Fe(III)ioonidega intensiivse punakasvioletse või sinise värvusega kompleksühendeid. Need kompleksühendid lagunevad kompleksoon III toimel ja labus kaotab ekvivalent-susmomendil värvuse. Värvuse muutumine kolme esimese indikaatori puhul ei ole aga eriti terav ja tulemuste täpsus jätab sageli soovida. Sulfo-salitsüülhappe kui indikaatori oluliseks plussiks on see, et suuremate indikaatorhulkade lisamisel (1-2 ml 20%-list lahust) maskeerib ta  $Al^{3+}$ -ioonid ja kõrvaldab nende segava toime  $Fe^{3+}$  määramisel.

Kuna Al-kompleksonaadi püsivus on märgatavalt väiksem, tuleb Al kompleksomeetriiline määramine läbi viia kõrgematel pH väärtustel (3,5-5,0). Seejuures tuleb aga arvestada mitmete teiste elementide ionide tugevat segavat toimet ( $Fe^{3+}$ ,  $Co^{2+}$ ,  $Ni^{2+}$ ,  $Cu^{2+}$ ,  $Zn^{2+}$ ,  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ,  $Mn^{2+}$  jt.). Peale selle moodustavad  $Al^{3+}$ -ioonid üldnäidatud pH vahemikus hüdroliüsi tagajärjel inertseid hüdroksiühendeid, millistega kompleksoon III reageerib aeglaselt. See muudab  $Al^{3+}$ -ioonide otsese tiitrimise raskesti teostatavaks. Selle asemel kasutatakse tavaliselt tagasitiitrimismeetodit.

Tagasitiitrimismeetodil  $Al^{3+}$  määramine toimub nii, et analüüsitava lahusele lisatakse kompleksoon III töölahust ülehulgast, seejärel lahust kuumutatakse reaktiooni kiirendamiseks ja pärast tiitritakse kompleksoon III ülejääk mingi metallisoolaga lahusega tagasi.  $Al^{3+}$  eraldamine kõigist määramist segavaist ioonidest on seotud väga suurte raskustega. Seevastu on lihtne aga  $Al^{3+}$ -ioonide selektiivne määramine kompleksoon III toime eest fluoriidioonide abil. Reaktiooni tulemusena tekib kas vähelahunav  $AlF_2^+$  või hästilahustav, kuid väga püsiv kompleksühend  $[AlF_6]^-$  (olenevalt lisatud fluoriidioonide hulgast). Fluoriidioonid on võimelised lõhkuma isegi Al-EDTA kompleksi, kusjuures vaneb Al hulga ekvivalentne hulk kompleksoon III. See

välkeste  $Fe^{3+}$  ja suurte  $Al^{3+}$  hulkade määramisel. Esimene töövariant aga on kasulik väikeste Al hulkade määramisel suurte  $Fe^{3+}$  hulkade juuresolekul.

#### Töö metoodika

Pipeteeritakse selline hulk Al, Fe ja Ti hüdroksiidide lahustamisel saadud lahust 250  $cm^3$ -lisse koonilisse kolbi, et selles oleva  $Al^{3+}$  tiitrimiseks kuluks mitte alla 10  $cm^3$  kompleksoon III töölahust.

2 N  $NH_3$  lahuse abil tõstame selle lahuse pH väärtusse kaheni ja lisame büreti või pipeti abil sellise täpselt mõõdetud hulga kompleksoon III töölahust, et seda jääks reaktisoonil Fe(III)- ja Al(III)-ioonidega üle. Loksutame ja vilme nüüd lahuse pH tahke heksametüleentetraamiini ( $(CH_2)_6N_4$  (urotropiini) abil väärtuseni 4 ning kuumutame lahuse korraaks keemiseni. Jahutame, lahjendame dest. veega 100  $cm^3$ -ni ja tõstame urotropiini abil lahuse pH väärtuseni 5. Nüüd lisame vajaliku hulga indikaator ksüleenooloranži lahust (või selle tahket segu  $KNO_3$ -ga) ja tiitrimine  $ZnSO_4$  töölahusega punase värvuse tekkeni (I tiitrimine). Pärast tiitrimiseks kulunud lahuse ruumala ülesmäärimist lisatakse tiitritud lahusele 1 g tahket  $NH_4F$ , loksutatakse selle lahustumiseni ja kuumutatakse 5 min. Jooksul keemistemperatuuril juures. Nüüd lahust jahutatakse, kontrollitakse ja vajaduse korral reguleeritakse uuesti pH väärtust ning tiitritakse  $ZnSO_4$  töölahusega uuesti punase värvuseni (II tiitrimine). II tiitrimise tulemuse alusel arvutatakse  $Al_2O_3$  sisaldus analüsitavas aines ja I ning II tiitrimise tulemuste vahest  $Fe_2O_3$  sisaldus. Määramist korratakse, kuni saadakse vähemalt kolm rahuldava kokkulangevusega tulemust. Leitakse iga määramise puhul eraldi arvutatud  $Al_2O_3$  ja  $Fe_2O_3$  sisalduste aritmeetriselised keskmised ja nende usalduspiirid. Järgnevalt pipeteeritakse tiitrimisnõusse selline hulk analüüsivat lahust, et selle reaktisoonil Fe(III)-ioonidega kuluks mitte alla 10  $cm^3$  kompleksoon III lahust, tõstetakse 2 N  $NH_3$  lahuse abil pH väärtus 2-3-ni, lisatakse 1 g tahket  $NH_4F$  ja loksutata-

asjaolu võimaldab Al määrata enamiku teiste elementide juuresolekul. Määramise olemus seisneb selles, et analüüsitava lahusele lisatakse mõõdetud ülehulgas kompleksoon III töölahust, kuumutatakse reaktisooni kiirendamiseks ning kompleksoon III ülejääk tiitritakse tagasi metallisoolalahusega. Esialgselt lisatud ja tagasitiitritud kompleksoonihulkade vahe annab kõigi kompleksoon III-ga reageerivate elementide summaarse koguse. Kuna looduslikud ja tehnilised silikaadid sisaldavad tavaliselt ainult tühistes hulkades (jälgedena) Cu, Ni, Co, Zn, Cd, Pb ning Mn, Ca - ja Mg -iooneid kasutatavates tingimustes (pH 3-4) kompleksoon III-ga ei reageeri (meil on nad eraldatud), siis saame tiitrimise tulemusena tegelikult  $Al^{3+}$ - ja  $Fe^{3+}$ -ioonide summaarse hulga.

Pärast kompleksoon III ülejäägi tagasitiitrimist lisatakse tiitritavale lahusele ülehulgas  $NH_4F$  või NaF ja kuumutatakse reaktisooni kiirendamiseks. Al-kompleksonaadi lahustamisel vabanenud ekvivalentne kompleksoon III hulk tiitritakse sama metallisoolalahusega. Selle tiitrimise tulemusena saame leida Al sisalduse analüüsitava aines. Esimese ja teise tiitrimise vahe aga võimaldab arvutada Fe(III) sisalduse. Sellise määramiskäigu puhul on Fe määramise tulemused väiksema täpsusega kui Al määramise tulemused (vt. Mg määramise tulemuste usalduspiiri arvutamist).

Määramise võib läbi viia ka teistsiti. Sellisel juhul määratakse Fe ja Al summaarne hulk, nagu eespool kirjeldatud. Pärast esimest tiitrimist (kompleksoon III ülehulga tagasitiitrimine) aga visatakse tiitritud lahust ära ning tiitrimisnõusse pipeteeritakse uus alikvootne osa analüüsivat lahust. Sellele lisatakse ülehulgas  $NH_4F$  ja kompleksoon III lahust, kuumutatakse ja seejärel tiitritakse kompleksooni ülejääk tagasi metallisoolalahusega. Nüüd saame teise tiitrimise tulemustest arvutada Fe sisalduse ja kahe tiitrimistulemuse vahest Al sisalduse. Nagu võib näha, on teise variandi puhul olukord vastupidine ja Al sisalduse arvutamisel saame vähemtäpsed tulemused.

Märkus. Teist töövarianti on soovitatav kasutada



takse selle lahustumiseni. Seejärel lisatakse täpselt mõõdetud hulk kompleksoon III töölahust ülehulgas ja kuumutatakse 5 min. jooksul keemistemperatuuril. Pärast seda lahust jahutatakse, lahjendatakse 100 cm<sup>3</sup>-ni dest. veega, viiakse pH urotropiinil abil 5-ni, lisatakse vajalik hulk ksüleenooloranži ja tiitritakse kompleksoon III ülejääk tagasi ZnSO<sub>4</sub> töölahusega värvuse muutmise kollasest punaseks (III tiitrimine). Saadud tiitrimistulemuse alusel arvutatakse Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus ja I ning III tiitrimise tulemuste vahel Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus.

III tiitrimist korratakse samuti niikaua, kuni saadakse vähemalt kolm rahuldavalt kokkulangevat tulemust. Nüüd arvutatakse jälle uute Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leitud sisalduste standardhälbed ja usalduspiirid ning võrreldakse saadud tulemusi.

Tulemuste ja nende usalduspiiride arvutamine

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus arvutatakse kahe võrrandi järgi.

a) I ja II tiitrimise andmetest:

Fe(III) ja Al<sup>3+</sup> summa mvaalides leiame vahet  $V_{k(i)} N_k - V_{Zn(i)}$ .

N<sub>Zn</sub>, kus  $V_{k(i)}$  ja  $N_k$  on ülehulgas lisatud kompleksoon

III ruumala ja normaalsus i-ndal tiitrimisel,  $V_{Zn(i)}$  ja

N<sub>Zn</sub> on kompleksoon III ülejäägi tagasitiitrimiseks kulunud ZnSO<sub>4</sub> töölahuse ruumala ja normaalsus samal katsel.

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hulga mvaalides saame, kui ülaltoodud vahet oma-

korda lahutame II tiitrimise tulemuse aritmeetrilise keskmi-

se mvaalides ( $\bar{M}_{Al}$ ), kus

$$\bar{M}_{Al} = \frac{\sum N_{Fe} \cdot V_{Zn(i)}}{n} \quad \text{siin } V_{Zn(i)}$$

$$\bar{M}_{Fe} = \frac{\sum N_{Zn} \cdot V_{Zn(i)}}{n} \quad \text{siin } V_{Zn(i)}$$

ja N<sub>Zn</sub> on i-ndal II tiitrimisel kulunud ZnSO<sub>4</sub> töölahuse ruumala ja normaalsus. Seega

$$a) C_{Fe_2O_3(i)} = \frac{[(N_k \cdot V_{k(i)} - N_{Zn} \cdot V_{Zn(i)}) - \bar{M}_{Al}] \cdot \epsilon_{Fe_2O_3} \cdot V}{10 \cdot a \cdot w} \quad (\%)$$

b) III tiitrimise tulemustest:

$$C_{Fe_2O_3(i)} = \frac{(N_k \cdot V_{k(i)} - N_{Zn} \cdot V_{Zn(i)}) \cdot \epsilon_{Fe_2O_3} \cdot V}{10 \cdot a \cdot w} \quad (\%)$$

Siin  $V_{k(i)}$  ja  $N_k$  tähistavad enne i-ndat III tiitrimist lisatud kompleksoon III töölahuse hulka ja normaalsust.  $V_{Zn(i)}$  ja  $N_{Zn}$  aga i-ndal III tiitrimisel kulunud ZnSO<sub>4</sub> töölahuse hulka ja normaalsust.

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sisaldus arvutatakse samuti kahe võrrandi järgi.

a) I ja III tiitrimise tulemustest analoogselt eeltoodule

$$C_{Al_2O_3(i)} = \frac{[(N_k \cdot V_{k(i)} - N_{Zn} \cdot V_{Zn(i)}) - \bar{M}_{Fe}] \cdot \epsilon_{Al_2O_3} \cdot V}{10 \cdot a \cdot w} \quad (\%)$$

kus  $V_{k(i)}$ ,  $N_k$ ,  $V_{Zn(i)}$ ,  $N_{Zn}$  on i-nda I tiitrimise and-

med ja  $\bar{M}_{Fe}$  on III tiitrimisel saadud Fe (III) keskmine

hulk mvaalides:

$$\bar{M}_{Fe} = \frac{\sum (N_k \cdot V_{k(i)} - N_{Zn} \cdot V_{Zn(i)})}{n}$$

kus  $V_{k(i)}$ ,  $N_k$ ,  $V_{Zn(i)}$ ,  $N_{Zn}$  on i-ndale III tiitrimisele

vastavad andmed.

b) II tiitrimise tulemustest:

$$C_{Al_2O_3(i)} = \frac{N_{Zn} \cdot V_{Zn(i)} \cdot \epsilon_{Al_2O_3} \cdot V}{10 \cdot a \cdot w} \quad (\%)$$