

2. TÖID FOTOMEETRIAST

Fotomeetrilised analüüsimeetodid põhinevad määratava ühendi molekulide omadusel neelata optilise piirkonna elektromagnetilist kiirgust. Seejuures leitakse määratava ühendi kontsentratsioon elektromagnetilise kiirguse neeldumise mõõtmisel määratava ühendi lahuses. Fotomeetrilistel meetoditel on määratavad paljud orgaanilised ühendid. Anorgaaniliste ionide määramisel on enamikel juhtudel vajalik nende eelnev üleviimine sobivasse elektromagnetilist kiirgust neelavasse vormi.

Määratava ühendi molekulide neeldumisspektrid võivad olla elektromagnetilise kiirguse ultravioletses (200-400nm), nähtavas (400-760 nm) või infrapunases (0.8-1000 μ m) piirkonnas. Seejuures on neeldumisriba asukoht ning intensiivsus ultravioletses ja nähtavas spektri piirkonnas põhiliselt sõltuvad elektromagnetilist kiirgust neelava molekuli elektronstruktuurist ning keskkonna (solventi) omadustest. Vastavaid spektreid nimetatakse elektronspektriteks.

Anorgaaniliste ionide määramisel on põhilisteks fotomeetrilised meetodid nähtava spektri piirkonnas. Sõltuvalt kasutatavast aparatuurist jagunevad fotomeetrilised analüüsimeetodid fotokolorimeetrilisteks ja spektrofotomeetrilisteks meetoditeks. Nendest esimeste meetodite puhul kasutatakse suhteliselt lihtsat aparatuuri, mille puhul mõõdetakse valguse neeldumist teatud lainepikkuste piirkonnas (valgusfiltri läbilaskvuspiirkond). Teiste meetodite puhul mõõdetakse monokromaatselt valguse neeldumist, mille saamiseks lihtsate valgusfiltrite asemel tuleb kasutada keerulisemat aparatuuri.

2.1. Valguse neeldumise põhiseadused ja fotomeetriliste määramiste tingimused.

Kui valgusvoog intensiivsusega I_0 läbib lahusekihti, siis lahusekihti läbinud valgusvoo intensiivsus väheneb väärtuseni I . Valgusvoo intensiivsuse vähenemine toimub neeldumise tõttu lahuses. Intensiivsuse vähenemine peegel-

dumise ja hajumise tõttu võib fotomeetriliste analüüsimeetodite puhul jätta arvestamata.

Valgusvoo intensiivsuste I_0 ja I ning lahusekihi paksuse vaheline seos on määratud Bouguer-Lamberti seadusega, mille kohaselt sama lahuse ühesuguse paksusega kihid neelavad ühe ja sama osa nende langenud valgusest. Matemaatiliselt väljendub see seadus võrrandina:

$$I = I_0 e^{-a \cdot l} \quad (2.1.1)$$

kus e - naturaallogaritm alus,

a - neeldumistegur ja

l - neelava lahusekihi paksus.

Suhet:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

nimetatakse läbilaskvuseks (väärtus võib muutuda 0 kuni 1). Läbilaskvust väljendatakse ka protsentides. Kui läbilaskvuse väärtus on arvestatud lahusekihi paksusele 1 cm, nimetatakse seda läbilaskvusteguriks. Valguse neeldumist iseloomustab optiline tihedus ehk absorptsioon (A):

$$A = \log \frac{I_0}{I} = -\log T$$

Lahuse kontsentratsiooni ja optilise tiheduse vahelist seost väljendab Beer'i seadus, mille kohaselt lahuse optiline tihedus on võrdeline lahustunud aine kontsentratsiooniga kindla lahusekihi paksuse korral:

$$A = I_0 \cdot 10^{-C \cdot K_1} \quad (2.1.2)$$

kus K_1 - võrdelisustegur ja

C - lahustunud aine kontsentratsioon.

Lahusekihti läbinud valgusvoo intensiivsuse (I) sõltuvus lahusekihi paksusest (l), lahustunud aine kontsentratsioonist (C) ja lahusekihi paksusest

(1) on määratud Bouguer-Lambert-Beer'i ühendatud seadusega, mida nimetatakse ka fotomeetria põhiseaduseks:

$$I = I_0 \cdot 10^{-c \cdot K} \quad (2.1.3)$$

kus K - valguse neeldumistegur, mis sõltub lahustunud aine omadustest, temperatuurist, kasutatud lahustist ja valguse lainepikkusest;

Kui lahuse kontsentratsioon on väljendatud mol/dm^3 ja lahusekihi paksus cm , siis K kujutab endast molaarset neeldumistegurit, seda tähistatakse ϵ_1 ja võrrand (2.1.3) omandab kuju:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon_1 \cdot c \cdot l} \quad (2.1.4)$$

Seega fotomeetria põhiseaduse kehtivuse korral on lahuse optiline tihedus võrdeline molaarse neeldumisteguri, neelava aine kontsentratsiooni ja lahusekihi paksusega:

$$A = \epsilon_1 \cdot c \cdot l \quad (2.1.5)$$

Kui optilise tiheduse sõltuvust lahuse kontsentratsioonist kujutada graafiliselt (kindla lahusekihi paksuse korral), saadakse sirge, mis läbib koordinaatide alguspunkti.

Fotomeetria põhiseadus kehtib rangelt aga ainult teatud tingimustel: neelavate osakeste püsival koostisel (osakeste assotsiatsiooni, polümerisatsiooni, kondensatsiooni, hüdrolüüsi ja dissitsiatsiooni puudumine või konstantsus); monokromaatse valguse kasutamisel ja mõõtmiste läbiviimisel konstantsel temperatuuril. Analüüside läbiviimiseks on seega alati vajalik optimaalsete tingimuste valik.

1. Analüüsitava lahuse optimaalne pH väärtus on selline, mille puhul määratava ühendi ja reaktiivi enese optiliste tiheduste erinevus on kõige suurem. pH väärtuste püsivus analüüside läbiviimisel tagatakse puhverlahuste kasutamisega.

2. Fotomeetritava ühendi moodustamiseks vajalik reaktiiv peab olema võetud hulgas, mille edasine suurendamine enam fotomeetritava lahuse optilist tihedust ei muuda.

3. Kasutatav reaktiiv ei või moodustada valgust neelavaid ühendeid analüüsitava proovi teiste komponentidega. Selleks on tihti vajalik määratava ühendi eelnev eraldamine. Paljudel juhtudel piisab aga ka segavate komponentide üleviimisest vähedissotsieeruvate kompleksühendite koostisse maskeerivate reaktiivide kasutamisel.

Lahuste fotometreerimine (optiliste tiheduste mõõtmine) tuleb läbi viia sellel lainepikkusel, mille puhul valguse neeldumine määratava ühendi molekulides on kõige suurem. Vajalik lainepikkus valitakse määratava ühendi neeldumisspektri alusel: $A(\epsilon) = f(\lambda)$, mis eelnevalt on saadud spektrofotomeetrilisel mõõtmisel. Seejuures peab fotometreerimiseks valitud lainepikkus vastama neeldumismaksimumi lainepikkusele määratava ühendi neeldumisspektris. Valgusfiltriga aparatuuride kasutamisel tuleb valgusfiltri valikul samuti lähtuda määratava ühendi neeldumisspektrist, kusjuures valgusfiltri läbilaskvusmaksimum peab vastama selle neeldumismaksimumile. Sobiva valgusfiltri valikut on lihtne läbi viia ka eksperimentaalselt. Selleks mõõdetakse ühe ja sama standardlahuse optilist tihedust mitme valgusfiltriga ning valitakse see, mille puhul optilise tiheduse väärtus saadakse kõige suurem.

5. Fotomeetriliste määramiste vead võivad olla tingitud analüüsi läbiviimisega seotud vigadest (keemilise reaktsiooni mitteõige läbiviimine, puhastamata küvettide kasutamine, valgusallika ebastabiilsus jt.). Nende vigade vähendamine on võimalik analüüside hoolika läbiviimisega. Optimaalsete tingimuste valikul tuleb arvestada optilise tiheduse mõõtmise viga, mis tuleneb valguse neeldumise põhiseaduste olemusest ja moodustab põhilise osa kontsentratsiooni määramise veast. Optilise tiheduse mõõtmise viga on määratud järgmise võrrandiga:

$$\frac{S_A}{A} = \frac{S_C}{C} = \frac{0.4343}{10^{-4} \cdot A} S_T \quad (2.1.6)$$

kus S_A - optilise tiheduse mõõtmise standardhälve,
 A - mõõdetav optiline tihedus,

S_c - kontsentratsiooni määramise standardhälve,

C - määratav kontsentratsioon ja

S_p - läbilaskvuse mõõtmise standardhälve.

Toodud võrrandist on näha, et optilise tiheduse mõõtmise viga sõltub kindla läbilaskvuse mõõtmise standardhälbe puhul ($S=0.01$) mõõdetavast optilise tiheduse väärtusest. Optilise tiheduse mõõtmise viga on minimaalne lahuse optilise tiheduse väärtusel $A=0.4343$. Optimaalseks piirkonnaks optiliste tiheduste väärtuste mõõtmisel on piirkond 0.12-1.2, mille puhul kontsentratsioonide määramise vead moodustavad 2.9-5.8%. Optimaalne piirkond optiliste tiheduste väärtuste mõõtmiseks ja kontsentratsioonide määramise vead sõltuvad aga ka kasutatavast aparatuurist ning uuema aparatuuri puhul on saadud laiem piirkond ja väiksemad vead.

Valgust neelavate ainete molaarsete neeldumistegurite arvulised väärtused on väga erinevad sõltudes peamiselt spektroskoopilise ülemineku tüübist ($\pi \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \pi^*$, $n \rightarrow \sigma^*$, $\sigma \rightarrow \sigma^*$). Teoreetiliselt võib ϵ_1 arvuline väärtus moodustada $n \cdot 10^5$. Fotomeetrisel analüüsis kasutatavate ühendite puhul moodustab see aga tavaliselt ($\pi \rightarrow \pi^*$) väärtuse suurusjärgus $n \cdot 10^4$. Arvestades, et paremate aparatuuride puhul on minimaalseks mõõdetava optilise tiheduse väärtuseks $A_{\min}=0.002$, saab lahusekihi paksuse puhul $l=1$ cm fotomeetrisel meetodil arvestamispiiriks (C_{\min}):

$$C_{\min} = \frac{2 \cdot 10^{-3}}{1 \cdot 10^4} = 2 \cdot 10^{-7} \text{ mol/dm}^3$$

Sellise avastamispiiri puhul on võimalik määrata ainete mikrogrammilisi koguseid fotometreeritavas lahuses ja analüüsitava proovide grammiliste kaalutiste korral määrata lisandeid alates nende sisaldusest $n \cdot 10^{-4}\%$.

¹Nn keelatud $n \rightarrow \pi^*$ ülemineku puhul on aga molaarse neeldumisteguri väärtused vahemikust mõnekümnest kuni $n \cdot 10^5$ ühikuni. Seetõttu on ka minimaalsed võimalikud määratavad ainekogused 2-3 suurusjärku kõrgemad.

Fotomeetrisel määramisel viiakse läbi mitmetel meetoditel, millest enamlevinumateks on kaliibrimisgraafiku meetod, lisamismeetod ja optiliste tiheduste võrdlusmeetod. Ainete suurte hulcade määramisel kasutatakse diferentsiaalfotomeetrisel meetodil, väikeste hulcade määramisel aga ekstraktsoonifotomeetrisel meetodil, mis võimaldab läbi viia ka määratavate ainete esialgset eraldamist ja kontsentreerimist suurest hulgast analüüsitava proovist.

2.2. Laboratoorsed tšõd.

2.2.1. Raua määramine lisamismeetodil /1, lk. 70-71; lk. 95-97//; /2, lk. 193; lk. 219-220/.

Tšõ ülesanne.

Tutvumine lisamismeetodi olemusega fotomeetrisel analüüsis. Raua määramine sellel meetodil praktikumi juhendaja poolt antud proovis sulfosalitsüülhappega. Proov võib olla antud lahuseks või vees lahustuva soolana.

Teoreetiline osa.

Lisamismeetodi kasutamine lihtsustab tihti analüüsise läbiviimist, eriti aga siis, kui määratav element esineb mikrolisandina suure hulga põhikomponendi juuresolekul ja viimane mõjutab kaliibrimisgraafiku kallet. Kui määratava elemendi kõrval esineb analüüsitavas proovis teine komponent, mis fotomeetrisel määramiseks kasutatava reaktiiviga moodustab ühendi, mille neeldumiskõver langeb kokku määratava elemendi kompleksi neeldumiskõveraga, ei ole lisamismeetod rakendatav. Lisamismeetodi kasutamisel on ka vajalik, et fotometreeritav lahus alluks valguse neeldumise põhiseadusele (lahuse optilise tiheduse ja määratava elemendi kontsentratsiooni vahel peab kehtima võrdeline sõltuvus).

Lisamismeetodi puhul leitakse määratava elemendi kontsentratsioon arvutades või graafiliselt.

Esimesel juhul mõõdetakse analüüsitava lahuse optiline tihedus (A_1) ja analüüsitava lahuse optiline tihedus peale kindla koguse määratava elemendi lisamist (A_{1+2}). Analüüsitava proovist võetakse kaks ühesugust kaalutist ning valmis-

tatakse paralleelselt kaks lahust fotomeetreerimiseks - üks ilma määratava elemendi juurdelisamiseta; teine selle kindla koguse lisamisega, kusjuures kaotatakse ühesuguse mahuga mõõtekolbe. Kui avaldada vastavalt fotomeetria põhiseadusele analüüsitava lahuse optiline tihedus (A_1) ja analüüsitava lahuse optiline tihedus peale kindla koguse määratava elemendi lisamist (A_{1+2}), siis

$$A_1 = \epsilon \cdot l \cdot C_1$$

ja

$$A_{1+2} = \epsilon \cdot l \cdot (C_1 + C_2)$$

- kus ϵ - määratava elemendi vastava ühendi molaarne neeldumistegur,
 l - lahuse kihi paksus,
 C_1 - määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses ja
 C_2 - lisandi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses.
 Määratava elemendi kontsentratsiooni võib siis arvutada järgmiselt:

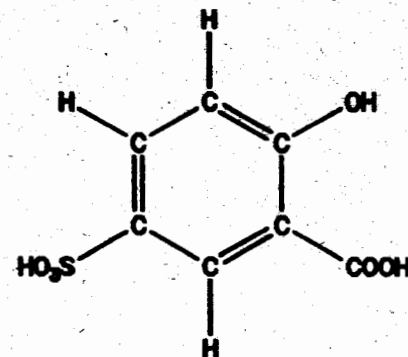
$$C_2 = C_1 \frac{A_2}{A_{1+2} - A_1} \quad (2.2.1)$$

Täpsemaid tulemusi annab mitme lisandi kasutamine. Seejuures on mitme lisandi puhul sobivam leida määratava elemendi kontsentratsioon graafiliselt. Selleks valmistatakse tavaliselt 5-6 fotomeetreeritavat lahust. Analüüsitavast proovist võetakse 5-6 ühesugust kaalutist ning fotomeetreeritavad lahused valmistatakse ühesuguse mahuga mõõtekolbides, kusjuures esimesele lahusele määratavat elementi ei lisata, teistele aga lisatakse määratava elemendi kindlad kogused. Peale saadud lahuste optiliste tiheduste mõõtmist ($A_1, A_{1+2}, A_{1+3}, A_{1+4}, A_{1+5}$) koostatakse kalibrimisgraafik, mille puhul abstsissiteljele kantakse määratava elemendi lisatud hulk (teatud kindla mahuga mõõtekolvi kohta) ja ordinaatteljele lahuste optilised tihedused. Määratava ele-

mendi lisatud hulga nullväärtusele vastab siis analüüsitava lahuse optiline tihedus A_1 , selle lisatud hulga a_1 - lahuse optiline tihedus A_{1+2} jne. Määratava elemendi hulk analüüsitavas lahuses leitakse kalibrimisgraafiku pikendamisel kuni lõikumiseni abstsissiteljega, kusjuures selle väärtuse määrab siis abstsissiteljel saadud lõik nullist kuni lõikepunktini.

Raua fotomeetriliseks määramiseks on üheks enamkasutatavamaks reaktiiviks sulfosalitsüülhape. Sulfosalitsüülhape reageerib ammoniaagi lahuses nii raud(III)ioonidega kui raud(II)ioonidega, mis on üheks oluliseks antud reaktiivi eeliseks (raua üldise sisalduse määramisel ei ole vaja eelnevat oksüdeerimist ega redutseerimist). Samal ajal võib sulfosalitsüülhappe kasutamisel läbi viia ka raua mõlema vormi määramist (tugevalt happelistes lahustes reageerib ainult raud(III)ioonidega).

Sulfosalitsüülhape (2-oksü-5-sulfobensoehape)



moodustab raua ionidega sõltuvalt keskkonna pH-st kolm erineva koostisega kompleksühendit, mis erinevad ka oma värvuse poolest. Happelises keskkonnas pH väärtuste vahemikus 1.8-2.5 moodustub punakasvioletse värvusega raudmonosulfosalitsüülaadi kompleks $FeSSal$ ($\lambda_{max} = 510 \text{ nm}$, $\epsilon = 1800$, kompleksi püsivkonstant $\beta_1 = 1.1 \cdot 10^{14}$). Lahuse pH väärtuste vahemikus 4.0-8.0 on domineerivaks rauddisulfosalitsüülaadi kompleksanioon $Fe(SSal)_2^{3-}$. Lahuse pH väärtuste vahemikus 8.0-

11.5 moodustub kollase värvusega raudtrisulfosalitsülaadi kompleksanioon $\text{Fe}(\text{SSal})_3^{4-}$ ($\lambda_{\text{max}} = 416 \text{ nm}$, $\epsilon = 5800$, kompleksi püsivkonstant $\beta_3 = 1.1 \cdot 10^{14}$).

Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, reaktiivid ja töövahendid.

Töö viiakse läbi fotoelektrilisel kolorimeetril KFK-2, kasutades küvette lahuse kihi paksusega $l=20 \text{ mm}$. Töö teostamiseks on vajalik 10%-line sulfosalitsüülhappe lahus ja kontsentreeritud ammoniaagi vesilahus.

Raud(III) standardlahus kontsentratsiooniga $1 \text{ mg Fe(III)/cm}^3$ valmistatakse ümberkristalliseeritud raudammooniumaarse $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 24\text{H}_2\text{O}$ analüütilistel kaaludel kaalutud koguse lahustamisel. Lahust valmistatakse 100 cm^3 , kusjuures lahuse valmistamisel tuleb sellele lisada $2-4 \text{ cm}^3$ lahjendatud (1:1) väävelhapet. Raud(III) standardlahus kontsentratsiooniga $0.1 \text{ mg Fe(III)/cm}^3$ valmistatakse eelmise lahuse lahjendamisel.

Analüüsi käik.

Analüüsitava soola kuus võrdset kaalutist ($\approx 0.50 \text{ grammi}$) lahustatakse keeduklaasides destilleeritud vees ja kantakse üle mõõtekolbidesse mahuga 50 cm^3 . Lahuse puhul viiakse alglahuse maht 100 cm^3 -ni ja igasse mõõtekolbi viiakse 10 cm^3 saadud alglahust. Esimesse mõõtekolbi raud(III) standardlahust ei lisata, järgmistesse mõõtekolbidesse lisatakse aga 0.5 ; 1.0 ; 1.5 ; 2.0 ja 2.5 cm^3 raud(III) standardlahust ($0.1 \text{ mg Fe(III)/cm}^3$), nii et raud(III) sisaldus nendes moodustaks vastavalt 0.05 ; 0.1 ; 0.15 ; 0.20 ja 0.25 mg kolvi kohta. Peale seda lisatakse igasse mõõtekolbi 5 cm^3 10%-list sulfosalitsüülhappe lahust ja 2 cm^3 kontsentreeritud ammoniaagi vesilahust. Kui 2 cm^3 kontsentreeritud ammoniaagi vesilahust ei osutu küllaldaseks (esiialgu moodustunud sade ei lahustu), tuleb seda lisada kuni sademe lahustumiseni. Mõõtekolvid täidetakse veega kriipsuni ning mõõdetakse lahuste optilised tihedused destilleeritud vee suhtes sinise valgusfiltriga, kasutades küvette kihi paksusega 20 mm .

Raud(III) sisaldus analüüsitavas lahuses leitakse graafiliselt kalibrimisgraafiku (optiline tihedus - lisatud raud(III) hulk mg -des kolvi kohta) pikendamisel kuni abs-

tsissateljega lõikumiseni. Peale seda arvutatakse raud(III) protsentuaalne sisaldus analüüsitavas proovis.

2.2.2. Nikli määramine diferentsiaalfotomeetrilisel meetodil /1, lk.71; lk.93-95/; /2, lk.192-201/; /3, lk.65-72; lk.183-184/; /4, lk.200-209; lk.364-305/.

Töö ülesanne.

Tutvumine diferentsiaalfotomeetrilise meetodi olemusega. Nikli määramine praktikumi juhendaja poolt antud lahuses.

Teoreetiline osa.

Diferentsiaalfotomeetrilist meetodit kasutatakse ainete suurte hulkade määramiseks, üksikutel juhtudel aga ka kõrvaliste ainete ja reaktiivi enese segava mõju kõrvaldamiseks. Võrreldes fotomeetriliste meetodite tavaliste variantidega suureneb diferentsiaalfotomeetriliste meetodite puhul määramiste täpsus.

Meetodi olemus seisneb selles, et analüüsitava lahuse ja etaloonlahuste optilised tihedused mõõdetakse teatud kindla määratava elemendi kontsentratsiooniga lahuse suhtes, mitte aga puhta lahusti suhtes, nagu fotomeetriliste määramiste tavalistes variantides. Diferentsiaalfotomeetrilisi määramisi viiakse läbi mitmes variandis. Tavaliselt kasutatakse varianti, mille puhul määratava elemendi kontsentratsioon võrdluslahuses ehk "nulllahuses" C_0 on väiksem määratava elemendi kontsentratsioonist analüüsitavas lahuses C_1 .

Seega on võrdluslahuse läbilaskvus suurem analüüsitava lahuse läbilaskvusest ($T_0 > T_1$) ja selle optiline tihedus väiksem analüüsitava lahuse optilisest tihedusest ($A_0 < A_1$). Kui analüüsitava lahuse läbilaskvus on mõõdetud võrdluslahuse suhtes, siis mõõdetav läbilaskvus (suhteline läbilaskvus T_1) väljendub nende üksikute lahuste läbilaskvuse suhtega:

$$T_1 = \frac{T_0}{T_0} \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\epsilon(C_1 - C_0)l} = 10^{-\epsilon C_1 l} \quad (2.2.2)$$

- kus I_0 - võrdluslahust läbinud valguse intensiivsus,
 I_1 - analüüsitavat lahust läbinud valguse intensiivsus,
 ΔC - määratava elemendi kontsentratsioonide vahe nendes lahustes,
 ϵ - valgust neelava ühendi molaarne neeldumistegur ja
 l - lahuse kihi paksus.

Mõõdetav optiline tihedus (A_1) kujutab endast aga analüüsitava lahuse ja võrdluslahuse optiliste tiheduste vahet:

$$A_1 - A_0 = \epsilon \cdot l \cdot (C_1 - C_0) + \Delta C \quad (2.2.3)$$

Analüüsitava lahuse ja võrdluslahuse kontsentratsioonide suhe (α) väljendub järgmiselt:

$$\alpha = \frac{C_1}{C_0} = \frac{C_0 + \Delta C}{C_0}$$

millest

$$\Delta C = C_0(\alpha - 1) = C_1 \frac{\alpha - 1}{\alpha}$$

ja suhteline läbilaskvus:

$$T_r = \frac{I_1}{I_0} = 10^{-\epsilon \cdot l \cdot (C_0 + \Delta C)} = 10^{-\epsilon \cdot l \cdot C_0 \cdot \alpha} \quad (2.2.4)$$

Saadud avaldisest saab määrata võrdluslahuse optilise tiheduse väärtuse mõju diferentsiaalfotomeetrilistel määramistel.

On näidatud, et võrdluslahuse optilise tiheduse (A_0) suurendamisel on võimalik mõõta üha väiksema kontsentratsioonide erinevusega lahuste suhtelist läbilaskvust. Näiteks kui $A_0 = 1.0$ võib suhtelist läbilaskvust mõõta veel lahuste puhul, mille kontsentratsioonide suhe moodustab vaid 1.01. Analüüsitava lahuse ja võrdluslahuse kontsentratsioonide suhte vähenemisel väheneb ka diferentsiaalfotomeetrilise mõõtmise viga. Seega on diferentsiaalfotomeetriliste määra-

miste puhul kasulik kasutada võimalikult suurema optilise tihedusega võrdluslahuseid. Kahjuks piiravad seda aga kasutatava aparatuuri omadused (valgusallika võimsus, fotoelemendi tundlikkus jm.) Nii ei või tavaliste fotoelektriliste kolorimeetrite kasutamisel võrdluslahuse optiline tihedus ületada 1.0-1.5 optilise tiheduse ühikut.

Määratava elemendi kontsentratsiooni kindlakstegemiseks analüüsitavas lahuses võib kasutada eelnevalt koostatud kalibrimisgraafikut: võrdluslahuse suhtes mõõdetud etaloonlahuste optiline tihedus A_1 - määratava elemendi kontsentratsioonide vahe etaloonlahuste ja võrdluslahuses. Kalibrimisgraafiku asemel võib kasutada ka võrrandit:

$$C_1 - C_0 = F A_1^2 \quad (2.2.5)$$

kus C_1 - määratava elemendi kontsentratsioon analüüsitavas lahuses,

C_0 - määratava elemendi kontsentratsioon võrdluslahuses,

A_1^1 - analüüsitava lahuse optiline tihedus, mõõdetuna võrdluslahuse suhtes ja

F - eelnevalt väljaarvutatud ümberarvutusfaktor.

Ümberarvutusfaktori F arvuline väärtus määratakse järgmiselt. Valmistatakse rida etaloonlahuseid ja mõõdetakse kõigi etaloonlahuste optilised tihedused esimese etaloonlahuse (võrdluslahuse) suhtes. Iga üksiku mõõtmise kohta arvutatakse ümberarvutusfaktori F väärtus:

$$F = \frac{C_1 - C_0}{A_1^1} \quad (2.2.6)$$

kus C_0 - määratava elemendi kontsentratsioon võrdluslahuses,

C_1 - määratava elemendi kontsentratsioon etaloonlahustes ja

A_1^1 - etaloonlahuste optiline tihedus, mõõdetava võrdluslahuse suhtes.

Analüüsitava lahuse kontsentratsiooni leidmisel kasutatakse saadud ümberarvutusfaktorite keskvaartust.

Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, reaktiivid ja töövahendid.

Töö viiakse läbi fotoelektrilisel kolorimeetril KFK-2, kasutades küvette lahusekihi paksusega 20 mm. Nikli standardlahus kontsentratsiooniga 1 mg Ni²⁺/cm³ valmistatakse analüütilistel kaaludel kaalutud ümberkristalliseeritud koguse NiSO₄·7H₂O lahustamisel vees. Lahust valmistatakse 100 cm³ ja hapestatakse mõne tilga kontsentreeritud H₂SO₄ lisamisega. Nikli standardlahus kontsentratsiooniga 0.01 mg Ni²⁺/cm³ valmistatakse eelmise lahuse lahjendamisel. Töös kasutatakse veel järgmisi reaktiive: kontsentreeritud H₂SO₄, kaaliumnaatriumtartraadi (KOO(CHOH)₂COONa · 4H₂O) 20 %-line lahus, naatriumhüdrosiidi 5%-line lahus, ammooniumpersulfaadi ((NH₄)₂S₂O₈) 5 %-line lahus ja dimetüülglükosiimi 1 %-line lahus etanoolis.

Analüüsi käik.

Kaliibrimisgraafiku koostamiseks valmistatakse etaloonlahused järgmise meetodika kohaselt. Mõõtekolvidesse mahuga 50 cm³ viiakse 0.5; 1.0; 2.0; 3.0; 4.0 ja 5.0 cm³ nikli standardlahust nikli sisaldusega 0.01 mg/cm³ (nikli sisaldus 0.005; 0.01; 0.02; 0.03; 0.04 ja 0.05 mg üksikute kolvide kohta). Peale selle lisatakse igasse kolbi 5 cm³ 20 %-list kaalium-naatriumtartraadi lahust, 5 cm³ 5 %-list naatriumhüdrosiidi lahust, 5 cm³ värakeltvalmistatud 5 %-list ammooniumpersulfaadi lahust ja 5 cm³ 1 %-list dimetüülglükosiimi lahust etanoolis. 2-3 minuti möödudes täidetakse mõõtekolvid veega märgini ning lahuseid loksutatakse hoolikalt. 5-7 minuti pärast mõõdetakse saadud etaloonlahuste optilised tihedused esimese etaloonlahuse suhtes fotoelektrilisel kolorimeetril KFK-2, kasutades sinist valgusfiltrit ja küvette lahuse kihi paksusega 20 mm. Saadud andmete alusel koostatakse kaliibrimisgraafik: saadud optilise tiheduse väärtus - nikli hulkk mg-des kolvi kohta, võttes nikli nullkontsentratsiooniks esimeses mõõtekolvis esineva sisalduse s.o. 0.005 mg.

Analüüsitava lahusele (antakse praktikumi juhendaja poolt 50 cm³-ses mõõtekolvis) lisatakse kõik reaktiivid, samades kogustes ja järjekorras nagu kaliibrimisgraafiku

koostamisel. Kolb täidetakse veega kriipsuni ning pärast 5-7 minuti möödumist mõõdetakse analüüsitava lahuse optiline tihedus analoogiliselt eespooltooduga (samuti esimese etaloonlahuse suhtes). Kaliibrimisgraafikult leitakse nikli sisaldus analüüsivas lahuses (antakse mg-des kolvi kohta).

2.2.3. Krooni ja mangaani määramine nende koosesinemisel /1, lk.72-74; lk.109-112/; /2, lk.194-195/; /3, lk.172-174/; /4, lk. 186-193/.

Töö ülesanne.

Tutvumine kahe komponendi fotomeetrilise määramise võimalustega ühes ja samas lahuses. Krooni ja mangaani määramine praktikumi juhendaja poolt antud lahuses.

Teoreetiline osa.

Kahe värvilise ühendi määramisel ühes ja samas lahuses võivad esineda järgmised juhused:

1) mõlema komponendi neeldumisspektrid kattuvad üksteisega kogu spektri ulatuses, kuid neeldumismaksimumid asetsevad erinevatel lainepikkustel (kui sellisel juhul langevad kokku ka mõlema komponendi neeldumismaksimumide asukohtad, ei ole võimalik analüüsi läbiviimine fotomeetrilisel meetodil);

2) mõlema komponendi neeldumisspektrid kattuvad, kuid esineb piirkond, kus ühe komponendi neeldumine praktiliselt puudub;

3) mõlema komponendi neeldumisspektrid asetsevad erinevates spektri piirkondades (sellisel juhul võib nende fotomeetrilist määramist läbi viia teineteisest sõltumatult ning seda juhust edaspidi ei vaadelda).

Esimesel juhul väljendub lahuse optiline tihedus järgmiselt:

$$A_{\lambda} = A_{1\lambda} + A_{2\lambda} \quad (2.2.7)$$

kus $A_{1\lambda}$ - ühe komponendi optiline tihedus lainepikkusel λ_1

$A_{2\lambda}$ - teise komponendi optiline tihedus lainepikkusel λ_2 .

Avaldades üksikute komponentide optilised tihedused kahel erineval lainepikkusel λ_1 ja λ_2 (analüüsi läbiviimiseks

