

2.2.8. Kui leekfotomeetriga töötamisel on tunda gaasilõhna, tuleb viivitamatult sulgeda gaasivool balloonest ning teatada praktikumi juhendajale. Vajaduse korral peab töö katkestama.

2.2.9. Pinnaseproovide ettevalmistamist naatriumi ja kaaliumi leekfotomeetriliseks määramiseks võib läbi viia ainult sisselülitatud tõmbekapis.

2.3. Ohutustehnika juhendid aatomiabsorptsioonspektraalanalüüsiga seotud tööde läbi viimiseks (tööd 3.9 kuni 3.13).

Tööde 3.9, 3.10, 3.11 ja 3.12 puhul on ette nähtud kasutada aatomisaatorina leeki, samuti aga ka eelnevalt ülesseatud AA-spektromeetrit. Seega on ohutustehnika juhendid nende tööde läbi viimiseks üldiselt samad, mis toodud eelises punktis. Lisaks sellele tuleb üliõpilastel kontrollida, et enne AA-spektromeetri töölelülitamist oleks see ja kasutatavad teiteplokid maandatud, ning jälgida, et AA-spektromeetri töötamise ajal oleks kondensaadi ärajuhtimisvooliku ots pidevalt vastavas nõus asetseva vee all. Vastasel juhul võib kütusena kasutatav gaas imbuda tööruumi. Töötamisel atsetüleen-iõhulaegiga tuleb atsetüleenivool avada ja sulgeda hästi sujuvalt. Tingimata tuleb jälgida ka seda, et erinevate põlevate gaasisegude kasutamisel leegi saamiseks oleksid tarvilusel ka nendele ettenähtud põletite tüübid. Nii võib propaani-butaaani ja õhu segu puhul kasutada ainult kolmepilulist põletit ning atsetüleen-i ja õhu segu puhul ainult ühepilulist põletit, kui tööd viiakse läbi AA-spektromeetril C-302. Mingil juhul ei või AA-spektromeetrit jätta töötama ilma järelevalveta.

Klavhõbeda määramisel (töö 3.13) töötatakse ilma termilise aatomisaatorita. Seejuures tuleb aga silmas pidades elavhõbeda toksilisi omadusi.

2.3.1. Töötamise ajal peab elavhõbeda määramise aatomiabsorptsioonspektromeeter asuma tõmbekapis ning töötada on lubatud ainult sisselülitatud tõmbega.

2.3.2. Elavhõbeda standardlahuseid võib mõõta ainult büretiga või süstlaga varustatud pipetiga.

2.3.3. Tuleb vältida elavhõbeda standardlahuste sattumist kätele. Kui see on aga toimunud, pesta kohe käed.

2.3.4. Tina(II)kloriidi vesinikkloriidhappelise lahuse mõõtmiseks tuleb kasutada mõõtesilindrit.

### 3. LABORATOORSED TÖÖD

3.1. Raua spektri fotografeerimine ja selle tundmaõppimine [2, lk.90-97], [9, lk.44-50], [12, 13].

3.1.1. Töö ülesanne. Tutvumine spektrite fotografeerimisega spektrograafil MCH-30 ja fotoplaatide järgneva töötlemisega. Iseloomulike spektrijoonte gruppide tundmaõppimine raua spektris.

3.1.2. Teoreetiline osa. Raua aatomite kiirgusspekter koosneb suurest hulgast spektrijoontest (spektri nähtavas ja ultravioletses piirkonnas asetseb ligi 4700 üksikut spektrijoont), mis on ühtlaselt jaotunud üle kogu spektri. Need jooned on hästi uuritud ning nende kohta on koostatud atlas [12].

Spektrijooned raua spektris on tugipunktideks, millele toetudes tehakse kvalitatiivne aatomilemissioonspektraalanalüüs.

Raua spekter on atlasest antud üksikutel planšettidel väikeste lainepikkuste piirkondade kohta. Et kindlaks teha uuritava spektriosa lainepikkuste piirkonda spektrite vaatlemisel spektriprojektori all ning valida vajalikku planšetti spektrijoonte atlasest, on vaja tunda üksikuid iseloomulikke spektrijoonte gruppe raua spektris.

Kvalitatiivseks analüüsiks on tavaliselt küllaldane raua spektri tundmine lainepikkuste vahemikus 2370-3300 Å, milles asetsevad enamiku elementide analüütilised jooned ja millele vastavad planšetid 8 - 16 kvalitatiivse analüüsi tegemiseks ettenähtud atlasest [13]. Nendel planšettidel paiknevad raua spektri iseloomulikud spektrijoonte grupid on toodud tabelis 3.1.1.

Tabel 3.1.

## Iseloomulikud spektrijoonte grupid raua spektris

Planseti number	Spektrijoonte grupi lainepikkuste vahemik, Å	Spektrijoonte grupi iseloomustus
8.	2410,52 - 2411,06	Kaks võrdse intensiivsusega joont
9.	2486,0 - 2487,4	Viiest nõrga intensiivsusega joonest koosnev grupp
10.	2562,5 - 2563,5	Kaks võrdse intensiivsusega joont
11.	2598,4 - 2599,6	Kaks intensiivset joont
12.	2719,0 - 2720,9	Kaks intensiivset joont
13. ja 14.	2866,6 - 2869,5	Neljast joonest koosnev grupp
15.	3016,2 - 3021,1	Viiest joonest koosnev grupp, kusjuures kolm esimest joont on võrdse intensiivsusega
16.	3156,2 - 3157,9	Kolm keskmise intensiivsusega joont

## 3.1.3. Töö teostamine

Vajalikud aparaadid, materjalid ja töövahendid. Kvartsoptikaga spektrograaf KCH-30, vahelduvvoolu kaaregeneraator AT-1 või AT-2 ja spektroprojektor NG-10 või KCH-1. Elektroodideks on puhast rauast vardad diametriga 6 mm ja pikkusega 40 - 60 mm. Elektroodidena kasutatav raud ei või sisaldada lisanditena titaani, koobaltit ja volframi. Ülemiseks elektroodiks võib olla ka keemilise otsaga grafiitelektrood. Fotoplaadideks valitakse I tüüpi spektraalsed fotoplaadid tundlikkusega 4 FOT-1 ühikut ja mõõtmetega 9 x 12 cm. Fotoplaatide

ilmutamiseks tarvitatakse metoolhüdrokiinooni vesilahust, mis sisaldab säilitava aineena naatriumsulfiiti, ilmutava aine aktiivse kontsentratsiooniga suurendamiseks naatriumkarbonaati ja fotoplaadi valgustamata osa tumenemise (loori) vähendamiseks kaaliumbromiidi. Pikemaajaliseks säilitamiseks valmistatakse ilmuti kahe lahusega, millest üks sisaldab ilmutava ja säilitava aine, teine - ülejäänud komponendid. Need lahused valmistatakse kokku (vahekorras 1:1) vahetult enne ilmuti kasutamist. Fotoplaatide kinnitamiseks kasutatakse 30 - 40% naatriumtiosulfaadi vesilahust. Kinnitamisprotsessi kiirendamiseks lisatakse kinniti lahusesse ka ammooniumkloriidi või mõnda nõrka hapet (etaanhape, sidrunhape).

Spektrite fotografeerimise tingimused. Spektrograafi pilu laiuseks võetakse 0,008 - 0,01 mm. Pilu ette asetatakse Hartmanni diafragma keskmine suurem ava (pilu kõrgus 1,5 mm), mis jäetakse kogu töö teostamise ajaks kohale. Pilu valgustamiseks kasutatakse kolmeläätset kondensorsüsteemi läätsete standardse vahekaugusega. Teise läätse ette asetatakse vahediafragma esimene kandiline ava laiusega 5 mm. Sellel saadava elektroodide kujutise kaudu kontrollitakse ka elektroodide asendit statiivis. Generaator lülitatakse tööle kaarerežiimil volutugevusega 5 - 6 A, kusjuures elektroodide otste vaheliseks kauguseks võetakse 2 - 2,5 mm.

## Spektrite fotografeerimine.

Pimikus viiakse spektrograafi kassetti fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Selles asendis fotografeeritakse töös vajalik raua spektri piirkond fotoplaadile mõõtmetega 9 x 12 cm. Eriist tähelepanu tuleb pöörata fotoemulsiooni õigele asendile (emulsiooniga plaadipool tuleb asetada vastu kasseti kõrvalenihutatavat kaant). Pimedas tunneb fotoplaadi emulsiooniga poole selle kareduse järgi, plaati võib puudutada ainult nurkadest. Pärast ühe fotoplaadi pakendist väljavõtmist tuleb ülejäänud plaadid väga hoolikalt keerata uuesti paberitesse (õhuke paber ja tume paksem paber), kasutades paberite esialgseid murdekohti, ning panna pakendisse tagasi. Fotoplaadiga varustatud kinnine kassett kinnitatakse

spektrograafi külge ning viiakse asendisse 40 mm kasseti skaala järgi. Seejärel avatakse kasseti kaas.

Peale spektrograafi ettevalmistamist tuleb kontrollida kondensorsüsteemi läätseade õiget asendit. Selleks asetatakse pilule vastav kaas ning lülitatakse sisse kaarlahendus elektroodide vahel. Valguslaik peab seejuures langema pilu kaanel asetsevale ringile ning andma ringi ühtlase valgustatuse. Raua spektrid fotografeeritakse kolmel erineval ekspositsioonilajal: 5, 10 ja 15 s.

Fotoplaadi ilmutamine ja kinnitamine viiakse läbi punase valguse juures. Seejuures tuleb fotoplaat asetada küveti nii, et emulsiooniga pool ei oleks vastu küveti põhja. Ilmutamiseks vajalik aeg võib olla antud fotoplaadi pakendil. Enamikul juhtudel tuleb see määrata aga ise, vaadeldes ilmutatavat plaati (spekter peab ilmuma üle kogu plaadi, selle põhi ei või aga minna tumedaks ning spekter pikemalainelises piirkonnas liiga kontrastseks).

Peale ilmutamist fotoplaat pestakse. Kinnitamine viiakse läbi fotoplaadi hoidmisel kinniti lahuses kuni kollase kihi täieliku kadumiseni.

Kinnitatud fotoplaati tuleb väga hoolikalt pesta. Seda tehakse fotoplaadi hoidmisel voolavas kraanivees 15-20 minuti jooksul. Peale kraaniveega pesemist peab fotoplaadi üle loputama destilleeritud veega ning asetama kuivama toatemperatuuril. Spektrite vastlust spektroprojektoril all võib teostada alles peale fotoemulsiooni täielikku kuivamist.

Raua spektri tundmaõppimine. Fotoplaat asetatakse spektroprojektoril esemeklaasile selliselt, et emulsiooniga pool jääb üles. Spektri kujutises ekraanil peavad lühema lainepikkusega spektrijooned asetsema vasakul. Saetõttu asetatakse fotoplaat esemeklaasile ümberpöörduvalt (nii, et pikem lainepikkus spektris jääb vasakule). Atlase plansettidelt otsitakse tabel 3.1.1 alusel välja raua spektri iseloomulikud joontegrupid. Samasugused joontegrupid leitakse ka fotografeeritud raua spektri kujutisest spektroprojektoril ekraanil ning viiakse kokku plansettidel asetsevate joontegruppidega. Õpitavad spektrijoonte grupid raua spektris tuleb joonistada antud töö protokollil, märkides nen-

de juurde planseti numbril ja lainepikkuste piirkonna. Raua spektriga tutvumist on soovitatav alustada plansetilt nr. 15, kus asetseb kõige paremini meelde jääv joontegrupp (3016,2 - 3021,1 Å).

3.2. Spektrograafi dispersioonikõvera koostamine [2, lk.41-44]; [6, lk.178-181], [7, lk.83], [8, lk.37-40], [9, lk.52-54], [12, 13].

3.2.1. Töö ülesanne. Spektrograafi MCH-30 dispersioonikõvera koostamine aparadi skaala kalibrimisel.

3.2.2. Teoreetiline osa. Spektraalaparatuuride üheks tähtsamaks optilise omadusi iseloomustavaks suuruseks on joondispersioon, mis määrab kindlaks spektrijoonte tsentrite vahelise kauguse saadavas spektris. Spektraalaparatuuride joondispersioon  $D_1$  väljendub järgmiselt:

$$D_1 = \frac{d\lambda}{d\lambda}$$

kus  $d\lambda$  - kahe lainepikkuste poolest vähe erineva spektrijoonte tsentrite vaheline kaugus,

$d\lambda$  - nende spektrijoonte lainepikkuste vahe.

Praktikas on spektraalaparatuuride iseloomustamisel parem kasutada joondispersiooni pöörväärtust ( $D$ ). Kui spektrijoonte tsentrite vahelist kaugust väljendada millimeetrites ja nende lainepikkusi ongströmites ( $1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$ ), siis joondispersiooni pöörväärtus näitab, mitu ongströmi tuleb teatud spektripiirkonnas 1 millimeetri spektripikkuse kohta. Kui see arv on väike (2 - 4), on tegemist suure joondispersiooniga spektraalaparatuuriga. Selle arvu suurenedes spektraalaparatuuride joondispersioon väheneb.

Spektraalaparatuuride joondispersioon suureneb disperseeriva seadme nurkdispersiooni suurendamisel ning fookuseeriva objektiivil fookuskauguse suurendamisel. Prismaaparatuuride puhul sõltub nende joondispersioon vaadeldava spektriosa lainepikkusest ning väheneb kiiresti lainepikkuse suurenemisel. Spektrograaf MCH-30 kuulub keskmise joondispersiooniga spektraalaparatuuride hulka ( $\lambda = 2000 \text{ \AA}$ ,  $D = 3,5 \text{ \AA/mm}$ ;  $\lambda = 3100 \text{ \AA}$ ,  $D = 16 \text{ \AA/mm}$ ;  $\lambda = 4000 \text{ \AA}$ ,  $D = 39 \text{ \AA/mm}$ ;  $\lambda = 6000 \text{ \AA}$ ,  $D = 110 \text{ \AA/mm}$ ). Joondispersiooni muutumist sõltuvana lainepikkusest vaadeldavas spektris iseloomustab spektraalaparatuuride dispersioonikõver.

Spektrite fotografeerimise tingimused. Samad, mis töös 3.1.

Spektrite fotografeerimine. Spektrograafi kasseti viiakse fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Fotoplaadiga varustatud ja spektrograafi külge kinnitatud kassett viiakse asendisse 40 mm kasseti skaala järgi.

Spektrid fotograferitakse järgmises järjekorras: 1) raua spekter ekspositsioonijaga 8 s, 2) analüüsitava proovi spekter ekspositsioonijaga 15 s ja 3) analüüsitava proovi spekter ekspositsioonijaga 30 s. Seejuures tuleb peale raua spektri fotografeerimist tingimata vahetada ka ülemine grafiitelektrood.

Järgmiste analüüsitavate proovide puhul tuleb fotografeerida nende spektrite alla uuesti raua spekter.

Peale spektrite fotografeerimist töödeldakse fotoplaat ja kuivatatakse (töö 3.1).

Spektrite dešifreerimine. Fotoplaat asetatakse spektroprojektori esemeklaasile. Atlasse plašetid viiakse kordamööda iseloomulike spektrijoonte gruppide abil raua spektris spektroprojektori ekraanile projekteeritud raua spektrile (alustades plašetist nr. 8) ja leitakse, milliste elementide spektrijooned on analüüsitava proovi spektris.

Spektrite dešifreerimise tulemused kantakse tabelisse järgmise vormi kohaselt (tabel 3.4.1).

Tabel 3.4.1

Spektrite dešifreerimise tulemused

Analüüsitava proovi nimetus	Leitud spektrijoonte lainepikkused (Å) ja intensiivsusindeks	Märkused
Metallvarras	Pb <sup>BR</sup> 2833,1 Sn <sup>6</sup> 2850,6	Intensiivne joon Väikese intensiivsusega joon

Kui peale spektrite dešifreerimist leiti mõnele elemendile ainult 1 või 2 spektrijoont, millel on väike intensiivsusindeks, tuleb nende elementide sisaldumist analüüsitava proovis veelkord kontrollida. Mõnikord on seda lihtne teha ainult spektrijoonte tabelite [14] abil. Kui analüüsitava proovi spektrist leiti näitaks mitmete mangaani spektrijoonte olemasolul ka molübdeeni spektrijoon Mo<sup>4</sup> 2898,65 Å, siis spektrijoonte tabelitest on kohe näha, et samale lainepikkusele langeb ka mangaani spektrijoon Mn<sup>4</sup> 2898,6 Å ja molübdeeni sisaldumisest analüüsitavas proovis ei saa üllatust. Alati kehtib aga see, et väikese intensiivsusindeksi väärtusega spektrijoone korral peavad esinema ka kõige suurema intensiivsusindeksiga (9 ja 10) spektrijooned, mis viimased jooned, näitaks molübdeeni puhul Mo<sup>9R</sup> 3132,59 Å ja Mo<sup>9R</sup> 3170,35 Å. Seega, täpsemaks kontrolliks tuleb kasutada viimaseid jooni, mis leitakse atlase juurde kuuluvatest tabelitest.

Spektrite dešifreerimisel saadud tulemuste alusel tuleb näidata proovis leiduvad põhikomponendid ja lisandid.

3.5. Silikaadi analüüs. Spektrijoonte ilmnemise meetodil [1, lk. 99-102; 2, lk. 136-140; [3, 15].

3.5.1. Töö ülesanne. Tutvumine poolkvantitatiivse atomiemiissioonspektraalanalüüsi meetoditega. Silikaadi poolkvantitatiivne analüüs M.M. Kleri tabelite alusel.

3.5.2. Teoreetiline osa. Analüüsitava proovi ligikaudse koostise kindlaksmääramiseks kasutatakse mitmeid poolkvantitatiivse atomiemiissioonspektraalanalüüsi meetodeid: võrdlusspektrite meetod, astmelise nõrgendaja meetod, homoloogiliste paaride meetod ja spektrijoonte ilmnemise meetod. Nendest universaalsemaks ja levinumaks on viimane, võimaldades määrata nii analüüsitava proovi põhikomponentide kui ka lisandite ligikaudset sisaldust.

Spektrijoonte ilmnemise meetod põhineb sellel, et määratava elemendi erinevate kontsentratsioonide puhul analüüsitavates proovides on sellele elemendile vastavate spektrijoonte arv ning intensiivsus analüüsitavate proovide spekt-

javallitud spektrijooned atlase plaanetidel ja rana spektrile toetudes kontrollitakse nende esinemist analüüsivate proovide spektrites, alustades kõige suuremate intensiivsusindeksitega spektrijoontest. Analüüsitava proovi spektris leitud spektrijooned märgitakse tabelis 3.5.1. Määratavate elementide ligikaudsed kontsentratsioonid analüüsivates proovides leitakse tabelist 3.5.2 nende intensiivsusindeksi alusel, mis analüüsitava proovi spektrist leitud spektrijoonte puhul on kõige väiksemad.

T a b e l 3.5.2

Spektrijoonte intensiivsusindeksitele vastavad ligikaudsed kontsentratsioonid silikaatide analüüsil \*

Spektrijoone intensiivsusindeksi kumme ühikulise skaala alusel	Elementide ligikaudne kontsentratsioon silikaadis %
1	10 ja rohkem
2	3
3	1
4	0,3
5	0,1
6	0,03
7	0,01
8	0,003
9	0,001

\* Ergastusallikaks vahelduvvoolu kaarlahendus.

3.6. Legeerivate lisandite määramine terases fotomeetrilise interpoleerimise meetodil [1, lk.112-113]; [2, lk.106-109; 115-117]; [7, lk.44-49; 75-77]; [9, 73-75]; [13].

3.6.1. Töö ülesanne. Tutvumine fotomeetrilise interpoleerimise meetodi olemusega. Ühe või mitme legeeriva lisandi määramine terases.

3.6.2. Teoreetiline osa. Fotomeetrilise interpoleerimise meetod kuulub küll poolkvantitatiivsete aatomiemissioon-spektraalanalüüsi meetodite hulka (analüütilise signaali suurus arvutatakse tulemustest, mis saadakse spektrite visuaalsel vaatlusel), kuid spektrijoonte suhtelise intensiivsuse kasutamine analüütilise signaalina ning etalonide kasutamine kalibrimisgraafiku koostamiseks lähendavad selle meetodi kvantitatiivsetele aatomiemissioon-spektraalanalüüsi meetoditele. Seega saadakse antud meetodi rakendamisel analüüsides läbiviimise suure kiiruse kõrval ka küllaltki suur määramiste täpsus.

Spektrijoonte intensiivsust aatomite kiirgusspektrites võib väljendada järgmise lihtsustatud võrrandiga:

$$I = A' \cdot C' \cdot e^{-\frac{E}{kT}}$$

kus I - spektrijoone intensiivsus,  
 A' - antud spektrijoont iseloomustav konstantne suurus,  
 C' - aatomite kontsentratsioon ergastusallikas,  
 e - naturaallogaritm alus,  
 E - antud spektrijoonele vastav ergastuspotentsiaal,  
 k - Boltzmanni konstant,  
 T - ergastusallika absoluutne temperatuur.

Kui spektrite ergastamist oleks võimalik läbi viia konstantsel temperatuuril, kehtiks spektrijoone intensiivsuse ja määratava elemendi kontsentratsiooni vahel analüüsivates proovis lihtne lineaarne sõltuvus:

$$I = a \cdot C,$$

kus a - analüüsivavat proovi, spektrijoont ja ergastamistingimusi iseloomustav konstantne suurus,  
 C - määratava elemendi kontsentratsioon analüüsivates proovis.

36-0). Mõlemal juhul avatakse spektrograafi pilu 10 s möödumisel kaarlahenduse sisselülitamisest ning eksponeeritakse 15 - 20 s (eelnevalt viia vastavatesse asenditesse reelede osutid). Mõlema etalonide komplekti kasutamisel peab elektroodide otste vaheline kaugus moodustama 2,0 mm.

**Spektrite fotograferimine.**  
Spektrograafi kasseti viiakse fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Fotoplaadiga varustatud ja spektrograafi külge kinnitatud kasset viiakse asendisse 10 mm kasseti skaala järgi. Spektrite fotograferimist alustatakse kasutatava etalonide komplekti esimesest etalonist (näiteks nr. 1151), jälgides rangelt, et sellele järgneksid teised etalonid nende numbrite järjekorras (näiteks nr. 1153 ja nr. 1154). Viimasena fotograferitakse analüüsitava proovi spekter. Seejuures tuleb spektrograafi kasseti iga võtte järel nihutada 12 mm võrra. Enne spektrite fotograferimist tuleb tingimata kontrollida kondensorsüsteemi läätsede õiget asendit ja spektrograafi pilu ühtlast valgustust (töö 3.1). Peale spektrite fotograferimist töödeldakse fotoplaat ja kuivatatakse (töö 3.1).

**Analüüsides tegemine.** Analüüsides tegemisel määratakse saadud proovides ainult praktikumi juhendaja poolt näidatud elementide kontsentratsioonid.

Fotoplaat asetatakse spektroprojektoris esemeklaasile ja raua spektrile toetudes (raua spekter on iga etaloni ja analüüsitava proovi puhul põhikomponendi spektriks ning selle eraldi fotograferimist ei ole vaja) otsitakse atlaste planšettide abil üles vajalikud spektrijoonte paarid. Nende juures olev spektriosa tuleb ära õppida selliselt, et need spektrijoonte paarid oleksid spektrist vabalt ülesleitavad ka ilma atlaste planšettide kasutamiseta. Seejärel viiakse läbi fotomeetriiline interpoleerimine vastavalt eelmises punktis kirjeldatule (p. 3.6.2), märkides iga etaloni ja analüüsitava proovi kohta saadud tulemused. Näiteks, kui määratava elemendi spektrijoonel valiti välja 4. aste ja selgus, et selle tumenemine langeb võrdluselemendi spektrijoonel 5. ja 6. astme tumenemiste vahele ning on 0,8 korda väiksem kui 5. astme tumenemine, siis kantakse see tulemus töö protokollis

järgmiselt: 4 — 5,8.

Fotomeetriilisel interpoleerimisel saadud tulemuste alusel arvutatakse igale etalonile ja analüüsitava proovile välja analüütilist paari moodustavate spektrijoonte suhtelise intensiivsuse logaritmi väärtus. Näiteks ülaltoodud lugemi puhul tuleb  $\lg p_v$  väärtuseks võtta astmelise nõrgendaja 5. astme läbilaskvuse logaritmi,  $\lg p_a$  väärtuseks astmelise nõrgendaja 4. astme läbilaskvuse logaritmi,  $\lg p_{v+1}$  väärtuseks astmelise nõrgendaja 6. astme läbilaskvuse logaritmi ja  $n$  väärtuseks 0,8. Astmelise nõrgendaja passiandmed on toodud tabelis 3.3.2. (töö 3.3).

Etalonidele saadud tulemuste alusel koostatakse kalibrimisgraafik koordinaatides:  $\lg C - \lg \frac{I_a}{I_v}$ , kusjuures määratavate elementide kontsentratsioonid etalonides antakse praktikumi juhendaja poolt. Määratavate elementide kontsentratsioonid analüüsitavates proovides leitakse kalibrimisgraafiku abil.

3.7. Terase analüüs kolme etalonimeetodil [1, lk. 108-110; [2, lk. 110-115; 121-124; [9, lk. 66-68; [13].

3.7.1. **Töö ülesanne.** Tutvumine kolme etaloni meetodi olemusega. Ühe või mitme lisandi määramine terases antud meetodil.

3.7.2. **Teoreetiline osa.** Kolme etaloni meetod on üheks põhiliseks kvantitatiivse aatomismissioon-spektraalanalüüsi meetodiks ja seda kasutatakse alati siis, kui analüüsitavate proovide arv ei ole suur (2 - 5 proovi). Analüütilise signaalina kasutatakse selle meetodi puhul analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemiste vahet  $\Delta S$ . Seejuures

$$\Delta S = S_a - S_v,$$

kus  $S_a$  - määratava elemendi spektrijoone tumenemine,

$S_v$  - võrdluselemendi spektrijoone tumenemine.

Kalibrimisgraafik koostatakse aga alati nelja etaloni kasutamisel.

Eelmiste tööde teoreetilises osas toodud seoste abil fotoplaadi tumenemise ja seda esilekutsunud spektrijoone intensiivsuse vahel saab näidata, et

$$\Delta S = S_a - S_v = \gamma \cdot \lg \frac{I_a}{I_v} = \gamma \cdot b \lg C + \gamma \lg A.$$

Seega sõltub analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemiste vahe ka kasutatava fotoplaadi omadustest (kontrastsustegur  $\gamma$ ). Kui kalibrimisgraafik on koostatud koordinaatides  $lg C - \Delta S$ , kehtib see ainult ühe teatud kindla fotoplaadi puhul ning etalonide spektrid tuleb alati fotografeerida fotoplaadile koos analüüsitava proovide spektritega. See teebki kolme etaloni meetodi kasutamise liiga töömahukaks analüüsitava proovide suure arvu puhul ning sellel juhul osutub otstarbekohasemaks kalibrimisgraafiku koostamine koordinaatides

$$lg C - lg \frac{I_a}{I_v}$$

(püsivgraafiku meetod, kui analüütilise signaali  $lg \frac{I_a}{I_v}$  suurus leitakse spektrijoonte tumenemiste aparatuurse mõõtmise tulemustest fotoplaadi tunnuskõvera kaudu). Analüüsitava proovide väikese arvu puhul püsivgraafiku meetodil eeliseid ei ole. Kolme etaloni meetodi kasutamisel on omapäraks ka see, et mõõdetavad spektrijoonte tumenemised ( $S_a$  ja  $S_v$ ) peavad asetsema fotoplaadi normaalse tumenemise piirkonnas. Seega ei saa antud meetodi kasutamisel läbi viia elementide väga väikeste kontsentratsioonide määramist (analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemised langevad siis fotoplaadi alavalgustuse piirkonda).

### 3.7.3. Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, materjalid ja töövahendid. Samad, mis töös 3.1. Lisaks sellele tuleb kasutada mikrofotomeetrit M-2 või M-4 ja praktikumi juhendaja poolt antud etalonide komplekti nr. 29 või nr. 30. Analüüsivad proovid antakse samuti praktikumi juhendaja poolt. Etalonide komplekti nr. 29 saab rakendada mangaani, räni, kroomi, nikli, molübdeeni ja vanadiumi määramiseks järgmiste lainepikkustega ( $\text{\AA}$ ) joontepaaride kasutamisel:

Mn 2933,06 - Fe 2926,59  
 Si 2506,90 - Fe 2507,90  
 Cr 2677,16 - Fe 2684,75  
 Ni 3050,82 - Fe 3055,27  
 Mo 3170,35 - Fe 3205,40  
 V 3110,71 - Fe 3116,63

Etalonide komplekti nr. 30 kasutatakse räni määramiseks, kusjuures analüütiliseks paariks tuleb valida järgmiste lainepikkustega ( $\text{\AA}$ ) spektrijooned:

Si 2506,90 - Fe 2507,90.

Spektrite fotografeerimise tingimused. Spektrograafi pilu laiusesse võetakse 0,015 mm. Pilu ette asetatakse Hartmanni diafragma keskmine suurem ava (pilu kõrgus 1,5 mm), mis jäetakse kogu töö teostamise ajaks kohale, nihutades iga võtte järel spektrograafi kassetti 2 mm võrra (vastav lüliti spektrograafi paneelil viia asendisse 2 mm). Komplektis olev etalon võetakse alumiseks elektroodiks. Ülemiseks elektroodiks võetakse koonilise otsaga grafiitelektrood (teraviku otsa läbimõõt 1-2 mm), kui kasutatakse etalonide komplekti nr. 29. Etalonide komplekti nr. 30 kasutamisel tuleb ülemiseks elektroodiks võtta koonilise otsaga vaskvarras (teraviku otsa läbimõõt 1,5-2 mm). Analüüsiv proov peab olema etalonidega analoogilise kujuga ning see võetakse samuti alumiseks elektroodiks. Pilu valgustamiseks kasutatakse kolmeläätset kondensorsüsteemi läätsede standardse vahakaugusega. Teise läätse ette asetatakse vahediafragma kandiline ava laiusena 5 mm. Generaator lülitatakse tööle kaarreežiimil voolutugevusega 3,0 - 3,5 A (etalonide komplekt nr. 29) ja 4-5 A (etalonide komplekt nr. 30). Mõlemal juhul avatakse spektrograafi pilu 10 s möödumisel kaarlahenduse sisselülitamisest ringeksponeeritakse 15 - 20 s (eelnevalt viia vastavatesse asenditesse releede osutid). Mõlema etalonide komplekti kasutamisel peab elektroodide otste vaheline kaugus olema 2,0 mm.

Spektrite fotografeerimine. Spektrograafi kassetti viiakse fotoplaat, asetades selle nii, et fotoplaadi parem äär oleks 4 cm kaugusel kasseti paremast äärest. Fotoplaadiga varustatud ja spektrograafi külge kinnitatud kassett viiakse asendisse 20° mm kasseti skaala järgi. Spektrite fotografeerimist alustatakse kasutatava etalonide komplekti esimesest etalonist, jälgides rangelt, et sellele järgneksid teised nende numbrite järjekorras. Viimasena fotografeeritakse analüüsitava proovi spekter. Kõigi etalonide ja analüüsitava proovi spektrid fotografeeritakse

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

**Analüüside tegemine.** Analüüside tegemisel määratakse saadud proovides ainult praktikumi juhendaaja poolt näidatud elementide kontsentratsioonid.

Fotoplaat asetatakse spektroprojektori esemeklaasile ja raua spektrile toetudes (raua spekter on iga etaloni ja analüüsitava proovi puhul põhikomponendi spektriüks) otsitakse atlase plašettide 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 analüüsitava proovi spektrites. Fotomeetrida tuleb etalonide kaupa, mõttes kõigepealt määratava elemendi spektrijoone tumenemised ühe etaloni spektrites ning seejärel võrdlusjoone tumenemised sama etaloni spektrites, mitte aga selliselt, et esialgu mõdetakse määratava elemendi spektrijoone tumenemised kõigi etalonide spektrites ning seejärel võrdlusjoone tumenemised kõigi etalonide spektrites. Rahuldavate tulemuste saamiseks tuleb ühte ja sama spektrijoont igas spektris fotomeetrida vähemalt kaks korda (s.o. kuus lugemit ühe etaloni kohta). Fotomeetrimise tulemused kantakse tabelisse 3.7.1.

T a b e l 3.7.1

Fotomeetrimise tulemused

Etaloni ja spektri nr.	$S_a$	$S_v$	$\Delta S$	$\Delta S_k^*$
291/1				
291/2				
291/3				
jne.				

\* $\Delta S_k$  - analüütilist paari moodustavate spektrijoonte tumenemiste vahe aritmeetiline keskmine iga etaloni ja analüüsitava proovi kohta.

Etalonidele saadud tulemuste alusel koostatakse kalibrimisgraafik koordinaatides  $\lg C - \Delta S_k$ , kusjuures määratavate elementide kontsentratsioonid etalonides antakse praktikumi juhendaaja poolt. Määratavate elementide kontsentratsioonid analüüsitavates proovides leitakse kalibrimisgraafiku abil.

3.8. Naatriumi ja kaaliumi leekfotomeetiline määramine [1, lk. 214-232]; [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 spektrijoontega ka intensiivsed molekulaarsed ribad, mis kuuluvad põhiliselt molekulide osadele (CH, C<sub>2</sub>, CN, OH, NH). Leegis leiduvatele mo-