

11) Puhverlahus pH väärtusega 10.0. 20.50 cm³ lahust f viiakse 50 cm³-sse mõõtekolbi ja mõõtekolb täidetakse määrgini lahusega e.

Analüüsi käik.

Uheteistkümmesse mõõtekolbi mahuga 50 cm³ viiakse 1.0 cm³ 0.05 X-list tümoolsinise lahust ja mõõtekolvid täidetakse uheteistkümmene erineva pH väärtusega puhverlahusega. Peale lahuste hoolikat segamist mõõdetakse nende neeldumisspektrid spektrofotomeetrial C₂-10 (optilise tiheduse mõõtmine viiakse läbi puhta vee suhtes). Neeldumisspektritest saadud andmete alusel leitakse tümoolsinise dissotsiatsiooni konstantide (K₁ ja K₂) väärtused arvutuslikul teel või graafiliselt.

3. TÖID POTENTSIOMEETRIAST

Ionselektiivsed elektroodid võimaldavad suure täpsusega määrata kvantitatiivselt suurt hulka aineid - paljusid anorgaanilisi ja ka orgaanilisi ioone, aminohappeid ning mitmesuguseid teisi keerulisi orgaanilisi ühendeid. Laid kasutamisevõimalused, vähene uuritava aine kulu ja mõõtmisprotsessi lihtsus võimaldavad ionsелеktiivseid elektroode rakendada meditsiinis, bioloogias, geoloogias ja keskkonkaaitset analüüside läbiviimisel ning see on põhjuseks, mistõttu ionsелеktiivsete elektroodide kasutamine on viimase paari aastakümne jooksul kiiresti suurenenud [8-11].

3.1. Teoreetiline osa.

3.1.1. Meetodi üldiseloomustus.

Potentsiomeetria on elektrokeemiline analüüsimeetod, mis põhineb elektroodipotentsiaali mõõtmisel ning selle suuruse ja potentsiaali määrava komponendi kontsentratsiooni (aktiivsuse) vahelise sõltuvuse leidmisel. Kasutades seda sõltuvust, võib lisaks ionide aktiivsusele määrata veel rea teisi uuritavale süsteemile iseloomulikke suurursi.

Potentsiomeetrias kasutatakse tavaliselt kahest elektroodist koosnevat galvaanielementi, kusjuures elektroodid on sukeldatud kas ühte ja samasse lahusesse - ülekandeta element - või kahte erineva keemilise koostisega lahusesse, mis on omavahel elektriliselt ühendatud (elektrolüütsilla abil) - ülekandega element. Elektroodid valitakse tavaliselt nii, et nendest ühe - indikaatorelektroodi - potentsiaal sõltuks määratavaiooni kontsentratsioonist (aktiivsusest) ja teise - võrdluselektroodi - potentsiaal määratavaiooni kontsentratsioonist (aktiivsusest) ei sõltuks.

Potentsiomeetrialise analüüsi aluseks on Nernsti võrrand:

$$E - E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a \quad (3.1.1)$$

kus E - elektroodi potentsiaal,
 E_0 - elektroodi standardpotentsiaal,
 R - universaalne gaasikonstant (8.314 J/deg·mol),
 F - Faraday konstant (96500 C/mol),
 T - temperatuur,
 n - määratava iooni laeng või reaktsioonis osalevate elektronide arv
 a - potentsiaali määrava iooni aktiivsus
 (redokselektroodi korral oksüdeeritud ja redutseeritud vormi aktiivsuste suhe).

Ioonselektiivsetele elektroodidele on omane teatav selektiivsus, mistõttu võrrand (1) osandab järgmise kuju (Nikolski võrrand):

$$E = E_0 + \frac{RT}{nF} \log(a + \sum K_{N-I} \frac{a_N}{Z_I}) \quad (3.1.2)$$

kus a - määratava iooni aktiivsus,
 a_i ja Z_i - vastavalt segava iooni aktiivsus ja laeng ning
 K_{N-I} - elektroodi selektiivsustegur määratava iooni M jaoks segava iooni X taustal.

3.1.2. Ioonselektiivsed ehk membraanelektroodid

Üldjuhul kujutab membraanelektrood endast torukest, mille alumisse otsa on kinnitatud membraan, mis eraldab elektroodisest lahust välisest (uuritavast) lahusest. Sisemine lahus valitakse nii, et ta sisaldaks ioone, mille suhtes membraan on tundlik, ja ioone, mis tagaksid sellesse lahusesse paigutatud abielektroodi püsiva potentsiaali. Sellise membraanse elektroodi potentsiaal on summa sisemise võrdluselektroodi potentsiaalidest ning potentsiaalidest membraani sisemisel ja välisel pinnal. Kuna aga sisemine lahus jääb muutumatuks, siis sõltub taolise elektroodi potentsiaal püsival temperatuuril ainult potentsiaalidest membraani välisel pinnal s.t. potentsiaali määravate ionide kontsentratsioonist uuritavas lahuses. Kasutatakse ka tahke

kontaktiga elektroode, kus juhe on joodetud otse membraani külge.

Ioonselektiivsed elektroodid jagunevad omakorda järgmisteks gruppideks: 1. klaaselektroodid; 2. homogeenne või heterogeenne membraaniga tahked elektroodid; 3. vedelikelektroodid; 4. gaaselektroodid; 5. elektroodid bioloogiliste ainete kontsentratsioonide (aktiivsuste) mõõtmiseks (ensüüm-substraatelektroodid).

3.1.3. Meetodi eelised

Potentsiomeetrilise analüüsi põhiline eelis võrreldes teiste analüüsimeetoditega on mõõtmiste lihtsus ja kiirus. Kuna indikaatorelektroodi tasakaaluline potentsiaal püstitub kiiresti, võib meetodit kasutada reaktsioonide kineetika uurimiseks ja tehnoloogiliste protsesside automatiseeritud kontrolliks. Mikroelektroode kasutades võib määramisi läbi viia proovidega, mille ruumala on kuni murdosa kuupsentimeetrit. Potentsiomeetria võimaldab määramisi läbi viia ka hägustes ja värvilistes lahustes ning viskoossetes pastades ilma filtreerimist või destilleerimist kasutamata. Potentsiomeetrilise analüüsiga ei kaasne proovi koostise muutust, mis võimaldab sama proovi kasutada edasistel uuringutel.

Otsesel potentsiomeetrilisel määramisel on suhteline standardhälve 2-10%, potentsiomeetrilisel tiitrimisel aga 0.5-1%. Mitmeaiguste looduslike ja tööstuslike objektide analüüsil on määratavate sisalduste piirkond klaaselektroodi korral 0 kuni 14 pH ühikut, teiste ioonselektiivsete elektroodide korral saab analüüsida 1 kuni 10^{-4} (10^{-7}) M lahuseid.

3.1.4. Potentsiomeetrilise analüüsi meetodid

Potentsiomeetrilist analüüsi rakendatakse laialt lahuses olevate ionide aktiivsuste otseseks leidmiseks (otsene potentsiomeetria ehk ionomeetria) ning tiitrimisel ekvivalentsuspunkti määramiseks indikaatorelektroodi potentsiaali

muutumise järgi (potentsiomeetriline tiitrimine). Oma olemuselt nende kahe meetodi vahele jääb lisamismeetod.

Kõigi potentsiomeetrilise analüüsi meetodite aluseks on Nernsti võrrand (3.1.1). Kuna selle võrrandi tõus on praktikas sageli erinev teoreetilisest, kasutatakse analüütilises praktikas Nernsti võrrandi empiirilist kuju

$$E - E' = \frac{S}{n} \lg a_1 \quad (3.4.1)$$

kus E - süsteemi elektromotoorjõud,
 E' - süsteemi elektromotoorjõud tingimustel, kus $\lg a_1$ on null, ja
 S - on kalibrimisgraafiku tõus.

3.2. Laboratoorsed tööd.

3.2.1. Kartuli nitraadisalduse määramine kalibrimisgraafiku meetodil.

Uuema terminoloogia kohaselt
"kalibreerimisgraafiku"

Töö ülesanne.

Tutvumine kalibrimisgraafiku meetodiga potentsiomeetrisel analüüsil. Kartuli nitraadisalduse määramine.

Teoreetiline osa.

Kalibrimisgraafiku koostamine on kõige näitlikum meetod nii kontsentratsiooni kui aktiivsuse leidmiseks. Reeglina lähtutakse siin määratava iooni 0.1M lahusest, mida järkjärgult lahjendatakse, kuni mõõteriista näit edasisel lahjendamisel enam ei muutu. Saadud elektromotoorjõu väärtused kantakse lineaarses mastaabis ordinaatteljele, abtsisatteljele kantakse logaritmilises mastaabis kontsentratsioonid. Kui kalibrimisgraafiku koostamiseks kasutada lahuseid, mis on saadud teadaoleva kontsentratsiooniga lähelahuse lahjendamisel veega, ilmneb lahuse kontsentratsioonidel üle 0.01 M kõrvalekaldumine sirgest, mis on põhjustatud määratava iooni aktiivsusteguri olulise erinevusega ühest kõrgematel kontsentratsioonidel. Kui kasutada kalibrimiskõvera koostamisel kontsentratsioonide asemel vastavatest tabelitest leitud aktiivsusi, on graafik isegi suure-

mate kui 1M kontsentratsioonide korral sirge. Seega tuleb juba kalibrimisgraafiku koostamisel arvestada, mida tahtakse leida: kas uuritava iooni aktiivsust või kontsentratsiooni.

Kontsentratsiooni määramisel kalibrimisgraafikult eeldatakse, et määratava iooni aktiivsused proovis ja kalibrimislahuses on võrdsed. See on nii aga ainult juhul kui mõlema lahuse ioonid on võrdsed. Võrdse ioonide jõuga lahuste saamiseks on kaks meetodit.

Kalibrimisgraafiku koostamiseks võib kasutada prooviga identse koostisega (välja arvatud määratav ioon) lahuseid. Selleks peab aga vähemalt ligikaudselt olema teada proovi koostis. Teine võimalus on, et nii analüüsitava kui kalibrimislahustele lisatakse võrdses koguses indifereentset elektrolüüti sellisel hulgal, mis põhjustab nendes niivõrd kõrge ioonide jõu, et algse ioonide jõu erinevuse võib arvestamata jätta.

Tuleb arvestada, et küllalt täpse tulemuse saamiseks tuleb kalibrimist sageli korrata, kuna elektroodi potentsiaali väärtus muutub ajas. Segavate ioonide mõju kopeerimiseks on soovitatav kalibrimisgraafiku saamiseks kasutada lahuseid, mille koostis on lähedane uuritava lahuse koostisele.

Tulemuste standardhälbe vähendamiseks on soovitatav, et määratava iooni kontsentratsioon asuks kalibrimisgraafiku sirgel osal. Seetõttu on otstarbekas määratava iooni kõrge kontsentratsiooni korral lahust lahjendada. Määramisi võib läbi viia ka kalibrimisgraafiku kõveral osal, kuid sel juhul on tulemused märksa ebatäpsemad. Madalate kontsentratsioonide korral tuleb arvestada sellega, et elektroodi tasakaalulise potentsiaali püstitumuse aeg on suhteliselt pikk, potentsiaal aga sageli ebapüsiv.

Otsese ionomeetria erivormiks on määratava iooni kontsentratsiooni otsene lugemine vastavalt kalibritud mõõteriista (pH-meetri ehk ionomeetri) skaalalt.

Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, töövahendid ja reaktiivid.

Töö viiakse läbi ionomeetrial M-120.1, kasutades nitraatselektiivset elektroodi 3M-NO₃-01 ja võrdluselektroodi 3BI-1MT.

Kaaliumalumiiniumaarjase 1% lahuse valmistatakse 1 dm³ seisukolbi. Nitraadi 0.1M lähtestandardlahus 1% kaaliumalumiiniumaarjase lahuses valmistatakse eelnevalt 110°C juures kuivatatud kaaliumnitraadist 100 cm³ mõõtekolbi. Ülejäänud kaaliumnitraadi standardlahused kontsentratsioonidega 0.01M, 0.001M ja 0.0001M kaaliumalumiiniumaarjase 1% lahuses valmistatakse mõõtekolvides mahuga 100 cm³ lähtestandardlahuse lahjendamise teel. Lähtestandardlahuse mõõtmiseks kasutatakse 10 cm³ mahtpipetti. Kontrolllahus antakse praktikumijuhendaja poolt 100 cm³ mõõtekolvis ning selle ruumala viiakse 100 cm³-ni 1% kaaliumalumiiniumaarjase lahusega.

Proovi ettevalmistamine.

Analüüsitava kartul pestakse sooja veega, kuivatatakse filterpaberiga ja riivatakse Petri tassi. Saadud mass segatakse hoollega läbi ja kaalutakse täpsusega koka kohta peale koma. Sellest võetakse 100 cm³ mõõtekolbi umbes 1g, kaalutakse jääk ning kaalude vahet arvutatakse võetud proovi täpne mass. Mõõtekolb täidetakse märgini 1% kaaliumalumiiniumaarjase lahusega ja soendatakse 30 minutit vesivannil 50-60°C juures aegajalt loksutades. Seejärel proov jahutatakse toatemperatuurini.

Potentsiomeetri töökorra seadmine.

Potentsiomeeter lülitatakse sisse vähemalt 10 minutit enne mõõtmise algust. Selleks ühendatakse ta voolüüriku ja vajutatakse nupule "Сеть". Elektroodid saadakse juhendaja käest ettevalmistatud kujul. Indikaatorelektrood ühendatakse potentsiomeetri tagaküljel olevasse pesasse "НЗМ" ja võrdluselektrood pesasse "СрВН". Potentsiomeeter peab olema lülitatud millivoltmeetri režiimi s.t. esiküljel olev nupp "МВ" peab olema sisse vajutatud.

Analüüsi käik.

Mõõtmisaraku (50 cm³) võetakse umbes 20 cm³ uuritavat lahust, eelnevalt pestud ja kuivatatud segaja ning pestud

ja kuivatatud elektroodid, käivitatakse segaja ning umbes poole minuti pärast registreeritakse mõõteriista näit. Mõõtmised viiakse läbi standardlahustega alustades kõige lahjemaast (enne iga uut mõõtmist tuleb elektroodid pesta destilleeritud veega ja kuivatada filterpaberiga) ning seejärel uuritava lahusega ja juhendajalt saadud kontroll-lahusega.

Koostatakse kalibrimisgraafik koordinaatides E-pC, millelt leitakse uuritava ja kontroll-lahuse kontsentratsioonid.

3.2.2. Mineraalvee fluoriidisisalduse määramine lisamismeetodil.

Töö ülesanne.

Tutvumine lisamismeetodiga potentsiomeetris analüüsis. Mineraalvee fluoriidisisalduse määramine.

Teoreetiline osa.

Lisamismeetodi mitmesuguste variantide korral määratakse uuritava aine kontsentratsioon ioonselektiivse elektroodi potentsiaalide erinevusest enne ja pärast lahuse kontsentratsiooni muutust lisamise arvel. Nende meetodite põhilised eelised seisnevad selles, et kõik mõõtmised viiakse läbi kõigi proovi komponentide juuresolekul.

Juhul, kui kalibrimisgraafiku tõus on teada, võib määratava iooni kontsentratsiooni leidmiseks kasutada täpselt mõõdetud ruumalaga analüüsitava lahuse elektromotoorjõu muutust täpselt mõõdetud määratava iooni standardlahuse ruumala lisamisel. Otsitava kontsentratsiooni leiame võrrandist

$$C_x - C_s \left(\frac{V_s}{V_s + V_x} \right) \cdot 10^{A \cdot S} = \left(\frac{V_p}{V_s + V_x} \right)^{-1} \quad (3.2.2)$$

kus C_x - alglahuse,
 C_s - standardlahuse kontsentratsioon,
 ΔE - elektromotoorjõu muutus,
 S - eksperimentaalselt määratud kalibrimisgraafiku tõus.

V_1 - algühuse ruumala

V_2 - lisatud standardlahuse ruumala.

Võrreldes nii saadud kontsentratsiooniga kalibriimisgraafiku meetodil leitud kontsentratsiooniga saab otsustada selle üle, kas määratav ioon esineb lahuses ainult vabalt või ka kompleksioonina. Viimasel juhul ei lange erinevate meetoditega saadud tulemused kokku.

Kui kalibriimisgraafiku tõus ei ole teada, kasutatakse kas kahekordse lisamise meetodit (standardlahust lisatakse kahes järgus) või standardlahuse lisamist koos saadud lahuse järgneva lahjendamisega.

Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, töövahendid ja reaktiivid.

Töö viiakse läbi ionomeetrial N-120.1, kasutades Sankt-Peterburgi Riikliku Ülikooli Keemiasstituudis valmistatud fluoriidselektiivset elektroodi ja võrdluselektroodi 3BI-1M.

Konditsioneerivat puhverlahust valmistatakse 100 cm³ mõõtekolbi. Selleks kaalutakse 8.2 g naatriumatsetaati ja 0.5 g naatriumsaltsülati, viiakse üle 100 cm³ mõõtekolbi, lisatakse 0.6 cm³ jäähädikhapet ning täidetakse destilleeritud veega märgini. Fluoriidi 0.1M lähtestandardlahus valmistatakse eelnevalt 110°C juures kuivatatud naatriumfluoriidist 100 cm³ mõõtekolbi, kusjuures kolbi viiakse ka 10 cm³ konditsioneerivat puhverlahust. Ülejäänud naatriumfluoriidi standardlahused kontsentratsioonidega 0.01M, 0.001M ja 0.0001M valmistatakse mõõtekolbides mahuga 100 cm³ lähtestandardlahuse lahjendamise teel, kusjuures kolbi viiakse ka 9 cm³ konditsioneerivat puhverlahust. Lähtestandardlahuse mõõtmiseks kasutatakse 10 cm³ mahtpipetti. Kontroll-lahus antakse praktikumijuhendaja poolt 100 cm³ mõõtkolvis, kolbi lisatakse 10 cm³ konditsioneerivat puhverlahust ja täidetakse destilleeritud veega märgini.

Proovi ettevalmistamine.

Mineraalvett soojendatakse süsihappegaasi eemaldamiseks 30 minutit veevannil 50-60°C juures seg-ajalt loksutades ja jahutatakse seejärel toatemperatuurini. 100 cm³ mõõtekolbi

võetakse 10 cm³ konditsioneerivat puhverlahust ja täidetakse seejärel märgini mineraalveega.

Analüüsi käik.

Potentsiomeeter valmistatakse ette ja kalibriimisgraafik koostatakse analoogiliselt eelmisele tööle (3.1). Koostatakse kalibriimisgraafik ja leitakse selle tõus.

Mõõtmisrakku (50 cm³) võetakse 20 cm³ uuritavat lahust, eelnevalt pestud ja kuivatatud segaja ning pestud ja kuivatatud elektrodid, käivitatakse segaja ning umbes poole minuti pärast registreeritakse mõõteriista näit. Seejärel lisatakse 1 cm³ 0.001M naatriumfluoriidi lahust ja umbes poole minuti pärast registreeritakse mõõteriista näit. Analoogiliselt toimitakse juhendaja käest saadud kontroll-lahusega. Uuritava lahuse ja kontroll-lahuse kontsentratsioonid arvutatakse lähtudes valemist 3.2.2.

3.7.3. Hambapasta fluoriidisisalduse määramine lisamis-meetodil.

Töö ülesanne.

Tutvumine lisamismeetodiga potentsiomeetriselises analüüsis. Mineraalvee fluoriidisisalduse määramine.

Töö teostamine.

Vajalikud aparaadid, töövahendid ja reaktiivid.

Töö viiakse läbi ionomeetrial N-120.1, kasutades Sankt-Peterburgi Riikliku Ülikooli Keemiasstituudis valmistatud fluoriidselektiivset elektroodi ja võrdluselektroodi 3BI-1M.

Konditsioneerivat puhverlahust ja fluoriidi standardlahused valmistatakse analoogiliselt punktis 3.7.2 kirjeldatuga. Kontroll-lahus antakse praktikumijuhendaja poolt 100 cm³ mõõtkolvis, kolbi lisatakse 10 cm³ konditsioneerivat puhverlahust ja täidetakse destilleeritud veega märgini.

Proovi ettevalmistamine.

Kaaluklaasi kaalutakse täpsusega kolm kohta pärast koma umbes 1 g hambapastat, kantakse see kvalitatiivselt üle 100 cm³ mõõtekolbi, lisatakse 10 cm³ konditsioneerivat puhverlahust ja täidetakse destilleeritud veega märgini.

Analüüsi käik.

Potentsiomeeter valmistatakse ette ja kalibrimisgraafik leitakse vastavalt üleelmisele tööle (3.1.) Koostatakse kalibrimisgraafik ja leitakse selle tõus.

Mõõtmisrakku (50 cm³) võetakse 20 cm³ uuritavat lahust, eelnevalt pestud ja kuivatatud segaja ning pestud ja kuivatatud elektroodid, käivitatakse segaja ning umbes poole minuti pärast registreeritakse mõõteriista näit. Seejärel lisatakse 1 cm³ 0.01M naatriumfluoriidi lahust ja umbes poole minuti pärast registreeritakse mõõteriista näit. Analooogiliselt toimitakse juhendaja käest saadud kontroll-lahusega. Uuritava lahuse ja kontroll-lahuse kontsentratsioonid arvutatakse lähtudes valemist 3.2.2.

4. LUMINESTSENTSANALÜÜS

Luminescentsanalüüs põhineb aineosakeste luminescentskiirguse intensiivsuse mõõtmisel. Välja on töötatud meetodid paljude ainete kvalitatiivseks ja kvantitatiivseks määramiseks. Luminescentsanalüüsi peamiseks eeliseks on madalad avastamispiirid (10^{-3} - 10^{-4} µg/cm³) ja teda on võimalik kasutada paljude metallide (Al, Zn, Sb, Bi, Pb, U, Ce, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Pr) määramiseks. Laialt kasutatakse luminescentsanalüüsi vitamiinide (B₁, B₂, jt.), antibiootikute (terramütsiin, aureomütsiin, jt.) ja valkude määramiseks, samuti mitmete ravimpreparaatide (hiniin, stilbamidiin, jt.) määramiseks veres ja uriinis.

4.1. Tsirkooniumi fluoromeetiline määramine moriiniga /12, lk. 88-96/; /13, lk. 94-97/.

Töö ülesanne. Tutvumine fluoromeetrilise analüüsi olemusega. Tsirkooniumi määramine praktikumi juhendaja poolt antud proovis.

Teoreetiline osa. Luminescentsi esilekutsumiseks tuleb ainele anda väljastpoolt energiat. Kui aine osake neelab kiirguse kvandi, läheb ta ergastatud olekusse. Ergastatud osakesed kaotavad tavaliselt väga kiiresti oma ergastusenergia ja lähevad tagasi normaalolekusse. Sellise üleminekuga võib kaasna valguse kiirgamine - luminescents.

Luminescentsi iseloomustab ergastatud oleku kestus, mis erinevatel ainetel omab teatud kindlat suurust. Ergastatud oleku keskmine eluiga on määratud ergastatud osakese omadustega ja välise keskkonna mõjuga. Luminescents on mittetasakaaluline protsess. Luminesceeruv molekul, kaotades oma ergastusenergia, ei saa seda toatemperatuuril taastada pörkudes teiste mitteergastatud molekulidega. Ergastamisel kulutatakse neeldunud kvandi energia osaliselt molekuli elektronpilve konfiguratsiooni muutmiseks, tuumade võnkumiseks. Seejärel on luminescentskiirguse kvandi energia enamasti väiksem neeldunud kvandi energiast ja lumines-