

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOI

KEEMILISE ANALÜÜSI
MEETODEID

Alimaterjalid kvalifikatsiooni
tõstmise kursustest
osavõtjatele

TARTU 1961

A-241.69

TARTU RIIKLIK ÜLIKOOL

ANALÜÜTILISE JA ANORGAANILISE KEEMIA KATEEDRID

KEEMILISE ANALÜÜSI
MEETODEID

*Albimaterjalid kvalifikatsiooni
tõstmise kursustest
osavõtjatele*

TARTU 1961

Тартуский государственный университет
ЭССР, г. Тарту, ул. Уликооли, 18

МЕТОДЫ ХИМИЧЕСКОГО АНАЛИЗА

Подсобные материалы для участников
курсов по повышению квалификации
На эстонском языке

2



Vastutav toimetaja M. Kanter
Korrektor E. Võhandu

=====

TRÜ rotaprint 1961. Trükipoognaid 2.
Tir. 200 eks. MB 08123. Tell. nr.608.

Tasuta

EESÕNA.

Käesolevas metoodilises juhendis on abimaterjale kvalifikatsiooni tõstmise kursustest osavõtjatele keemilise analüüsi meetodite alal. Juhend koosneb kolmest osast:

- 1) keemilise analüüsi mikromeetodid -
koostas TRÜ analüütilise keemia kateedri
assistent M.-L.Allsalu ,
- 2) spektraalanalüüs -
koostas TRÜ analüütilise keemia kateedri
assistent E.Pedak ,
- 3) keemilise analüüsi elektrokeemilised meetodid -
koostas TRÜ anorgaanilise keemia kateedri
dotsendi k.t. V.Past .

KEEMILISE ANALÜÜSI MIKROMEETODID.

SISSEJUHATUS.

Üha laialdasemalt rakendatakse keemilise analüüsi läbiviimisel makromeetodite asemel poolmikro- ja mikromeetodeid. Mikroanalüütilised meetodid on asendamatud juhtudel, kui uuritavat ainet on väga väikestes hulkades (ca 1 mg). Kasutades viimastel aastatel väljatöötatud ultramikromeetodeid, on võimalik igakülgsest analüüsida aineid, mis on kättesaadavad hulgas 1/100 või isegi 1/1000 mg. Võimalus uurida nii väikesi ainehulki on äärmiselt suure tähtsusega kaasaegses teaduses ja tehnikas, näiteks kohalike mikrolisandite määramine metallides, mineraalides, meteoriitides; korrosiooni produktide uurimine; eritingimustel sünteesitud mineraalide, mitmesuguste polümeeride ja kunstlike elementide analüüs jne. Ultramikromeetodid võimaldavad töötada ainehulkadega $n \cdot 10^{-6}$ - 10^{-12} ruumalas $n \cdot 10^{-3}$ - 10^{-6} ml. Aine kontsentratsioon vastab seega tavalistele määramistingimustele. Seetõttu on võimalik ultramikrohulkade määramiseks kasutada tavalisi keemilisi ja füüsikaliskeemilisi analüüsimeetodeid. Kuna tegemist on väga väikeste ruumaladega, tuleb rakendada spetsiaalset katsetoodikat. Mikromeetodid võimaldavad analüüsida ka valmisesemeid ja detaile ilma neid oluliselt kahjustamata. Selleks kantakse eseme pinnale tilk lahustajat, antud tilgas toimub meid huvitavate elementide määramine mikromeetodite abil. Kuid sellega ei piirdu kaugeltki mikroanalüüsi meetodite tähtsus. Mikromeetodid omavad suuri eeliseid makromeetodite ees ka sel juhul, kui analüüsitava aine hulk ei ole piiratud. Esiteks võimaldavad mikromeetodid analüüsi teostada palju kiiremini kui klassikalised makromeetodid. Analüüsi teostamise kiirus on eriti oluline tehnoloogiliste protsesside pideval kontrollimisel. Teiseks, analüüsi läbiviimi-

ne mikromeetodil on palju ökonoomsem, kuna reaktiivide kulu on mitmeid kordi väiksem. Seetõttu on võimalik kasutada mikromäärastel hinnalisi ja defitsiitseid reaktiive. Väga tähtis on ka asjaolu, et aparatuur keemilise mikroanalüüsi läbiviimiseks on väga lihtne ning enamikul juhtudel kohapeal analüüsija enda poolt kergesti valmistatav. See võimaldab mikroanalüüsi kui kiirmeetodit kergesti rakendada juhtudel, kus teised kiirmeetodid, näiteks spektraalanalüüs, vastava aparatuuri puudumise tõttu ei ole teostatavad. Kuid ka hästi sisustatud laboratooriumi olemasolu korral, kus instrumentaalsed meetodid on kasutatavad, ei ole paljudel juhtudel analüüs siiski teostatav ilma vastavate keemiliste operatsioonide (näit. eraldamised ja kontsentreerimised sadestamise abil jne.) läbiviimiseta. Ka neid operatsioone on kasulik teostada mikromeetodil. Peale selle esineb juhtusid, kus analüüsi läbiviimiseks on palju otstarbekam kasutada just keemilisi mikromeetodeid.

Seoses suurte edusammudega kvalitatiivse ja kvantitatiivse mikro- ja ultramikroanalüüsi meetodite arendamise ja rakendamise alal viimastel aastatel nii Nõukogude Liidus kui ka välismaal on suure tähtsusega laboratooriumide kaadri kvalifikatsiooni tõstmine nende meetodite tundmise alal.

Käesolev metoodiline juhend käsitleb kvalitatiivse ja kvantitatiivse mikroanalüüsi praktikas laialdasemalt kasutatavaid meetodeid, nende teostamise tehnikat ja aparatuuri. Juhend koosneb kahest osast: 1) kvalitatiivse mikroanalüüsi meetodid ja 2) kvantitatiivse mikroanalüüsi meetodid.

Kvalitatiivse mikroanalüüsi meetodid võib jaotada nelja rühma: a) mikrokrystalloskoopia, b) tilkanalüüs, c) adsorptsioonimeetodid ja d) luminestsentsimeetodid.

Vanimaks kvalitatiivse mikroanalüüsi meetodiks on mikrokrystalloskoopia, mille põhiidee kuulub juba 17. sajandisse. Tema arendamisel on suuri teeneid M.V. Lomonosovil. Kuni 1925. a. oli mikrokrystalloskoopiline meetod ainukeseks laiemalt kasutatavaks kvalitatiivse mikroanalüüsi meetodiks. Mikrokrystalloskoopilised reaktsioonid viiakse läbi esemeklaasil. Ühe või teise iooni olemasolu kohta uuritavas lahuses otsus-

tatakse tekkivate kristallide omaduste (kuju, värvus, suurus, murdumisnäitaja jne.) järele. Suure tähtsusega tõestatavate ioonide identifitseerimisel on tekkivate kristallide kristalloptiliste konstantide, nagu kristalli servade vaheliste nurkade, kustumisnurga, kristalli märgi, murdumisnäitaja jne. määramine. Antud kursuse läbitöötamisel tuleb keemikutel pöörata suurt tähelepanu kristalloptika aluste ja kristalloptiliste mõõtmiste läbiviimise tehnika omandamisele, kuna nimetatud küsimustele on ülikooli programmides pööratud suhteliselt vähe tähelepanu.

Kõrvuti mikrokrystallokoopiliste reaktsioonidega kasutatakse aine kvalitatiivse analüüsi teostamisel laialdaselt tilkreaktsioone. Meetodirajajaks võib pidada N.A. Tananajevit ja F. Faigelit. Tilkreaktsioonid viiakse läbi tilkplaadil, filterpaberil või otseselt uuritava proovi pinnal. Ioonide identifitseerimisel on peamiseks tunnuseks reaktsiooni käigus tekkinud, muutuv või kaduv värviline laik. Oma suure tundlikkuse tõttu võimaldavad tilkreaktsioonid tõestada väga väikesi ainehulki. Käesoleval ajal on paljude ioonide tõestamiseks välja töötatud spetsiifilised tilkreaktsioonid. Kasutades kõrvuti tilkreaktsioonidega osa ioonide tõestamiseks mikrokrystallokoopilisi reaktsioone, on võimalik kiiresti teostada tundmatu aine täielik kvalitatiivne analüüs. Analüüsiks vajalik aine hulk ei ületa 5 mg.

Suuri võimalusi keerukate ainesegude analüüsimisel pakuvad viimastel aastatel väljatöötatud adsorptsioonimeetodid. Ainete identifitseerimine toimub neile iseloomulike adsorptsioonispektrite põhjal ultravioletses piirkonnas. Seeria analüüside teostamiseks on eriti huvipakkuv visuaalne nn. värvuste transformatsiooni meetod. Analüüside teostamisel on vajalik ultraviolettmikroskoop.

Mõnel juhul on hästi rakendatavad ka ainete luminesentsil põhinevad meetodid. Luminesentsanalüüsi meetodeid iseloomustab suur tundlikkus ja teostamise lihtsus. Meetodi suureks puuduseks on enamiku reaktsioonide madal spetsiifilisus, mistõttu nad ei ole kasutatavad teiste ainete juuresoleku korral. Seetõttu ei saa luminesentsanalüüsi, vähemalt mitte

praegu, vaadelda iseseisva meetodina aine täielikuks analüüsimiseks. Kasutamisel koos teiste mikroanalüüsi meetoditega üksikute ioonide tõestamisel omab ta suuri perspektiive. Väga suure tähtsusega on luminescentsanalüüs aga nn. "sorteeriva" analüüsimeetodina kõigis rahvamajandusharudes (maapõuevarade avastamine, defektoskoopia, vitamiinide määramine, mitmesuguste haiguste diagnoosi määramine jne.).

Käesolevas metoodilises juhendis on rohkem tähelepanu pööratud mikrokristalloskoopia ja tilkanalüüsi meetoditele, mis on kergesti rakendatavad ainete kiireks analüüsiks igas laboratooriumis.

Kvantitatiivse mikroanalüüsi meetodid, analoogiliselt makromeetoditele, võib vastavalt määramisprintsipiidele ja läbiviimise tehnikale jaotada kaal-, mõõt-, kolorimeetrilisteks ja teisteks analüüsi meetoditeks. Antud juhendis käsitletakse peamiselt kaal- ja mõötanalüüsi mikromeetodeid. Lühidalt vaadeldakse ka kolorimeetrilisi ja mõötanalüüsi ultramikromeetodeid.

Kvantitatiivsed mikromeetodid erinevad makromeetoditest just teostamise tehnika ja metoodika poolest, kuna määramise põhiprintsiibid jäävad tavaliselt muutumatuks. Seepärast tuleb erilist tähelepanu pöörata mikromeetodite puhul kasutatavale aparatuurile ja üksikute operatsioonide läbiviimise tehnikale. Teatavad erinevused esinevad ka mikro- ja makromeetodi teoreetilistes alustes. Suurt tähelepanu tuleb mikroanalüüsis pöörata reaktiivide puhtusele.

Peaegu kõik kolorimeetrilised ja nefelomeetrilised meetodid on suure tundlikkusega ja võimaldavad määrata väga väikesi ainehulki. Seetõttu võib neid lugeda mikromeetodite hulka kuuluvaks. Kui määratava iooni hulk on väga väike (alla 10γ) väheneb tavaliste töövõtete kasutamisel määramise täpsus. Spetsiaalse aparatuuri kasutamisel on võimalik tõsta kolorimeetriliste meetodite täpsust ja samal ajal veelgi vähendada määratava aine hulka. Kolorimeetrilise meetodi rakendamisel ultramikrohulkade määramiseks kasutatakse tavalist spektrofotomeetrit spetsiaalse kuvetiga. Kuvett valitakse sellise suuruse ja kujuga, et kogu lahuse hulk võtaks praktiliselt

osa valguse adsorptsioonist. Sobivaks on kapillaarikujujused kuvetid. Antud juhendis käsitletakse nõutavat aparatuuri ja tööttehnikat kolorimeetrilise meetodi kasutamisel ultramikro- hulkade määramiseks.

MIKROKEEMILISE ANALÜÜSI PROGRAMM.

I o s a.

Kvalitatiivse mikroanalüüsi meetodid.

I peatükk.

Mikrokristalloskoopia.

Meetodi põhimõte. Mikrokristalloskoopias kasutatavad reaktsioonid. Kristalsete sademete saamine. Kristallide kuju mõjutavad faktorid. Sadestamistingimused. Reaktsioonide tundlikkus ja spetsiifilisus. Avastatav miinimum, piirkontsentratsioon, piirsuhe. Reaktsioonide tundlikkust mõjutavad faktorid (lahuse ruumala, reaktiivide kontsentratsioon, keskonna pH, temperatuur, katse kestus). Reaktsioonide tundlikkuse ja spetsiifilisuse tõstmise võimalused.

Aparatuur. Mikroskoop. Mikroskoobi kasutamine mikrokristalloskoopilistel mõõtmistel. Polarisaatsioonmikroskoop. Okulaar- ja objektiivmikromeetrid. Esemekatteklaasid, kapillaarid. Klaaspulgad. Gaasikamber. Mikropõletid. Veevann. Mikrotoigliid ja kausid. Platinast kauss ja traat. Mikrokatseklaasid. Aparaadid gaaside saamiseks. Aparaadid mikrofiltrereerimiseks. Tsentrifuugid.

Mikrokristalloskoopiliste reaktsioonide läbiviimise tehnika. Sadestamine esemeklaasil. Sadestamine mikrokatseklaasides. Sademete filtreerimine ja pesemine. Sademe eraldamine tsentrifugeerimisel. Väljaaurutamine ja kuumutamine. Sublimeerimine. Destilleerimine. Ekstraheerimine.

Kristalloptilised mõõtmised. Kristalli suuruse mõõtmine. Kristalli servade vaheliste nurkade mõõtmine. Kustumisnurga

määramine. Kristalli märgi määramine.

Isotroopsete ja anisotroopsete kristallide murdumisnäitajate määramine immersioonimeetodil. Immersioonivedelike murdumisnäitajate mõõtmine. Immersioonipreparaatide valmistamine. Meetodid kristallide murdumisnäitajate määramiseks.

Mõnede katioonide ja anioonide määramine. Näiteid.

II peatükk.

Tilkanalüüs.

Meetodi põhimõte. Tilkanalüüsil kasutatavad reaktsioonid. Reaktsioonide tundlikkus ja spetsiifilisus. Reaktsioonide tundlikkuse ja spetsiifilisuse tõstmise võimalused.

Aparatuur. Tilkkatseklaasid. Tilkplaadid. Kapillaarid.

Tilkreaktsioonide läbiviimise tehnika. Reaktsioonide läbiviimine filterpaberil ja kellaklaasil. Ioonide eraldamine ja kontsentreerimine. Sadestamine, filtreerimine ja sademete pesemine.

Tilkanalüüsi metoodika. Ositi ja süstemaatiline analüüs. Mõnede katioonide ja anioonide tõestamine. Näiteid.

Koostada aine täieliku analüüsi ratsionaalne skeem. Skeemi koostamisel valida võimalikult spetsiifilised mikro-kristalloskoopilised ja tilkreaktsioonid.

III peatükk. Adsorbtsioon- ja luminescentsanalüüsi meetodid.

Ioonide identifitseerimine adsorbtsioonimeetodil. Värvuse transformatsiooni meetod. Adsorbtsioonimeetodite eelised.

Aparatuur. Ultraviolettmikroskoop. Kromoskoop.

Luminescentsi mõiste. Luminescentsi põhiseadused. Kiirgus- ja neeldumisspektrid. Kontsentratsioonkustumine. Võõrainete lisandid luminescentsi kustutajatena. Luminescentsreaktsioonide tundlikkus ja spetsiifilisus.

Aparatuur. Luminescentsmikroskoop.

Luminescentsreaktsioonide läbiviimise tehnika. Lumi-

neestsentsreaktsioonid kristallfosfooride alusel. Luminestsentsanalüüsi rakendamise võimalused keemias. Luminestsentsanalüüsi kasutamine nn. sorteeriva analüüsi meetodina tööstuses, põllumajanduses ja teistes rahvamajandusharudes.

II o s a.

Kvantitatiivse mikroanalüüsi meetodid.

I peatükk. Kaalanalüüs.

Mikrokaalud. Kaalumine mikrokaaludel. Kaalude täpsuse ja tundlikkuse määramine. Vihtide kalibreerimine. Nõuded kaalumiskujule. Nõuded mikroanalüüsis kasutatavatele reaktiividele.

Mikroanalüüsi meetodika. Üksikute operatsioonide teostamine ja seejuures kasutatav aparatuur. Keskmise proovi võtmine. Uuritava aine kaalutise võtmine. Kuivatamine. Proovi lahustamine. Sadestamine. Filtreerimine ja pesemine. Tsentrifugeerimine. Kuumutamine. Destilleerimine. Ekstraheerimine.

Mikrogravimeetrilise meetodi täpsus.

II peatükk. Mõõtanalüüs.

Mikromõõtanalüüsi meetodika. Ruumalade mõõtmine. Mikrobüretid, nende tüübid. Hüdrostaatilisid mikrobüretid. Kaalmikrobüretid. Mikropipetid. Mõõtkolvid. Tiitrimisnõud.

Mõõtnõude kalibreerimine.

Tiitritud lahused. Nende valmistamine ja säilitamine.

Vead mikrotiitrimisel. Tilgaviga. Järelejooksu viga. Temperatuuri viga. Registreerimisviga. Indikaatori viga.

Lahuste kontsentratsioon ja tiitrimise täpsus mikrotiitrimisel. Grammekvivalent, töölahuste ruumala ja normaalsus mikrotiitrimisel. Kontrollkatse.

Mikrotiitrimise erinevused erinevatel mõõtanalüüsi meto-

ditel. Neutralisatsioonimeetod. Permanganomeetria. Jodomeetria.

Ultramikroitiitrimise meetodika ja aparatuur. Ruumalade mõõtmine. Pipetid, büretid, nende tüübid. Mõõtkolvid. Tiitrimisnõud. Segajad.

Mõõtnõude kalibreerimine.

Vead ultramikroitiitrimisel.

III peatükk.

Kolorimeetria.

Kolorimeetrilise mikro- ja ultramikroanalüüsi aparatuur ja selle kasutamine. Mikrokolorimeetrid. Fotomeetrid. Spektrofotomeetrid. Küvetid ultramikrohulkade määramiseks.

Spektrofotomeetrilise meetodi kasutamine ultramikrohulkade määramisel (lahuse ruumala 50 - 1 ml).

PRAKTILISED TÖÖD.

1. Ioonide segu analüüs mikrokristalloskoopiliste ja tilkreaktsioonide abil.

2. Kristallide suuruse, kristalli servade vaheliste nurkade, kustumisnurga ja kristalli märgi määramine.

3. Kristalse aine murdumisnäitaja määramine immersioonmeetodil.

4. Ni määramine mikrokaalanalüütiliselt.

5. Mikrobüreti, pipeti ja mõõtkolvi kalibreerimine.

6. Mikroitiitrimine.

K I R J A N D U S .

I o s a .

I peatükk.

1. Бенедетти-Пихлер А., Техника неорганического микроанализа, Изд. ин. лит., 1951.
2. Коренман И.М., Микрорентгенография, Госхимиздат, 1955.
3. Маляров К.Л., Качественный микрохимический анализ, Изд. МГУ, 1951.
4. Столяров К.П., Методы микрохимического анализа, Изд. ЛГУ, 1960.
5. Аншелес О.М., Буракова Г.Н., Микрохимический анализ на основе кристаллооптики, Изд. ЛГУ, 1948.
6. Татарский В.Б., Кристаллооптика и иммерсионный метод определения вещества, Изд. ЛГУ, 1949.
7. Меланхолин Н.М., Измерение показателей преломления под микроскопом иммерсионным методом, Изд. АН СССР, 1949.

II peatükk.

1. Кульберг Л.М., Альтерзон Г.С., Вальтмон Р.П., Капельный анализ, Госхимиздат, 1951.
2. Столяров К.П., Методы микрохимического анализа, Изд. ЛГУ, 1960.
3. Тананаев Н.А., Капельный метод, Госхимиздат, 1954.

III peatükk.

1. Константинова-Шлезингер М.А., Люминесцентный анализ, Изд. АН СССР, 1947. (Soovitatav kasutada ilmutumisel olevat uut trükki)
2. Столяров К.П., Методы микрохимического анализа, Изд. МГУ, 1960.

II o s a.

I peatükk.

1. Бенедетти-Пихлер А., Техника неорганического микроанализа, Изд. ин. лит., 1951.
2. Коренман И.М., Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949.

II peatükk.

1. Бенедетти-Пихлер А., Техника неорганического микроанализа, Изд. ин. лит., 1951.
2. Коренман И.М., Количественный микрохимический анализ, Госхимиздат, 1949.
3. Кирк П., Количественный ультрамикрoанализ, Изд. ин. лит., 1952.

III peatükk.

1. Кирк П., Количественный ультрамикрoанализ, Изд. ин. лит., 1952.

S P E K T R A A L A N A L Ü Ü S .

SISSEJUHATUS.

Meid ümbritseva looduse seaduspärasuste tundmaõppimisel on kindla kohaga analüüs, milles eriti tähtsat osa etendavad füüsikaliskeemilised analüüsimeetodid, esmajoones spektraalanalüüs.

Spektraalanalüütilised meetodid aine keemilise koostise määramiseks põhinevad valguse spektraalse koostise uurimisel, mida kiirgab, neelab või hajutab uuritav aine. Vastavalt jaotatakse spektraalanalüüs: emissioon-, absorptsioon-, kombinatsioonhajumise spektraalanalüüsiks jne. Olenevalt uuritava aine füüsikalisest olekust ja valitud uurimisviisist võib spektrite abil määrata nii proovi molekulaarse kui ka atomaarse koostise. Absorptsioon-spektraalanalüüsi meetodid võimaldavad määrata aine molekulaarse koostise, kui valguse neeldumist uuritakse tahkes või vedelas olekus oleva proovi puhul. Kui aga uuritav aine esineb gaasilises olekus väga kõrgel temperatuuril, siis võib neeldumisspektri järgi määrata aine atomaarse koostise.

Emissioon-spektraalanalüüsi kasutatakse enamasti aine atomaarse koostise määramisel.

Tänapäeva teaduses ja tehnikas on spektroskoopia omandanud suure tähtsuse. Selle abil saadakse teadmisi nii aatomite ja molekulide struktuuri kui ka kaugete taevakehade ehituse kohta. Spektraalanalüüs on saanud paljudes tööstusharudes ülivajalikuks uurimismeetodiks. Värvilises ja mustmetallurgias on spektraalanalüüs tänu oma kiirusele, tundlikkusele ja täpsusele leidnud laialdast rakendamist. Mitte väiksem pole ta tähtsus ülipuhaste ainete analüüsimisel ja geoloogias uute maavarade otsingul. Üha enam leiab spektraalanalüüs rakendusalasid bioloogias, biokeemias, meditsiinis, agronomias ja kriminalistikas. Seepärast on suure tähtsusega laboratooriumi-

mide kaadri kvalifikatsiooni tõstmine spektraalanalüütiliste määramismeetodite tundmise alal.

Käesolev metoodiline juhend käsitleb emissioon- ja absorptsioon-spektraalanalüüsi teoreetilisi aluseid ja praktikas laialdasemalt kasutatavaid määramismeetodeid. Juhend koosneb kahest osast: 1) emissioon-spektraalanalüüs 2) absorptsioon-spektraalanalüüs. Esimene osa jaguneb järgmisteks peatükkideks.

1. Spektrite ehitus ja spektrijoonte intensiivsus.
2. Spektrite ergastusallikad.
3. Spektraalaparaadid.
4. Spektrite registreerimisviisid.
5. Kvalitatiivne analüüs.
6. Poolkvantitatiivne analüüs.
7. Kvantitatiivne analüüs.

I o s a.

Emissioon-spektraalanalüüs.

I peatükk. Spektrite ehitus ja spektrijoonte intensiivsus.

Põhilised seaduspärasused spektris.

Spektrite seerialine struktuur. Spektritüüpide perioodiline kordumine kui Mendelejevi perioodilisuse seaduse väljendus. Sama elemendi neutraalse aatomi ja ioniseeritud aatomite spektrite erinevus. Perioodides kõrvuti seisvate elementide spektrite omavaheline seos ja analoogia. Valgusenergia väljakiirgamine aatomitest kui aatomi siseenergia muutumise tagajärg. Aatomite energeetilised olekud. Ergastuspotentsiaal. Aatomi kiirguse lainepikkus ja sagedus. Resonantstase, resonantsjoon. Aatomi ionisatsioon.

(/1/, § 1).

Aatomite elektronkihtide ehitus.

Elektronkihid ja -alakihid. Väliskihi elektronid kui spektri iseloomu määrajad.

(/1/, § 2).

Elementide spektrid.

Elementide spektrite üldiseloomustus Mendelejevi perioodilisuse süsteemi alusel. Väikese ergastus- ja ionisatsiooni-potentsiaaliga elemendid. Suure ergastus- ja ionisatsiooni-potentsiaaliga elemendid.

(/1/, § 3).

Aatomite ergastamine.

Aatomi ergastusprotsessi olemus. Aatomi ergastamise viisid: 1) pörkumine kiiresti liikuvate osakestega (elektronidega, ioonidega, aatomitega ja molekulidega); 2) pörkumine ergastatud aatomitega; 3) valguskvantide neelamine; 4) keemilistel reaktsioonidel vabaneva energia arvel. Spektraalanalüüsi praktikas domineeriv ergastusviis.

Aatomi ergastumine pörkumisel elektronidega. Elastne pörge. Esimest liiki mitteelastne pörge. Elektroni kineetilise energia muutumine aatomi ergastusenergiaks kui elektroni ja ergastatava aatomi elektronpilve vastastikuse mõju tulemus. Teist liiki mitteelastne pörge. Elektronide jaotus kiiruste järgi spektraalanalüüsis kasutatavates ergastusallikates. Elektronide keskmine kineetiline energia. Spektri ergastamisest terminiline iseloom. Boltzmanni reegel.

(/1/, § 4).

Spektrijoonte intensiivsus.

Spektrijoonte intensiivsust mõjustavad tegurid. Üksikute elementide määramise erinev tundlikkus. Ergastusallika temperatuuri mõju määramise tundlikkusele. Aatomitest kiirgunud kvantide omaneeldumine. Omaneeldumise mõju spektrijoonte intensiivsuse ja määratava aine aatomite kontsentratsiooni vahelisele proportsionaalsele sõltuvusele. "Tõusukõver". Spektrijoone laius. Mõnede spektrijoonte tsentri intensiivsuse vähenemine, selle põhjused.

Spektrijoone intensiivsuse ja määratava elemendi kontsentratsiooni vaheline seos.

(/1/, § 5).

II peatükk. Spektrite ergastusallikad.

Leek. Leegi kui ergastusallika kasutamisalad. Ergastustingimuste stabiilsus leegis. Aatomite ergastusprotsess leegis. Leegi temperatuur. Spektrijooone intensiivsust mõjustavad tegurid. Tööt tehnika leegiga. Kvantitatiivse analüüsi täpsus leegi puhul.

(/1/, § 6-7).

Kaar. Kaar kui universaalne spektri ergastusallikas. Kaare eelised ja puudused. Kaare langev karakteristika. Protsessid kaares. Kaare temperatuur ja seda mõjustavad tegurid.

Vahelduvvoolu kaar. Aktiveeritud vahelduvvoolu kaar.

Alalisvoolu kaar.

Tööt tehnika kaarega. Kasutatavad elektroodid. Metallide, mineraalide, maakide jt. analüüs. Proovis esinevate lisandite mõju mineraalide, maakide jt. analüüsile kaares. Määratava elemendi spektrijooone intensiivsuse olenevus ühendist, mil lena see element kaarde viiakse.

Vahelduv- ja alalisvoolu kaare kasutamine kvantitatiivses spektraalanalüüsis.

Säde - ja kaargeneraatorid.

(/1/, § 8-11; /2/ II osa; /3/).

Säde. Sädeme eelised võrreldes teiste ergastusallikatega. Sädeme skeem. Sädemes toimuvate protsesside üldine iseloomustus.

Voolutihedus sädemes. Voolutiheduse ja voolutugevuse vaheline seos. Sädeme temperatuuri olenevus voolutugevusest. Sädetspektri iseloomu sõltuvus generaatori parameetritest.

Protsessid elektroodidel. Elektroodide pinna keemilise koostise ja füüsikalismehhaaniliste omaduste muutumine sädeme mõjul. Sädetspektri muutumine ergastusprotsessi vältel. Proovis esinevate lisandite mõju määratava elemendi spektrijooone intensiivsusele.

Mitmesugused sädeme skeemid.

Tööt tehnika sädemega. Abielektroodi materjal. Elektroodide kuju. Lahuste ja pulbrite analüüs.

(/1/, § 12-16).

Ergastusallikad spetsiaalseteks analüüsideks.

Mittemetallide analüüs. Gaasisegude analüüs.

(/1/, § 17-18).

III peatükk.

Spektraalaparaadid.

Kiirte käik spektraalaparaadis.

Ühe prismaga spektraalaparaadi optiline skeem. Spektraal-
aparaatide klassifikatsioon spektri registreerimisviisi jär-
gi. Spektraalaparaatide optilise süsteemi materjal. Prisma.
Kollimaatorobjektiiv. Astigmatism. Kromaatiline aberratsioon.
Prisma asetamine miinimumkaldesse. Kaameraobjektiiv. Hart-
manni diafragma.

(/1/, § 21).

Spektraalaparaatide dispersioon, lahutusvõime ja valgus-
jõud.

Dispersiooni mõiste spektraalaparaadil. Nurk- ja lineaar-
dispersioon. Nurk- ja lineaardispersiooni sõltuvus lainepikku-
sust. Lineaardispersiooni suurendamise võimalused. Nurkdisper-
siooni suurendamise võimalused.

Spektrijoone kujutise laiuse sõltuvus spektraalaparaadi
pilu laiusest.

Spektraalaparaadi lahutusvõime; seda määravad faktorid.

Faktorid, mis määravad spektri heleduse.

(/1/, § 22).

Spektraalaparaadi pilu valgustamine.

Ergastusallika kaugus spektraalaparaadi pilust. Pilu val-
gustamise võtted spektri heleduse suurendamise eesmärgil. Kon-
densorite kasutamine. Kolmelähatselise kondensorsüsteemi eeli-
sed.

(/1/, § 23).

Spektraalaparaatide põhilised tüübid.

Vähikese, keskmise ja suure dispersiooniga spektrograafi-
de üldiseloomustus. Kvartsoptikaga spektrograafid. Spektro-
graafid WCH-22 ja WCH-28. Klaasoptikaga spektrograafid. Spektro-
graaf WCH-51. Stilomeeter. Stiloskoop. Difraktsioonvõrega
spektrograafid.

(/1/; /2/ I osa § 14-17; /3/).

IV peatükk. Spektrite registreerimisviisid.

Spektrite registreerimise fotograafiline meetod.

Fotoplaadi läbipaistvus. Fotoplaadi tumenemise optiline tihedus. Fotoplaadi karakterne kõver. Plaadi fotograafiline vuaal, inertsus, tundlikkus ja kontrastsuse koefitsient. Normaalse ekspositsiooni piirkond. Fotograafilise emulsiooni ulatus. Ala- ja ülevalgustuse piirkond. Kontrastsuse koefitsiendi sõltuvus plaadile mõjuva valguse lainepikkusest. Karakterse kõvera muutumine olenevalt plaadi ilmutamise iseloomust (ilmuti koostis ja temperatuur, ilmutamise aeg). Fotoplaadi spektraalne tundlikkus. Spektraalanalüüsiks kasutatavad fotoplaadid. Fotoplaadi töötlemine.

Fotoplaadi karakterse kõvera valmistamisviisid:

1) spektrograafi pilu laiendamine, 2) spektrijoonte kasutamise meetod, 3) astmelise nõrgendaja kasutamise meetod, 4) ekspositsioonaja muutmisel põhinev meetod.

(/2/ II osa, lk.10-15; 19-41; 44-48; 57-63).

Visuaalsed meetodid.

Fotoelektrilised meetodid. (/3,4,5/).

V peatükk. Kvalitatiivne analüüs.

Meetodi üldine iseloomustus. Spektrijoonte valik kvalitatiivseks analüüsiks. "Viimased jooned". Analüüsi tundlikkus, seda määravad tegurid. Joonte kokkulangemine ja teised segavad mõjud. Kvalitatiivse analüüsi põhilised võtted. Spektrijoonte lainepikkuste mõõtmine. Mõõtmikroskoop. Spektrijoonte tabelid. Spektroprojektor. Spektrijoonte atlased. Spektrite desifreerimine spektrijoonte atlase abil. Keemiline rikastamine.

(/1/ § 30-34; /2/ II osa lk. 325-330; 338-340).

VI peatükk. Poolkvantitatiivne analüüs.

Võrdlusspektrite meetod. Lahjendusmeetod. Viimaste joonte meetod. Logaritmiline sektor. Astmeline nõrgendaja.

Homoloogiliste paaride meetod. Homoloogilisuse tingimused.

Fikspaari mõiste. Töötehnika.

Poolkvantitatiivne analüüs stiloskoobi abil.
(/1/ § 35, 39; /2/ II osa lk.126-130; /3/).

VII peatükk. Kvantitatiivne analüüs.

Spektrijoonte valik kvantitatiivseks analüüsiks. Spektrijoonte absoluutne ja suhteline intensiivsus. Sisestandard. Joonte analüütiline paar.

Kvantitatiivse analüüsi fotograafilise meetodi üldised alused. Määratava elemendi spektrijoone intensiivsuse sõltuvus ta kontsentratsioonist proovis.

Mikrofotomeeter MF-2, töötehnika sellega. Etaloonid.

Kolme etalooni meetod. Kolme etalooni meetodi eelised ja puudused. Lihtsustatud analüüs ühe etalooni meetodil.

Püsivgraafiku meetod. Jäikgraafiku meetod. Fooni mõju gradueerimisgraafiku kujule. Fooni arvestamine.

Kvantitatiivse analüüsi täpsus.

(/1/ § 43; /2/ I osa § 39, 41; 42, 43; II osa § 12-16).

II o s a

Absorptsioonspektraalanalüüs.

Absorptsioonspektraalanalüüsi teoreetilised alused. Valguse peegeldumine, neeldumine ja hajumine keskkonna lähimisel. Valgusenergia neeldumise sõltuvus neelava aine molekulide või ioonide elektronstruktuurist. Molekulide vibratsioon-, rotatsioon- ja elektronspektrid. Potsentsiaalseenergia kõverad. Absorptsioonspektrid.

Valguse selektiivne neeldumine sõltuvalt aine koostisest ja valguse lainepikkusest. Täiendvärvid. Valguse neeldumise selektiivse iseloomu tähtsus ja kasutamine analüüsimisel.

(/4/ IV § 2-4; /5/ lk. 170-175).

Valguse neeldumiseseadused. Valguse neeldumise sõltuvus valgust neelava kihi paksusest. Lambert-Bouguer'i seadus. Val-

guse neeldumise sõltuvus aine kontsentratsioonist. Beeri seadus.

(/4/ V ptk. § 1; /5/ lk. 175-176).

Nende seaduste väljendamiseks kasutatavad mõõtühikud ja sümbolid. Optiline tihedus. Läbilaskvus. Kustumiskoeffitsient. Molaarne kustumiskoeffitsient.

Keemilistest reaktsioonidest tingitud kõrvalekaldumised Beeri seadusest. Lahustid. Küvetid. Aparatuurist tingitud kõrvalekaldumised Beeri seadusest. Absorptsioonspektraalanalüüsi rakendusala. Analüüsi täpsus. Graafikute valmistamisviisid.

(/5/ lk. 177-189).

Analüüsi tehnika. Kvalitatiivne analüüs. Kvantitatiivne analüüs. Binaarsete ja mitmekomponentsete segude analüüs. Analüüsi tundlikkus ja täpsus.

(/4/ V ptk. § 2; /5/ lk. 225-226).

Absorptsioonspektraalanalüüsi aparatuur. Spektri intensiivsuse sõltuvus pilu laiusest ja aparatuuri parameetritest. Valgusallikad. Kolorimeetrite, fotomeetrite ja spektrofotomeetrite ehitus ja rakendusala.

Fotoelektrilised fotomeetrid: a) tõkkekiht-fotoelemendiga b) fotoemissioon (vaakuum) - fotoelemendiga c) fotokordistajaga. Valgusfiltrid ja nende valik. Universaalne fotomeeter ФМ-56 ja ФМС-56. Fotoelektrilised kolorimeetrid ФЭК-М ja ФЭК-Н-54.

Spektrofotomeetrid СФ-4 ja СФ-2М.

(/5/ 177-230).

PRAKTILISED TÖÖD.

1. Soolade segu kvalitatiivne emissioonspektraalanalüüs.
2. Vismuti, vase ja plii kvantitatiivse sisalduse määramine emissioonspektraalanalüütiliselt.
3. Kroomi ja mangaani määramine terases absorptsioonspektraalanalüütiliselt.

(/5/ lk. 225-226; 466-467).

KIRJANDUS.

Põhiline kirjandus.

1. Мандельштам С.Л., Введение в спектральный анализ, Гостехтеоретиздат, 1946.
2. Прокофьев В.К., Фотографические методы количественного спектрального анализа металлов и сплавов. Гостехтеоретиздат, 1951, ч. I и II.
3. Ломоносова Л.С., Фальцова О.Б., Спектральный анализ, Metallurgizdat, 1958.
4. Чулановский В.М. Введение в молекулярный спектральный анализ, Гостехтеоретиздат, 1951.
5. Юнг Г.В., Инструментальные методы химического анализа, ГХИ, Москва, 1960.

Täiendav kirjandus.

1. Абсорбционная спектроскопия. Сборник статей, перев. с английского под редакцией Э.В. Шпольского, Издательство иностранной литературы, 1953.
2. Гаррисон Дж., Лорд Р., Луфбуров Дж., Практическая спектроскопия, Издательство иностранной литературы, 1950. Глава II и I4.
3. Труды Комиссии по аналитической химии, том VIII (XI), Издательство академии наук, Москва, 1958, стр. 21-48.

KEEMILISE ANALÜÜSI ELEKTROKEEMILISED MEETODID.

SISSEJUHATUS.

Keemilise analüüsi füüsikaliskeemilised meetodid on tähtsal kohal tööstuste ja uurimisasutuste laboratooriumide töös. Terve rida analüüsimismeetodeid olid veel kümnekonna aasta eest teadlaste uurimisobjektideks, praegu moodustavad nad aga lahutamatu osa tehnilise ja keemilise kontrolli võtetes. Nendes tingimustes on laboratooriumide töötajatel hädavajalik tutvuda uusimate füüsikaliskeemiliste uurimismeetoditega, nende meetodite rakendusalaodega ja kasutamise eelistega.

Käesolevas abimaterjalis kirjeldatakse mitmesuguseid elektrokeemilisi analüüsimismeetodeid, mis pakuvad huvi tööstustes ja uurimisasutustes töötavatele keemikutele: analüütikutele ja füüsik-keemikutele. Varem tuntud meetodite (potentsiomeetria, konduktomeetria) kõrval on suurt tähelepanu pöördatud uute uurimismeetodite tutvustamisele, mis on juba leidnud või lähemal ajal leiavad kasutamist laboratooriumide praktikas. Esmalt antakse kokkusurutud vormis elementaarne ülevaade tähtsamatest elektrokeemilistest analüüsi meetoditest. Selline ülevaade on määratud eelkõige nendele töötajatele, kel pole küllaldast elektrokeemilist ettevalmistust. Järgnevalt on esitatud aine programm ja soovitatava kirjanduse loetelu. Kirjanduse loetelus on eraldi sulgudes ära märgitud raamatute need peatükid, mille läbitöötamine on antud kursuse omandamiseks hädavajalik.

Analüüsi elektrokeemiliste meetodite üldine ülevaade.

I. Potentsiomeetria.

1. Vahetud potentsiomeetrilised mõõtmised.

Elektroodpotentsiaalide mõõtmisele põhinevaid uurimis-
meetodeid nimetatakse potentsiomeetrilisteks. Potentsiaali
mõõtmiseks ühendatakse uuritav elektrood võrdluselektroodi-
ga ja määratakse saadud galvaani elemendi elektromotoorne
jõud potentsiomeetriga või lamppotentsiomeetriga.

Elektroodi potentsiaal iseloomustab redokstasakaalu
elektroodil ja potentsiaali väärtus sõltub elektroodil kulge-
vast reaktsioonist osavõtvate ainete aktiivsustest:

$$\varphi = \varphi^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{oks}}}{a_{\text{red}}},$$

kus φ° on elektroodi standardpotentsiaal, a_{oks} ja a_{red} - aine
oksüdeeritud ja redutseeritud vormide aktiivsused, n - reaktsiooni
elementaaraktist osavõtvate elektronide arv. Temperatuuril 20°C on $\frac{RT}{F}$. 2,3 = 0,058 volti.

Potentsiomeetrilistel mõõtmistel on võimalik määrata
elektrolüütide aktiivsusi ja aktiivsuskoeffitsiense. Suure
praktilise tähtsusega on potentsiomeetria rakendamine vesinikiooni
aktiivsuse määramisel. pH potentsiomeetrilise
määramise meetod põhineb vesinikiooni suhtes pöörduvalt tõe-
tavate elektroodide (vesinikelektroodil, kinüdroonelektroodil,
metalloksüdelektroodide, klaaselektroodi jt.) potentsiaali
mõõtmisel uuritavas lahuses.

2. Potentsiomeetriline tiitrimine.

Potentsiomeetria võib kasutada tiitrimise lõpp-punkti
määramisel. Tiitrimise ajal mõõdetakse tiitritavasse lahusesse
asetatud indikaatorelektroodi potentsiaali. Tiitrimise
lõpp-punktile vastab indikaatorelektroodi potentsiaali muutu-
mise suurim kiirus. Potentsiomeetria kasutatakse tiitrimisel
neutraliseerimis-, sadestus- ja redoksmeetodil. Indikaator-
elektroodiks valitakse tiitritavate ioonide suhtes pöörduvalt

tõttav elektrood.

II. Voltampermeetria.

1. Polarograafia.

Voltampermeetriaks nimetatakse uurimismeetodit, mille aluseks on elektrolüüsirakku läbiva voolu tugevuse mõõtmine sõltuvalt elektroodidele antud pingest uuritava lahuse elektrolüüsil. Voolutugevuse pingest sõltuvuse kõveratest on võimalik kvalitatiiivselt ja kvantitatiivselt määrata lahuses olevad elektroodprotsessist osavõtvad ained.

Voltampermeetria esineb tihti polarograafilise uurimismeetodina. Viimases teostatakse uuritava lahuse elektrolüüs elavhõbe-tilkelektroodil. Elavhõbe-tilkelektroodil toimuva elektrookeemilise reaktsiooni kiirus, järelikult ka elektrolüüsi voolu tugevus määratakse eeskätt reageeriva aine elektroodile viimise kiirusega. Aine ülekanne teostub peamiselt difusiooni teel (ülekanne elektrivälja toimel on fooni kasutamisega kõrvaldatud). Voolu registreerimiseks kasutatav galvanomeeter ei järgi kiireid voolutugevuse kõikumisi iga üksiku tilga kasvamisel ja katkemisel, vaid fikseerib suhteliselt püsiva keskmise voolutugevuse väärtuse. Kui keskmist voolutugevust vaadelda funktsioonina tilkelektroodi potentsiaalil, saadakse polarograafiline kõver, mis koosneb tavaliselt elektroodprotsessist osavõtvate ainete arvule vastavast hulgast lainetest. Iga laine kõrgusele vastab antud aine piirilise difusioonivoolu väärtus, mis on võrdeline aine kontsentratsiooniga lahuses. Laine poolele kõrgusele vastav elektroodi potentsiaali väärtus (nn. poollaine potentsiaal) sõltub elektroodil reageeriva aine iseloomust.

2. Ampermeetriiline tiitrimine.

Ampermeetriaks nimetatakse tiitrimismeetodeid, milles lõpp-punkt määratakse aine piirilise difusioonivoolu (polarograafilise laine kõrguse) muutumise järgi kindlal potentsiaalil. Lõpp-punktiks on piirilise difusioonivoolu lisatud tiitrimislahuse hulgast sõltuvuse sirgete lõikepunkt. Meetodit võib kasutada, kui üks või mõlemad reaktsioonist osavõtvad ained (tiitritav ja tiitritav) oksüdeeruvad või redutseeruvad

elektroodil antud potentsiaali juures. Seega võib ampermeetrist tiitrimist kasutada ka nende ainete analüüsimisel, mida ei saa voltampermeetriselt vahetult määrata. Peale selle võimaldab ampermeetiline tiitrimine analüüsimisel suuremat täpsust, mis ei sõltu piirilise difusioonivoolu mõõtmise viigadest.

III. Elektroanalüüs ja kulonomeetria.

1. Elektrogravimeetria.

Elektrogravimeetrias eraldatakse analüüsitav aine inertsel elektroodil mittelahustuva sademena, mille kaalust määratakse uuritava aine esialgne kontsentratsioon. Aine sadeneb elektroodil elektrokeemilise reaktsiooni teel tavaliselt metallina, harvemini kasutatakse elektrogravimeetrias oksüüdide, halogeniidide ja teiste ühendite sademeid.

Juhul kui lahuses on mitu elektroodil sadenevat metalli, tuleb ühe aine eraldi määramiseks elektrolüüsida lahust elektroodi kindla potentsiaali juures. Antud metalli selektiivse sadenemise potentsiaali võib arvutada elektroodi potentsiaali võrrandist või määrata polarograafilise meetodi andmetest. Metallide üheaegset sadenemist on real juhtudel võimalik vältida ka kompleksi moodustavate ühendite lisamisega uuritavale lahusele. Elektrogravimeetriat on hakatud laialdaselt rakendada alles viimasel ajal pärast automaatsete potentsiaali reguleerivate seadmete (potentsiostaatide) kasutuselevõtmist.

2. Kulonomeetria.

Elektrolüüsiks vajaliku elektrihulga määramist võib kasutada keemilises analüüsis. Elektroodil reageerinud aine hulk on Faraday seaduse järgi võrdeline lahust läbinud elektri hulgaga. Vajalikuks eeltingimuseks aine kulonomeetrilisel määramisel on kõikide võimalike elektrokeemiliste kõrvalreaktsioonide puudumine ja kogu voolu kulutamine uuritava aine reageerimiseks. Elektrolüüsi teostatakse tavaliselt elektroodi kindla potentsiaali juures kogu analüüsitava aine läbireageerimiseni. Elektrihulk määratakse kulonomeetriaga. Kulonomeetrilisel analüüsimisel ei ole tähtis lahustumatu sademe tekkimine elektroodil.

dil, meetodit võib edukalt kasutada ka lahustuvate reaktsiooniproductide korral.

3. Kulonomeetiline tiitrimine.

Meetod põhineb analüüsitava aine reageerimiseks vajaliku elektrihulga määramisel. Erinevalt tavalisest kulonomeetriast hoitakse antud juhul voolutugevus kogu elektrolüüsi ajal konstantne ja leitakse elektrihulk voolutugevuse ja aja korrutisest. Kõrvalreaktsioonide kulgemise võimalus analüüsitava aine kontsentratsioonide vähenemisel kõrvaldatakse kulonomeetrilise tiitrimise võtte abil.

Vaatleme Fe^{2+} kulonomeetrilist tiitrimist Ce^{4+} -ga. Uuritavale Fe^{2+} sisaldavale lahusele lisatakse eelnevalt suures liias Ce^{3+} . Elektrolüüsil oksüdeeritakse anoodil Ce^{3+} Ce^{4+} -ks, viimane oksüdeerib lahuses Fe^{2+} Fe^{3+} -ks. Et polariseerimise abielektroodil tekivad ained ei segaks tiitrimist, on katood asetatud uuritavast lahusest poorse vaheseinaga eraldatud anumasse, mis täidetakse happe- või soolalahusega. Anoodil tekkinud Ce^{4+} kasutatakse otsekohe ära ja ta kontsentratsioon on praktiliselt võrdne nulliga, kuni lahuses esineb Fe^{2+} . Ce^{4+} ilmumisel lahusesse katkestatakse elektrolüüs. Ce^{4+} -ioonide ilmumist on näiteks võimalik kindlaks teha lahuses oleva redokselektroodi potentsiaali järsu muutumise järgi. Tiitrimise lõpp-punkt määratakse sel juhul indikaatorelektroodi potentsiaali elektrolüüsi ajast sõltuvuse kõveratelt, mis välimuuselt on sarnased potentsiomeetrilise tiitrimise kõveratega.

Kulonomeetrilisel tiitrimisel ei ole tarvis lisada analüüsitava lahusele järk-järgult tiitrimislahust; viimane tekib lahuses endas kiirusega, mille määrab elektrolüüsi voolutugevus. Selle asjaolu tõttu on kulonomeetrilise tiitrimise põhimõtte eriti sobiv kasutamiseks automaatsete tiitrimetriete ehitamisel. Töötamisel madala kontsentratsiooniga lahusega ja vähepüsivate tiitrivate ainetega on kulonomeetiline tiitrimine üldiselt täpsem teistest tiitrimismeetoditest.

IV. Konduktomeetria.

1. Konduktomeetria.

Konduktomeetriliste uurimismeetodite aluseks on lahuse-

kihi elektrilise takistuse mõõtmise tingimustes, kus lahust läbinud voolu tugevus määratakse ainult elektri ülekandega ioonide liikumisel, ja elektroodidel ei kulge mittepöörduvaid protsesse. Konduktomeetrilisi mõõtmisi lahuse kontsentratsiooni vahetuks määramiseks kasutatakse harva.

2. Konduktomeetriline tiitrimine.

Konduktomeetriliselt saab määrata tiitrimise lõpp-punkti kõikidel nendel juhtudel, kus tiitrimisreaktsioonis moodustub vähe lahustuv või nõrgalt dissotsieeruv aine. Tiitrimise lõpp-punktile vastab tavaliselt lahuse erijuhtivuse lisatud tiitrimislahuse hulga sõltuvuse kõvera sirgjooneliste osade pikenduste lõikepunkt.

3. Kõrgsagedustiiitrimine.

Kõrgsageduse meetodeid kasutatakse tiitrimise lõpp-punkti määramisel neutraliseerimis-, sadestus- ja kompleksimoodustumisreaktsioonides. Väga kõrge sagedusega vahelduvvoolu kasutamine teeb võimalikuks mõõtmise väljaspool lahust asetatud elektroodidega, mis annab vaadeldavatele meetoditele rea olulisi eeliseid võrreldes tavalise konduktomeetriaga.

Sõltuvalt lahuse kontsentratsioonist ja tiitrimise tingimustest on otstarbekohane rakendada ühte järgmistest kõrgsagedusmeetoditest.

1. Konduktomeetriline kõrgsagedustiiitrimine (mõõdetakse tiitritava süsteemi oomilise takistuse muutumist tiitrimise käigus).

2. Mahtuvuslik kõrgsagedustiiitrimine (mõõdetakse tiitritava süsteemi takistuse mahtuvusliku komponendi muutumist tiitrimise käigus).

3. Kõrgsagedustiiitrimine "induktsioonimeetodil" (mõõdetakse induktsioonipooli sisse paigutatud tiitritava süsteemi induktiivsuse muutumist tiitrimise käigus).

Kõrgsagedusmeetodid on edukalt rakendatavad ka orgaaniliste vedelike segude analüüsimisel, vee määramisel orgaanilistes lahustites, tahkete ainete niiskuse määramisel jne.

ELEKTROKEMILISTE MEETODITE PROGRAMM.

I peatükk. Vesinikioonide kontsentratsiooni potentsiomeetriline määramine.

Vesinikioonide suhtes pöörduvalt töötavad elektroodid: vesinikelektrood, kinhüdroonelektrood, antimonelektrood, klaaselektrood. Kinhüdroonelektroodi, antimonelektroodi ja klaaselektroodi töötamise teoreetilised alused. Üksikute elektroodide valmistamise viisid, kasutusalaad pH potentsiomeetrilisel määramisel ja mõõtmisvead. Potentsiomeetriliste mõõtmiste aparatuur.

II peatükk. Aluste ja hapete potentsiomeetriline tiitrimine.

Tiitrimise lõpp-punkti potentsiomeetrilise määramise põhimõtte. Indikaatorelektroodid hapete ja aluste tiitrimisel. Lõpp-punkti määramise viisid. Potentsiomeetrilise tiitrimise kõverad: tavalised ja diferentsiaalsed. Potentsiomeetrilise tiitrimise kiirmeetodid: tiitrimine teatud potentsiaalini, tiitrimine võrdluselektroodi potentsiaalini, diferentsiaalne tiitrimine. Tiitrimiskõverate näiteid tugevate komponentide tiitrimisel, nõrkade komponentide tiitrimisel, mitmealuseliste hapete tiitrimisel, hapete segu tiitrimisel, nõrga happe või aluse soola tiitrimisel. Tiitrimine mittevesilahustes.

III peatükk. Potentsiomeetriline tiitrimine sadestusmeetodil.

Ülevaade kasutatavatest indikaatorelektroodidest. Soola lahustuvuskorrutis ja potentsiaali muutumise kiirus ekvivalentpunktis.

IV peatükk. Potentsiomeetriline redokstiitrimine.

Indikaatorelektroodi valik. Näiteid tiitritavatest süs-

teemidest. Sümmeetrilised ja assümmeetrilised tiitrimiskõve-
rad. Näiteid FeSO_4 tiitrimisest $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ -ga ja KMnO_4 -ga. Au-
tomaatne tiitrimine.

V peatükk. Konduktomeetriline tiitrimine.

Meetodi põhimõte ja aparatuur. Tiitrimiskõverate näiteid
mitmesuguse tugevusega hapete tiitrimisel alustega. Tiitri-
mine sadestusreaktsioonide korral.

Kõrgsagedustiitrimine. Tiitrimiskõverate näiteid. Kõrg-
sagedusmeetodite rakendamise eelised.

VI peatükk. Polarograafiline analüüs.

Polarograafia põhimõte. Elavhõbe-tilkelektrood. Elektro-
lüüsi voolutugevuse pingest sõltuvuse kõverad. Poollaine po-
tentsiaalid. Piirilist difusioonivoolu määravad faktorid. Laa-
dimisvool. Polarograafilised maksimumid ja nende vähendamine.

Polarograafilise meetodi rakendusala. Polarograafiliselt
määratavad ained. Polarograafia aparatuur.

Kvantitatiivse polarograafilise analüüsi meetodid. Pola-
rograafilise analüüsi meetodi eelised. Polarograafilise ana-
lüüsi tundlikkuse ja kiiruse tõstmise võimalused. Diferentsiaal-
se ja ostsilloograafilise polarograafia põhimõte.

VII peatükk. Ampermeetriline tiitrimine.

Ampermeetrilise tiitrimise põhimõte. Tiitrimise kõverad.
Meetodi eelised ja kasutusala. Tiitrimine pöörleva plaatina-
elektroodi kasutamisega. Polarograafilise indikaatori kasuta-
mine.

VIII peatükk. Elektrogravimeetria ja kulonomeetria.

Metallide eraldumise potentsiaalid. Reaktsiooni aste ja
selle reguleerimine. Metallide eraldamine elektrogravimeetrias.

Kompleksimoodustaja kasutamine. Elektrolüüs kindlal potentsiaalil. Elektroanalüüs elavhõbekatoodi kasutamiseks. Elektrolüüs väliste vooluallikata.

Elektroodprotsesside saagis voolu järgi. Saagist vähendavad kõrvalreaktsioonid. Kulonomeetriline analüüs. Elektri hulga määramine kulonomeetriga. Kulonomeetrite tüüpe.

IX peatükk. Kulonomeetriline tiitrimine.

Kulonomeetrilise tiitrimise põhimõtte. Napete ja aluste tiitrimine. Oksüdeerijate ja redutseerijate tiitrimine. Tiitriava aine sisemine ja väline genereerimine. Optimaalse tiitrimispotentsiaali leidmine. Ekvivalentpunkti määramine. Kulonomeetrilise tiitrimise täpsus. Kulonomeetrilise tiitrimise eelised. Meetodi rakendusala.

KIRJANDUS.

1. Оинг Ф.В., "Инструментальные методы химического анализа", Москва, 1960 (2.-5.ptk.).
2. Ляликов Ю.С., "Физико-химические методы анализа", Москва, 1960 (7.-10.ptk.).
3. Делахей, П. "Новые приборы и методы в электрохимии", Москва, 1957 (1., 11., 14.ptk.).
4. Кольтгоф И.М., Лайтинен Г.А., "Определение концентрации водородных ионов и электротитрование", Москва, 1947 (6.-11.ptk.).
5. Виноградова Е.Н., "Методы определения концентрации водородных ионов", Москва, 1956 (II osa, III osa 2 ja 3.ptk.).
6. Крюкова Г.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В., "Полярографический анализ", Москва, 1959 (2. ja 19.ptk.).
7. Виноградова Е.Н., Галлай З.А., Финогенова З.М., "Методы полярографического и амперометрического анализа", Москва, 1960 (1., 2., 3., 6., 8.ptk.).
8. Lingane J.J., "Electroanalytical Chemistry", New York, 1958.

Tasuta

A-24169

TÜ RAAMATUKOGU



1 0300 00359616 2