



PROFESIONĀLĀS IZGLĪTĪBAS
KOMPETENCES CENTRS
**RĪGAS VALSTS
TEHNIKUMS**



IEGULDĪJUMS TAVĀ NĀKOTNĒ

izstrādāts: ESF projekta "Rīgas Valsts tehnikuma sākotnējās profesionālās izglītības programmu īstenošanas kvalitātes uzlabošana" (2010/0106/1DP/1.2.1.1.3/09/APIA/VIAA/047) ietvaros

Kristīne Šalma-Ancāne

Praktisko darbu materiāls „Ķīmiskā analīze”

SATURS

1. ĶĪMISKĀS RŪPNIECĪBAS IZEJVIELU KVANTITATĪVĀ ANALĪŽU METODIKA	2
1.1. ANALIZĒJAMO MATERIĀLU VIDĒJĀ PARAUGA NOŅEMŠANA, SAGATAVOŠANA ANALĪZĒM.....	2
Analīzes rezultātu aprēķināšana gravimetrijā.....	9
Laboratorijas darbs „KRISTĀLHIDRĀTA FORMULAS GRAVIMETRISKĀ NOTEIKŠANA”	10
Analīzes rezultāta aprēķināšana titrimetrijā.	18
Laboratorijas darbs volumetriskajā titrimetrijā „PROTOLITOMETRIJA JEB SKĀBJU-BĀZU TITRĒŠANA”	19
1.2. IZEJMATERIĀLU UN GATAVĀS PRODUKCIJAS ĶĪMISKO ANALĪŽU EKSPRESMETODIKA (FOTOELEKTROKOLORIMETRIJA, SPEKTROMETRIJA).....	26
Kolokvija jautājumi.....	33
Vielu absorbcijas spektri un to noteikšana	33

1. ĶĪMISKĀS RŪPNIECĪBAS IZEJVIELU KVANTITATĪVĀ ANALĪŽU METODIKA

1.1. ANALIZĒJAMO MATERIĀLU VIDĒJĀ PARAUGA ŅĒMŠANA, SAGATAVOŠANA ANALĪZĒM

Kvantitatīvās analīzes uzdevums – noskaidrot vienas, vairāku vai pat praktiski visu analizējamo paraugā esošo sastāvdaļu kvantitatīvās attiecības. Ja analizē cieta agregātstāvokļa objektus, analīzes rezultātu parasti izsaka kā nosakāmās sastāvdaļas masas daļas (%). Ja objekts ir šķīdums (šķidrums), nosaka sastāvdaļu daudzuma vai masas koncentrācijas, piemēram, mol/l, ekv-mol/l, g/l, mg/l u.tml.

Analizējamā objekta makrokomponentes un mikrokomponentes. Analizējamie objekti vienmēr ir daudzkomponentu sistēma. Visbiežāk tie ir dažādu vielu mehāniski maisījumi vai to šķīdumi. Arī tās individuālās vielas, kuras parasti uzskatām par ķīmiski tīrām, patiesībā satur daudzus piemaisījumus, jo absolūti tīru vielu praktiski nav. Objekta tās sastāvdaļas, kuru masas daļa (%) ir vairāk par 0,01%, pieņemts saukt par **makrokomponentēm**, bet ja mazāk par 0,01% – par **mikrokomponentēm**. Makrokomponentes vēl iedala galvenajās komponentēs virs 1%) un blakuskomponentēs (0,01...1%).

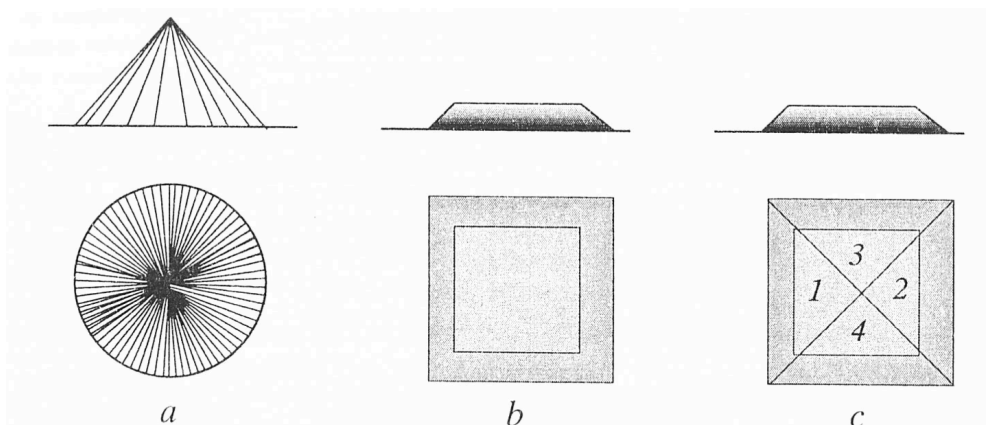
Makroanalīze, pusmikroanalīze, mikroanalīze un ultramikroanalīze. Atkarībā no analizējamā objekta masas, kas nepieciešama analīzes veikšanai, t.s., *iesvara lieluma*, izšķir *makroanalīzi* (iesvara masa ap 1 g), *pusmikroanalīzi* (30...50 mg), *mikroanalīzi* (ap 1 mg) un *ultramikroanalīzi* (<< 1 mg).

Vidējā parauga sagatavošana. Kvantitatīvajai analīzei parasti ņem tikai daļu pētāmā objekta. Šo daļu sauc par paraugu. Analīžu mērķis ir noskaidrot komponentu *vidējo sastāvu* visā objektā. Tāpēc paraugam ir jābūt *reprezentatīvam*. Tas nozīmē, ka paraugs ir jāņem pilnīgi noteiktā veidā, tādējādi nodrošinot komponentu satura atbilstību to vidējam sastāvam visā analizējamā objektā. Tāpēc parauga pareiza ņemšana ir ļoti svarīgs priekšnoteikums pareizu analīzes rezultātu iegūšanai. Šķidri un gāzveida pētāmie objekti ir pietiekami homogēni visā to tilpumā, un parauga ņemšanas procesā parasti sarežģījumi nerodas.

Analizējamie objekti praktiski gandrīz nekad nav ideāli homogēni. Tā kā objekta masa var būt mērāma pat tonnās, bet analīzes praktiskai izpildei vajadzīgā masa ir tikai gramu desmitdaļas, tad analizēta tiek tikai miljonā vai pat miljardā daļa no visa objekta. Neraugoties uz to, analīzes rezultātam maksimāli precīzi jāparāda visa parauga *vidējais sastāvs*. Izejvielu un rūpnīcu produkcijas kvalitātes kontroles metodēs bez analītisko

operāciju apraksts doti arī precīzi norādījumi vidējā parauga sagatavošanai. Ja to necenšas ievērot, pat visrūpīgākajam analītiskajam darbam nav praktiskas nozīmes.

Ja analizējams ciets, trausls materiāls, vidējā parauga sagatavošanā izšķir trīs stadijas – *pirmējā*, *laboratorijas* un *analītiskā parauga* nozīmes. Ja, piem., rūpnīcai izejviela pievesta vagonos, tad vispirms no katra vagona (vai katra otrā vai trešā vagona, ja vagonu ir daudz) vairākās vietās no dažāda dziļuma ņem pa 1...2 kg šīs izejvielas. Lai paņemtu paraugu analīzēm, ir nepieciešams samazināt tā daudzumu. Visu to var veikt dažādos veidos un dažādās iekārtās. Vienkāršākais paņēmiens materiāla daudzuma samazināšanai ir tā saucamā **kvartēšana**, kuras būtība ir parādīta 1. att.



1. att. Kvartēšana

Šādi iegūtu *pirmējo paraugu*, kura kopējā masas sasniedz vairākus desmitus kilogramus, kaudzes veidā nober uz tīras pamatnes tā, lai izveidotos konuss (1. att. a), pēc tam to saplacina un pārvērš par nošķeltu piramīdu (1. att. b). Kaudzi vertikāli sadala 4 daļās (1. att. c). Divas pretējās ceturtdaļas (3 un 4) aizmet, bet atlikušās ceturtdaļas (1 un 2) atkārtoti izmanto nākamajai kvartēšanai – samaisa (ja vajadzīgs, arī sasmalcina) un no jauna veido kaudzi, kuru dala tāpat kā iepriekš. Tā turpina tik ilgi (kamēr palikušā materiāla daudzums atbilst paraugam nepieciešamajam daudzumam), līdz atlikušā parauga masa ir 1...2 kg. To sadala divās daļās, no kurām vienu nosūta laboratorijai (*laboratorijas paraugs*), bet otru atstāj kontrolei. Laboratorijā saņemto paraugu papildus sasmalcina un dala tāpat kā *pirmējo paraugu*, līdz atliek 50...100 g, ko ievieto tīrā cieši noslēdzamā traukā. No šī, *analītiskā parauga* ņem analīzes veikšanai nepieciešamos *iesvarus*. *Iesvara* masu izmanto analīzes rezultāta, t. i., komponenta satura izskaitļošanai. Paraugam ir jābūt pietiekami liels, lai no tā varētu paņemt vajadzīgo *iesvaru* skaitu. Dažreiz vēl jābūt pāri noteiktai parauga daļai, kas ir jāuzglabā arbitrāžas vajadzībām. Arbitrāža izšķir strīdus jautājumus par analīzes rezultātu pareizību.

No metālu sakausējumiem (lējumiem) paraugu visbiežāk iegūst urbjojot vai frēzējot. Šķidram sakausējumam sacietējot, novēro lējuma likvidāciju un lējuma vidusdaļas vairāk vai

mazāk atšķiras no ārējā apvalka sastāva, tādēļ urbums jāizdara pietiekami dziļi. Iegūtās skaidas pēc masas lieluma parasti atbilst *laboratorijas paraugam*.

Vienkāršāk ir sagatavot vidējo paraugu, ja objekts ir šķidrā agregātstāvoklī. Ja arī šādi objekti ir nehomogēni (suspensijas, emulsijas, piem., piens), parasti pietiek tos rūpīgi samaisīt.

Iesvara izšķīdināšana. Nākamā kvantitatīvās analīzes stadija ir *iesvara sagatavošana analītiskā signāla iegūšanai*. Uz analītiskajiem svāriem precīzi nosvērto parauga daļu, kuru izmanto analītisko operāciju veikšanai, sauc par *iesvaru*. Atkarībā no analizējamā materiāla īpašībām, piesvarus šķīdina ūdenī vai kādā citā šķīdinātājā – skābju (retāk, bāzu) šķīdumos un pēc tam maskē vai atdala traucējošos komponentus. Dažkārt paraugu pirms šķīdināšana nepieciešams sakausēt ar piemērotu *kausni*. Tā, piemēram, silikātus iepriekš sakausē ar nātrija karbonātu, bet skābē grūti šķīstošu alumīnija, hroma (III) un dzelzs (III) oksīdus sakausē ar nātrija vai kālija disulfātu (pirosulfātu). Iegūtos sakausējumus pēc tam viegli var izšķīdināt skābēs vai pat ūdenī.

Analīzes metodes izvēle. Pēdējā analīzes stadija ir *analītiskā signāla iegūšana un tā intensitātes mērīšana*. Mērīšanai ir nepieciešams piemērots mēraparāts. Masu mēra ar analītiskajiem svāriem, šķīduma tilpumu – ar bīretēm, emitētās gaismas intensitāti – ar spektrogrāfiem utt. Analītisko metožu asortiments mūsdienās ir diezgan plašs. Atsevišķās metodes cita no citas atšķiras ar jutību, precizitāti, selektivitāti, izpildes ātrumu un tehnisko nodrošinājumu. Izvēloties konkrētu metodi dotā objekta sastāva noteikšanai, jāņem vērā:

1) *Pieļaujamais kļūdas lielums*. Nosakot makrosastāvdaļas, visprecīzākās metodes ir **gravimetrija, elektrogravimetrija, kulonometrija, titrimetrija**. Ja nosaka mikrosastāvdaļas, relatīvi precīzus rezultātus var iegūt ar daudzām citām instrumentālās analīzes metodēm.

2) *Nosakāmās sastāvdaļas saturs paraugā*. Nosakot galvenās sastāvdaļas, visbiežāk izmanto titrimetriju, dažkārt arī gravimetriju. Mikrosastāvdaļu noteikšanai vajadzīgas jutīgākas metodes, no tām populārākās ir fotometrija (spektrofotometrija), atomabsorbcijas un atomemisijas metodes, polarogrāfija.

3) *Kvalitatīvais sastāvs*. Daudzkomponentu objektu analīzei jāizvēlas maksimāli selektīvas metodes.

4) *Analīzes izpildei nepieciešamais laiks (laikietilpība)*. Šis faktors sevišķi nozīmīgs ir tad, ja rezultāts jāiegūst ļoti ātri, piem., tehnoloģisko procesu kontrolē. Tad cenšas izmantot automatizējamās metodes, ar kurām rezultātus var iegūt pat dažu minūšu laikā.

5) *Vienveida analizējamo objektu skaits.* Ja analizējamo paraugu ir daudz, mērķtiecīgi jāizmanto ātrdarbīgu aparatūru, pat ja tā ir dārga un tās graduēšana ir laikietilpīga (piem., moderns kvantomētrs).

6) *Analītiskās aparatūras un reaģentu pieejamība.* Daudzas modernas metodes konkrēta laboratorija nav spējīga izmantot, ja tās finansiālās iespējas ir ierobežotas.

Makrokomponentu noteikšana. Par objekta mikrosastāvdaļām pieņemts uzskatīt tās, kuru masas daļas (%) nepārsniedz 0,01%. To noteikšanai jāievēro vairāki nosacījumi. Mikrosastāvdaļas reāli var noteikt tikai ar makrometodēm, t.i., analizējamā objekta iesvara masia ir jābūt vairākus gramus lielai. Bieži vien mikrosastāvdaļas iepriekš vajag koncentrēt ar ekstrakciju vai līdrgulsnēšanu. Noteikšanai jāizmanto maksimāli jutīgākās metodes. Lielu nozīmi iegūst pareiza reaģentu un trauku izvēle. Parastos ķīmiski tīros reaģentus, kurus lieto makrosastāvdaļu noteikšanai, lietot nevar, jo tie satur piemaisījumus, kuru daudzumi samērojami ar tiem daudzumiem, kas atrodas analizējamā objektā. Jālieto speciāli attīrīti reaģenti, kuru cena bieži vien vairākkārtīgi pārsniedz makrosastāvdaļu noteikšanai lietojamo reaģentu cenu. Parastie laboratoriju stikla trauki arī nav lietojami, jo tiem, daļēji šķīstot, šķīdumā var pāriet vērtīgi nemamos daudzumos paši nosakāmie elementi, no kā iegūsts papaaugstinātus analīzes rezultātus. Labāk noder kvarca, teflona vai parafīna trauki. Jāievēro, ka notikt var arī pretējs process: uz trauka sienām var adsorbēties daļa no nosakāmās sastāvdaļas, un tad analīzes rezultāti būs pazemināti.

Analīzes rezultātu kļūdu avoti. Analizējamajā objektā nosakot kādas sastāvdaļas kvantitatīvo saturu, piemēram, masas daļas procentos wt (%), izpilda virkni analītiski operāciju un veic fizikālus mērījumus (sver, mēra tilpumu u.tml.). Visās šajās darbībās neizbēgami tiek pieļautas lielākas vai mazākas neprecizitātes, tādēļ iegūtais noteikšanas rezultāts atšķiras no patiesā rezultāta μ . Starpību starp iegūto vērtību un patieso vērtību sauc par noteikšanas kļūdu Δu :

$$\Delta u = u - \mu$$

Δu rāda rezultātu pareizību, t.i., cik tas ir tuvs patiesajai vērtībai. Jaunu objektu analizējot, nosakāmās sastāvdaļas patiesā vērtība nekad nav uzzināma! Lai analīzes rezultātu ticamību palielinātu, parasti noteikšanu atkārtoti izdara vairākas reizes. Atkārtoti iegūtie dati savā starpā vairāk vai mazāk atšķiras un tas parāda lietotās metodes rezultātu *precizitāti*. Parasti par analīzes galarezultātu pieņem atsevišķās noteikšanās iegūto lielumu vidējo vērtību, kas statistiski ir visvarbūtīgākā. Diemžēl tas ir tikai tad, ja rezultātu atšķirības rada nelieli nejauši cēloņi. Analīzes rezultāta pareizību stipri var izkropļot, ja darbā vai aprēķinos pieļautas *rupjas* vai *sistemātiskas kļūdas*. Matemātiski izvērtēt var tikai *nejaušas kļūdas* un atpazīt

rupjās kļūdas, bet *sistemātiskās kļūdas* var konstatēt tikai eksperimentāli, analizējot šo pašu objektu ar vēl citu metodi, vai arī analizējot piemērotu *standartparaugu*, kura sastāvs ir precīzi zināms. To sauc par lietotās *metodes validēšanu*.

Mērīšanā iegūtos datus izmanto analīzes rezultātu aprēķināšanai. Zinot analītiskā signāla intensitāti un graduēšanas funkciju, var izskaitļot signāli izsaukušo elementāroobjektu daudzumu, kā arī šiem elementāroobjektiem piemītošu masu vai to masas daļu analizējamajā objektā. Šajā nolūkā analizē paraugus, kuru sastāvs ir līdzīgs pētāmo materiālu sastāvam un kuros nosakāmā komponenta saturs ir precīzi zināms. Šādus paraugus sauc par *standartparaugiem* (references materiāliem). Tos izgatavo pēc stingri noteiktas metodikas un pēc tam tajos nosaka atsevišķu komponentu saturu. Iegūtos datus izmanto *standartparaugu* atestātu sastādīšanai. Ja par standartparaugiem lieto ķīmiski tīras vielas, tad tās sauc par *standartvielām*. Par standartvielām noder tikai tādas vielas, kuras var viegli iegūt ķīmiski tīrā veidā (ja analīzi veic pēc makrometodes, tad piemaisījumu masas daļa nedrīkst pārsniegt 0,05%). Nosakāmā komponenta (elementa, jona) saturu izskaitļo, izmantojot *standartvielas* ķīmisko formulu. Kvantitatīvās noteikšanas izdara pēc vienas no trim pamatmetodēm. Tās ir šādas: *graduēšanas funkcijas metode*, *standartu metode*, *standartpiedevu metode*. Strādājot pēc *graduēšanas funkcijas metodes*, *standartvielas* vai *standartparaugus* izmanto, lai iegūtu vairākus tādus paraugus vai šķīdumus, kuros nosakāmā komponenta saturs ir dažāds, bet precīzi zināms. Šos paraugus (šķīdumus) analizē un iegūtos datus izmanto vai jutības skaitliskai atrašanai (lineāra graduēšanas funkcija), vai arī graduēšanas grafika zīmēšanai (lineāra, nelineāra graduēšanas funkcija). Pēc tam analizē pētāmo objektu un izmēra analītiskā signāla intensitāti. Nosakāmā komponenta daudzumu izskaitļošanai izmanto graduēšanas funkciju. Ja ir uzzīmēts graduēšanas grafiks, tad analīzes rezultātus atrod, grafikā iezīmējot arī izmērīto analītiskā signāla intensitāti. *Standartu metode* lietojama tad, kad graduēšanas funkcija ir lineāra. Vispirms komponentu nosaka *standartparaugā* (*standartvielā*), pēc tam to nosaka analizējamajā objektā. *Standartpiedevu metodi* var lietot lineāras graduēšanas gadījumā, ņemot pētāmā objekta iesvaru.

Precīzākās kvantitatīvās analīzes metodes – gravimetrija un titrimetrija – pieder pie klasiskajām metodēm, kas noder galvenokārt makrokomponentu noteikšanai.

Gravimetrija. Gravimetrijā mēra masu vielai, kas satur nosakāmo komponentu. Šo vielu sauc par *gravimetrisko formu*. Lai iegūtu gravimetrisko formu, visbiežāk nosakāmo komponentu izdala no šķīduma, to nogulsnējot mazšķīstošas vielas veidā. Nogulsnes atdala no šķīduma, to nogulsnējot mazšķīstošas vielas veidā. Nogulsnes atdala no šķīduma vai nu filtrējot, vai arī centrifugējot. Pēc tam tās mazgā, žāvē vai izkarsē un nosver. Nogulšņu masu izmanto

nosakāmā komponenta masas vai masas daļas aprēķināšanai. Taču gravimetrisko formu var iegūt arī citā veidā. *Piem., lai noteiktu pelnu masas daļu cietajā kurināmā, ņem kurināmā iesvaru, to sadedzina un sverot izmēra palikušo pelna masu. Lai noteiktu adsorbēto ūdeni vai kristālu sastāvā ietilpstošo ūdeni, analizējamās vielas iesvaru žāvē temperatūrā, kurā ūdens izgaist, bet ar vielu nekādas ķīmiskas pārvērtības nenotiek. Gravimetriskā forma tad ir negaistošais pārpalikums un ūdens masa ir masas samazinājums, kas rodas žāvēšanas procesā.* Gravimetriskā analīze viena no visprecīzākajām un tehniski visvienkāršākajām analīzes metodēm, noder pamatkomponentu lielu un vidēju daudzumu noteikšanai. Galvenie trūkumi – darbietilpība, analīzes ilgums. Ražošanas procesu kontrolei gravimetriju tikpat kā vairs nelieto, taču tā ir noderīga zinātniskajos pētījumos (rezultātu standartnovirze ir maza ap 0,1%). Izšķir trīs gravimetrijas variantus – **izdalīšanas metodi, atdestilēšanas (izgaisināšanas) metodi un nogulsnēšanas metodi.**

Izdalīšanas metodē nosakāmo sastāvdaļu no parauga izdala brīvā veidā un precīzi nosver. *Piem., no analizējamā šķīduma elektrolītiski uz katoda izdala varu. Katoda masas pieaugums atbilst šķīdumā bijušajam vara jonu daudzumam. Savukārt pelnu satura kurināmā nosaka, precīzu kurināmā iesvaru mineralizējot (sadedzinot) un atlikušos pelnus nosverot.*

Izgaisināšanas metodē nosakāmo sastāvdaļu no analizējamā objekta izdala gaistoša savienojuma veidā, kura masu pēc tam nosaka tieši vai netieši. *Piem., ūdens saturu kādā paraugā var noteikt, ja piemērotā temperatūrā paraugu izžāvē vai izkarsē. Izdalītā ūdens masu uzzin vai nu pēc analizējamā parauga masas zuduma (netieša metode), vai arī pēc piemērota ūdens sorbenta masas pieauguma.*

Nogulsnēšanas metodē, kuru izmanto visbiežāk, analizējamo paraugu vispirms izšķīdina (ja tas ir cietā agregātstāvoklī) un no iegūtā šķīduma nosakāmo sastāvdaļu ar piemērotu reaģentu nogulsnē mazšķīstoša savienojuma veidā. Nogulsnes atdala, izmazgā un pēc termiskās apstrādes nosver.

Nogulsnējamā un gravimetriskā forma. Mazšķīstošu vielu – savienojumu, kura veidā no šķīduma nosakāmo sastāvdaļu izgulsnē, sauc par *nogulsnējamo formu*. Tai jāizgulsnējas specifiski (t.i., dotajos apstākļos tikai vienai), jābūt praktiski nešķīstošai, tīrai un viegli atdalāmai no šķīduma (atslāņa). Specifiskumu var panākt, regulējot šķīduma pH un nogulsnējot maskētājreaģentu klātbūtnē izmantojot kompleksējošas vielas. Ļoti svarīgs faktors, kas ir pareizi jānovērtē, izvēloties nogulsnējamo formu, ir šīs vielas *šķīdība*. Tai jābūt tik mazai, lai šķīdumā palikušās nogulsnējamās formas masa nepārsniegtu analītisko svaru reproducējamības vērtējumu (parasti $1 \cdot 10^{-4}$ g vai $2 \cdot 10^{-4}$ g). Lai nogulsnes būtu maksimāli tītas un viegli atdalāmas, jāizvēlas optimāli nogulsnēšanas apstākļi un jālieto piemēroti mazgātājšķī-

dumi. Savienojumu, kura veidā nosakāmo sastāvdaļu sver, sauc par *gravimetrisko (sveramo)* formu. Tai jābūt ar precīzu noteiktu sastāvu. Tā nevar būt higroskopiska un saistīt no gaisa CO₂. Gravimetrisko formu iegūst, nofiltrētās un izmazgātās nogulsnes (nogulsnējamo formu) termiski apstrādājot – žāvējot 105..120°C temperatūrā vai izkarsējot 500...1000°C temperatūrā. Pēc ķīmiskā pamatsastāva nogulsnējamā un sveramā forma var būt viena un tā pati vai arī atšķirties, piemēram:

Nosakāmais elements	Nogulsnējamā forma	Sveramā forma
Fe	Fe ₂ O ₃ ·xH ₂ O	Fe ₂ O ₃
Ca	CaC ₂ O ₄ xH ₂ O	CaC ₂ O ₄ xH ₂ O, CaC ₂ O ₄ , CaSO ₄ , CaO
S	BaSO ₄	BaSO ₄

Nogulsnēšanu izdara šķīdumā, kura tilpums ir aptuveni 100-200 ml. Nogulsnes pēc tam mazgā ar 200-300 ml mazgāšanas šķīduma. Izdarot nogulsnēšanu, ir jābūt skaidrībai par faktoriem, kuri var izraisīt nogulšņu šķīdības palielināšanos.

Amorfu un kristālisku nogulšņu iegūšanas optimālie apstākļi. Cietas fāzes rašanās procesā izšķir divas fāzes: 1) kristalizācijas centru (kristālu dīgļu) rašanos un 2) kristālu dīgļu augšanu. Ja nogulsnējamā savienojuma šķīdība ir ļoti maza un nogulsnētāju liek klāt strauji, izveidojas liels šķīduma pārsātinājums. Šādos apstākļos rodas daudz kristalizācijas centru. Rezultātā arī iegūtā cietā fāze sastāvēs no ļoti daudzām sīkām daļiņām, kas izveido koloidālu sistēmu. Tai vēlāk koagulējot, rodas t.s. *amorfās nogulsnes*, kas faktiski ir ļoti, ļoti sīku haitisku orientētu kristāliņu agregāti. Šādas nogulsnes nedrīkst mazgāt ar tīru ūdeni, jo tad tās var atkal pāriet koloidālā stāvoklī un filtrēšanās procesā iziet cauri filtra porām. Lai koloidālā sistēma pilnīgāk koagulētu, jānogulsnē no karsta šķīduma. Ļoti mazšķīstoši savienojumi (sulfīdi, hidroksīdi) parasti veido tikai amorfas nogulsnes. Ja nogulsnējamā savienojuma šķīdība nav pārāk maza, pie tam nogulsnētāju liek klāt lēnām, šķīduma pārsātinājums ir neliels. Rodas maz kristalizācijas centru, tādēļ arī kristālu ir maz, bet to izmēri relatīvi lieli. Tādas nogulsnes dēvē par *kristāliskām*. Kristāliskas nogulsnes parasti ir tīrākas un vieglāk atdalāmas nekā amorfas nogulsnes.

Galvenie neorganiskie un neorganiskie nogulsnētāji. Dažādu sastāvdaļu nogulsnēšanai izmanto gan neorganiskus, gan organiskus savienojumus. No neorganiskiem savienojumiem var minēt sulfātjonus (bārija, stroncija, svina jonu nogulsnēšanai), halogenīdjonus (nogulsnējas AgCl, Hg₂Cl₂), hromātjonus, fosfātjonus. Pie organiskie nogulsnētājiem pieskaitāmi savienojumi, kuri veido mazšķīstošus iekšēji kompleksus savienojumus, piem., 8-hidroksihinolīns jeb toksīns, diacetildioksīms.

Nogulšņu mazgātājšķīdumu izvēle. Svarīga nozīme ir nogulšņu pareizai mazgāšanai. Iegūtā nogulsnējamā forma pirms termiskās apstrādes ir jāatmazgā no svešiem joniem, kas atrodas starp cietās fāzes daļiņām un uz to virsmas. Ja nogulsnējamai formai ir pietiekami maza šķīdība, tad to mazgā ar destilētu ūdeni (dažkārt pat karstu). Nedrīkst nogulsnes mazgāt ar tīru ūdeni tad, ja tās ir amorfas (iespējama peptizēšanās!), kā arī tad, ja to šķīdība tīrā ūdenī ir nepieļaujami liela, t.i., lielāka par 10^{-6} mol/l. Šādas nogulsnes mazgā ar elektrolītu šķīdumiem, piemēram, ar NH_4Cl vai NH_4NO_3 šķīdumu.

Nogulšņu filtrēšana. Filtra izvēle. Nogulsnējamo formu no šķīduma (atslēpa) atdala filtrējot (mikroanalīzē – centrifugējot). Filtrēšanai lieto bezpelnu papīra filtrus un stikla vai porcelāna filtrtīģeļus. Bezplenu filtrpapīru iegūst celulozes masu apstrādājot ar HCl un HF skābju maisījumu. Papīra filtrus izgatavo ar dažādu blīvumu. Pārdošanā tie parasti ir izstancētu aplūveidā ar diametru 7...11 cm. Etiķetē norādīts filtra blīvums, diametrs un pelnu saturs (tas parasti nepārsniedz 0,1 mg, t.i., analītisko svaru jutības robežu). Filtra blīvumu izvēlas pēc nogulšņu daļiņu izmēriem. Sīkkristālisku nogulšņu filtrēšanai jālieto blīvākie filtri, bet amorfū pārsļveidīgu nogulšņu filtrēšanai var lietot mazāk blīvus filtrus. Jāņem vērā, ka filtrēšana caur blīviem filtriem noris lēnāk. Papīra filtru var lietot tikai tad, ja analīzes gaitā paredzēts nogulsnes izkarsēt kvēles temperatūrās, lai filtrs mineralizētos. Izkarsēšanai filtru ar izmazgātajām nogulsnēm ievieto porcelāna tīģelī. Stikla filtrtīģeļi ir 4...5 cm garas 2...2,5 cm diametrā caurulītes, kuru vienā galā iekausēta poraina stikla plāksnīte. Porainā stikla plāksnīte arī mēdz būt dažāda blīvuma. Stikla filtrtīģeļus ir ērtāk lietot nekā papīra filtrus, bet tikai tādā gadījumā, ja pietiek nogulsnes tikai izžāvēt.

Analīzes rezultātu aprēķināšana gravimetrijā.

Piemērs.

Uzdevums:

Noteikt MgO masas daļa (%) dolomītā. Analīzei ņemtā dolomīta iesvara masa ir 0,6278 g un iegūtās sveramās formas $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$ masa ir 0,2048 g. Magnija oksīda un magnija pirofosfāta (difosfāta) masu skaitliskās vērtības attiecas tāpat kā šo vielu molmasu skaitliskās vērtības, ņemot vērā stehiometriju:

$$m[\text{MgO}] / m[\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7] = 2M[\text{MgO}] / M[\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7]$$

Savukārt masas daļu (%) atrod, ja dala atrasto MgO masas skaitlisko vērtību ar iesvara masas skaitlisko vērtību un pēc tam pareizina ar 100:

$$W[\text{MgO}], \% = m[\text{MgO}] \cdot 100 / m_{\text{iesvara}}$$

Abas izteiksmes apvienojot, iegūst:

$$W[\text{MgO}], \% = m[\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7] \cdot 2M[\text{MgO}] \cdot 100 / M[\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7] \cdot m_{\text{iesvara}} =$$

$$0,2048 \cdot 2 \cdot 40,304 \cdot 100 / 222,553 \cdot 0,6278 = 11,82\%$$

Molmasu skaitlisko vērtību attiecību $2M[\text{MgO}] / M[\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7]$, kas ir konstants lielums sauc par pārrēķināšanas faktoru jeb analītisko reizinātāju un apzīmē ar f . Dotajā gadījumā $f = 0,3622$. Pārrēķināšanas faktora lietošana paātrina rezultātu iegūšanu. Tam ir nozīme tad, ja veic sērijveida analīzes.

Laboratorijas darbs „KRISTĀLHIDRĀTA FORMULAS GRAVIMETRISKĀ NOTEIKŠANA”

Gravimetriskās metodes pamatā ir vielas masas noteikšana. Analīzes gaitā nosakamā viela tiek atdalīta gaistoša savienojuma veidā (atdestilēšanas metode) vai arī tiek izgulsnēta no šķīduma (nogulsnešanas metode). Gadījumā, kad viela, kura veido kristālhidrātu, karsējot nesadalās, ūdens saturu kristālhidrātā var noteikt, izmantojot atdestilēšanas metodi.

Darba uzdevums:

Pilnveidot izpratni par kristālhidrātiem, nosakot to sastāvu ar gravimetrijas metodi.

Eksperimentāli noteikt vara (II) sulfāta kristālhidrāta formulu.

Darba piederumi, vielas:

$\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, numurēta sverglāzīte, svari ar precizitāti $\pm 0,1$ g, karotīte vielu ņemšanai, eksikators, žāvskapis vai termostats, aizsargbrilles.

Darba gaita:

1. Nosver ar vāciņu noslēgtu sverglāzīti. Tabulā pieraksta sverglāzītes masas mērījumu ar precizitāti līdz vienai desmitdaļai.
2. Sverglāzītē iesver x g vara (II) sulfāta kristālhidrātu ($\text{CuSO}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) vai bārija hlorīda kristālhidrātu ($\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) vai $\text{MgSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$. Sverot sverglāzīte ir noslēgta ar vāciņu!
3. Tabulā ieraksta sverglāzītes un kristālhidrāta kopējo masas mērījumu ar precizitāti līdz vienai desmitdaļai.
4. Vaļēju sverglāzīti ar iesvērto kristālhidrātu ievieto žāvskapī (vai termostatā) un atstāj karsties 110-150°C 40-60 min. Arī sverglāzītes vāciņu ievieto žāvskapī (vai termostatā)! Izņem izkarsētos paraugus no žāvskapja (vai termostata), uzliek sverglāzītēm vāciņus un ievieto eksikatorā.
5. Aprēķina iesvērtā kristālhidrāta masu un ieraksta tabulā ar precizitāti līdz vienai desmitdaļai.
6. Pēc 5 min atdzisušu sverglāzīti ar izkarsēto vielu izņem no eksikatora un nosver. Sverglāzītes un izkarsētās vielas kopējās masas mērījumu pieraksta tabulā ar precizitāti līdz vienai desmitdaļai.
7. Aprēķina izkarsētās vielas masu un atdalītā ūdens masu.

8. Aprēķina bezūdens sāls un atdalītā ūdens daudzumu.

9. Aprēķina kristālhidrāta ķīmisko formulu.

Rezultātu analīze, izvērtēšana un secinājumi:

Eksperimentāli noteiktā vara (II) sulfāta kristālhidrāta ķīmiskā formula ir

Pētāmā vara (II) sulfāta kristālhidrāta patiesā formula ir $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$.

Jo lielāka svaru precizitāte, jo mazāka svēršanas kļūda. Jo lielāks parauga iesvars, jo mazāka svēršanas kļūda. Lai kristalizācijas ūdens atdalītos pilnībā, paraugs ir jāizkarsē līdz nemainīgai masai (pazīme – krāsas maiņa). Kā alternatīvu karsēšanai žāvskapī vai termostātā var izmantot smilšu vannu. Tajā temperatūra ir $\sim 200^\circ\text{C}$. Tad kristālhidrātu karsē tīģelī. Ja kristālhidrāta iesvars ir ~ 4 g, tad, izkarsējot 20 minūtes, iespējams atdalīt daļu kristalizācijas ūdens, iegūstot rezultātu $\text{CuSO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$. Šī varianta priekšrocība – darbu var veikt viena laboratorijas darba ietvaros un aprēķinus veikt patstāvīgi.

Lai analīzes rezultāti būtu precīzāki, jāievēro šādas rekomendācijas:

1. Sverglāzīti pirms analīzes žāvē (lai izvairītos no higroskopiskā mitruma) un uzglabā eksikatorā.
2. Kristālhidrāta žāvēšanu jāatkārto 2-3 reizes līdz svēršanas rezultātu (sverot pēc karsēšanas) pilnai sakritībai.

Dotie lielumi un eksperimentā noteiktie lielumi:

1. Sverglāzītes masa m_1 , g
2. Sverglāzītes masa kopā ar kristālhidrātu ($m_1 + m_2$), g
3. Sverglāzītes masa kopā ar bezūdens sāli ($m_1 + m_3$), g
4. Kristālhidrāta masa $m[\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$ (m_2), g
5. Bezūdens sāls masa $m[\text{BaCl}_2]$ (m_3), g
6. Ūdens masa kristālhidrāta paraugā $m[\text{H}_2\text{O}] = m_2 - m_3$, g
7. Bārija hlorīda molmasa $M[\text{BaCl}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]$, g/mol
8. Ūdens molmasa $M[\text{H}_2\text{O}]$, g/mol

Aprēķina piemērs:

$$n[\text{BaCl}_2] : n[\text{H}_2\text{O}] = m[\text{BaCl}_2] / M[\text{BaCl}_2] : m[\text{H}_2\text{O}] / M[\text{H}_2\text{O}]$$

Titrimetrija. Titrimetrija analīzi izdara titrējot. Tā ir viena no senām precīzām un ātrām kvantitatīvās analīzes metodēm, kurā par nosakāmās vielas daudzumu secina pēc stehiometriskās attiecībās pielikta reaģenta daudzuma. Titrimetrijā reaģenta šķīdumu sauc par *titrantu*. Titrējamo vielu var saukt par *titrandu*, reaģentu – par *titratoru*. Reaģentu parasti pieliek precīzas koncentrācijas šķīduma, t.s., *titranta* veidā. Tagad visbiežāk mēra pieliktā titranta tilpumu (*volumetriskā titrimetrija*), bet var mērīt arī titranta masu (*gravimetriskā titrimetrija*).

Ar gravimetrisko titrimetriju var iegūt precīzākus rezultātus, jo masu var izmērīt simts reižu precīzāk nekā tilpumu. Reāģenta šķīduma (titranta) pakāpenisku pievienošanu no speciāla graduēta mērtrauka (biretes) analizējamam šķīdumam sauc par *titrēšanu*. Pēc katras titranta porcijas ievadīšanas noris titrēšanas reakcija starp nosakāmās (titrējamās) vielas **T** un reāģenta **R** elementārobjektiem. Reakcija noris tik ilgi, kamēr iestājas līdzsvars. Nosakāmās (titrējamās) vielas **V** līdzsvara koncentrācija titrēšanas gaitā samazinās, bet titranta un reakcijas produktu S_1 , S_2 līdzsvara koncentrācijas palielinās. Titrēšanu pārtrauc stehiometriskajā punktā. Šajā punktā titrējamajā šķīdumā ir ievadīts nosakāmās vielas daudzumam stehiometriskais reāģenta daudzums. Stehiometrisk punktu sauc arī par *ekvivalences punktu*. Stāvokli, kas reāģents pielikts nosakāmajai vielai stehiometriskā (ekvivalentā) daudzumā (parasti konstatē ar šķīdumā ievadītu palīgvielu *indikatoru*), kas rada kādu labi novērojamu efektu – krāsas maiņu vai nogulšņu rašanos (izzušanu). Stehiometriskās attiecības rāda koeficienti reakcijas vienādojumā. Saskaņā ar stehiometriskajā punktā starp nosakāmās (titrējamās) vielas sākotnējo daudzumu n_T un šķīdumā ievadīto reāģenta daudzumu n_R pastāv stehiometriskā attiecība:

$$\frac{n_T}{n_R} = \frac{z_T}{z_R}$$

Noteikšanu beidzot, ir zināms izlietotais titranta (reāģenta šķīduma) tilpums V_R un reāģenta koncentrācija šajā šķīdumā c_R . Izlietoto titranta daudzumu atrod, abus šos lielumus sareizinot:

$$n_R = c_R \cdot V_R$$

Ja titrēšanas gaitā nemēra titranta tilpumu, bet gan masu m , tad reāģenta daudzumu atrod līdzīgā veidā:

$$n_R = c_{R,m} \cdot m$$

Šeit reāģenta koncentrācija šķīdumā $c_{R,m}$ ir izteikta kā reāģenta daudzums (molos) šķīduma masas vienība (kg, g). Svēršanai ir nepieciešams vairāk laika un darba nekā tilpuma mērīšanai, tāpēc šādu titrēšanas veidu lieto reti.

Kad reāģenta daudzums n_R ir aprēķināts, atrod stehiometrisku titrējamās vielas **T** daudzumu, izmantojot:

$$n_T = n_R \cdot \frac{z_T}{z_R}$$

Pareizinot šo daudzumu ar nosakāmās vielas molmasu M_T , aprēķina šīs vielas masu:

$$m_T = n_T \cdot M_T = n_R \cdot \frac{z_T}{z_R} \cdot M_T$$

Jaunākajās titrimetrijas metodēs stehiometrisko punktu konstatē, sekojot titrējamā šķīduma elektrovadītspējas maiņai (*konduktometriskā titrēšana*), caur šķīdumu plūstošās strāvas stipruma maiņai (*amperometriskā titrēšana*), šķīdumā iegremdēta elektroda potenciāla maiņai (*potenciometriskā titrēšana*).

Titrimetrijas metožu klasifikācija. Titrimetrijas metožu pamatā ir dažāda tipa reakcijas, kuras noris titrēšanas gaitā. Titrimetrijas metožu kopu, kurās noris protolītiskas reakcijas, sauc par *protolītometriju*. Ja noris kompleksveidošanās reakcijas – sauc par *kompleksometriju*, ja noris nogulsnēšanas reakcijas – par *sedimetriju*, ja noris redoksreakcijas – par *redoksimetriju*. Katrā no šīm grupām metodes iedala sīkāk, atkarībā no tā, ar kādas vielas šķīdumu noris titrēšana. Piem., *acidometrijā* titrē ar skābju šķīdumiem, *argentometrijā* – ar ArNO_3 šķīdumu, *permanganatometrijā* – ar KMnO_4 šķīdumu, *kompleksometrijā* – ar kompleksonu šķīdumiem.

Titrešanas līknes. Titrēšanas gaitā mainās līdzsvara koncentrācijas visām titrēšanas reakcijā iesaistītajām vielām – titrējamajai (nosakāmajai) vielai, reaģentam, reakcijas produktiem. Ja šīs izmaiņas parāda grafiski, tad iegūst *titrēšanas līknes*. Uz ordinātu ass atliek titrējamās vielas T , reaģenta R , reakcijas produkta (S_1 , S_2) līdzsvara koncentrāciju vai arī tai proporcionālu lielumu. Tādejādi iegūst *lineāras titrēšanas līknes*. Var atlikt arī šo vielu līdzsvara koncentrāciju logaritmus vai tiem proporcionālus lielumus. Tad iegūst *logaritmiskās titrēšanas līknes*. Uz abscisu ass atliek titrējamajā šķīdumā ievadītā titranta (reaģenta šķīduma) tilpumu V_R .

Lēciena atrašana. Punktu, kurā titrēšana beidzas, sauc par *titrēšanas beigu punktu*. Lai beigu punkts būtu lēciena robežās, titrēšanas gaitā, sasniedzot lēcieni, ir jāsaņem kaut kāds signāls. To dod piemērots indikators, kuram lēciena robežās mainās krāsa vai luminiscence. Dažreiz indikators lēciena robežās veido nogulsnes. Lēciena atrašanai var izmantot arī tādus fizikālus lielumus, kuru vērtība lēciena robežās krasi mainās. Piem., potenciometriskās titrēšanas gaitā mēra redokspotenciālu, ko nosaka titrējamās vielas vai reaģenta redokspāris. Indikatori vai fizikālo lielumu mērījumi dod signālu titrēšanas izbeigšanai atbilstoši kaut kādai noteiktai titrēšanas līknes ordinātas vērtībai. Ja šī vērtība neatbilst stehiometriskajam punktam, tad rodas *sistemātiska kļūda*. Lietojot indikatoru, to sauc par *indikatora kļūdu*. Sistemātiskā kļūda nepārsniedz pieļaujamo kļūdu, ja signāls titrēšanas beigšanai tiek saņemts lēciena robežās. Katrai titrēšanai ir aizvēlas atbilstošs indikators, lai signālu tiešām saņemtu lēciena robežās.

Precīzie mērtrauki un to lietošana. Volumetriskajā titrimetrijā iegūto rezultātu precizitāti nosaka tas, ar kādu precizitāti mēra analizējamā šķīduma un titranta tilpumu. Tilpuma mērī-

šanai liet mērkolbas, biretes un pipetes. Mērkolbas ir dažādas ietilpības stāvkolbas ar samērā šauru un garu kaklu, uz kura iekodināta svītra, līdz kurai mērkolbā jāiepilda šķīdums, lai tā tilpums atbilstu uz mērkolbas norādītajam. Ietilpīgākās mērkolbas lieto titrantu sagatavošanai, bet mazākajās pagatavo analizējamo objektu šķīdumus. Pirms lietošanas mērkolbas jāizskalo ar destilētu ūdeni. Birete ir 8..10 mm graduēta caurule, no kuras titrantu pielej analizējamajam šķīdumam, titrējot. Bireti vertikāli nostiprina statīvā. Biretes apakšgalam piekauts stikla aizgrieznis vai ar plastikāta caurulīti pievienota kapilārcaurulīte. Uz plastikāta caurulītes novieto Mora aizspiedni, ar kuru titrēšanas laikā regulē no biretes izleamā titranta plūsmas ātrumu. Pirms lietošanas birete jāizskalo ar tajā iepildāmo titrantu. Pipete ir caurulīte ar cilindrisku, lodveida vai bumbierveida paplašinājumu vidusdaļā. Virs paplašinājuma iekodināta svītra, līdz kurai šķīdums pipetē iepildāms, bet pipetes apakšgals ir sašaurināts, lai šķīdums no pipetes iztecētu lēnām. Pipeti lieto, lai noteiktu precīzu šķīduma tilpumu pārnestu no viena trauka citā, parasti no mērkolbas uz konisko kolbu, kurā notiks titrēšana. Pipeti piepilda, pārnesamo šķīdumu iesūcot. Pēc tam šķīdumam ļauj brīvi iztecēt traukā, uz kuru šķīdums pārnesams. Pirms lietošanas pipete jāizskalo ar pārnesamo šķīdumu.

Tilpummērīšanas kļūdu avoti. Nolasījuma kļūda var rasties, nolasot titranta tilpumu uz biretes skalas. Nolasīšana ir jāizdara ar precizitāti $\pm 0,01$ ml. Vienā titrēšanā maksimālā nolasījuma kļūda var sasniegt $\pm 0,02$ ml. Šķīduma līmeņa stāvokli nolasa ar biretes aizmugurē novietota balta papīra ekrāna palīdzību. Ja uz bireti gaisma krīt no augšas, nolasīšanā var rasties kļūda. Nolasot rādījumus no biretes skalas, acīm jābūt vienā augstumā ar šķīduma līmeni. Piliena kļūda – analizējamam šķīdumam titrantu pievieno pa pilienam, taču praksē ar priekšpēdējo pilienu stehiometriskais punkts vēl nav sasniegts, bet ar nākošo pilienu stehiometriskais punkts jau ir pārsniegts. Pēdējā piliena lieko daļu sauc par piliena kļūdu. No biretes izlietā šķīduma piliena tilpums ir robežās 0,03...0,05 ml, tādēļ maksimālais kļūdas lielums ir 0,05 ml. Piliena kļūdu var samazināt, ja pēdējo pilienu pieliek pa daļām, t.i., nepilnīgi izveidojušos pilienus no biretes kapilāra atrauj mehāniski, pieskaroties ar kapilāru kolbas sienīnai. Noteces kļūda – jebkurš titrants splaina biretes iekšējās sienīgas, tādēļ titranta kaut kāda neliela daļa paliek neizlieta. Uz sienīgām palikušā šķīduma slāņa biežums atkarīgs no titrēšanas ātruma. Jo ātrāk titrē, jo slānis ir biezāks. Tā rodas kļūda. Jātitrē lēnām, lai titrants no biretes iztecētu pa pilienam. Graduēšanas kļūda – pieļaujamais kļūdas lielums ir atkarīgs no mērtrauka precizitātes klases. Temperatūras kļūda – mainoties temperatūrai, izmainās kā paša mērtrauka ietilpība, tā arī traukā esošā šķīduma tilpums. Šķīduma izplešanās koeficients ir lielāks par stikla izplešanās koeficientu, tādēļ šķīduma līmenis, tempera-

tūrai pieaugot, mērkolbā paceļas augstāk. Lai mērīšanas rezultāti būtu precīzi, mērtraukus pieņemts graduēt lietošanai 20°C temperatūrā.

Titrimetrijas reakcijām izvirzāmās prasības. Reakcijai jānoris ātri un praktiski līdz galam. Ar titrantu drīkst reaģēt specifiski tikai nosakāmā viela un atbilstoši noteiktam stehiometrijas vienādojumam, kā arī jābūt iespējai precīzi konstatēt stehiometrisko punktu. Ja reakcija noris atbilstoši visām norādītajām prasībām, ar titrantu nosakāmo vielu var titrēt tieši. Ja reakcija noris lēnām, a tiešās titrēšanas gaitā iespējami nosakāmās vielas zudumi vai nav iespējams konstatēt stehiometrisko punktu, lieto attitrēšanu: titrantu pieliek pārkumā, nogaida kādu laiku un pēc tam pirmā titranta pārpalikumu attitrē ar kādu citu piemērotu titrantu. *Piem., acidimetriski nosakot CaCO_3 saturu krītā, ūdenī praktiski nešķīstošais kalcija karbonāts lēnām reaģē arī ar titrantu – atšķaidīto HCl šķīdumu, tādēļ titrēšana ieilgtu. Analizējamā parauga iesvaram pielej skābi pārkumā, karsē, līdz paraugs izšķīst, un skābes pārpalikumu attitrē ar nātrija hidroksīda šķīdumu. Piem., lēni titrējot sulfītionus ar joda šķīdumu, iegūst pazeminātus rezultātus, jo sulfītionu oksidējas ar ne tikai ar jodu, bet arī ar gaisa skābekli, tādēļ titranta patēriņš būs mazāks par stehiometriski nepieciešamo. Lai novērstu kļūdu, joda šķīdumu pielej pārkumā un pēc dažām minūtēm joda pārpalikumu attitrē ar nātrija tiosulfāta šķīdumu.* Ja nosakāmā viela vispār nereaģē ar titrantu, vai noris nevēlamas blakusreakcijas, izvēlas t.s. aizvietotāju titrēšanu: nosakāmai vielai pieliek pārkumā kādu piemērotu palīgreāģentu, no kura nosakāmā viela izdala ekvivalentā daudzumā tādu vielu, kuru ar titrantu var precīzi notitrēt. Dažos atsevišķos gadījumos labāk var konstatēt stehiometrisko punktu, ja noteiktu titranta tilpumu titrē ar analizējamo šķīdumu. Šādu titrēšanu dēvē par reversīvo.

Titranti. Šķīdumu koncentrācijas (sastāva) izteiksmes formas. Titrants ir reaģenta šķīdums. Titrēšanā izlietotā titranta tilpumu mēra ar bireti, un reaģenta koncentrācijai titrantā ir jābūt zināmai.

Reāģentu koncentrācija:

Analītikas praksē titrantu koncentrāciju izsaka vai nu ar daudzumkoncentrāciju (molārā un normālā koncentrācija) vai ar masas koncentrāciju (titrs un titrs pēc nosakāmās vielas):

- *molārā koncentrācija* – izšķīdinātās vielas daudzums molos vienā litrā šķīduma (mol/l);
- *normālā koncentrācija* – izšķīdinātās vielas daudzums ekvivalentmolos vienā litrā šķīduma (ekv-mol/l);
- *titrs (titrs pēc darba vielas)* – izšķīdinātās vielas masa gramos vienā mililitrā šķīduma (g/mol);

- *titrs pēc nosakāmās vielas* – parādam kāda nosakāmās vielas masa ir ekvivalenta titranta vienā mililitrā esošai vielai – cik gramu nosakāmās vielas var notitrēt ar vienu mililitru titranta (g/ml).

Masas koncentrāciju atrod, reaģenta masu m_R dalot ar šķīduma tilpumu V :

$$c_R = \frac{m_R}{V}$$

Zinot masas koncentrāciju un ar bireti izmērot izlietotā titranta tilpumu, atrod izlietotā reaģenta masu:

$$m_R = c_R \cdot V$$

Daudzumkoncentrāciju jeb molāro koncentrāciju atrod, reaģenta daudzumu $n_R = m_R/M_R$ dalot ar šķīduma tilpumu V :

$$c_R = \frac{n_R}{V} = \frac{m_R}{M_R \cdot V}$$

Ja zināma daudzumkoncentrācija (molārā koncentrācija) un ar bireti izmērītais titranta tilpums, tad reaģenta daudzumu aprēķina šādi:

$$n_R = c_R \cdot V$$

Daudzumkoncentrācijā reaģenta elementārobjekti R (molekulas, joni, jonu formulvienības, ekvivalenti) vienmēr jāparāda vai nu kā indeksi pie burtu cm vai arī kā kvadrātiekvāsi (parasti kvadrātiekvāsi lieto līdzsvara koncentrācijai), piem.:

$$c_{H_2SO_4} = 2 \text{ mol} / l, [SO_4^{2-}] = 2 \text{ mol} / l$$

Lieto arī apzīmējumu M , kas aizstāj vienību mol/l. To raksts pirms izšķīdušās vielas elementārobjekta formulas, piem., $2M H_2SO_4$, $3M H_3PO_4$. Ja elementārobjekti ir *ekvivalenti*, tad to daudzumkoncentrāciju sauc par *normālo koncentrāciju*, kuru apzīmē ar N , piem., $2N H_3PO_4$. Kādas atsevišķas sastāvdaļas saturu šķīdumā mēdz izteikt ar šīs sastāvdaļas masas daļu w , kas ir sastāvdaļas masas attiecība pret visu šķīdumā esošo sastāvdaļu kopējo masu. Šo attiecību parasti izsaka procentos (w%). Lai no masas daļas pārietu uz jebkuru no koncentrācijas izteiksmes formām, jāzin šķīduma blīvums ρ . Piem., *hlorūdeņraža masas daļa (%) koncentrētā šķīdumā ir 37,27% un šķīduma blīvums $\rho = 1,185 \text{ g/cm}^3$, tad molārā koncentrācija atrodama:*

$$c_{HCl} = \frac{1000 \cdot w(\%)}{M_{HCl} \cdot 100} \cdot \rho = \frac{10 \cdot w(\%)}{M_{HCl}} \cdot \rho = 12,11 (\text{mol} / l)$$

Koncentrāciju pārrēķins no vienas formas citā:

Darba uzdevums:

Aprēķināt titru, tiru pēc joda (I_2), molāro un normālo koncentrāciju šķīdumam, kas iegūts, izšķīdinot ūdenī aun atšķaidot līdz 400,0 ml ķīmiski tīru $KMnO_4$, kura masa ir 1,2643 g.

Darba gaita:

1. Aprēķina šķīduma titru:

$$T_{KMnO_4} = \frac{m_{KMnO_4}}{V} = \frac{1,2643g}{400,0ml} = 0,003161(g/ml)$$

2. Aprēķina šķīduma molāro koncentrāciju:

$$c_{KMnO_4} = \frac{m_{KMnO_4}}{M_{KMnO_4} \cdot V} = \frac{1,2643g}{158,03g/mol \cdot 0,4000l} = 0,02000(mol/l)$$

3. Aprēķina šķīduma normālo koncentrāciju:

$$c_{\frac{1}{5}KMnO_4} = \frac{m_{KMnO_4}}{M_{\frac{1}{5}KMnO_4} \cdot V} = \frac{1,2643g}{31,61g/ekv-mol \cdot 0,4000l} = 0,1000(ekv-mol/l)$$

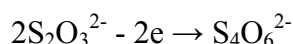
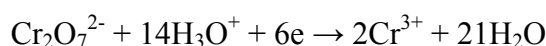
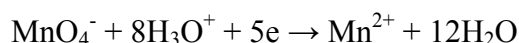
4. Aprēķina šķīduma titru pēc joda:

Kālija permanganāta šķīduma titrs un tā titrs pēc joda ir proporcionāls šo vielu ekvivalentu molmasām:

$$\frac{T_{I_2}}{T_{KMnO_4}} = \frac{M_{\frac{1}{5}I_2}}{M_{\frac{1}{5}KMnO_4}}$$

$$T_{I_2} = \frac{126,90 \cdot 0,003161}{31,61} = 0,01269(g/ml)$$

Ekvivalences faktors. Ekvivalences faktors rāda, cik reizes vielas ekvivalentmols satur mazāk vielas nekā mols. *Redoksreakcijās* ekvivalences faktors skaitliski vienāds ar elektronu skaitu, ko vielas viena formulvienība reakcijas gaitā atrod vai pievieno, piem.:



Šajās reakcijās permanganātjonu, dihromātjonu un tiosulfātjonu ekvivalences faktori ir 5, 6, 1. Protolītiskās reakcijās ekvivalences faktors skaitliski vienāds ar protonu skaitu, ko vielas viena formulvienība reakcijas gaitā atdod vai pievieno. Nogulsnēšanas reakcijās ekvivalences faktors ir vienāds ar vienvērtīgu jonu skaitu, kas formulvienībā tiek aizstāts ar citiem joniem.

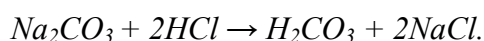
Titrantu sagatavošanas iespējas. *Titranti* ir precīzas koncentrācijas šķīdumi, ar kuriem titrē analizējamās vielas šķīdumu. *Titrantus* var pagatavot no *standartvielām*, *standart-titriem*, kā arī no *nestandarta vielām*. *Standartvielas* ir ķīmiski tīras vielas, kurās piemaisījumi nedrīkst pārsniegt 0,05%. Iepriekš aprēķinātu precīzu *standartvielas* iesvaru izšķīdinot ūdenī un mērkolbā atšķaidot ar ūdeni līdz svītrai, iegūst precīzas koncentrācijas šķīdumu, kuru mēdz saukt arī par *standartšķīdumu*. Populārākās *standartvielas* ir $KBrO_3$, KIO_3 , $K_2Cr_2O_7$,

$\text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4$, NaCl , $\text{K}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$. Ne visas vielas, no kurām pagatavot titrantus, atbilst *standartvielas* prasībām, tomēr, *titrantus* var visai ātri pagatavot, izmantojot rūpnīcās izgatavotus *standart-titrus* (*fiksānālus*), kas ir ampulās iekausēti *titranta* pagatavošanai vajadzīgās vielas precīzi daudzumi (parasti 0,1 ekv-mol). Ampulās var iekausēt ne tikai *standartvielas*, bet arī *nestandarta vielu* (piem., HCl , NaOH , KMnO_4 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$) attiecīgi koriģētus iesvarus. Ampulu saturu tāpat kā *stanartvielu* iesvarus pārnes mērkolbā un atšķaida līdz noteiktam tilpumam. Ja mērkolbas ietilpība ir 1000 ml, iegūst precīzi 0,1000 normālu šķīdumu. Ja titrants jāpagatavo no *nestandarta vielas*, no nestandarta vielas gatavo aptuvenas koncentrācijas šķīdumu – *standartizētu šķīdumu* (analītiskie svāri un mērkolba nav vajadzīgi), kura precīzu koncentrāciju nosaka, titrējot (standartizējot) ar piemērotu *standartšķīdumu*. Aptuvenas koncentrācijas šķīdumu standartizēšanai ir divas metodes: *atsevišķo iesvaru metode* un *pipetēšanas metode*. Strādājot ar *atsevišķo iesvaru metodi*, ar analītiskajiem svāriem nosver divus vai trīs piemērotas standartvielas iesvarus. Katru no šiem piesvāriem izšķīdina nelielā tilpumā ūdens un iegūtos šķīdumus citu pēc cita titrē ar standartizējamo šķīdumu. Strādājot pēc *pipetēšanas metodes*, vispirms pagatavo piemērotu standartšķīdumu. Tad ar pipeti paņem pilnīgi noteiktu daļu no šī šķīduma, pārnes koniskā kolbā un titrē ar standartizējamo šķīdumu.

Analīzes rezultāta aprēķināšana titrimetrijā.

Piem., tehniskā nārija karbonāta iesvars ar masu 0,4241 g, izšķīdināts ūdenī un 100,00 ml mērkolbā šķīdums atšķaidīts līdz atzīmei. 20,00 ml iegūtā šķīduma titrēšanai indikatora metiloranža klātbūtnē izlietoti 12,50 ml 0,1000 molāras hlorūdeņražskābes šķīduma. Aprēķināt Na_2CO_3 masas daļu (%) analizētajā paraugā.

Titrēšanas gaitā noris reakcija:



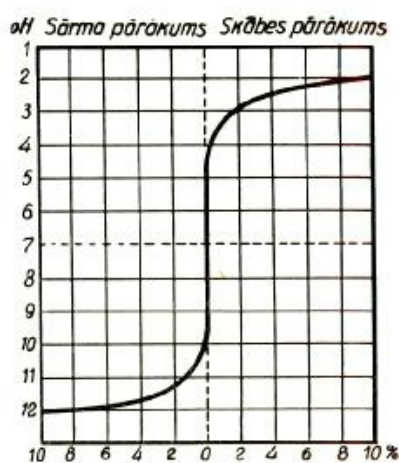
Rezultāta aprēķins ir sekojošs:

$$w(\%) = \frac{105,99 \cdot 12,50 \cdot 0,1000 \cdot 100,0 \cdot 100}{2 \cdot 1000 \cdot 20,00 \cdot 0,4241} = 78,10\%$$

Izteiksme iegūta: patērētais titranta tilpums (12,50 ml) reizināts ar tā molāro koncentrāciju (0,1000 mol/l), dalīts ar 1000, iegūst titrēšanā izlietoto HCl daudzumu (mol). No reakcijas vienādojuma redzams, ka Na_2CO_3 molu ir 2x mazāk. Reizinot vēl ar nārija karbonāta molmasas skaitlisko vērtību (105,99 g/mol), iegūst Na_2CO_3 masu (g), kas atradās titrējamā šķīdumā, t.i., 20,00 ml. Visā mērkolbas sagatavotajā šķīdumā būs 100,00/20,00 reizes vairāk. Dalot visa Na_2CO_3 masas skaitlisko vērtību ar iesvara masas skaitlisko vērtību (0,4241 g), atrod paraugā esošā Na_2CO_3 masas daļu, reizinot ar 100 – aprēķina masas daļu (%).

Laboratorijas darbs volumetriskajā titrimetrijā „PROTOLITOMETRIJA JEB SKĀBJU-BĀZU TITRĒŠANA”

Šīs analīzes veids balstās uz precīzi izmērītiem reaģējošo vielu šķīdumu tilpumiem. Tilpuma analīzē salīdzina nezināmās koncentrācijas vielas šķīduma tilpumu ar zināmās koncentrācijas reaģenta šķīduma tilpumu. Reakcijas beigu punkta precīzai noteikšanai izmanto vielas, kuras reakcijas beigās maina krāsu. Šādas vielas sauc par indikatoriem. Šķīdumus ar zināmu koncentrāciju sauc par titrantiem. Zināmas koncentrācijas šķīduma pieliešanu pie otra šķīduma, lai noteiktu pēdējā koncentrāciju, sauc par titrēšanu. Titrimetrijas metodes, kuru pamatā ir skābju un bāzu mijiedarbība, sauc par protolitometriju. Titrējot ar skābju šķīdumiem (acidimetrija) vai ar bāzu šķīdumiem (alkalimetrija) acidimetriski nosaka bāzes un alkalimetriski – skābes. Titrējot stipru sārmu ar stipru skābi, šķīduma pH līmenis mainās nevienmērīgi (skat. 1. att.): sākumā lēni, bet tuvojoties neitrālajam punktam ($\text{pH} = 7$), arvien straujāk. Līdzīga aina novērojama, pielejot skābes pārākumu: 0,1% skābes pārākumā pH samazinās par 3 vienībām (no 7 līdz 4), bet tālāk skābes pārākumā pH maiņa arvien samazinās. Visstraujākā H^+ koncentrācijas maiņa ir neitrālā punkta tuvumā, kad, pielejot 0,2% sārma šķīduma, pH skaitliska vērtība izmainās par 6 vienībām (no 10 līdz 4).



1.att. Šķīduma pH skaitliskas vērtības maiņa 0,1M NaOH šķīdumu titrējot ar stipru skābi

Darba uzdevums:

Noteikt NaOH masu dotajā šķīdumā.

Darba piederumi un vielas:

Statīvs ar tajā iestiprinātu bireti (2. att.);

4 koniskās kolbas 250 ml;

Piltuve biretes uzpildīšanai;

vārglāze 250 ml (izlietotajiem šķīdumiem);

Mora pipete 10 ml;
ierīce pipetes uzpildīšanai;
0,100M HCl šķīdums;
NaOH šķīdums;
Fenolftaleīna šķīdums.

Darba gaita:

Saņemot no laboranta mērkolbu ar NaOH šķīdumu. Ar destilēto ūdeni aizpildīt mērkolbu līdz atzīmei. Mērkolba ir jāaizbāž ar korķi un šķīdums jāsamaisa. NaOH šķīduma tilpums ir noskaidrots (V, ml).

Biretes sagatavošana un uzpildīšana:

1. Lai bireti sagatavotu darbam, to izskalo ar ~10 ml 0,100M HCl šķīduma. Biretes augšgalā ievieto piltuvi un ielej ~10 ml (c0,100M HCl šķīduma. Zem biretes novieto 250 ml vārglāzi izlietotajiem šķīdumiem, atver biretes krānu un lēnām iztecina visu HCl šķīdumu vārglāzē.
2. Kad birete ir izskalota, uzpilda to ar zināmas koncentrācijas (c_2 , mol/l) 0,100M HCl šķīdumu tā, lai šķīduma līmenis būtu nedaudz virs nulles iedaļas.
3. Izņem piltuvi no biretes.
4. Nedaudz atverot biretes krānu vai aizspiedi, lēni izlaiž šķīdumu izlietotajiem šķīdumiem paredzētajā 250 ml vārglāzē tā, lai šķīduma līmenis biretē būtu uz 0,00. Šķīduma līmeni nolasa pēc meniska zemākā punkta! Līmeni nosakot, acij jābūt horizontālā stāvoklī pret līmeni (2. att.)!
5. Tabulā ieraksta HCl molāro koncentrāciju un tilpuma mērījumu biretē, uzsākot titrēšanu.

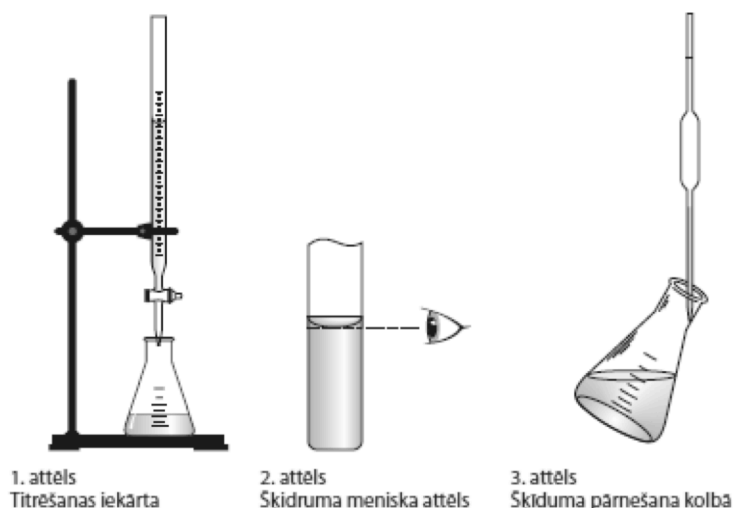
Pipetes sagatavošana un uzpildīšana:

1. 10 ml Mora pipeti izskalo ar ~0,1 M NaOH šķīdumu. Lai to izdarītu, ar ierīci pipetes uzpildīšanai iemēra sārma šķīdumu pipetē un izlaiž izlietotajiem šķīdumiem paredzētajā 250 ml vārglāzē.
2. Ar ierīci pipetes uzpildīšanai Mora pipetē iemēra tik daudz NaOH šķīduma, lai tā līmenis būtu virs pipetes atzīmes.
3. Pipeti tur vertikāli un noregulē šķīduma līmeni līdz atzīmei. Pipetes atzīmei ir jābūt acs līmenī, lai nerastos nolasījuma kļūda (2.att.)!

Analīzes titrēšana:

1. Pipetē iemērīto noteiktu NaOH šķīduma tilpumu (V_1 , ml) ielej koniskajā kolbā un ļauj šķīdumam iztecēt, turot pipetes galu pie koniskās kolbas sienas (3. attēls). Šķīdumu iztecinot, pipete nav pilnībā jāiztukšo – pipetes sašaurinājumā var palikt 1–2 pilieni šķīduma!
2. Tabulā ieraksta NaOH tilpumu.
3. Pievieno divus pilienus fenolftaleīna šķīduma.

4. Pirmo reizi titrējot, šķīdumu no biretes izlaiž pa vienam mililitram, lai uzzinātu titrēšanai nepieciešamo aptuveno HCl tilpumu. Pēc katra mililitra pievienošanas kolbas saturu enerģiski maisa.
 5. Kad pēc HCl pievienošanas šķīduma, sārtā krāsa izzūd, no biretes skalas nolasa izlietotās HCl tilpumu.
 6. Tabulā ieraksta HCl tilpuma mērījumu titrēšanas beigās.
 7. Uzpilda bireti no jauna.
 8. Trīs koniskajās kolbās ar Mora pipeti iemēra pa 10,0 ml analizējamā NaOH šķīduma un pievieno 2-3 pilienus fenolftaleīna šķīduma.
 9. Titrē pirmo analīzes paraugu. Tā kā aptuvenais HCl tilpums ir zināms, tad sākumā var pievienot sālsskābi straujāk. Titrēšanas beigu daļā pievieno HCl uzmanīgi, pa vienam pilienam, ikreiz kolbu saskalojot.
 10. Kad šķīduma sārtā krāsa pēc kārtējā HCl piliena pievienošanas izzūd un pēc kolbas satura samaisīšanas neatjaunojas, no biretes skalas nolasa izlietotā HCl šķīduma tilpumu (V_2 , ml).
 11. Ieraksta tabulā HCl tilpuma mērījumu titrēšanas beigās.
 12. Titrē atlikušos divus paraugus, pirms katras titrēšanas uzpildot bireti.
 13. Aprēķina vidējo aritmētisko titrēšanai patērēto sālsskābes tilpumu no trijiem titrēšanas rezultātiem, neskaitot pirmo.
 14. Aprēķina NaOH molāro koncentrāciju.
- Titrēšana ir jāveic trīs reizes. Titrēšanas rezultātiem ir jāsakrīt (tie var atšķirties savā starpā ne vairāk par 0,1 ml). Ja tā nav, titrēšanu atkārto, kamēr reaģenta šķīduma tilpums, kas tiek patērēts reakcijā, paliek nemainīgs.



2. att. Analīzes titrēšana

Visus nolasījumus ieraksta tabulā:

1. NaOH šķīduma tilpums (mērkolbas tilpums) V , ml.

2. NaOH šķīduma tilpums, kuru titrēja (mērpipetes tilpums) V_1 , ml.
3. Sērskābes koncentrācija c_2 , mol/l.
4. Sērskābes šķīduma tilpums (1. titrēšanas reizē), ml.
5. Sērskābes šķīduma tilpums (2. titrēšanas reizē), ml.
6. Sērskābes šķīduma tilpums (3. titrēšanas reizē) – nepieciešamības gadījumā, ml.
7. Sērskābes šķīduma tilpums (ja rezultāti atšķiras par 0,1 ml, – vidējais) V_2 , ml.

Rezultātu aprēķināšana:

1. NaOH koncentrācijas aprēķināšana.

Uzrakstīt vienādojumu reakcijai starp nātrija hidroksīdu un sālskābi:

2. NaOH masas aprēķināšana.

Zinot NaOH šķīduma koncentrāciju (c_1) un NaOH sākotnējo tilpumu (V , ml) var aprēķināt NaOH vielas daudzumu, kas bija mērkolbā.

Lai aprēķinātu NaOH masu, šīs vielas daudzums (n , mol) ir jāsareizina ar NaOH molmasu (M , g/mol).

Optiskās un elektroķīmiskās kvantitatīvās analīzes metodes. Ar šīm metodēm ir iespējams noteikt daudz mazākas koncentrācijas, kā arī ātrāk kā ar klasiskajām kvantitatīvajām metodēm, tomēr noteikšanas precizitāte ir mazāka, jo relatīvā standartnovirze sasniedz 1% un pat vairāk. Kvantitatīvajā analīzē plaši izmanto vielu un elektromagnētiskā starojuma mijiedarbību, lai iegūtu attiecīgu analītisku signālu. Izstarot un absorbēt starojumu noteiktos apstākļos spēj kā atomi, tā arī molekulas. Izšķir vairākas optiskās metodes – *atomu emisijas spektroskopiju* (spektrālanalīze), *atomabsorbcijas analīzi*, *molekulabsorbcijas analīzi* (spektrofotometrija, kolorimetrija) un *molekulemisijas spektroskopiju* (luminescentā analīze). Analītiskiem mērķiem visbiežāk izmanto starojumu, kura viļņu garums ir robežās 200...1000 nm. Starp starojuma viļņa garumu un fotona enerģiju pastāv šāda sakarība:

$$\Delta E = \frac{hc}{\lambda}$$

kur E – fotona enerģija, J;

h – Planka konstante, $6,63 \cdot 10^{-34}$, J·s;

c – starojuma izplatīšanās ātrums, $3 \cdot 10^{17}$ nm/s;

λ – viļņa garums, nm.

Redzams, ka starp fotona enerģiju un viļņa garumu ir apgriezta sakarība. Pēc viļņa garuma izšķir septiņus starojuma diapazonus – γ -starojumu ($< 0,1$ nm), rentgenstarojumu (10^{-2} ... 10 nm), ultravioleto starojumu (10...400 nm), redzamo gaismu (400...760 nm), infrasarkanā starojumu (760... 10^6 nm), mikroviļņus (10^{-3} ...1 m) un radioviļņus (> 1 m). Elektromag-

nētiskais starojums rodas vai tiek absorbēts elektronu pārejas dēļ, vai arī molekulu fragmentu svārstību vai rotācijas izmaiņu dēļ. Pie vecākajā optiskās analīzes metodēm pieder *molekul-absorbcijas metode* – kolorimetrija. Viela ir krāsaina, ja starojumu (gaismu) absorbē redzamajā spektra rajonā. Fotona absorbcijas rezultātā elektrons no vienas molekulārās orbitāles pāriet uz citu orbitāli. Absorbēties var tikai tie fotoni, kuru enerģija precīzi atbilst enerģijas differencei, elektronam atdoties uz vienas un otras orbitāles. Tā kā molekulā atomi un atomu grupas gan svārstās, gan arī rotē, tad molekulārās orbitāles ir nedaudz „ļodzīgas”, tādēļ arī elektronu enerģijas līmeņu starpība ir nedaudz atšķirīga un absorbcijas spektrā novēro joslas. Daudzu gadu pētījumu rezultātā noskaidrots (Bugēra-Lamberta-Bēra gaismas absorbcijas pamatlikums), ka starojuma absorbcija A ir proporcionāla absorbētspējīgo daļiņu koncentrācijai šķīdumā c un šķīduma slāņa biezumam l , caur kuru plūst starojums:

$$A = \lg(P_0 / P) = \varepsilon \cdot c \cdot l,$$

kur ε – proporcionalitātes koeficients, t.s., molārās absorbcijas koeficients, kura skaitliskā vērtība ir atkarīga no absorbētājdaļiņu dabas un viļņa garuma. ε un λ savstarpējās atkarības grafisku attēlojumu dēvē par vielas absorbcijas spektru. P un P_0 ir ar fotoelementu attiecīgi izmērāmās starojumjaudas, kas no starojuma avota krīt uz šķīdumu, un tā, kas neabsorbēta izgājusi caur šķīdumu. Spektrofotometra principiālo shēmu skatīt pie Izejmateriālu un gatavās produkcijas ķīmisko analīžu ekspresmetodika (fotoelektrokolorimetrija, spektrometrija). Fotometriskās metodes jutība ir proporcionāla ε skaitliskai vērtībai. Molārās absorbcijas koeficienta skaitliskā vērtība var sasniegt 100000. Spektrometrijā parasti izmanto starojumu ar viļņa garumu robežās 185...10000 nm. Ja izmanto šaurāku starojuma diapazonu 400...760 nm, ko cilvēka acs uztver kā gaismu, tad tādu metodi sauc par *kolorimetriju*.

Elektroni, kuri starojuma ietekmē pārgājuši citā orbitālē, kur tiem lielākā enerģija, šādā ierosinātā stāvoklī atrodas tikai 10^{-8} ... 10^{-9} s, bet pēc tam atgriežas atomu svārstību dēļ nedaudz izmainītā sākotnējā (bāzes) orbitālē. Elektrona papildus uzņemta enerģija tiek izstarota garāku viļņu veidā. Novēro t.s. *luminiscenci*. Ja novirze ir liela, luminiscentais starojums nonāk infrasarkanajā spektra daļā un vizuāli nav novērojams. Organisko vielu molekulās funkcionālās grupas ir svārstīgas, bet ja kompleksveidošanās dēļ šīs grupas ar metālu joniem izveido noslēgtus ciklus un svārstības tiek ierobežotas, tad šo kompleksu molekulas jau spēj luminiscēt. Piem., analītiskais reaģents morfīns neluminiscē, bet tā komplekss ar alumīnija joniem dod skaistu dzeltenzaļu luminescenci, kā raksturīgu analītisku signālu. Luminescentā starojuma mērīšanai fotoelements jānovieto 90° leņķī attiecībā pret primārā starojuma virzienu. Luminescentās analīzes metodes izceļas ar augstu jutību (zemu noteikšanas robežu).

Atomemisijas spektrālajā analizē (ar augstu selektivitāti un lielu jutību un precizitāti) atomus ierosina termiski. Augstās temperatūrās 1500...30000°C, kādas iegūstamas ar elektrisko loku, dzirksteli vai gāzes liesmu, visas vielas kūst, iztvaiko un sadalās atomos, radot *atomtvaiku*. Atomi tiek ierosināti – elektroni atomos pāriet augstākā enerģētiskā līmenī, citā atomorbitālē. Ierosinātā stāvoklī atoms saglabājas 10^{-7} ... 10^{-9} s un pēc tam atgriežas sākotnējā neierosinātā stāvoklī, lieko enerģiju izstarojot fotona veidā. Lai starojumu izmantotu analītiskiem mērķiem, fotonu plūsmu laiž caur šauru mehānisku spraugu un pēc tam to sašķiro pēc fotonu enerģijas lieluma (starojuma viļņu garuma) ar difrakcijas režģa vai optiskās prizmas palīdzību. Sašķirto fotonu plūsmu projicē uz fotofilmu un iegūst atomemisijas spektru, kur katram fotonu veidam atbilst sava spektrālā līnija. Katram elementam ir pilnīgi noteikta spektrālo līniju kopa, pēc kuras elementus var identificēt. Ja izmēra uz fotoplates iegūtas līnijas melnojumumu vai izmēra līnijai atbilstošā starojuma jaudu ar fotoelementu, izmantojot graduēšanas grafiku, var noteikt šī elementa koncentrāciju analizētajā paraugā.

Atomabsorbcijas spektrālanalizē ir viena no jaunākajām optiskās analīzes metodēm. Analizējamā parauga šķīdumu aerosola veidā parasti ievada optimālas temperatūras liesmā, kurā paraugu atomizē, bet tā, lai pēc iespējas mazāk atomu tiktu ierosināti. Šādam atomtvaikam laiž cauri tādu starojumu, kas ierosina tikai vienu no nosakāmajiem elementiem. Šāda starojuma jauda, ejot cauri atomtvaika slānim, samazinās atbilstoši nosakāmā elementa koncentrācijai. Selektīvai nosakāmā elementa atomu ierosināšanai nepieciešamo starojumu iegūst ar t.s. dobā katoda lampu. Lampas katoda dobumā atrodas un tiek ierosināti tieši tādu elementu atomi, kurus vēlas noteikt analizējamā paraugā. Metode ir selektīva un ļoti jutīga. Metode ir ērta, ja daudzos līdzīga sastāva objektos jānosaka tikai viens elements. Stundas laikā var analizēt 20...30 paraugus. Metode mazāk piemērota tad, ja tikai dažos paraugos jānosaka daudzas sastāvdaļas, jo tad dobā katoda lampa ir jāmaina. Mūsdienās atomemisijas spektroskopija ir viena no visbiežāk lietotām metodēm mazu vielas daudzumu (mazu koncentrāciju) noteikšanai.

Elektroķīmiskās kvantitatīvās analīzes metodes. *Elektrogravimetrijā* elektrolīzes procesā uz elektroda (visbiežāk uz katoda) izdala nosakāmo metālu brīvā veidā. Pēc elektroda masas pieauguma secina par šķīdumā bijušā metāla daudzumu. Metode ir ļoti precīza. Ja uz elektroda izdalītā metāla masa ir 1 g, noteikšanas relatīvo kļūdu var samazināt līdz 0,01%. *Kulonometrijas* pamatā ir elektrolīzes process, kurā mēra elektrības daudzumu, kas patērēts elektrolīzes procesā. Precīzi izmērīt var ļoti mazus elektrības daudzumus, tādēļ metodi var izmantot vielu mikrodziedumu noteikšanai. Lai iegūtu pareizus rezultātus, jānodrošina, lai elektrolīzes laikā nenotiktu nevēlami blakusprocesi. Visbiežāk uz elektroda izdalītā viela

noder kā titrants, šķīdumā esošas nosakāmās vielas titrēšanai (*kulonometriskā titrēšana*). *Elektrogravimetrija* un *kulonometrija* tāpat kā klasiskā *gravimetrija* un titrimetrija pieder pie absolūtajām analīzes metodēm, kurās analītiskā signāla graduēšana nav nepieciešama. *Voltamperometrijas* (*polarogrāfijas*) klasiskajā variantā ir elektrolīzes procesā uz dzīvsudraba pilienelektroda reducējas nosakāmās daļiņas (visbiežāk metālu joni). Uz elektrodem uzlikto spriegumu pakāpeniski un vienmērīgi mainot, novēro lēcienveidīgu caur šķīdumu plūstošās strāvas stipruma izmaiņas. Reģistrējot šīs strāvas stipruma izmaiņas atkarībā no sprieguma, iegūst polarogrammu – viļņveida līkni. Katra pakāpiena (polarogrāfiskā viļņa) augstums dod iespēju noteikt polarogrāfiski aktīvās daļiņas koncentrāciju šķīdumā, bet pusviļņa potenciāls raksturo šo daļiņu kvalitāti (ja polarogramma uzņemta noteiktos apstākļos). Ja analizējamā šķīdumā vienlaikus atrodas vairākas polarogrāfiski aktīvas daļiņas, tās visas optimāls apstākļos var identificēt un kvantitatīvi noteikt. Metode ir selektīva un vienlaikus jutīga. Klasiskajā polarogrāfijā noteikšanas robeža ir 10^{-4} ... 10^{-5} mol/l.

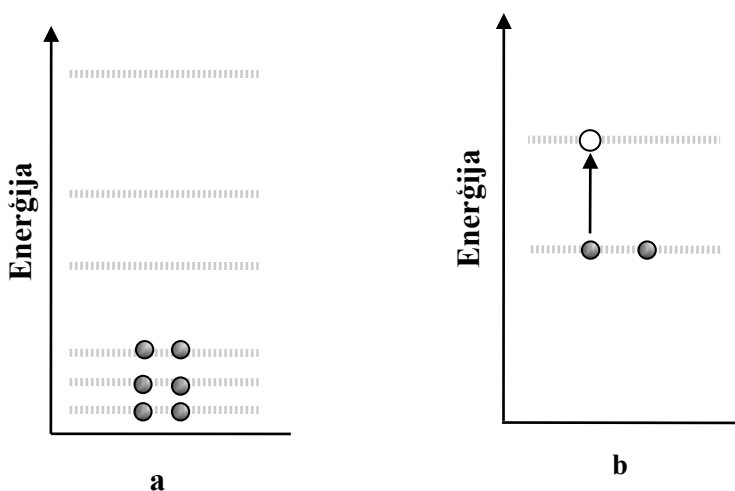
1.2. IZEJMATERIĀLU UN GATAVĀS PRODUKCIJAS ĶĪMISKO ANALĪŽU EKSPRESMETODIKA (FOTOELEKTROKOLORIMETRIJA, SPEKTROMETRIJA)

Teorētiskais pamatojums

Virkne fizikāli ķīmisku metožu vielu identificēšanai, to struktūras noteikšanai un kvantitatīvai analīzei balstās uz gaismas (precīzāk – elektromagnētiskā starojuma) absorbciju vielās. Visu šo metožu pamatā ir divas pamata atziņas:

- 1) Viela nevar absorbēt kvantus ar jebkuru gaismas viļņa garumu, bet tikai pilnīgi noteiktus sev raksturīgus viļņa garumus.
- 2) Gaismas absorbcija ir tieši proporcionāla absorbējošās vielas koncentrācijai.

Gaismas absorbcijas cēlonis. Katrai vielai ir raksturīgs savs, stingri noteikts elektronu enerģētisko līmeņu izkārtojums (citiem vārdiem, tāpat kā atoms, arī molekulās elektroni nevar kustēties pa jebkurām orbītām, bet tikai pa stingri noteiktām). *Viela absorbē tādas gaismas kvantus, kuru enerģija atbilst elektrona pārejai starp diviem elektrona enerģijas līmeņiem molekulā.* Līmeņi ar zemākajām enerģijām ir aizņemti, bet ar augstākajām – tukši (skat. 1. att.).



1. att. Elektrona enerģijas līmeņi vielā:

- a – aizpildīti un neaizpildīti elektronu enerģijas līmeņi hipotētiska savienojuma molekulā;*
b – elektrona pāreja no augstākā aizpildītā uz zemāko neaizpildīto elektronu enerģijas līmeni

Elektrons var pāriet no aizpildīta enerģētiskā līmeņa uz neaizpildītu, taču, lai tas notiktu, tam jāpiešķir precīzi tāds enerģijas daudzums ΔE , kāda ir starpība starp abu līmeņu enerģijām (pāreja nenotiks ne tad, ja „piedāvātais” enerģijas daudzums būs par mazu, ne arī tad, ja tas

būs par lielu). Šādu enerģijas daudzumu vielai var piešķirt redzamās gaismas (vai UV starojuma) kvanta veidā, ja izpildās nosacījums, ka gaismas kvanta enerģija precīzi atbilst elektrona līmeņu enerģiju starpībai vielā:

$$\Delta E = h \cdot \nu = \frac{hc}{\lambda},$$

kur ΔE ir enerģijas līmeņu starpība,

h – Planka konstante,

ν – gaismas frekvence,

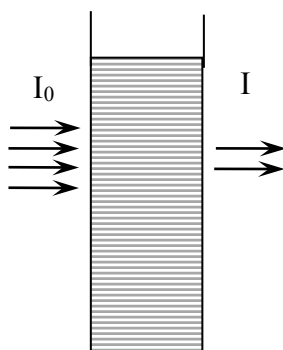
c – gaismas ātrums,

λ – gaismas viļņa garums.

Tā kā enerģētisko līmeņu starpība vielā ir stingri noteikta, tikai šai vielai raksturīgs lielums, viela absorbēs vienu noteiktu gaismas viļņa garumu. Parasti iespējamās elektronu pārejas ir vairākas – no pēdējā aizpildītā līmeņa uz pirmo neaizpildīto, no pēdējā aizpildītā uz otro neaizpildīto, no priekšpēdējā aizpildītā uz pirmo neaizpildīto līmeni utt. Tādējādi katrai vielai var būt ne tikai viens, bet vairāki raksturīgi viļņa garumi, ko tā absorbē.

Vielas absorbcijas spektrs un tā iegūšana. Lai gaismas absorbciju vielā izmantotu jebkurai – kvalitatīvai vai kvantitatīvai vielas raksturošanai, vispirms jākonstatē, kādus gaismas viļņus tā absorbē. Šajā nolūkā tiek uzņemts vielas *absorbcijas spektrs* – absorbcijas atkarība no gaismas viļņa garuma (kvanta enerģijas).

Pašu gaismas absorbciju (citos literatūras avotos *optiskais blīvums D*) kā kvantitatīvu jēdzienu definē sekojoši (2. att.):

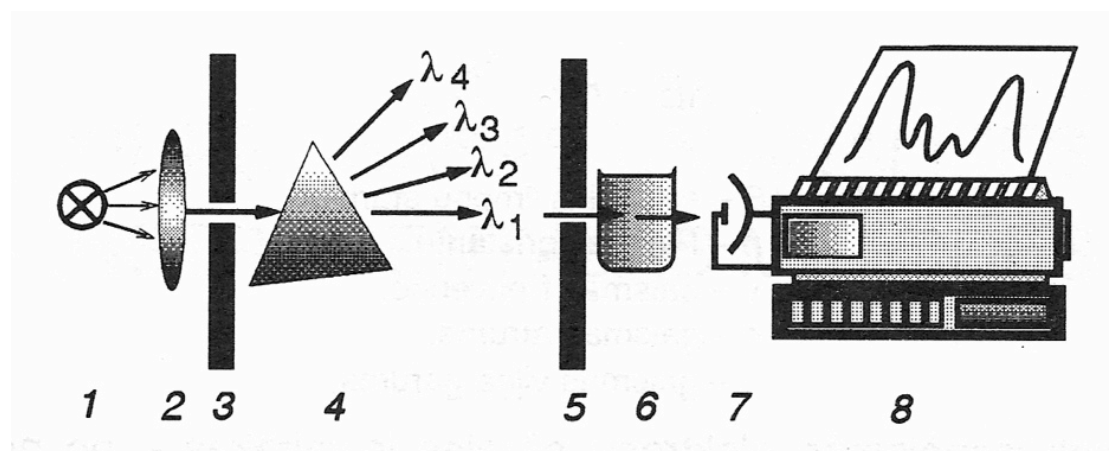


2. att. Gaismas absorbcijas definējums

Absorbcija ir kā logaritms no krītošās gaismas intensitātes (I_0) attiecības pret caurizgājušās gaismas intensitāti (I):

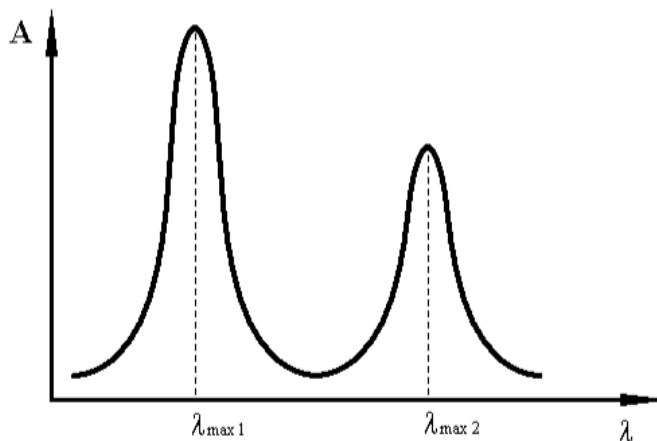
$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

Lai eksperimentāli iegūtu gaismas absorbcijas atkarību no viļņa garuma, nepieciešama ierīce, ar kuras palīdzību varētu mainīt gaismas viļņa garumu un katram viļņa garuma izmērīt gaismas absorbciju. Par šādu ierīci izmanto **spektrofotometru** (3. att.).



3. att. Spektrofotometra shēma

No gaismas avota (1) gaisma nonāk uz lēcu (2), kas to sakopo paralēlā kūlī, tālāk gaisma caur spraugu (3) krīt uz kvarca prizmu (4) (*mūsdienīgos aparātos kvarca prizmas vietā lieto difrakcijas režģi, kurš dažādi noliec dažādus viļņa garumus, vai tā hologrāfisku attēlu, fotopretestības vietā fotoelektronu pavairotājs, mērīšana automatizēta un spektrs tiek pierakstīts uz pašrakstītāja.*). Kā zināms, prizma dažādi lauž dažādu viļņa garumu gaismu, tādēļ, izejot caur prizmu, katrs viļņa garums tiek noliekts citādā leņķī. Grozot prizmu ap asi, var caur spraugu (5) uz kivetī ar vielu (6) pēc kārtas vadīt gaismu ar dažādu viļņa garumu. Pēc iziešanas caur vielu stars nonāk uz detektora – fotopretestības (7), kas pieslēgta mērinstrumentam (8). Uzņemot vielas absorbcijas spektru, tiek mainīts gaismas viļņa garums un katram viļņa garumam tiek izmērīta absorbcija un rezultāti attēloti grafikā kā absorbcijas atkarība no gaimas viļņa garuma (4. att.) (*Viļņa garumu λ parasti mēra nanometros ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$. Optiskajā spektroskopijā izmanto ultravioleto [UV] (200-400 nm) un redzamo (400-700 nm) starojuma apgabalu.*).



4. att. Hipotētiskais vielas gaismas absorbcijas spektrs, kurā ir divas absorbcijas joslas

Kā redzams, spektrā novērojamas vairākas absorbcijas joslas. Katra josla ir simetriski izkārtota ap viļņa garumu, pie kura absorbcija šajā joslā ir maksimāla (*Ja absorbciju attēlo atkarībā no kvanta enerģijas, tad spektra joslas ir pilnīgi simetriskas.*). Šos viļņa garumus sauc par *maksimumu viļņa garumiem* un apzīmē ar $\lambda_{\max}$. Ja spektru būtu iespējams uzņemt absolūtās nulles temperatūrā, tajā parādītos tikai atsevišķi viļņa garumi (kas vienādi ar $\lambda_{\max}$), nevis absorbcijas joslas. Temperatūru palielinot, notiek spektrālīniju „siltuma paplašināšanās”. Viena precīzi noteikta viļņa garuma vietā spektrā parādās absorbcijas josla ar maksimumu pie tā viļņa garuma, pie kura gaismas enerģija precīzi atbilst elektronu enerģijas līmeņu starpībai molekulā. Jo augstāka ir temperatūra, jo vairāk paplašinās absorbcijas joslas. Tā kā gaismas absorbcija vielā pieaug proporcionāli koncentrācijai, vielas koncentrācijas palielināšana rada spektra intensitātes pieaugumu, nemainot spektra novietojumu (ja vien, mainot šķīduma koncentrāciju, nenotiek molekulu asociācija vai disociācija jonos, ko pavada spektra izmaiņas). Absorbcijas spektrs ir viena no tām raksturīgajām pazīmēm, pēc kurām vielu iespējams identificēt (pazīt), tādēļ mūsdienās katram jaunsintezētam savienojumam obligāti tiek uzņemts absorbcijas spektrs un ieviests starptautiskajās datu bankās.

Bugēra-Lamberta-Bēra likums. Kad uzņemts vielas absorbcijas spektrs, tad ir zināms, kādus gaismas viļņa garumus viela absorbē, kādus – ne. Tiem gaismas viļņa garumiem, kurus viela absorbē, ir spēkā Bugēra-Lamberta-Bēra (saīs. Bēra) likums:

$$A = a \cdot I \cdot C,$$

kur A – gaismas absorbcija,
 C – vielas koncentrācija šķīdumā, mol/l,
 I – absorbējošā slāņa biezums, cm,
 a – molārais absorbcijas koeficients, l/mol·cm.

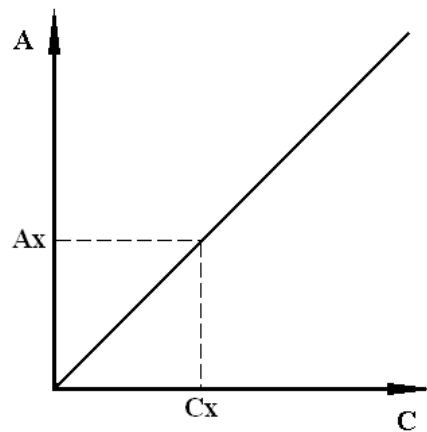
Molārais absorbcijas koeficients a (vecākās grāmatās ekstinkcijas koeficients ϵ) rāda, cik liela būs absorbcija, ja vielas koncentrācija ir 1 mol/l un slāņa biezums ir 1 cm. Bēra likums vārdos:

Gaismas absorbcija vielā ir proporcionāla absorbējošā slāņa biezumam un vielas molārajai koncentrācijai.

Dažādām elektronu pārejām absorbcijas koeficientu vērtības pie $\lambda_{\max}$ mēdz būt robežās no 10^2 līdz $5 \cdot 10^5$ (lielākas par 10^6 lielāks nav iespējams). Kā redzams no matemātiskās izteiksmes, absorbcija būs jūtīgāka pret vielas koncentrācijas izmaiņu, ja absorbcijas koeficients a būs pēc iespējas liels, tādēļ arī, izstrādājot absorbcijas analīzes konkrētas metodes, vispirms uzņem vielas spektru un tālāk cenšas strādāt pie viļņa garumiem, kas ir pēc iespējas tuvs $\lambda_{\max}$.

Fotometrija. Kad vielas absorbcijas spektrs ir zināms, var izvēlēties nepieciešamo ($\lambda_{\max}$) viļņa garumu un veikt kvantitatīvus mērījumus ar spektrofotometra palīdzību. Spektrofotometrs ir dārga aparāts, tādēļ labi apstrādātām kvantitatīvajām analīzēm izmanto vienkāršāku un daudz lētāku ierīci – **fotoelektrokolorimetru**. Atšķirībā no spektrofotometra šeit ļoti dārgās prizmas vai difrakcijas režģa vietā ir gaismas filtru komplekts. Izvēloties attiecīgu filtru, no gaismas avota baltās gaismas kūļa izdala viļņa garuma joslu, kurā ietilpst arī nepieciešamais viļņa garums. Pētāmās vielas absorbcijas spektram ir jābūt iepriekš zināmam, lai varētu izvēlēties attiecīgu filtru, kurš laiž cauri tieši tā viļņa garuma gaismu, kuru absorbē pētāmā viela.

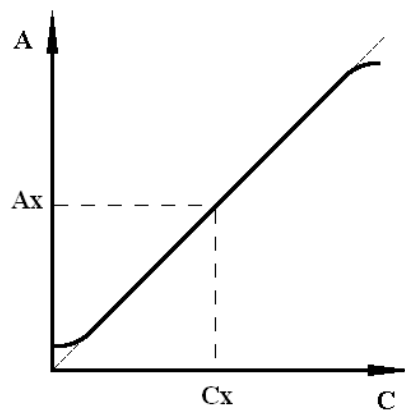
Parasti izmanto tā saukto **kalibrēšanas grafika metodi**. Gaismas absorbcija ir proporcionāla vielas koncentrācijai. To izmanto kvantitatīvajā analīzē. Vispirms pagatavo standartšķīdumu sēriju ar zināmām koncentrācijām, tad izmēra visiem standartšķīdumiem absorbciju un konstruē kalibrēšanas grafiku, atliekot absorbciju A atkarībā no šķīduma koncentrācijas (5. att.). Kā redzams no Bēra likuma izteiksmes, grafikam jābūt $y = b \cdot x$ taisnei, kas iet caur nullpunktu, jo gaismas absorbcijas koeficienta reizinājums ar šķīduma slāņa biezumu ir pastāvīgs lielums, koncentrācija ir neatkarīgais mainīgais, bet gaismas absorbcija – atkarīgais:



5. att. Gaismas absorbcijas atkarība no vielas koncentrācijas (Bēra likums)

Pēc tam izmēra absorbcijas lielumu pētāmajam nezināmas koncentrācijas šķīdumam un no kalibrēšanas grafika pēc sekojošas metodikas atrod tā koncentrāciju: atliek uz A ass pētāmā šķīduma absorbciju A_x , no šī punkta velk taisni paralēli C asij līdz krustpunktam ar kalibrēšanas taisni un no krustpunkta perpendikulu C asij.

Atkāpes no Bugēra-Lamberta-Bēra likuma. Reāliem šķīdumiem Bēra likums labi izpildās vidējās koncentrācijās. Mazās koncentrācijās var iegūt palielinātus absorbcijas lielumus, bet lielās – samazinātus lielumus (6. att.).



6. att. Novirzes no Bēra likuma

Atkāpju cēloņi parasti ir šādi. Mazās koncentrācijās ir mazi gaismas absorbcijas lielumumi (līdz ar to lielāka mērīšanas kļūda), turklāt mazās koncentrācijas ļoti liela nozīme ir kivešu virsmas stāvoklim un tīrībai. Lielās koncentrācijās (lieliem A) parādās izkliedētas gaismas efekti – cauri spraugai uz detektoru bez iestādītā viļņa garuma nokļūst nelielas intensitātes pilnīgi cita viļņa garuma gaisma, kas tur nokļuvusi nejauši – gaismas izkļiedes dēļ aparātā. Tā kā fotodetektors neatšķir gaismas viļņa garumus, arī izkliedētā gaisma tiek pieskaitīta kā parau-

gam cauri izgājusi gaisma. Lielās koncentrācijās, kad paraugam faktiski iziet cauri tikai ap 1% sākotnējās gaismas intensitātes, tas būtiski maina rezultātu. Noviržu dēļ ieteicams praktiski izmantot absorbciju intervālu no 0,1 līdz 1,0. Ja pētāmā šķīduma absorbcija A izrādās pārāk liela, šķīdumu var atšķaidīt zināmu skaitu reižu un atšķaidījumu ievērot rezultāta aprēķinos, ja pārāk maza – var lietot biežāku kivetu (aparātu komplektos parasti ietilpst kivetes no 0,2 līdz 5 cm biezumā, biežāk lietotās ir 1 cm biezās kivetes). Jaunākajos spektrofotometru modeļos ir panākts, ka izkliedētās gaismas lielums ir ļoti mazs – ap $10^{-4}\%$. Strādājot ar šādu tehniku, absorbcijas lielumus var mērīt pat līdz 2 absorbcijas vienībām. Zinot, ka mazākā absorbcija, ko var precīzi mērīt, ir 0,1 vienību liela, lielākais reāli izmantojamais slāņa biezums ir 10 cm, lielākais reāli sastopamais absorbcijas koeficients ir $a = 2 \cdot 10^5 \text{ l / (mol} \cdot \text{cm)}$. No Bēra likuma varam izteikt koncentrāciju:

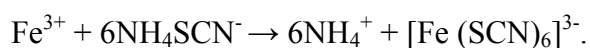
$$C = \frac{A}{a \cdot l}.$$

Ievietojot koncentrācijas izteiksmē minimālo absorbcijas vērtību un maksimālā slāņa biezuma un absorbcijas koeficienta vērtību, varam aprēķināt mazāko vielas koncentrāciju, ko var noteikt ar optiskajām metodēm:

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{a_{\max} \cdot l_{\max}} = \frac{0,1}{2 \cdot 10^5 \cdot 10} = 5 \cdot 10^{-8} \text{ mol / l}$$

Optiskajām analīzes metodēm piemīt ļoti augsts jutīgums – ar parastajām analīzes metodēm nevar analizēt koncentrāciju, kas mazāka par 10^{-4} - 10^{-5} mol/l .

Kvantitatīvo analīzi ar optiskās absorbcijas metodi daudzos gadījumos var veikt arī tad, ja pati nosakāmā viela gaismu vispār neabsorbē. Ja analizējamā viela gaismu neabsorbē, tad jāatrod tāds reaģents, kurš ar šo vielu veido krāsainu savienojumu. Ja reaģentu pieliek pārākumā, tad iegūtais krāsainā reakcijas produkta daudzums (molos) ir tāds pats kā analizējamās vielas daudzums. Tā, piemēram, lai varētu kvantitatīvi noteikt Fe^{3+} jonu, kurš pats gaismu absorbē samērā vāji, tam var pielikt pārākumā NH_4SCN :



Iegūtais kompleksais jons ir intensīvi krāsains un, mērot tā gaismas absorbciju, nosaka Fe^{3+} daudzumu. Daudziem joniem ir sintezēti speciāli organiskie reaģenti, ar kuriem šie joni veido krāsainus kompleksus. Iespēja nosakāmo vielu „padarīt krāsainu” ar ķīmiskas reakcijas palīdzību ārkārtīgi paplašina optiskās metodes lietojumu, tāpēc šobrīd ir izstrādātas tūkstošiem konkrētu vielu noteikšanas metodiku, kas balstās uz optiskiem mērījumiem.

Kolokvija jautājumi

1. Gaismas absorbcijas cēloņi vielā. Absorbējamās gaismas viļņa garuma sakars ar vielas molekulas uzbūvi.
2. Spektrofotometra principiālā uzbūve.
3. Kas ir vielas absorbcijas spektrs un kā to iegūst?
4. Kā vielas koncentrācijas izmaiņa izmainīs tās absorbcijas spektru?
5. Kas ir absorbcija (A)? Bugēra-Lamberta-Bēra likums – formulējums un matemātiskā izteiksme ar paskaidrojumu.
6. Ko izsaka molārais absorbcijas koeficients?
7. Fotoelektrokolorimetra uzbūve un darbības princips.
8. Kāpēc kvantitatīvus mērījumus cenšas izdarīt spektra joslas absorbcijas maksimuma tuvumā?
9. Kādi cēloņi ir atkāpēm no Bugēra-Lamberta-Bēra likuma?
10. Kā iegūst kalibrēšanas grafiku un kā pēc tā atrod nezināmo koncentrāciju?
11. Kā jūs praktiski rīkotos, ja būtu nepieciešams izdarīt kvantitatīvu analīzi vielai, kuras absorbcijas spektrs:
a) ir zināms; b) nav zināms?
12. Kā iespējams veikt tādu vielu fotometrisku noteikšanu, kuras pašas gaismu neabsorbē?

Vielu absorbcijas spektri un to noteikšana

Darba uzdevums:

1. Analizējamās vielas X kalibrēšanas taisnes konstruēšana gaismas absorbcijas atkarībai no koncentrācijas.
2. Analizējamās vielas X kvantitatīva noteikšana šķīdumā.

Darba gaita :

1. No dotā analizējamā X šķīduma ar zināmu koncentrāciju Y mg/ml 8 mēģenēs pagatavo standartšķīdumu sēriju un konstruē kalibrēšanas taisni.
 - 1.1. Katrā mēģenē ar pipeti iemēra noteiktu tilpumu analizējamā X šķīduma un pievieno destilētu ūdeni līdz kopējam tilpumam 10 ml (sk. tabulu).
 - 1.2. Aprēķina analizējamā X standartšķīdumu koncentrāciju katrā mēģenē mg/ml un rezultātus ieraksta tabulā.

Piemērs: Eksperimentālo mērījumu un aprēķinu tabula

Mēģenes Nr.	1.	2.	3.	4.	5.	6.	7.	8.
V _x [ml]	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0
V _{H2O} [ml]	9,5	9,0	8,5	8,0	7,5	7,0	6,5	6,0
C _x [mg/ml]								
Absorbcijs								

1.3. Ar fotoelektrokolorimetru nosaka pagatavotā X standartšķīduma absorbcijs A, izmantojot zilo gaismas filtru ($\lambda = 440\text{nm}$) kivetēs, kuru slāņa biezums ir a cm. Par salīdzināšanas šķīdumu izmanto destilētu ūdeni, kurā nomēra krītošās gaismas intensitāti I₀ un absorbcijas lielumu izskaitļo pēc caurizgājušās gaismas intensitātes I nomērīšanas.:

$$A = \lg \frac{I_0}{I}$$

1.4. Pēc iegūtajiem datiem konstruē kalibrēšanas taisni:

$$A = a \cdot I \cdot C$$

2. Ar fotoelektrokolorimetru analogiski nosaka analizējamā X šķīduma absorbcijs A un pēc kalibrēšanas grafika atrod koncentrāciju (mg/ml).

Rezultātu pārrēķina uz riboflavīna saturu mg%.

