



ГРАВИМЕТРЛІК ТАЛДАУ ӘДІСІ

Гравиметрлік тәсіл дегеніміз - бұл анықталатын заттың не оның құрамдас бөліктерін химиялық таза күйінде немесе химиялық құрамы тұрақты, лайықты қосылыс күйінде бөліп массасын дәл өлшеуге негізделген сандық анализдің бір түрі.

Аналитикалық сигнал – масса.

Зерттелетін заттың массасы басқа ерігіштігі төмен затқа айналдырылып, оның массасы таразыда өлшеніп, салыстырмалы түрде анықталады.

Бұл әдіс келесі заңдарға негізделген:

- 1) Құрам тұрақтылық заңына;
- 2) Химиялық эквивалент заңына;
- 3) Химиялық реакцияларда қосылыстардың массасының сақталу заңына негізделген.

Анықтау шегі – 0,10%, дұрыстығы - 0,2%.

Гравиметрлік тәсілде *алмасу, орынбасу, ыдырау, комплекстүзу* реакцияларын пайдаланады.

Гравиметрлік талдау әдісі

Артықшылықтары

- Талдаудың жоғары дәлдігі;
- Жоғары қайталанымдылығы;
- Қарапайым орындалуы.

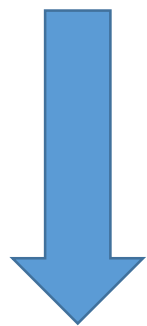
Кемшіліктері

- ұзақ орындалуы;
- Жоғары еңбек сиымдылығы

Қолданылуы:

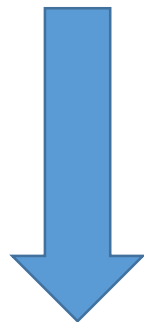
- ✓ Көптеген заттардың химиялық құрамын анықтау үшін;
- ✓ Элементтердің атомды массаларын анықтау үшін.
- ✓ Гигроскопты ылғалдылықты анықтау үшін.
- ✓ Арбитражды талдауларда.

Гравиметрлік әдіс орындауына байланысты үш үлкен топқа бөлуге болады:



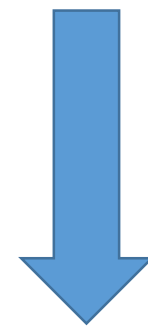
Тұндыру тәсілі

Анықталатын компонент химиялық тәсілмен суда нашар еритін, құрамы тұрақты қосылыс күйінде тұндырылады. Түзілген тұнбаны жуады, кептіреді, қыздырады, өлшейді.



Бөлу тәсілі

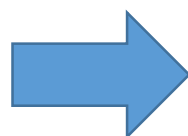
Анықталатын компонент зерттелетін үлгіден бос күйінде бөлінеді де, аналитикалық таразыда өлшенеді.



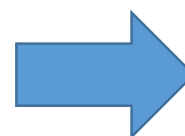
Айдау тәсілі

Анықталатын компонент ұшқыш қосылыс күйінде бөлінеді. Оны газ күйінде бөлу үшін қажетті реагент қосады, жоғары температурада қыздырады.

Анықталатын компонент



Тұндырылған форма



**Гравиметрлік форма
(өлшенетін)**

| | | | | |
|------------------------------|------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------|
| Ba^{2+} | SO_4^{2-} → | $BaSO_4$ | $T, ^\circ C$ → | $BaSO_4$ |
| Анықталатын компонент | тұндырғыш | Тұндырылған форма | | Гравиметрлік (өлшенетін) форма |

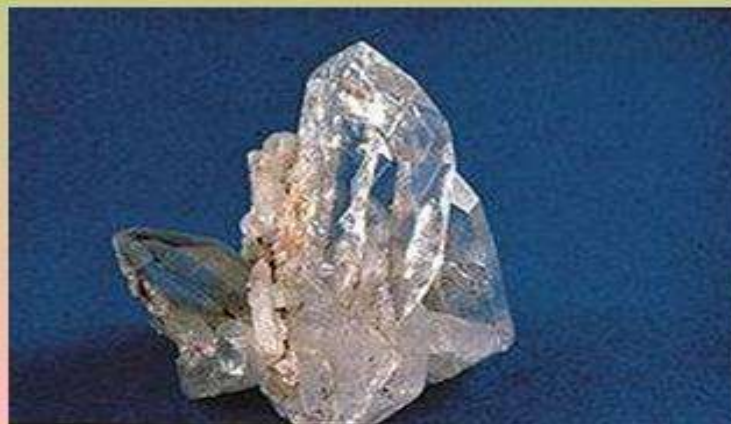
| | | | | |
|------------------------------|---------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------|
| Mg^{2+} | NH_4^+, HPO_4^{2-} → | $MgNH_4PO_4$ | $T, ^\circ C$ → | $Mg_2P_2O_7$ |
| Анықталатын компонент | тұндырғыш | Тұндырылған форма | | Гравиметрлік (өлшенетін) форма |

Гравиметрлік талдау әдістің негізгі сатылары:

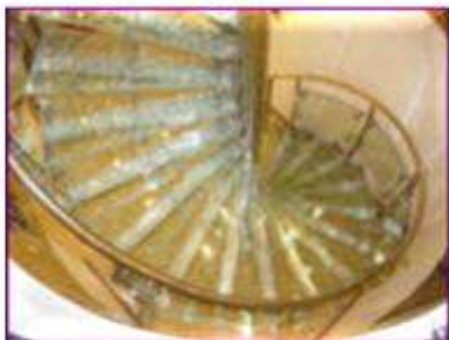
- 1)Ерітіндіні даярлау;
- 2)Тұндыру;
- 3)Тұнбаны жетілдіру;
- 4)Тұнбаны сүзіп алу;
- 5)Тұнбану жуу;
- 6)Тұнбаны кептіру және қыздыру;
- 7)Өлшеу;
- 8)Есептеу.



Кристалдардың түрлері



Аморфты заттар



стекло



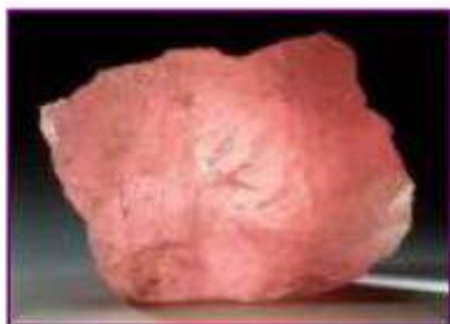
янтарь



канифоль



сахарный леденец



Кремнезём



смола



Кристалдық тұнбаларды алу жағдайлары:

- 1) Сұйылтылған ерітінділерге тұндырғыштың сұйылтылған ерітіндісін қосады.
- 2) Тұндырғышты баяу, тамшылатып қосады.
- 3) Ерітіндіні шыны таяқшамен араластырып туру қажет. Бұл жағдайда аса қанық ерітінді түзілмейді және ірі кристалдар пайда болуына жағдай туады.
- 4) Тұндыру үрдісін ыстық ерітінділерден ыстық тұндырғышпен жүргізеді. Жоғары температурада ұсақ кристалдар ериді де, ірі кристалдық тұнба түзілуіне мүмкіндік береді.
- 5) Кейбір жағдайда тұнбаға түсіру үшін үрдісті ерігіштікті жоғарлататын жағдайда жүргізген дұрыс (қышқыл, комплекстүзуші реагент, т.б.)
- 6) Тұндырғышты табиғатына байланысты 1,5-2 есе артық мөлшерде қосады.
- 7) Тұнбаны жетілдіру үшін оны аналық ерітіндіде 1-24 сағатқа қалдырады.



Кристалдық тұнбалардың жетілдіру процесі

Кристалдық тұнбаны алғаннан кейін, оны ерітіндісімен бірге қалдырады (араластырмай). Бұл жағдайда таза, жақсы сүзілетін тұнба түзіледі. Тұнбаның тазаруы екі үрдіспен анықталады; үздіксіз еруімен және тұнба түзілуімен (қайта кристалдану). Бұл уақытта кристалдар торының бос орындары ерітіндімен толтырылады, қатты фазадан бөгде қосылыстар жойылады да, нәтижесінде кристалдар тазарады.

Аморфты тұнбаларды алу жағдайлары:

Аморфты тұнбалар бір жағынан өз бетінде бөгде қосылыстарды жақсы адсорбциялайды, екіншіден олар коллоидты ерітінділерде түзуі мүмкін. Сондықтан мұндай тұнбаларды алған кезде қажетті жағдай жасау керек:

- 1) Тұндыруды концентрлі реагенттермен жүргізеді. Бұл кезде адсорбцияның әсері төмендейді.
- 2) Тұндыруды жоғары температурада орындайды және ерітіндіні араластырып отырады.
- 3) Тұндыруды электролит қатысында жүргізеді.
- 4) Тұнбаға түсу үрдісі аяқталғаннан кейін, тұнба мен ерітіндіге 100 мл ыстық су қосып, араластырып, сүзіп алады. Тұнбамен ерітіндіні ұзық уақытқа қалдыруға болмайды.

Тұндырғышты таңдау

Тұндырғышты таңдағанда түзілетін тұнбаның ерігіштігіне сүйенеді. Көбіне ерігіштігі төмен қосылысқа тоқталады. Мысалы, барий суда нашар еритін бірнеше қосылыстар түзеді ($BaCO_3$, BaC_2O_4 , $BaCrO_4$, $BaSO_4$) бірақ сандық анықтауларда көбіне $BaSO_4$ пен $BaCrO_4$ пайдаланады, себебі бұл қосылыстардың ерігіштігі басқаларға қарағанда төмен және тұнбаларға қойылатын талаптарға сәйкес келеді.

Тұндырғышқа қойылатын талаптар:

- 1) Реагент анықталатын компонентпен іс жүзінде ерімейтін тұнба түзуі тиіс, яғни ерігіштігі 10-5 моль/л-ден жоғары болмау керек.
- 2) Реагент ауда тұрақты болу керек.
- 3) Тұндырғыш түзілген тұнбаның бетінде нашар адсорбцияланып, қыздырғанда ұшып кетуі тиіс.
- 4) Реагент спецификалық талғағыш болуы қажет, яғни тек анықталатын компонентпен әрекеттесіп, тұнба түзуі тиісті.

Тұндырылған түрге қойылатын талаптар:

- 1) Тұнба суда нашар еритін болуы тиіс және анықталатын компонент сандық жағынан толық тұнбаға түсуі қажет. *Тұндыру үрдісі толық болды деп есептелетін шарт – ол ерітіндіде анықталатын заттың қалған массасы 10-4 г тең болған жағдайда, яғни аналитикалық таразының сезгіштігі. Сондықтан анықталатын заттың ерітіндіде қалған мөлшері 10-6 моль/л тең болғанда, оны сандық жағынан тұнбаға толық түст деп есептейді. Бұл тұнбаға толық түсудің шарты.*
- 2) Тұнбаның құрамы кептірілгеннен немесе қыздырғаннан кейін белгілі формуласына сәйкес болуы тиіс. *Бұл кезде кездесетін қиыншылықтың бірі – тұнбаның өз бетінде бөгде электролиттермен ластануына байланысты. Бұл үрдісті төмендету үшін тұнбаның және ерітіндідегі бөгде электролиттердің табиғатына байланысты тұндыруды белгілі жағдайда орындау қажет, яғни температураны таңдау ерітінділерді бір-біріне қую ретін, концентрация, т.б.*
- 3) Түзілген тұнба химиялық таза және ерітіндіден сүзу арқылы дұрыс бөлінуі тиіс. *Бұл шарт көбіне тұнба кристалдарының шамасына тәуелді болады. Мысалы, $BaSO_4$ бейтарап ерітінділермен өте баяу тұндырғанда ұсақ кристалдар түзіледі, олар сүзіліп қағаздан өтіп, анализ қателігін жоғарлатады. Ал қышқылдық ортада өте баяу тұндырғанда ірі кристалдық тұнба түзіледі.*
- 4) *Тұндырылған түрі гравиметрлік түріне оңай ауысуы керек.*



Гравиметрлік (өлшенетін) түрге қойылатын талаптар:

Тұнбаның массасы тұрақты болғанша кептіреді, қыздырады – бұл тұндырылған түрінің гравиметрлік түріне ауысу шарты деп есептеледі.

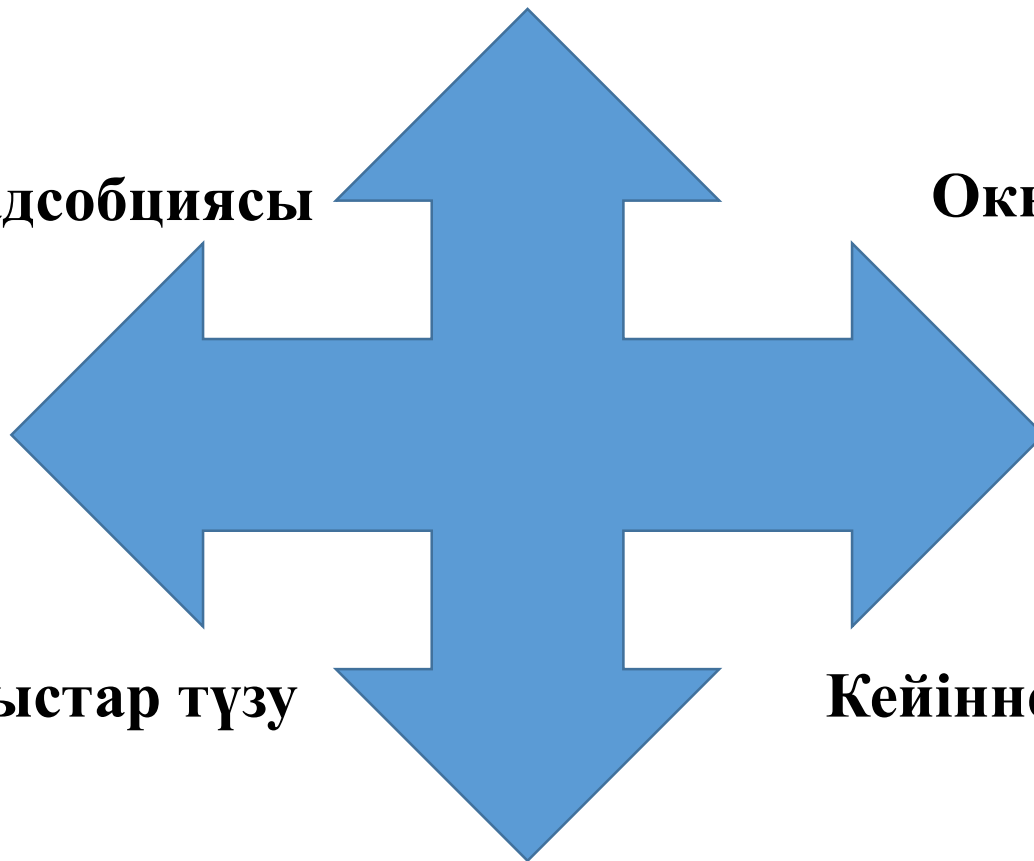
- 1) Қосылыстың құрамы оның химиялық формуласына дәл сәйкес болуы тиісті. Себебі тек осы жағдайда заттың массасын өлшеп, оның құрамындағы анықталатын компоненттің мөлшерін анықтауға болады.*
- 2) Анализденетін заттың гравиметрлік түрінің химиялық құрамы тұрақты болуы қажет. Ол салыстырмалы төмен температурада (400-500 С) алынуы тиіс және одан жоғары температурада (700-800С) өзгермеуі керек. Сонымен қатар, аудағы H_2O , CO_2 , т.б. заттармен әрекеттеспеу керек.*
- 3) Гравиметрлік түрдің салыстырмалы молярлы массасы жоғары, ал анықталатын компоненттің үлесі төмен болған дұрыс. Негұрлым тұнбада анықталатын компоненттің массалық үлесі төмен болсағ анализ мәліметтерінде өлшеу қатесі соғұрлым төмен болады.*

Тұнбаның ластануы және оны болдырмау

Тұнба түзілу нәтижесінде тұнбаның құрамында бөгде қосылыстар болуы мүмкін. Белгілі жағдайда K_s0 шамасы жеткіліксіз қосылыстар да анықталатын компоненттерн тұнбаға бірге түседі. Бұл құбылысты бірге тұнбаға түсу немесе бірге тұнбаға түсу нәтижесінде тұнбаның ластануы деп атайды. Бірге тұнбаға түсудің табиғатына байланысты әртүрлі болуы мүмкін.

Иондардың беттік адсорбциясы

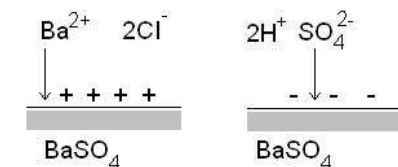
Окклюзия



Изоморфты қосылыстар түзу

Кейіннен тұнбаға түсу

Иондардың беттік адсорбциясы



Адсорбция дегеніміз – фазалар шекарасында (қатты заттың бетінде) қосылыстардың концентрленуі. Адсорбция үрдісі көбіне электростатикалық күштер әсерінен пайда болады. Ерітіндіде қандай ион артық мөлшерде болса, сол тұнба бетінде адсорбцияланады.

Тұнба бетінде бөгде иондардың адсорбциясы 4 негізгі жағдайға тәуелді:

1) Панет-Фаянс-Хан заңы: барлық жағдай тұрақты болғанда кристалдық торға ерітіндідегі иондарының біреуімен нашар еритін қосылыс түзетін ион бірінші адсорбцияланады. Мысалы, AgCl өз бетінде натрий (Na⁺) иондарын емес, хлорид (Cl⁻) иондарын жақсы адсорбциялайды. Себебі күміс хлоридінің AgCl ерігіштігі натрий хлоридіне қарағанда төмен. Немесе Ag⁺ адсорбцияланады – егер ерітіндіде олар артық мөлшерде болса.

2) Адсорбция концентрацияға тәуелді: ерітіндіде қандай ионның концентрациясы жоғары болса, сол ионның адсорбциясы басым болады. Сонымен қатар, кез-келген ионның адсорбциялануы оның концентрациясына тура пропорционалды.

3) Адсорбция зарядқа тәуелді, себебі адсорбцияның күші ерітіндідегі иондармен кристалдар бетінде орналасқан қарама-қарсы зарядталған орталықтар арасындағы электростатикалық тартылыс күшімен анықталады. Сонымен, бірдей жағдайда неғұрлым ерітіндідегі бөгде иондардың заряды жоғары болса, оның адсорбциясы да басым болады. Мысалы, құрамында Fe³⁺, Na⁺, Zn²⁺ иондары бар ерітіндіден BaSO₄ –ті тұнбаға түсіргенде, тұнба бетінде бірінші Fe³⁺ иондары адсорбцияланады, себебі оның заряды жоғары.

4) Адсорбцияланатын ионның шамасы да әсер етеді. Мысалы, оның иондық радиусы. Тұнба түзуші ионмен иондық радиустары ұқсас иондар тұнба бетінде жақсы адсорбцияланады.

Беттік адсорбцияны болдырмау үшін мына шаралар қолданылады:

- 1) Тұндыру үрдісін сұйылтылған ерітінділерде жүргізеді. Бұл кезде бөгде компоненттердің концентрациясы негізгі компоненттің концентрациясынан салыстырмалы төмен болады.
- 2) Ірі кристалдық тұнба алу қажет, ол үшін тұндыру үрдісін сұйылтылған ерітіндіде, араластырып жүргізу керек.
- 3) Ерітіндідегі барлық компоненттердің ерігіштігін жоғарлату үшін және аса қанығу мен коллоидты ерітінділердің түзілуін болдырмау үшін тұндыруды ыстық ерітінділермен орындау қажет.
- 4) Тұнба бетінде адсорбцияланатын жоғары зарядты иондарды төмен зарядты иондарға айналдыру.
- 5) Тұндырғышты дұрыс таңдау, яғни бөгде компоненттермен тұнба бермеу қажет.

Окклюзия – бірге тұнбаға түсудің бір түрі. Бұл жағдайда бөгде қосылыстардың ұсақ бөлшектері тұнбаға түсетін қосылыстың ірі кристалдар торының ішінде қалады. Окклюзия көбінесе салқын ерітінділерден тұнбаларды алғанда байқалады. Мысалы, калий сульфаты ерітіндісінен барий сульфатын тұндырғанда калий иондары тұнба құрамында болатындығы анықталған. Бұл құбылыс тұндырғышты өте тез қосқанда байқалады. Сульфат-иондары толық тұнбаға түспеген кезде, жүйеде төмендегі тепе-теңдік орын алады: яғни тұнба бетінде ерітіндідегі артық сульфат-иондары адсорбцияланады (1 қабат), теріс зарядталған сульфат-иондары ерітіндіден оң зарядталған K^+ иондарын тартады (2 қабат). Тұндырғышты ($BaCl_2$) баяу қосқанда K^+ иондары Ba^{2+} иондарына алмасып, барий сульфатының тұнбасы түзіледі де кристалдың шамасы өседі. $BaCl_2$ -тің жоғары жылдамдықпен қосқанда Ba^{2+} ионы K^+ ионына алмасып үлгермейді де, адсорбциялық тепе-теңдіктің ығысуы төмен дәрежеде болады, K^+ иондары $BaSO_4$ кристалдарының ішкі жағында қалады. Окклюзияны болдырмау үшін кедергі жасайтын ионды алдын-ала бөліп алады немесе тұнбаны қажетті жағдайда ерітіп қайта тұнбаға түсіреді.

Изоморфты қосылыстар түзу

Изоморфизм дегеніміз бұл иондардың кристал торында бір-бірінің орнын басып, ауыспалы құрамы бар қосылыстар немесе аралас кристал түзу қасиеті.

Изоморфты қосылыстарды иондық радиустары ұқсас иондар түзеді. Мысалы: $MgNH_4PO_4$ пен $MgKPO_4$ изоморфты қосылыстар, $K^+(1,33 \text{ \AA})$ мен $NH_4^+(1,43 \text{ \AA})$ иондық радиустары өте жақын. Сондықтан, Mg -ді ерітіндіде K^+ иондары қатысында $MgNH_4PO_4$ күйінде тұнбаға түсіргенде оның кристалдық торында K^+ ионы NH_4^+ ионының орнын басуы мүмкін. Осының нәтижесінде тұнбаға $MgNH_4PO_4$ пен қатар $MgKPO_4$ түседі, осында гравиметрлік қате пайда болады. Бұл құбылысты болдырмау үшін кедергі жасайтын ионды бөліп тастайды.

Кейіннен (соңынан) тұнбаға түсу

Бұл үрдіс адсорбциямен тығыз байланысты.

Құрамында Cu^{2+} Hg^{2+} Zn^{2+} катиондары бар ерітіндіге күкіртсутекпен қышқылдық ортада (рН 3) әсер еткенде CuS , HgS тұнбаға түседі. Ерітіндіге күкіртсутегі артық қосылатын болғандықтан, тұнба бетінде адсорбция нәтижесінде сульфид иондарының концентрациясы жоғарлайды. Осының әсерінен ерітіндіде Zn^{2+} катиондары қатысында біраз уақыт өткен соң қара тұнбаның бетінде ақ тұнба пайда болады. Сондықтан ерітіндіде кейіннен түсе алатын иондар болған жағдайда, тұнбаны ерітіндіде көп уақытқа қалдыруға болмайды, оны тұнба түзілгеннен кейін сүзіп алған дұрыс.

Аналитикалық таза тұнбаларды алу үшін оларды көбіне қайта тұнбаға түсіреді. Ол үшін тұнбаны сүзеді, сүзгіш қағазда жуады, қышқылдарды ерітеді де, қайта тұнбаға түсіреді.

Бұл кезде тұнбаның құрамында бөгде компоненттердің үлесі төмендейді.

