**5 дәріс**

**Химиялық сандық талдаудың мақсаттары, түрлерi және әдiстерi. Сынаманы даярлау, орташа сынаманы алу.**

 Сандық анализдің мақсаты – зерттелінетін заттар құрамына кіретін элементтердің, иондардың немесе химиялық қосылыстардың сандық мөлшерін анықтау.

Сандық талдау әдістері химиялық, физика-химиялық және физикалық деп бөлінеді.

Химиялық анализ әдістері (классикалық әдістер) химиялық реакцияларды пайдалануға негізделген (қышқылды-негіздік, тотығу-тотықсыздану, комплекстүзу, тұндыру). Оларға гравиметрлік және титриметрлік әдістер жатады.

Гравиметрлік әдіс дегеніміз анықталынатын заттың құрамы тұрақты қатты фаза күйінде бөліп, массасын дәл өлшеуге негізделген сандық анализдің бір түрі. Гравиметрлік талдаудың аналитикалық сигналы – масса.

Титриметрлік әдіс әрекеттесетін заттардың ерітінділерінің көлемдерін дәл өлшеуге негізделген. Сондықтан титриметрлік әдісті көлемдік әдіс деп атайды. Классикалық әдістерге кинетикалық және биохимиялық әдістерді де жатқызады. Мұнда аналитикалық сигнал ретінде реакция жылдамдығын қарастырады.

Анализді жүзеге асыру үшін алдымен анализге қойылатын талаптарды толығымен қанағаттандыратын, анализді жүргізу кезіндегі жылдамдық пен тиімділікті жоғары дәрежеде қамтамасыз ететін әдісті таңдап алады.

Аналитикалық әдістемелердің алуан түрлілігіне қарамастан негізгі операциялар кез келген әдіс үшін ортақ болады және аналитикалық анықтаудың негізгі тізбегін құрайды. Анализдің жалпы операцияларына мыналар жатады:

1. сынаманы іріктеу, орта сынама және нақты үлгі алу;
2. сынаманы ыдырату (ажырату), еріту;
3. бөлу (анықталатын компонентті бөліп алу) және концентрлеу;
4. сандық өлшемдер;
5. анализ нәтижелерін есептеу.

Әрбір әдістемеде бұл кезеңдердің бәрі бірдей іске асырыл­майды. Кейде сынаманы еріту немесе алдын ала компоненттерді бір-бірінен бөлудің қажеттілігі болмайды. Мысалы, металдар мен құймалардың эмиссионды-спектроскопиялық анализінде немесе кейбір радиометриялық әдістерде бұл операциялар орындалмайды.

Ең алдымен анализдің жалпы тізбегімен танысу өте маңыз­ды, өйткені жеке операциялармен және анализдің нақты әдіс­темесімен танысуға мүмкіндік болады, сонымен қатар сынама­ны іріктеу, бөлу және тағы да басқа студенттің тәжірибелік бағдарламасына кірмейтін операциялармен танысуға болады.

* 1. **Орта сынама және нақты үлгі алу**

Өндiрiстегі химиялық анализдің міндеттерінің бірі шикiзаттың, мысалы, кендер мен қосалқы материалдар, отын және тағы басқалардың орташа құрамын анықтау болып табылады. Лабораторияға анализдеуге түсетiн негізгі сынама анализденетін материалдардың орташа құрамын көрсетуі керек. Анализ нәтижелерi анализдеуге алынған заттың ғана құрамын көрсетеді. Негізгі сынаманың нәтижесін барлық партияға тән нәтиже ретінде қарастыруға болады.

Анализденетін зат қатты, сұйық немесе газ күйінде болуы мүмкін. Анализдеу үшін сынаманы белгілі мөлшерде алады. Сынаманың құрамы анализденетін заттың құрамына түгелімен сәйкес болуы керек. Анализ жасауға қажетті механикалық немесе химиялық әдіспен дайындайды. Зат газ немесе сұйық күйінде болатын болса, олардың гомогенді болуына байланысты олардан құрамы анализденетін заттың құрамына түгел сәйкес болатын сынама дайындау қиын емес.

Қатты зат – әртүрлі компоненттердің гетерогенді қоспасы болып табылады. Сынаманы дайындаған кезде түйіршікті затта бір компонент бір жерінде көп немесе керісінше аз болуы да мүмкін. Сондықтан заттың әр жерінен алынған сынаманың құрамы әртүрлі болады. Яғни, қатты заттан сынама алу, әсіресе анализденетін материал iрi немесе әртүрлi өлшемдегі кесектер болған жағдайда қиындық туғызады. Анализденетін материалдың үлкен партиясынан негізгі сынаманы дұрыс таңдау үшiн осы операцияның қателерiн ең төменгі мәнге дейін жеткізуге мүмкiндiк беретiн арнайы әдiстемелер жасалған. Бұл әдістемелер, әдетте тиiстi аналитикалық стандарттарға немесе сынаманы таңдауға арналған арнайы нұсқауларға енгізілген. Бұндай материалдардан негізгі сынама алудың кең таралған түрі, бұл анализденетін заттың барлық көлем бойынша әр жерінен жүйелi түрде біркелкі алынуы.

Сынама алу қателігі – зат түйіршіктерінің мөлшері өскен сайын және сынама мөлшері азайған сайын өседі. Сондықтан, сынама өте аз мөлшерде алынатын анализдеу әдістері (микроанализ) үшін сынаманы өте жоғары дәрежеде гомогендеу керек. Егер анықталатын компонент сынаманың өте азғантай бөлігін құраса және сынамадағы жеке компоненттердің тығыздықтары әртүрлі болса, сынама алу қиындай түседі. Сынаманы алмас бұрын анализденетін затты жақсылап араластыру керек. Анализ жасау үшін алдымен сынаманы азайтып алу керек. Сонымен қатар, сынаманы жақсылап ұсақтау қажет.

Орташа сынаманың мөлшерін мына теңдеу бойынша есептейді:

q=K·dα

q – орташа сынаманың мөлшері, кг;

d – түйіршік диаметрі, мм.

Егер d=0,1 мм болса, онда q=0,1·0,12 = 0,001 кг = 1г.

Аналитикалық лабораторияға түскен негізгі сынаманың масса­сы салыстырмалы түрде үлкен болады. Сынаманы азайтуды бөлшектеу немесе кварттау, шаршылау әдістері арқылы немесе механикалық бөлгіштердің көмегімен жүзеге асыруға болады. Оларды арнайы диірменде немесе басқа арнайы ұсақтағыштарда ұсақтайды және орта сынаманы автоматтандырылған сынама алғыштың көмегiмен де алуға болады.

Кварттау кезінде сынаманы төртбұрыш түрiнде жайып қояды да, төрт үшбұрышқа диагоналдарымен бөледi. Демек, екi қарама-қарсы бөлiктерді лақтырып тастайды, ал қалған екеуiн қосады, тағы да ұсақтайды, содан кейін тағы кварттайды, яғни 4 бөлiкке бөледi және екi қарама-қарсыларын лақтырып тастайды. Осындай жолмен алынған орта сынама бiрнеше он шақты массадан 1 кг дейінгі материалдың ұсақталған түріне байла­нысты, тиiстi елеуiш арқылы қалдықсыз еленеді және берік тығыны бар шыны ыдысқа салынады. Талдау үшiн алдын ала алынған үлгінің бірнеше сынамасы агаттық ступкада қосымша уқаланады. Металдық үлгiнің орта сынамасы бұрғылап немесе станокта жоңқасын алумен таңдалады. Бөлшектеуді, яғни кварттауды сақина және конус тәсілдері арқылы іске асырады. Бұдан басқа да тәсілдері бар. Шаршылау кезінде сынаманы сызғыштың көмегімен тегіс және таза жерге тегістеп жаяды, содан соң шахматтық реттегі квадраттардан сынама алады. Егер сынаманы саусақпен сипап немесе уқалап көргенде, оның түйіршіктері қолға білінбейтін болса, онда ол сынаманың жақсы ұсақталғанының белгісі. Анализ жасау үшін анализденетін сынаманың қатты не сұйық күйіндегі белгілі мөлшерін дәл өлшеп алу керек.

Барлық жағдайда орта сынаманы таңдау үлкен ұқыпты­лықты қажет етеді, егер анализденетін материалдың орташа сынамасы оның шынайы құрамын емес, кездейсоқ құрамын құраса, анализ нәтижесі өз құндылығын жояды. Фундаменталдық В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендаль және тағы басқалардың «Бейорганикалық анализ бойынша практикалық басшылығында» анализденетін заттың сынамасын таңдау, кей жағдайда анализ операциясына қарағанда маңызды болып табылады деп тұжырымдаған. Мысалы, бастапқы шикiзат компоненттерi жөнінде қате немесе толық емес мәлiмет берілсе, сынаманы таңдау кезінде пайда болған қателер нәтижесiнде технологиялық үдерiс кезінде кедергiлер туғызуы мүмкін.

Дайындалған орта сынамадан анализ үшін қажетті нақты үлгіні аналитикалық таразыда өлшеп алады. Сынамада анықталған компоненттің құрамы мен сандық өлшемдеріне сүйене отырып, нақты үлгінің шамамен алынатын массасын алдын ала анықталатын компоненттің сынамадағы мөлшерін және қолданылатын сандық өлшеулердің ерекшеліктерін ескере отырып есептеп алады. Мысалы, гравиметриялық анализде нақты үлгінің массасын құрышталған тұнбаның массасы 0,05 – 0,3 грамм болатындай етіп есептеп алады. Массаны азайтқан сайын өлшеудің салыстырмалы қателері өседi, ал тұнба массасы­ның өсуі ешқандай артықшылық бермейді, керісінше анализдің ұзақ уақытқа созылуына әкеліп соғады. Аналитика­лық нұсқауларда әдетте үлгінің массасы немесе оны есептеу жолдары көрсетіледі. Ауада құрғақ, яғни гигроскопиялық емес сынаманы өлшеу аса бір сақтықты қажет етпейді. Гигроскопия­лық сынаманы өлшеу кезінде қажет болатын сақтық шаралары аналитикалық нұсқауларда көрсетіледі.

**1.3. Сынаманы ыдырату (ажырату), еріту**

Бұл операцияны жүргізу кезінде сынаманың барлық анықталатын компоненттерiн түгелдей ерiтiндiге ауыстыруға тырысып және еріту кезіндегі қыздыруды немесе тағы да басқа операцияларды орындағанда компоненттерді жоғалтып алмау керек.

Қатты заттың нақты үлгісін еріту үшiн әдетте сынаманы минералды қышқылдармен құм немесе су моншасында қыздыру арқылы өңдейді. Көбінесе қышқылдар қоспасы, мысалы «патша сұйығы» (концентрленген тұз және азот қышқылдарының қоспасы) немесе қышқыл мен тотықтырғыштың (сутегiнiң асқын тотығы мен бромның) қоспасы немесе (кейде) қышқыл­дар мен тотықсыздандырғыш қоспасы жиi қолданылады. Сынаманың негiзгi компоненттері алдын-ала алынған мәлiметтерден белгiлі болғанда ерiткiштi таңдау оңай болады. Мысалы, көптеген сульфидті кендерді өңдеуде алдымен тұз қышқылын қосып қыздырады, содан соң азот қышқылымен тұз қышқылының жаңа үлесiн қосады. Ыдыратуды көбінесе сынамаға күкірт қышқылын қосып қыздырумен аяқтайды. Кеннің құрамындағы қорғасын, мыс және тағы басқа да металдар осылайша анықталады. Егер де күкiрттi анықтау қажет болса, онда сульфидті сулфатқа дейін тотықтыру үшін және күкірттің өзін күкіртті сутек түрінде жоғалтпас үшін сынаманы концентрлі азот қышқылы түтінімен, кейде бромның қоспасымен өңдейді.

Сурьма, мышьяк, германий және кейбір басқа элементтерді анықтауда бастапқы сынаманы тұз қышқылымен өңдемеуге және тұзқышқылды ерiтiндiлерді қыздырмауға тырысады. Егер бұл элементтердi анализдеуді қыздырусыз жүргізу мүмкін болмаса, онда хлоридтердің ұшып кетуінен туындайтын шығынды болдырмас үшін керi тоназытқышты қолданады.

Еріту кезінде сирегірек қышқылдардың тотықсыздандырғыштық қасиеттерін де қолданады. Бұндай жағдай, яғни тұз (хлорлы сутек) қышқылын қолдану пиролюзиттi (МnO2) және тағы басқа да тотыққан кендерді ерітуде қолданылады. Бұнда пиролюзиттiң нақты үлгісін тұз (хлорсутек) қышқылымен бос хлордың бөлінуі тоқтағанша өңдейді. Сынаманың құрамында табиғи органикалық қосылыстардың болуы бейорганикалық анализдің жүруін қиындатады. Органикалық заттар анықталатын элементтермен комплекстер түзуі мүмкін, бұндай комплекстер тұнбаның түзілуіне кедергi келтiреді немесе басқа да аналитикалық операциялардың тиiмдiлiгін төмендетеді. Сонымен, анализді жүргізу үшін әдетте сынаманың органикалық бөлігін толық бұзу қажет болады. Бұзуды«құрғақ» немесе «ылғалды» әдiстермен жүзеге асырады. «Құрғақ» әдіске сынаманы от жалынында, муфелді пеште, түтікті пеште құрыштап қыздыру, оттек ағынында немесе «жарылғышта» өртеу жатады. Ылғалды әдіс бойынша өртеу кезінде сынаманы ұзақ уақыт бойы концентрлі азот қышқылымен немесе азот қышқылы мен күкірт қышқылының қоспаларымен, кейде тотықтырғыш (хлорат, перманганат және тағы басқалар) қоса отырып өңдейді.

Кейбiр материалдарды, мысалы, силикаттарды, отқа төзiмдi түрлi тау жыныстары мен тағы басқаларын ыдырату кезінде сынаманы толық еріту үшін оны тек ерiткiшпен өңдеу жеткiлiксiз болады. Мұндай жағдайда сынаманы ыдырату (ажырату) үшін әр түрлi балқытқыштар арқылы балқытуды қолданады. Қарапайым балқытқыш ретінде сiлтiлiк металдардың қосылыстарын, яғни олардың карбонаттарын, бораттарын, пероксидтерді, гидроксидтерді және тағы да басқа сiлтiлiк балқытқыштарды немесе гидросульфаттарды, пиросульфаттарды және одан да басқа қышқылдық балқытқыштарды қолданады. Балқыту кезінде әдетте анализденетін зат ыдырайды, бұл кезде сынама компоненттері ауадағы оттегiмен тотығады. Балқытқыштың тотықтырғыштық әсерiн күшейту үшiн оған кейде нитраттар, хлораттар немесе басқа да тотықтырғыштарды қосады.

Балқытқышты таңдау анализденетін сынаманың құрамына байланысты болады. Силикаттар, фосфаттар және тағы да басқа тотыққан минералдарды әдетте натрий карбонаты немесе натрий мен калий карбонаттарының қоспасымен балқытады. Танталаттарды, ниобаттарды және көптеген оксидтерді пиро­сульфатпен балқытады. Бұлардан да басқа балқытқыштарды қолданады. Кейде оксидпен немесе қорғасын карбонатымен, висмуттың негізгі нитратымен, бор қышқылымен және т.б. балқыту тиiмдi болады. Сынаманы ыдыратуға көп жағдайда аралас тәсiлдерді қолдануға тура келедi – алдымен алынған сынаманы қыздырады және қышқылмен өңдейді, содан соң ерiмей қалған қалдықты қолайлы балқытқышпен балқытады. Балқытылғаннан кейін сынама массасы суда немесе сұйытылған минералды қышқылдарда оңай ериді.

**1.4. Бөлу және концентрлеу**

Анализденетін сынамада анықталатын компонентпен қатар бөгде немесе кедергi жасайтын заттар болады, олар қажетті элементтi тiкелей анықтауда қиындық туғызады.

Егер ерiтiндiден бiрнеше компоненттi анықтау керек болса, онда аналитикалық міндеттің орындалуы да қиындай түседі. Анализденетін компоненттi күрделi қоспалардан бөліп алу үшін әртүрлi бөлу әдiстерін қолданады. Бөлу әдісін анықталатын қосылыс пен кедергi келтіретін элементтердің физика-химиялық қасиеттерiне байланысты таңдайды. Тәжiрибеде бөлудің химиялық, физика-химиялық және физикалық әдiстері қолданылады. Бөлудің химиялық әдiстерi заттардың ерiгiштiктерінің әртүрлi болуына және тұнба алу реакциялары мен аз еритiн қосылыстардың еруiне негiзделген. Кедергi келтіретін компоненттердi қолайлы лигандпен берік комплексті қосылысқа айналдыру арқылы олардың әсерін бүркемелеу өте тиімді тәсіл болып табылады. Бұл кезде анықталатын компонент комплекс түзбейді немесе комплекс түзілген жағдайдың өзінде оның тұрақтылығы өте төмен болады. Мысалы, темiр (III) әдетте фторидпен жиi бүркемеленеді.

Тәжiрибеде бөлудiң экстракция, ионды алмасу, хромато­графия, электрохимиялық процестер және т.б. сияқты тәсілдері кеңінен қолданылады.

Бөлу әдiсін микромөлшерлерді концентрлеуде де қолдана­ды. Осы кезде алынған концентраттағы анықталатын компо­ненттiң құрамы бiрнеше рет артады, сөйтіп анықтау шегі айтарлықтай төмендейді.

**1.5. Сандық өлшемдер**

Сандық өлшемдерде аналитикалық сигналдың қанықтығын анықтайды, яғни анализденетін компоненттiң құрамына немесе мөлшеріне байланысты болатын қасиетінің сандық мәні өлшенеді. Гравиметриялық анализде аналитикалық сигналдың қанықтығы ретінде кептірілген немесе құрышталған тұнбаның массасы алынады, ал титриметрияда – реакцияға жұмсалған ерiтiндiнiң көлемi, фотометрияда – ерiтiндi түсінің қанықтығы (оптикалық тығыздық) және тағы басқалар алынады. Сандық өлшем нәтижелерi бойынша сынамадағы анықталатын элемент­тiң құрамын байланыс теңдеуiн қолданып есептейді. Байланыс теңдеуi аналитикалық сигналдың қанықтығы (өлшенетiн шама) мен анализденетін компоненттiң құрамы немесе саны арасын­дағы сандық байланысты көрсетедi:

*P=f(c)*

*Р* – аналитикалық сигналдың қанықтығы; *с* – концентрация. Функционалдық байланыстың түрі аналитикалық сигналдың ерекшелiктерiмен анықталады. Байланыс түзу сызықты, лога­рифмдiк және т.б. болуы мүмкін. Байланыс теңдеуі ретiнде теориялық негізі бар қатынастарды да, сонымен қатар сигнал қанықтығы мен концентрация арсындағы эмпирикалық жолмен табылған қатынастарды да қолдануға болады.

**Талдау нәтижелерін есептеу –** бұл анализдің қорытынды кезеңі. Нәтижелерді есептеу жеңіл теңдеулерді қолдануға негiзделген және айтарлықтай қиыншылықтар тудырмайды. Дегенмен, бұл кезең үлкен ұқыптылықты талап етеді, өйткені есептеудегі қатеде басқа анализ операцияларын орындаудағы ұқыпсыздық, дұрыс орындамау және немқұрайлылықтар жалған нәтижеге әкеледі. Анализ нәтижесін есептеумен қатар, алынған мәндердің де қателерін есептеу қажет, өйткенi кез келген өлшеу нәтижесінің қатесі анықталып, белгілі болған кезде ғана оның нақты құндылығы болады.

**Бақылау сұрақтары мен жаттығулар**

1. Қандай сынаманы негізгі деп атайды және оларға қандай талаптар қойылады?
2. Орта сынама деген не? Қатты және металдық үлгiнің орта сынамасын қалай алады?
3. Кварттау деген не? Оны қандай мақсатпен қолданады?
4. Анализденетін сынаманы ерітіндіге айналдырудың қандай негізгі әдiстерi бар? Анализ кезінде сынаманы еріту әрдайым керек пе?
5. Қандай жүйелерді анализдеген кезде ерiтiндiнi керi тоназытқышты қолдану арқылы қыздырады?
6. Бейорганикалық анализді жүргізген кезде сынаманың органикалық бөлігін қандай әдістермен жояды?
7. Қандай жағдайда сынаманы балқытады? Аналитикалық лабораторияларда қандай балқытқыштарды қолданады?
8. Аналитикалық сигналдың қанықтығы деген не?
9. Қандай сынаманы анализдеген кезде тотықтырғыштық қасиеті бар қышқылдарды қолданады?
10. Неліктен кейбір жағдайларда анализге алынатын сынаманы еріту анализдің өзін орындауға қарағанда маңыздырақ болады?