**Лекция 11. Гравиметрлік әдістің негіздері, қолдануы және анықтау мүмкіндіктері.**

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 билхимиялық әдістерді де жатқызады. Мұнда аналитикалық сигнал ретінде реакция жылдамдығын қарастырады.

Физика-химиялық әдістер химиялық реакциялар жүру кезінде байқалатын физикалық шамаларды өлшеуге негізделген. Олар бірнеше топқа бөлінеді:

* оптикалық әдістер (фотометрлік, СФ, люмин., ИК, ААС).
* электрохимиялық әдістер (потенциометрлік, ионометрлік, вольтметрлік, хроматографиялық, кулонометрлік т.б. әдістер)

Физикалық әдістерде анықталатын заттың концентрациясымен байланысты физикалық шамалар өлшенеді (спектрлік, рентген-фазалық).

Химиялық анализдердің ішінде гравиметрлік әдіс ең дәл тәсілдердің біріне жатады: оның дұрыстығы – 0,1-0,2%, ал анықтау шегі 0,1%.

Гравиметрлік әдісте алмасу, орын басу, ыдырау, комплекс түзу реакциялары пайдаланады және бұл әдіс келесі химия заңдарына негізделеді:

1. құрам тұрақтылық заңына
2. химиялық эквивалент заңына
3. масса сақталу заңына

Гравиметрлік әдісті орындалу тәсіліне байланысты үш топқа бөлуге болады:

* бөлу тәсілі
* айдау тәсілі
* тұндыру тәсілі

Бөлу тәсілінде анықталатын компонент зерттелетін үлгіден бос күйінде бөлінеді де, аналитикалық таразыда өлшенеді.

Айдау тәсілінде анықталатын компонент ұшқыш қосылыс күйінде бөлінеді. Оны каз күйінде бөлу үшін қажетті реагент қосылады, немесе үлгі жоғары температурада қыздырылады.

Тұндыру тәсілінде анықталатын компонент суда нашар еритін, құрамы тұрақты қосылыс күйінде тұндырылады.

Гравиметрлік анықтаудың дәлдігі жоғары болу үшін ірі кристалдық, ерігіштігі төмен, өзі таза, жақсы сүзілетін тұнба алынуы қажет.

Тұнбаның қасиеті көбінесе тұнбаның пайда болу механизмінің екі сатысымен анықталады. Ол: 1. кристалдану орталықтар пайда болуы

2. пайда болған орталықтардың өсуі

Жаңадан пайда болған бөлшектердің мөлшері осы екі сатының қайсысы басым болатына байланысты. Егер тұну бірінші жолмен жүрсе, тұнба өте ұсақ бөлшектерден тұрады; егер екінші жол басым болса – ірі кристалды тұнба алынады. Сапалық түрде қандай тұнба түзілетіні көрсететін Веймарн ұсынған салыстырмалы асақанығу деген ұғым (СА)пайдаланылады.



Бұл ереже бойынша тұнба түзілу барысында тұнба бөлшектерінің шамасы мен салыстырмалы аса қанығу арасында кері пропорционалдық байқалады:

СА – салыстырмалы аса қанығу;

S – тепе-теңдік күйдегі тұнбаның ерігіштігі, моль/л

G – тұнба түзетін ерітінділерді бір-біріне қосқанда ерітінділердің бастапқы мольдік концентрациясы.

Кристалдану орталықтарының түзілу жылдамдығы мен I-ші және II-ші механизмдердідің жылдамдықтары мен салыстырмалы аса қанығудың арасындағы тәуелділік экспоненциалдық заңдылыққа бағынады.

Ал кристалдық орталықтарының өсу жылдамдығы мен аса қанығудың арасындағы тәуелділік тура сызықты.

Кристалдық тұнбаларды алу үшін тұндыруды жоғары температурада (S↑), сұйытылған ерітіндіден (G↓) жүргізеді. Және тұндырғышты тамшылатып, араластыра отырып қосады (G↓). Керісінше жағдайда амарфты тұнба түзіледі.

***Кристалдық және аморфты тұнбалар түзілу жағдайлары****.*

1. сұйытылған ерітінділерге тұндырғыштың сұйытылған ерітіндісін қосу керек.
2. тұндырғышты баяу, тамшылатып қосады.
3. ерітіндіні шыны таяқшамен үнемі араластырыптұру қажет (тамызған жерде СА азайту үшін).
4. тұндыруды ыстық ерітінділерден ыстық тұндырғышпен жүргізеді. Жоғары температурада ұсақ кристалдар ериді де, ірі кристалдық тұнба түзілуіне мүмкіндік туады.
5. ерігіштікті жоғарылататын жағдай жасау (рН, комплекс түзуші реагент).
6. тұндырғышты 1,5-2 есе артық мөлшерде қосады.
7. тұнбаны жетілдіру үшін оны тұндырылған ыдыста 24 сағатқа қалдырады (қайта кристалдану).

Амофты тұнбалар түзілу жағдайлары:

1. тұндыруды концентрлі реагенттермен жүргізеді. Бұл кезде адсорбция төмендейді.
2. тұндыруды жоғары температурада жүргізеді.
3. ерітіндіні үнемі араластырып тұру қажет
4. коагулятор (электролит) қатысында жүргізеді.
5. тұндырғыш қосып болған соң, тұнба мен ерітіндіге (100 мл) ыстық су қосып, араластырып, бірден сүзіп алады (тұнбаны ерітіндімен бірге ұзақ уақытқа қалдыруға болмайды).

Коллоидты бөлшектердің бір-бірімен қосылмай ерітіндіде жүруінің бір себебі – бөлшектердің аттас электрлік зарядпен зарядталғандығында. Бөлшектер бір-бірімен тебіседі де ірі агрегаттар түзбейді.

Зарядталудың себебі мысалы сульфидтердің кристалдық орталықтары ерітіндіден катиондарды немесе аниондарды адсорбциялайды:

{[As2S3]m·n HS-·(n-x)H+}x-

крист.орта

зарядталған бөлшек

{[AgJ]m·nAg+·(n-x)NO3-}x+

зарядталған бөлшек

Коллоидты ерітінділердегі бөлшектерді ірілету – коагуляция деп аталады.

Тағы бір клагуляцияның әдісі – күшті электролиттердің концентрациясын арттыру. Бұл жағдайда коллоидты бөлшектердің зарядтары кеміді, сондықтан олардың бір-бірімен қосылу қабілеттігі өседі.

Коагуляцияланған тұнба аморфты тұнба деп аталады. Бұл тұнба ұсақ бөлшектерден тұратындықтан, оның беттік қабаты үлкен болады. Ал беттік ауданы үлкен бөлшектер бөгде иондарды адсобциялап, оңай ластанады.

Тұнба түзілу нәтижесінде тұнбаның құрамында бөгде қосылыстар болуы мүмкін. Қосарлана тұнбаға түсу процестерінің табиғаты әр түрлі болуы мүмкін, олардың ең негізгілері:

1. иондардың беттік адсобциясы
2. окклюзия
3. изоморфты қосылыстар түзу
4. кейіннен тұнбаға түсу

Тұнба бетінде бөгде иондардың (молекулалардың) концентрленуі (адсорбция) 4 негізгі жағдайға тәуелді:

1. Панет-Фаянс-Ган заңы.

Егер ерітіндідегі барлық иондардың концентрациялары бірдей болғанда, кристалдық торға тұнбаның құрамына кіретін бір ионымен нашар еритін қосылыс түзетін ион бірінші адсорбцияланады.

1. Адсорбция концентрацияға тәуелді. Тұнбаның үстіндегі ерітіндіде қандай ионның концентрациясы жоғары, сол ионның адсорбциясы басым болады, сонымен қатар, кез келген ионның адсобциялануы оның концентрациясына тура пропорционал.
2. Адсорбция зарядқа тәуелді, себебі ерітіндідегі иондар заряды мен криста бетінде орналасқан орталықтар арасындағы электростатикалық тартылыс күштірек болады.
3. Адсорбцияланатын ионның шамасына иондық радиусы әсер етеді. Тұнба түзуші ионмен иондық радиустары ұқсас иондар тұнба бетінде жақсы адсобцияланады.

Тұнбаның ластануын болдырмау үшін мына шаралар қолданылады:

1. Тұндыруды сұйытылған ерітінділерде жүргізеді,бұл кезде бөгде компоненттердің концентрациясы негізгі компоненттің концентрациясынан салыстырмалы төмен болады.
2. Ірі кристалдық тұнба алынатын шарттарды қолдану.
3. Ерітіндідегі барлық компоненттердің ерігіштігін жоғарлату үшін, және коллоидты ерітінділедің түзілуін болдырмау үшін тұндыруды ыстық ерітінділермен орындау қажет.
4. тұнба бетінде жақсы адсорбцияланатын жоғары зарядты иондарды төмен зарядты иондарға ауыстыру.
5. тұндырғышты дұрыс таңдау керек, яғни тұнбамыз бөгде компоненттермен нашар еритін қосылыс түзбеу қажет.

**Тұнбаның ластануы.**

Тұнбаның ластануының енді бір түрі – *окклюзия*. Окклюзия дегеніміз тұнба түзілу кезінде бөгде иондарды бірге ала кету. Кристалдық тордың ішінде адсобцияланған қоспалар болуы мүмкін (ішкі адсобция), екіншіден тор қуыстарында ерітінді қалып қалу (инклюзия).

Ерітінділерді қосу ретіне байланысты окклюзияның әсерін азайтуға болады:

1. Ba2+ + H2SO4 → BaSO4 · Ba2+/Cl- (барий хлориді окклюзияға ұшырайды, ол өте ауыр, қателік жоғары)
2. H2SO4 + Ba2+ → BaSO4 · SO4-/H+ (күкірт қышқылы окклюзиясы, қателік азаяды)

*Изоморфты кристалдану* (қатты ерітінділер) – тұнба ластанудың түрі.

Кристалдық тордың түйіндерінде негізгі тұнбаның иондары басқа иондармен алмасады:

1. иондық радиустары жақын иондар
2. зарядтары бірдей
3. кристалл пішіндері бірдей

*Кейіннен тұнбаға түсу* себебінен тұнбаның ластануы. Алғашқы алған таза тұнбаны сол ерітіндіде қалдырса, ол басқа заттың соңынан тұнуы нәтижесінде ластануы мүмкін. Мысалы, CaC2O4-тың Mg2+ бар ерітіндіден тұндырса, алашқыда таза CaC2O4 тұнбасы түседі. Егер осы тұнбаны ерітіндіде қалдырса, оның үстіне бірте-бірте MgC2O4 тұна бастайды. Тұнбаның беткі қабатында тұндырғыштың әжептәуір мөлшері адсорбцияланады, сондықтан оның концентрациясы артады. Осының нәтижесінде тұнбаның бетінде екінші заттың иондарының ИК>КS0 артады да, оның тұнбаға түсу жағдайы пайда болады. Сондықтан тұнба мен ерітіндінің жанасу уақытын азайту керек.

***Тұндыру және тұндырылған түрге қойылатын талаптар.***

Гравиметрлік әдісте тұнбаны массасы тұрақты болғанша кептіреді, не күйдіреді, сонда тұнбаның түрі өзгеруі мүмкін. Тұнбаларды т*ұндырылған* және *гравиметрлік* деп бөледі.

Тұнбаның тұндырылған түріне келесі талаптар қойылады:

1. тұнба суда нашар еритін болуы тиіс әне анықталатын компонент саедық жағынан толық тұнбаға түсуі қажет (ерігіштікке әсер ететін жағдайлар – рН, органикалық еріткіштер, артық мөлшері).
2. тұнбаның құрамы кептірілгеннен кейін белгілі формуласына сәйкес болуы тиісті.
3. түзілген тұнба химиялық таза болып ерітіндіден бөлінуі тиіс.
4. тұндырылған түрі гравиметрлік түріне оңай ауысуы керек.

Тұнбаның гравиметрлік түріе қойылатын талаптар:

1. тұнбаның өлшенетін құрамы, оның химиялық формуоасына дәл сәйкес келуі тиісті, себебі тек осы жағдайда заттың массасын өлшеп, оның құрамындағы анықталынатын компоненттің мөлшерін анықтауға болады.
2. гравиметрлі түрінің химиялық құрамы тұрақты болуы тиіс. Ол салыстырмалы төмен температурада (400-5000С) алынуы тиіс және одан жоғары температурада (700-8000С) өзгермеуі керек. Сонымен қатар ауадағы сумен, көмірқышқыл газбен т.б. әрекеттеспеуі қажет.
3. гравиметрлік түрдің салыстырмалы мольдік массасы жоғары, ал анықталынатын компоненттің үлесі төмен болғаны қажет, себебі сол кезде анализ мәліметтерінде өлшеу қатесі төмен болады.

Сонымен анықталынатын заттың F неғұрлым төмен болса, анализ қателігі соғұрлым төмен.