

Дәріс 3.

Сандық талдау. Гравиметрлік әдіс.

1. Гравиметрлік талдау әдісі, жіктелуі: бөлу, айдау, тұндыру әдістері. Қатты фаза түзілу механизмі.
2. Кристалды, аморфты тұнба алу жағдайлары.
3. Тұнбаның тұндырылған және гравиметрлік (өлшеу) түрлері, оларға қойылатын талаптар.
4. Тұнбаның ластану себептері. Таза тұнба алу жолдары.
5. Заттарды гравиметрлік анықтау мысалдары.

Гравиметрлеу.

- *Массаны* өлшеуге негізделген сандық талдау әдістері.
- *Аналитикалық сигнал* – анықталатын компоненттің немесе анықталатын компонентпен химиялық байланысқан құрамы белгілі **заттың массасы**.

Гравиметрлік талдау

Екі нұсқа:

1. Анықталатын компонентті бастапқы нысаннан тікелей бөліп алу.
2. Анықталатын компонентті химиялық реакциялар көмегімен бөліп шығару.

Гравиметрлік әдіс - бұл анықталатын затты не оның құрамдас бөліктерін химиялық таза күйінде немесе химиялық құрамы тұрақты, сәйкес қосылыс күйінде бөліп, массасын дәл өлшеуге негізделген сандық анализдің бір түрі.

Аналитикалық сигнал – масса (m).

Әдісті қолдану келесі заңдарға негізделген:

- 1) Құрам тұрақтылық заңы;
- 2) Химиялық эквиваленттер заңы;
- 3) Зат массасының сақталу заңы.

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

Гравиметрлік әдісте *алмасу, орынбасу, ыдырау, комплекстүзу* реакциялары пайдаланылады.

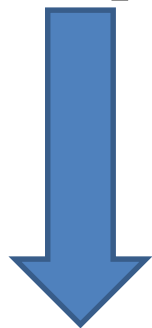
Гравиметрлік әдістердің 3 түрі бар:

1. Айдау әдістері

2. Тұндыру әдістері

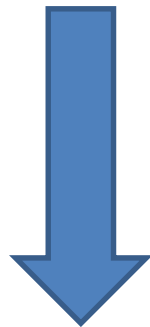
3. Бөлу әдісі

Гравиметрлік әдісті орындалуына байланысты үш үлкен топқа бөлуге болады:



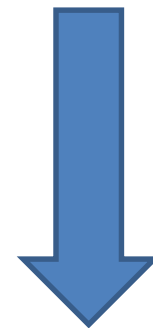
Тұндыру тәсілі

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



Бөлу тәсілі

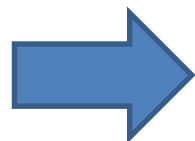
Анықталатын компонент зерттелетін үлгіден бос күйінде бөлінеді де, аналитикалық таразыда өлшенеді.



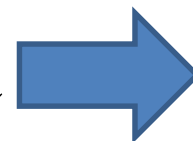
Айдау тәсілі

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

Анықталатын компонент



Тұндырылған форма



**Гравиметрлік форма
(өлшенетін)**

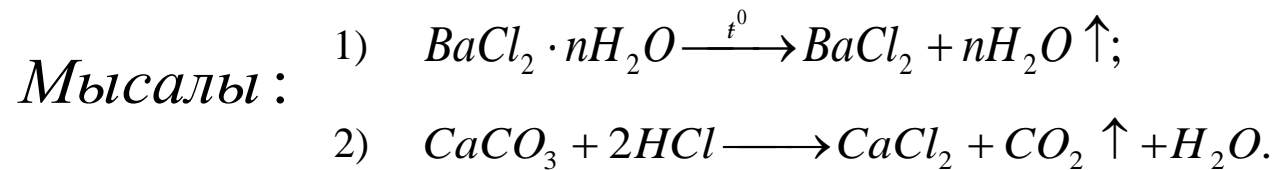
Айдау әдістері

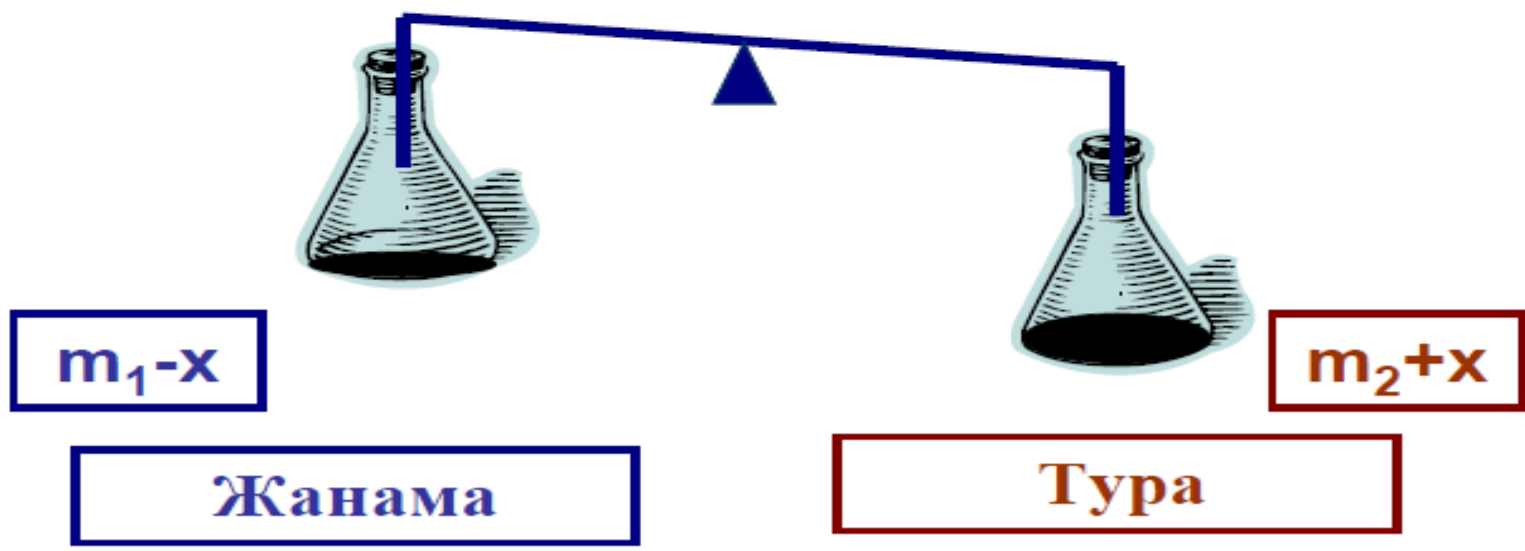
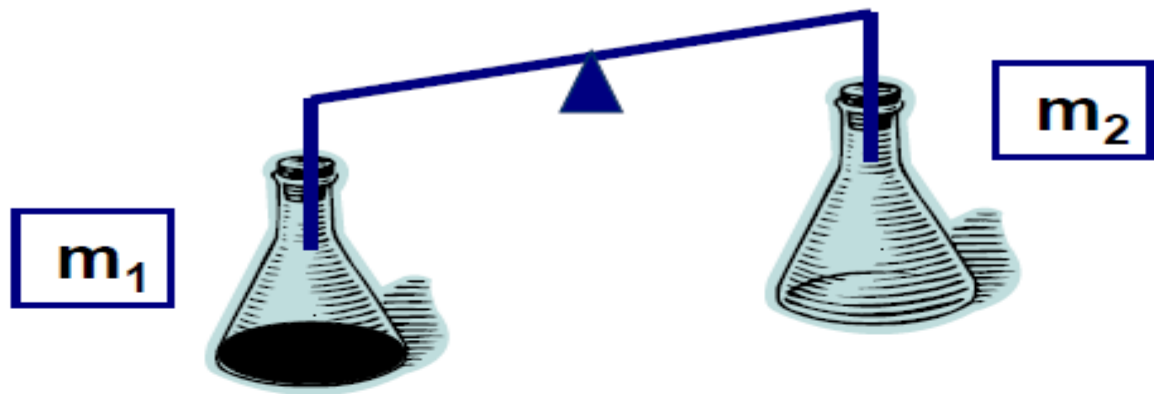
Ұшқыш компоненттер – газдарды (CO_2 , N_2), суды анықтау үшін қолданылады.

Тура тәсіл

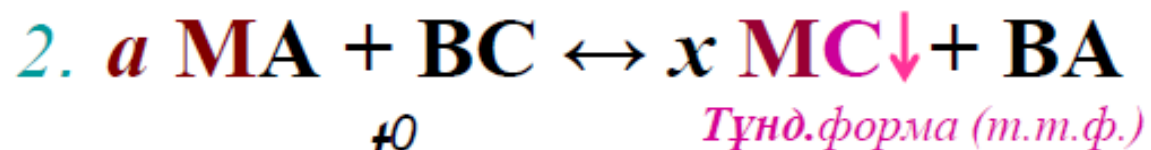
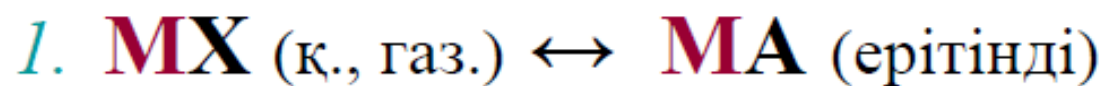
Жанама тәсіл

Анықталатын зат $\rightarrow t^0$ не *реагент* \rightarrow ұшқыш қосылыс (газ) алу;

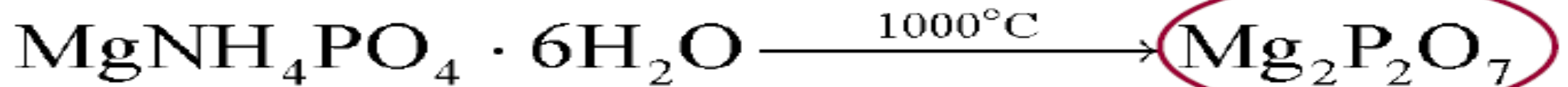
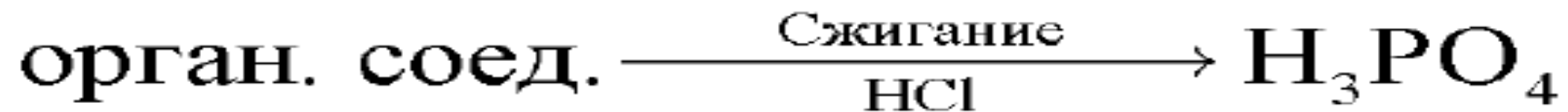




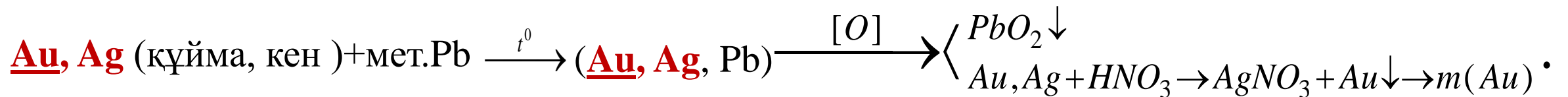
Аналитикалық сигнал – анықталатын
компонентпен химиялық байланысқан,
құрамы белгілі заттың массасы.



**Мысал: органикалық қосылыстардағы
фосфат-иондарын анықтау**

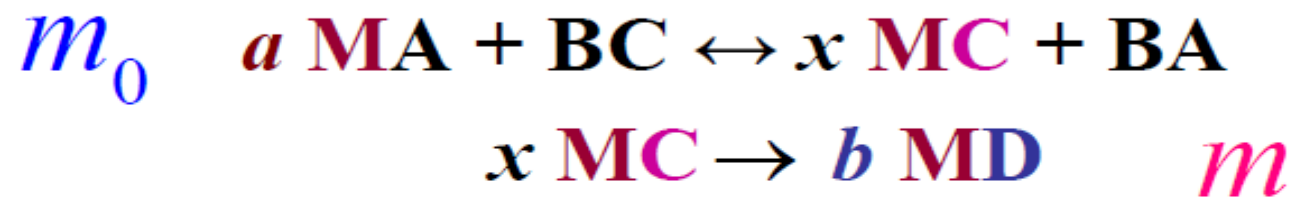


Бөлу тәсілі:



Гравиметрлік фактор

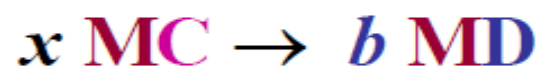
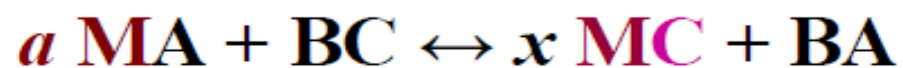
$$F = \frac{a \cdot M_x}{b \cdot M_{\text{грав.}}}$$



$$F = a \cdot M_r (\text{ан.комп.}) / b \cdot M_r (\text{тұнб.грав.түрі})$$

$$m_0 = mF$$

Гравиметрлік талдау



екі өлшеуден тұрады:

- ✓ *үлгінің нақты мөлшерін өлшеу: MA, p*
- ✓ *үлгіден алынған гравим. форманы өлшеу: MD, m*

$$w, \% = \frac{m_0}{p} \times 100 = \frac{mF}{p} \times 100$$

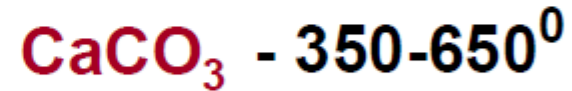
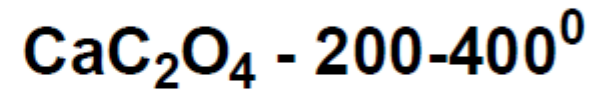
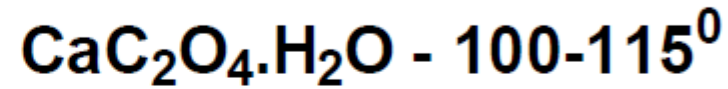
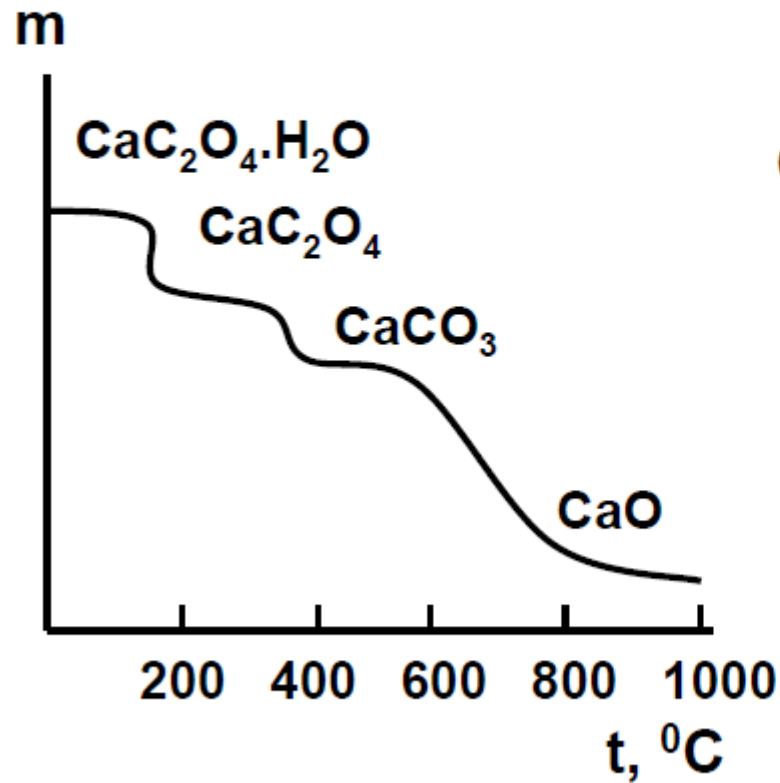
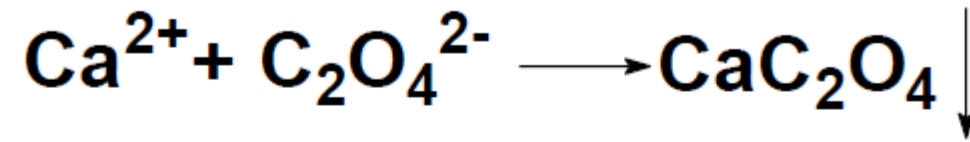
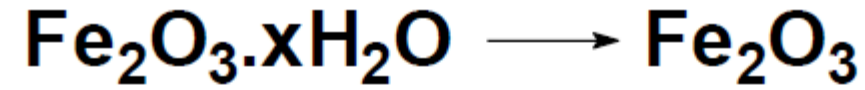
Тұнбаға қойылатын талаптар

Тұндырылатын түр

- Анықталатын зат жалғыз өзі және белгілі бір химиялық қосылыс түрінде бөлінуі қажет;
- Анықталатын компонент сандық жағынан толық тұнуы қажет, яғни $C_{ан.зат} \leq 10^{-6}$ моль/л (не $m \leq 10^{-4}$ гр.);
- Тұнба мейлінше таза, яғни бөгде қоспалармен аз ластанған болу керек; оңай сүзілетін болу керек;
- Тұнба гравиметрлік түрге жеңіл және толық ауысуы керек.

Гравиметрлік (өлшенетін) түр

- Өлшенетін қосылыстың құрамы белгілі бір химиялық формулаға дәл сәйкес болуы керек;
- Заттың гравиметрлік түрінің химиялық құрамы талдау барысында тұрақты болуы қажет, яғни ол ауадан су буын, газдарды, т.б. заттарды сіңіріп құрамын өзгертпеуі керек;
- Гравиметрлік түрдің салыстырмалы молярлы массасы жоғары, ал анықталатын компоненттің тұнбадағы үлесі төмен болғаны жөн. Яғни, негұрлым гравиметрлік фактор кішкентай болса, талдау мәліметтерінде өлшеу қатесі соғұрлым төмен болады.



Тұнбаның түзілуі

Тұнба түзілгенде:

- ❖ *кристалдану орталықтарының түзілуі;*
- ❖ *кристалдардың өсуі*

Салыстырмалы аса қанығу (САҚ)

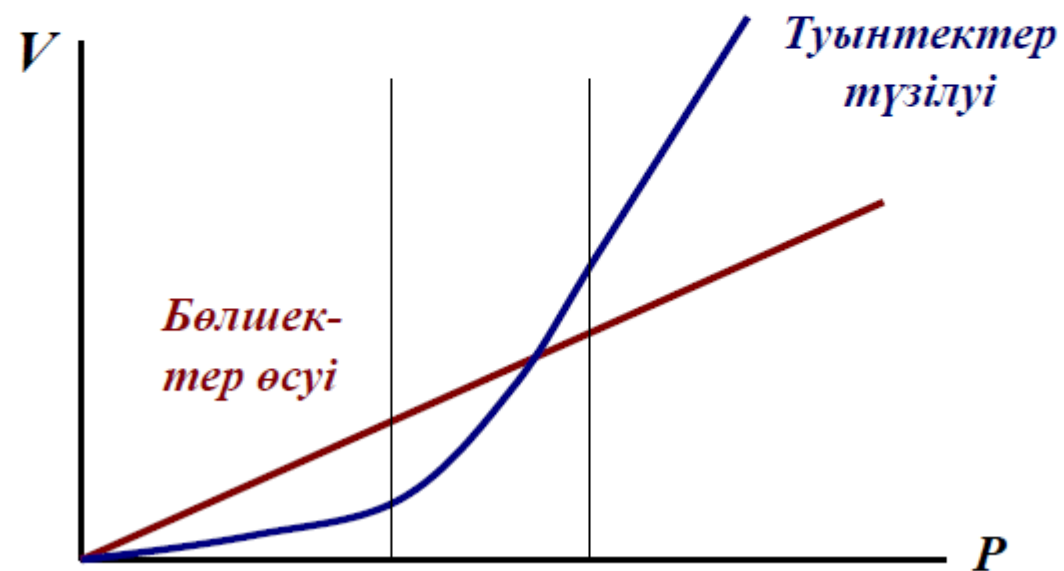
$$P = (Q - S) / S$$

Q – еріген заттың белгілі бір уақыттағы концентрациясы;

S – тепе-теңдік жағдайдағы тұнба ерігіштігі.

$$V_{\text{бөлш.түзілу}} = k_1 P^n \quad (n \approx 4)$$

$$V_{\text{бөлш.өсу}} = k_2 P$$



Тұнбалар

Кристалдық

Аморфты

$V_{\text{бөлш.түзілуі}} < V_{\text{бөлш.өсуі}}$

$V_{\text{бөлш.түзілуі}} > V_{\text{бөлш.өсуі}}$

Жасырынкристалды

Тұнбаларды алу жағдайлары

Кристалдық тұнбалар

- тұндыруды сұйытылған ерітіндіден жүргізу;
- тұнбаға түсіргішті ептеп, тамшылап қосу;
- бір жерде асақанығуды болдырмау үшін тұнбатүзгіштің ерітіндісін үздіксіз араластырылатын ерітіндіге қосу;
- тұндыруды ыстық ерітінділерден жүргізу;
- тұнбаның ерігіштігін арттыратын зат қосу;
- тұнбаны үстіндегі ерітіндімен бірге бірнеше сағатқа «жетілдіруге» («ескіруге») қалдыру.

Аморфты тұнбалар

- тұнбаны *концентрленген* ерітінділерден тұндыру;
- тұнбаны ыстық ерітінділерден үнемі араластырып тұндыру;
- тұнбаны электролит-коагулятор (мыс. аммоний тұздары) қатысында тұндыру;
- тұнба түсісімен ерітіндіні сұйылтып, тікелей бірден сүзу.

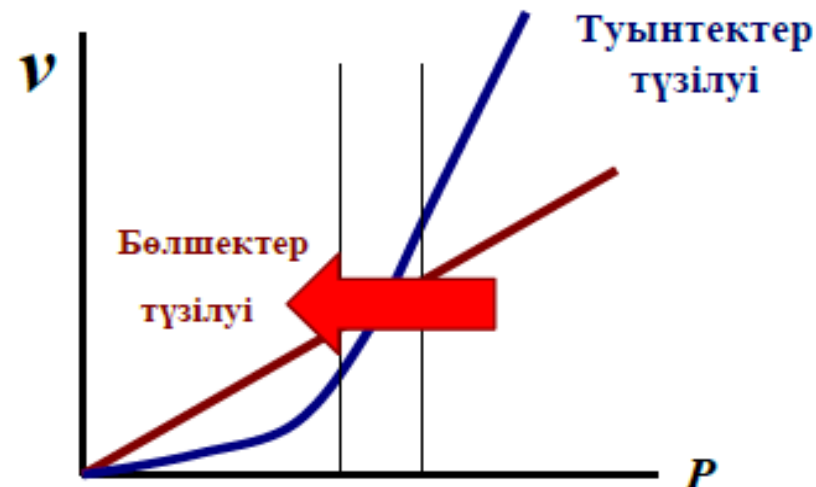
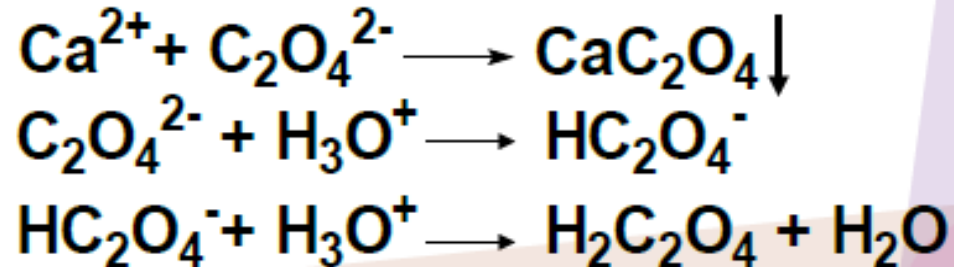
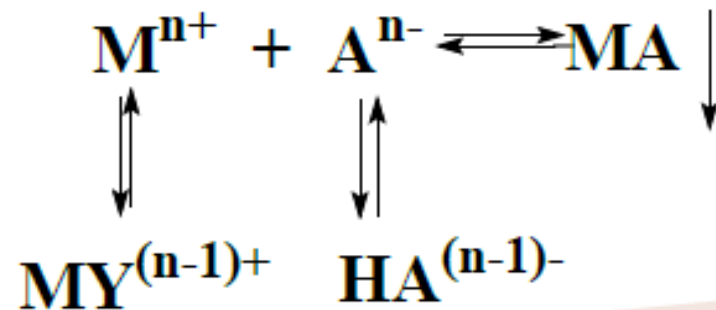
Кристалды тұнбалар алу шарттары

Салыстырмалы аса қанығуды (САҚ) азайту

$$P = (Q - S)/S:$$

1. ерігіштікті S арттыру:

- кыздыру
- бәсекелес реакциялар жүргізу



Кристалды тұнбалар алу шарттары

Салыстырмалы аса қанығуды (САҚ) азайту

$$P = (Q - S)/S:$$

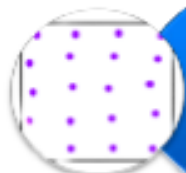
2. Q мәнін төмендету



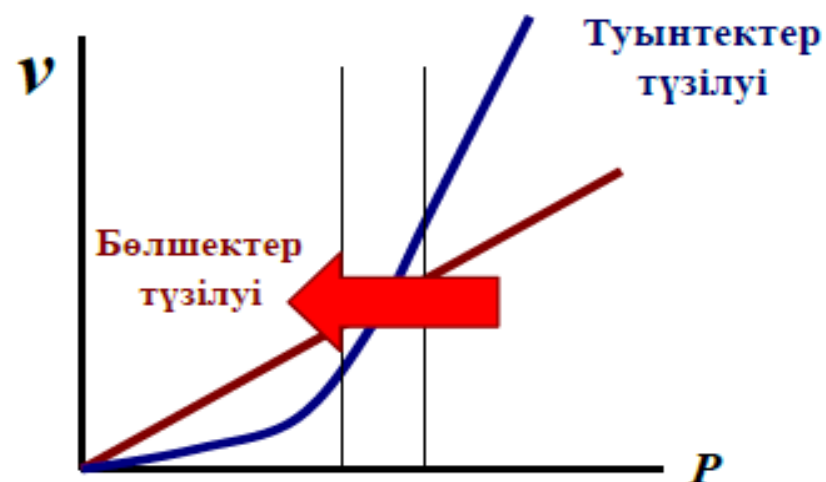
реагенттер
концентрациясын азайту



тұндырғышты баяу қосу



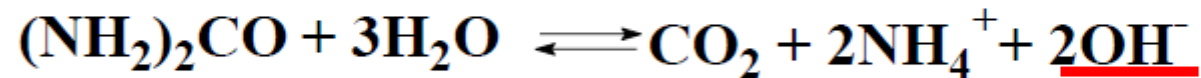
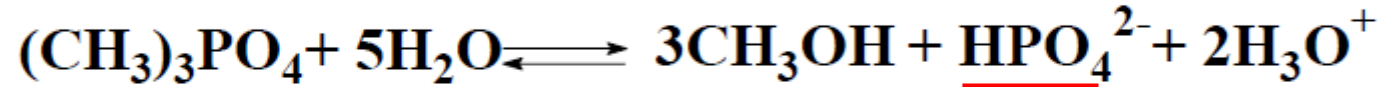
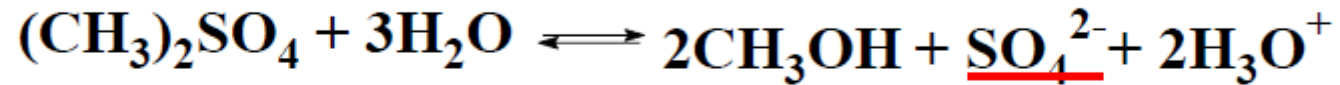
жергілікті аса қанығуды
болдырмау (араластыру)



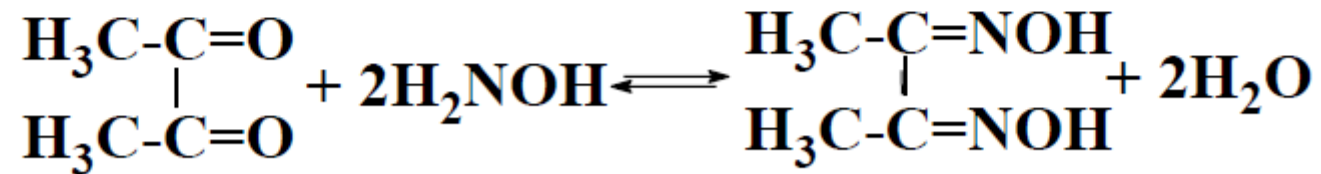
Реагентті қосудың минимальды жылдамдығы мен минимальды концентрацияға қалай қол жеткізуге болады?

Гомогенді тұндыру әдісі

Протолиттік реакциялар



Тұндырғышты реакция барысында синтездеу



Тұнбаның "ескіруі"

Қайтымсыз (құрылымдық) өзгерістер:

1. *Кристалдардың іріленуі (ұсақ кристалдардың еріп, ірі кристалдар түрінде қайта тұнуы);*
2. *Тұнбаның қоспалардан тазаруы;*
3. *Тұнба кристалдарының жетілуі, яғни дұрыс формаға келуі.*

Аморфты тұнбалар

Коллоидты жүйелер әрқайсысының құрамында 10^3 - 10^9 атомдар бар, диаметрі 10^{-7} - 10^{-4} см болатын бөлшектерден тұрады.

Аморфты тұнба – коагуляцияланған тұнба.

коагуляция ↔ пептизация

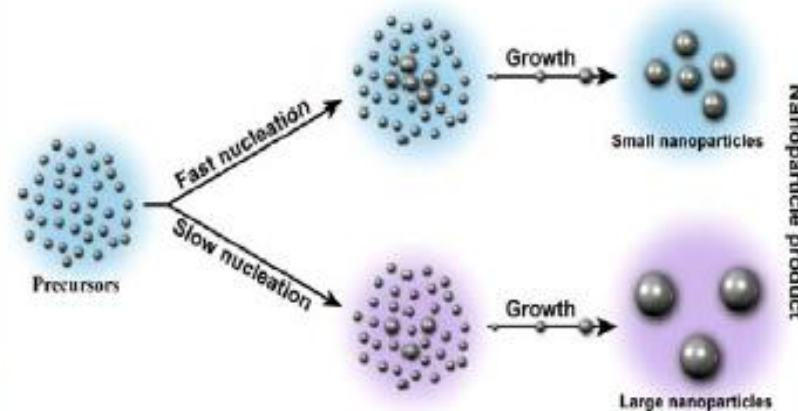
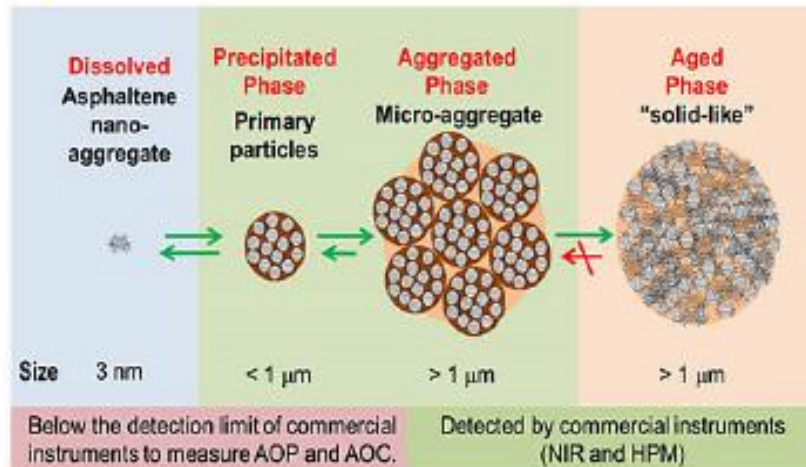
Аморфты тұнбалар түзілу жағдайлары:

электролит-коагулянт қосу;

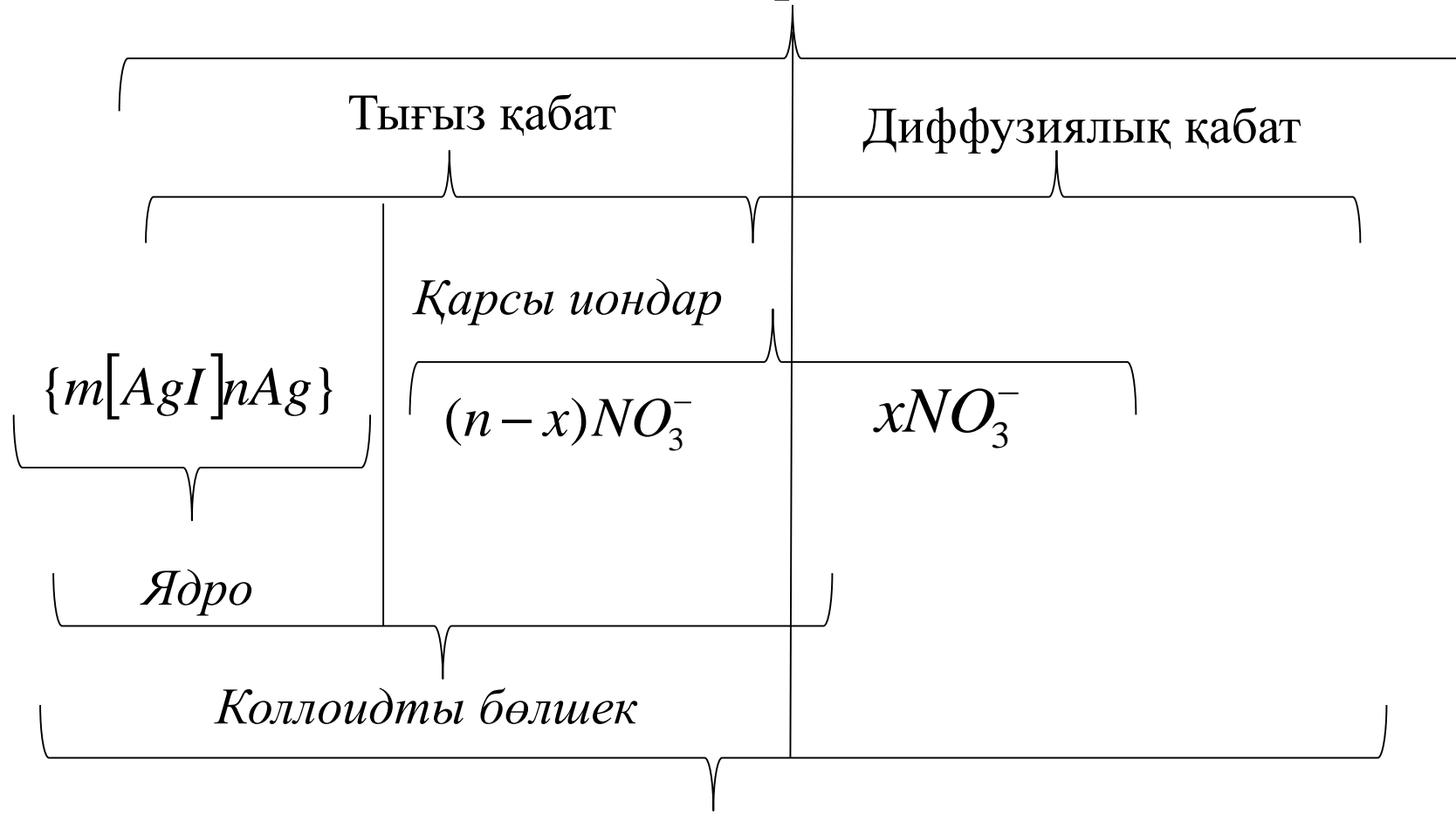
қыздыру;

сұйытылған ерітінділерден тұндыру;

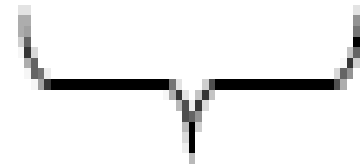
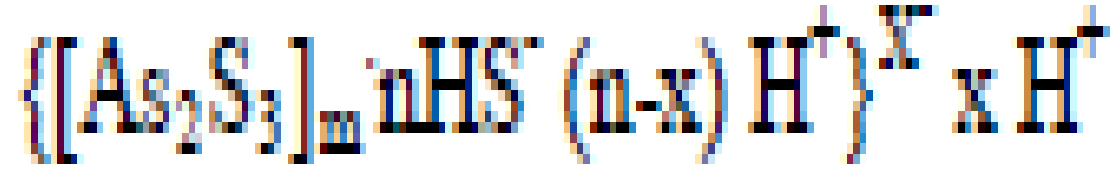
"ескіру" жүргізілмейді, тұнба ерітіндіден бірден бөлінеді



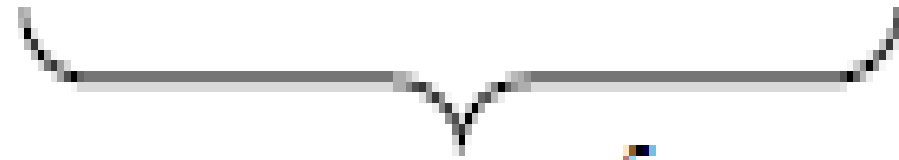
Қос электрлік қабат



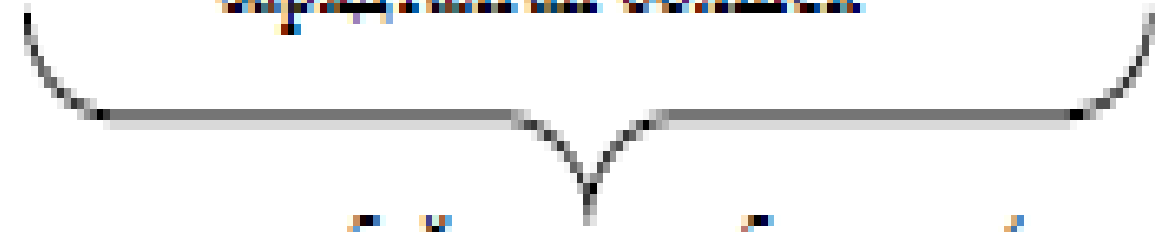
Мицелла



ядро



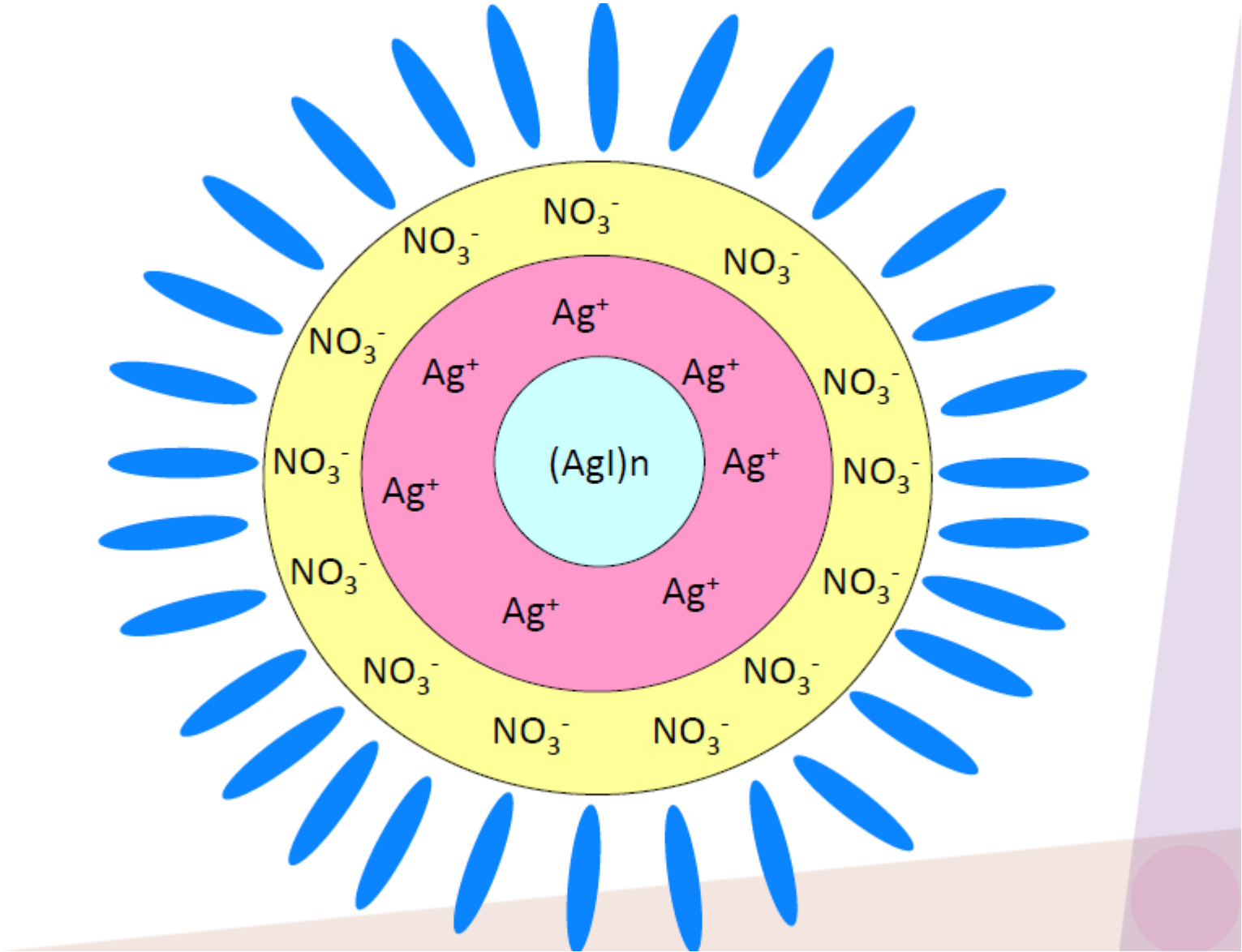
зарядталған бөлшек



электрбейтарапты бөлшек (мицелла)

Мицелла





Тұнбаның ластану түрлері (себептері) және оны болдырмау жолдары

Тұнатын зат – **макрокомпонент**;
«ластаушы» зат - **микрокомпонент**

- ❖ Бірге тұну
- ❖ Соңынан (кейіннен) тұну
- ❖ Қосатұну (қосарлана тұну)

Бірге түну

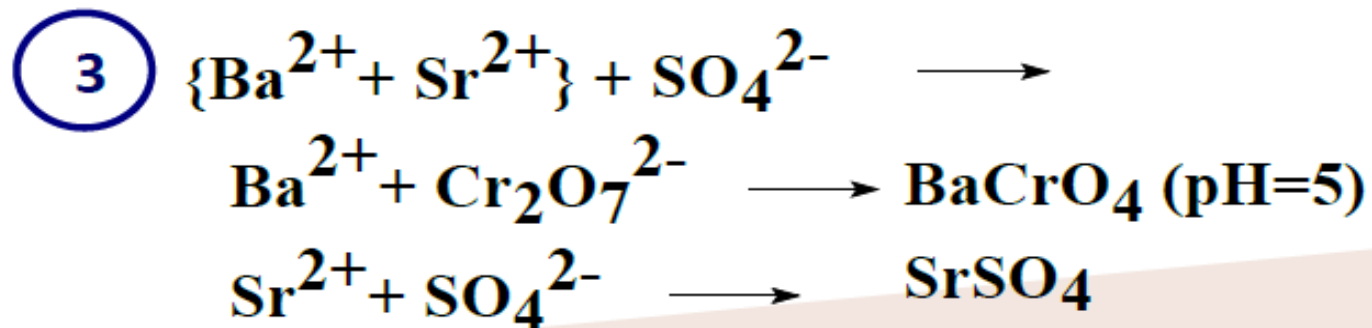
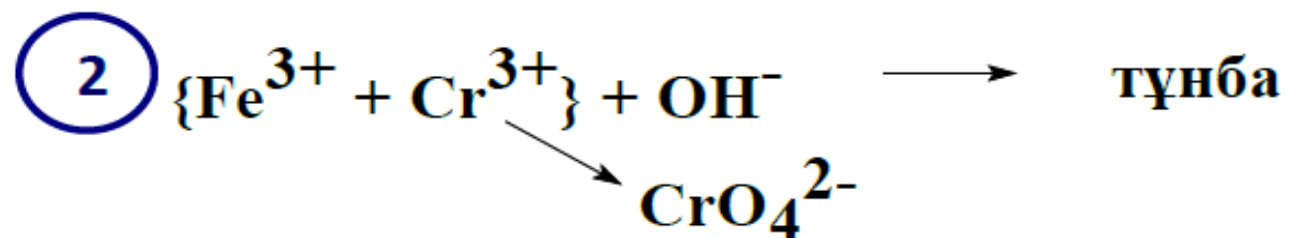
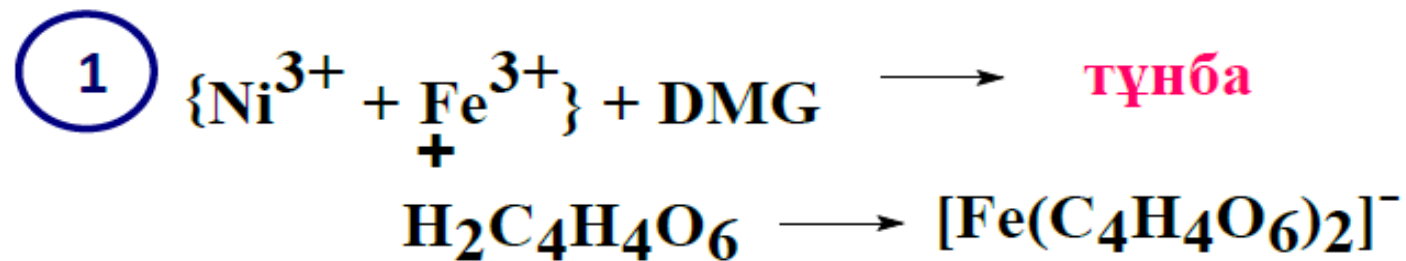


$$[M][A] > K_s(MA) \quad (\mu \neq 0, \alpha = 1)$$

$$[M'][A] > K_s(M'A)$$

$Fe(OH)_3$ ($K_s = 1 \cdot 10^{-32}$) және $Al(OH)_3$ ($K_s = 3 \cdot 10^{-38}$) $pH=5$
 HgS ($K_s = 6 \cdot 10^{-36}$) және CuS ($K_s = 2 \cdot 10^{-52}$) $pH=1$

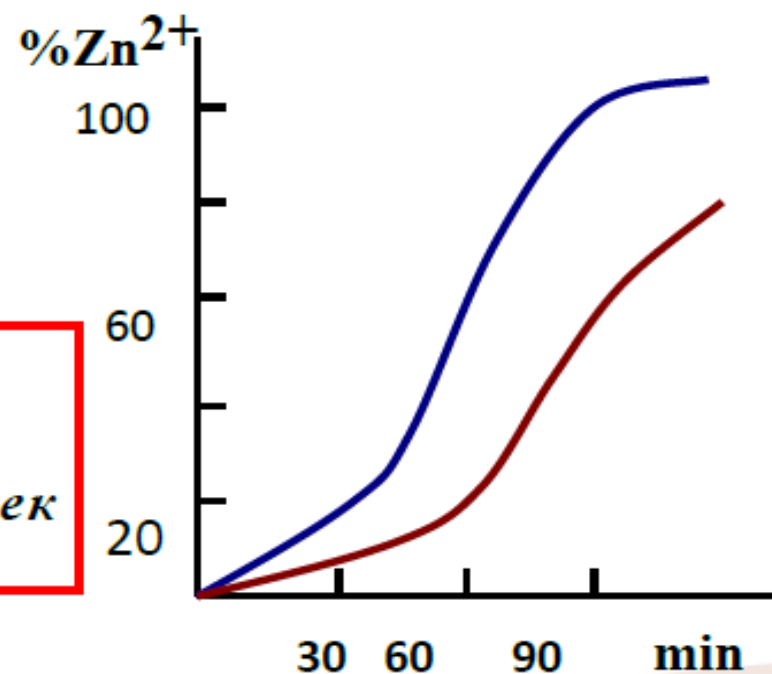
Бірге тұнудың алдын қалай алуға болады?



Соңынан (кейіннен) тұну —
макро- және микрокомпоненттер бір ортақ
ионмен тұнба түзеді, бірақ та микрокомпоненттің
тұнба түзу жылдамдығы төмендеу.

Zn^{2+} на HgS , Bi_2S_3
 MeS S^{2-} , $[Zn^{2+}][S^{2-}] > K_s$

! Тұнбаны ерітіндімен бірге
ұзақ уақытқа қалдырмау керек



Қосатұну (қосарлана тұну) –

тұндыру жағдайында еритін қосылыстардың негізгі затпен бірге тұнбаға бөліну құбылысы

Макрокомпонент үшін $C_M C_A > K_S$;

Микрокомпонент үшін $C_M C_A < K_S$

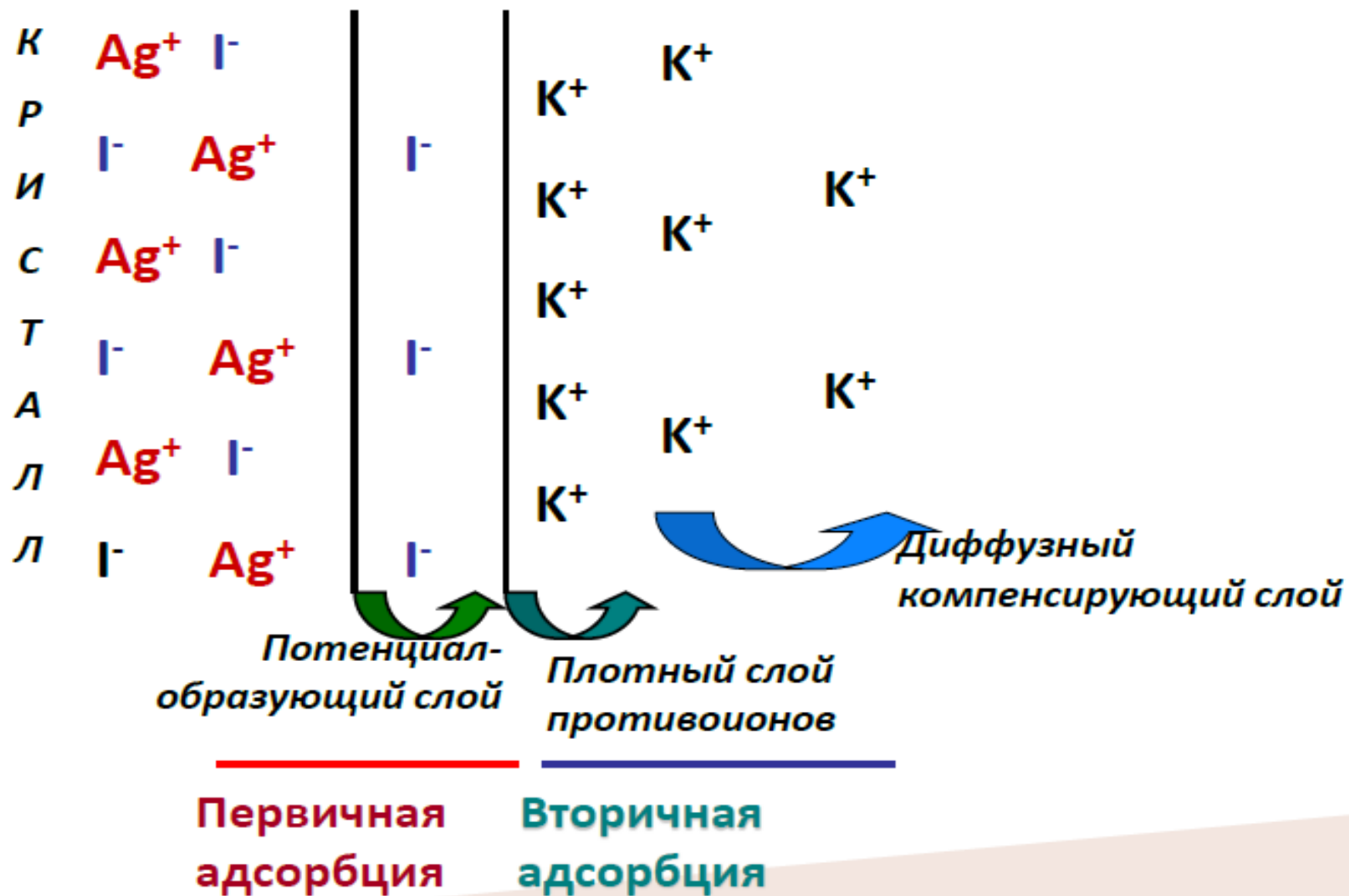
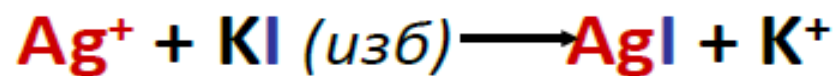
- ❖ **Адсорбция** – беттік қабатта қосатұну
- ❖ **Абсорбция** – микрокомпонент тұнбаның бүкіл массасымен іліп әкетіледі



Адсорбция механизмдері:

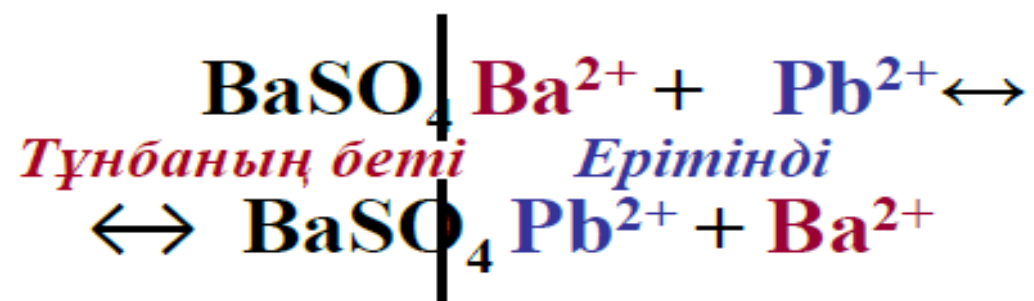
- потенциаланықтаушы иондардың адсорбциясы;
- айырбастаушы адсорбция;
- молекулалық адсорбция

Потенциаланықтаушы иондардың адсорбциясы –
*ионның электростатикалық өрісінің кристалдық
тордың ішкі жағы мен бетінде бірдей болмауы*

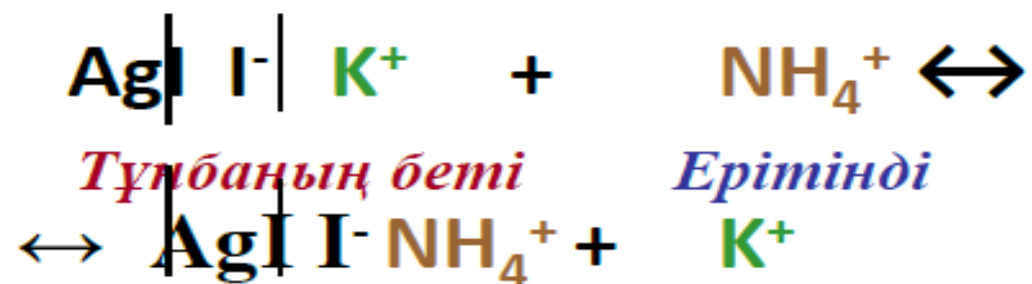


Алмасушы адсорбция

- Кристалдық тордың иондары мен бөгде иондардың арасындағы алмасу



- Қарсы иондардың арасындағы алмасу



Молекулалық адсорбция – иондық жұптар мен молекулалардың адсорбциясы

Адсорбциялану ережелері

❖ Панет-Фаянс-Хан ережелері:

неғұрлым ионның крист.тордың қарама қарсы зарядталған иондарымен түзетін қосылысы нашар еритін не диссоциацияланатын болса, соғұрлым ол тұнба кристалдарында жақсы адсорбцияланады.

Адсорбция Pb^{2+} на $BaCO_3$ $>$, чем на $BaSO_4$, $>AgCl$

($K^S_{PbCO_3} = 1 \cdot 10^{-13}$, $K^S_{PbSO_4} = 2 \cdot 10^{-8}$, $K^S_{PbCl_2} = 2 \cdot 10^{-5}$)

❖ _Өзге бірдей жағдайларда
концентрациясы жоғары болатын ион
басымдылықпен адсорбцияланады

❖ Бірдей концентрацияларда
заряды жоғары ион басымдылықпен адсорбцияланады

AgCl тұнбасында адсорбциялану (% *m*)

→ pH	3	1
Ra ²⁺	7,9	0
Ac ³⁺	75,2	7,0
Th ⁴⁺	100	50,5

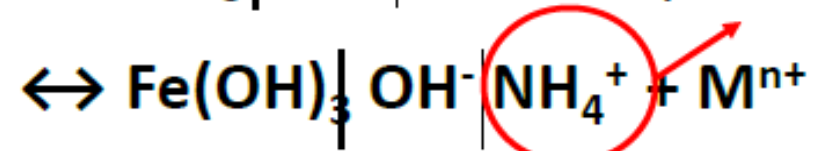
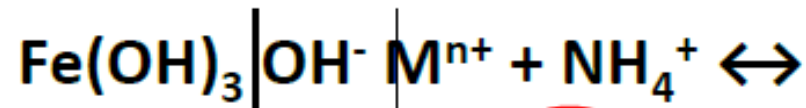
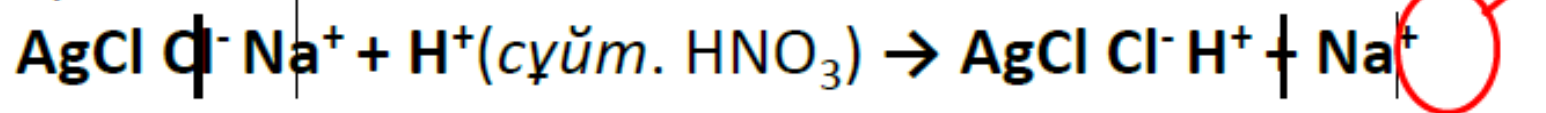
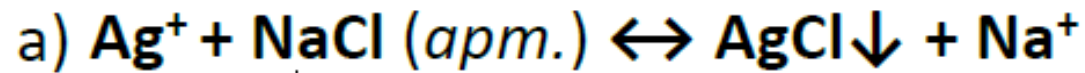
Адсорбция шамасына әсер ететін факторлар

- Беттік аудан (менш.беттік аудан: S_0 , м²/г)

<i>Адсорбцияланатын зат</i>	S_0 , м ² /г
BaSO₄	0,5 - 4
PbSO₄	0,1 - 4
Al(OH)₃	100 - 500
Fe(OH)₃	
H₂SiO₃	

Адсорбцияны азайту үшін:

- ✓ беттік ауданы кішкентай тұнба алу (ірі кристалды);
- ✓ тұнбаны жуу сұйығымен жуу



Ішкі адсорбция

Окклюзия (*механикалық ілестіріп әкету*)

Изоморфизм (*қатты ерітінділер түзілуі*)

Химиялық қосылыстар түзілуі

Ішкі адсорбция –

беттік қуыстарда, кристал жарықшақтарында қарсы иондардың алмасушы адсорбциясы немесе кристалдың өсуіне байланысты оның ішіндегі қарсы иондардың адсорбциясы. *Адсорбцияның барлық ережелеріне бағынады.*

Окклюзия – кристалдық тордың жетілмеуі себебінен аналық ерітінді иондарының кристалдың ішіне кіргізіліп әкетілуі.

Оның шамасы тек ерітінді иондарының концентрациясына ғана тәуелді.

Изоморфизм -

заттардың бірігіп кристалдануы (аралас кристалдар түзілуі), құрамы айнымалы фаза – қатты ерітінді түзілуі

Изоморфты кристалдар түзілуі

Ион	R, нм	Тұнба құрамы	Түсі
Zn²⁺	70 - 83	Zn[Hg(SCN)₄]	Ақ
Co²⁺	72 - 83	(Zn,Co)[Hg(SCN)₄]	Көкшіл
Cu²⁺	70 - 83	(Zn,Cu)[Hg(SCN)₄]	Күлгін
Ni²⁺	70 - 78	(Zn,Ni)[Hg(SCN)₄]	Жасыл
Fe²⁺	70 - 82	(Zn,Fe)[Hg(SCN)₄]	Жасыл

Изоморфты қосатұну нәтижесінде тұнбаға еңген қоспалардың санын оны бірнеше қайталап қайта тұндыру арқылы азайтуға болады!

Химиялық қосылыстар түзілуі

Макро КОМПОНЕНТ	Микро КОМПОНЕНТ	Химиялық ҚОСЫЛЫС
Sn(OH)₄	Cu²⁺	Cu₂SnO₃
HgS	Cl⁻	[HgCl]₂S
As₂S₃	Tl⁺	TlAsS₂

Қосатүнудың маңызы

Қосатүнудың теріс әсері -талдау қателіктері:

- ✓ *гравиметрияда тұнбалардың ластануы;*
- ✓ *тұндырып титрлеуде тұнбаның ластануы;*
- ✓ *бөлінетін компоненттердің біреуінің тұнбасындағы ластанулар.*

Қосатұнудың теріс әсерін болдырмау үшін:

- ✓ ірі кристалды тұнбалар алу;
- ✓ тұнбаларды жуу

$$Q_n = (V / (V + V_{np}))^n C_0 V$$

Q_n – тұнбада қосатұнған заттың мөлшері; V – тұнбамен ұсталған ерітінді көлемі; V_{np} – жуу сұйығының жеке бөлігінің көлемі; C_0 – қосатұнған заттың ерітіндідегі концентрациясы ; n – тұнбаны жуу саны.

- ✓ *тұнбаның "ескіруін" жүргізу → ірілену, қайта кристалдану, тұнба құрылымының жетілдірілуі;*
- ✓ *тұнбаны қайта тұндыруды жүргізу;*
- ✓ *қосатұнатын қоспаларды алдын-ала бөліп алу;*
 - ұтымды тұндыру жолын таңдап алу;*
 - ұтымды тұндырғыш таңдап алу;*
 - тұнба алу жағдайларын мұқият қадағалап сақтау;*
 - кедергі жасайтын иондарды басқа формаға көшіру.*



Қосатұнудың оң әсері

- ✓ Радиоактивті изотоптарды бөлу және концентрлеу
- ✓ Анықтау сезімталдығын арттыру мақсатында қоспаларды концентрлеу

<i>Конц. иондар</i>	<i>Тасымалдағыш</i>	<i>Мин.концентр. мөлшер, г/л</i>
Ni^{2+}	$\text{Mg}(\text{OH})_2$	10^{-6}
UO_2^{2+}	$\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$	10^{-6}
$\text{Au}(\text{III})$	PbS	10^{-9}
$\text{Pu}(\text{IV})$	$\text{La}_2(\text{C}_2\text{O}_4)_3$	10^{-9}

СӨЖ: 1. Қосатұну: *окклюзия* құбылысы, оның түрлері (катионды; анионды - мысалдар);

2. Заттарды гравиметрлік анықтау мысалдары:

а) Мұнай құрамындағы *күкіртті* сульфат түрінде анықтау;

б) Ерітіндіде бірге жүрген *кальций және магний* иондарын анықтау;

в) *Алюминий(III)* иондарын 8-Оксихинолинмен тұндырып анықтау.