

Химиялық реактивтердің тазалықтары бойынша жіктелуі

Реттік нөмірі	Реактивтің квалификациясы (маркасы)			Қоспалар мөлшері
	қазақша	орысша	қысқаша жазылуы	
1	Техникалық	Технический	техн.	> 5%
2	Тазартылған	Очищенный	оч.	>2%
3	Таза	Чистый	ч.	< 2%
4	Анализ үшін таза	Чистый для анализа	ч.д.а.	< 1%
5	Химиялық таза	Химически чистый	х.ч.	< 0,1%
6	Ерекше таза зат	Особо чистое вещество	ос.ч	< 10 ⁻⁵ %

Анализденетін заттың массасы және ерітінді көлемі бойынша сапалық анализ әдістерінің бөлінуі

	Сапалық анализ әдісінің түрі	Анализденетін зат массасы, г	Анализденетін ерітінді көлемі, мл
1	Макроанализ	> 0,1	10-100
2	Жартылай микроанализ	0,01-0,1	0,1-10
3	Микроанализ	0,001- 0,01	0,01-1
4	Субмикроанализ	0,0001-0,001	< 0,01
5	Ультрамикроанализ	< 0,0001	< 0,001

Оқу орындарының зертханасында сапалық анализ негізінен жартылай микроанализ әдісімен жүргізіледі. Заттардың аз мөлшерімен жұмыс істеудің көптеген артықшылықтары бар:

- анализ ұзақ уақытқа созылмайды;
- реактивтер үнемделеді;
- әрбір аналитикалық операцияны орындау ұқыптылықты талап етеді.

Кесте 5 Катиондардың қышқылдық-негіздік жіктелуі

Топ	Катиондар	Топтық реактив	Түзілегін заттар	Қосылыстарының сипаттамасы
I	K^+, Na^+, NH_4^+	Жоқ	Ертінді: K^+, Na^+, NH_4^+	Хлоридтері, сульфаттары және гидроокисдері суда ериді
II	Ag^+, Pb^{2+}, Hg_2^{2+}	Сұйытылған (2н) HCl	Тұнба: $AgCl, PbCl_2, Hg_2Cl_2$	Хлоридтері суда ерімейді
III	$Ca^{2+}, Sr^{2+}, Ba^{2+}$	Сұйытылған (2н) H_2SO_4	Тұнба: $CaSO_4, SrSO_4, BaSO_4$	Сульфаттары суда және қышқылдарда ерімейді
IV	$Al^{3+}, Cr^{3+}, Zn^{2+}, Sn^{2+}, Sn^{4+}, As^{3+}, As^{5+}$	Сілтінің артық мөлшері	Фильтрат: $AlO_2^-, CrO_2^-, ZnO_2^{2-}, SnO_2^{2-}, SnO_3^{2-}, AsO_3^{3-}, AsO_4^{3-}$	Амфотерлі гидроксидтері сілтінің артық мөлшерінде ериді
V	$Mg^{2+}, Fe^{3+}, Fe^{2+}, Mn^{2+}, Bi^{3+}, Sb^{3+}, Sb^{5+}$	Концентрлі аммиак ертіндісінің артық мөлшері	Тұнба: $Mg(OH)_2, Fe(OH)_2, Fe(OH)_3, Mn(OH)_2, Bi(OH)_3, HSbO_2, HSbO_3$	Гидрооксидтері сілтінің артық мөлшерінде ерімейді немесе нашар ериді
VI	$Cu^{2+}, Hg^{2+}, Cd^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}$	Концентрлі аммиак ертіндісінің артық мөлшері	Фильтрат: $[Cu(NH_3)_4]^{2+}, [Hg(NH_3)_4]^{2+}, [Cd(NH_3)_4]^{2+}, [Co(NH_3)_6]^{2+}, [Ni(NH_3)_6]^{2+}$	Гидрооксидтері аммиактың артық мөлшерінде аммиакаттар түзе ериді

Барий және күміс тұздарының ерігіштігіне байланысты
аниондардың жіктелуі

Топ №	Топтық реактив	Аниондар	Топтың сипаттамасы
1	BaCl ₂ бейтарап немесе әлсіз сілтілік ортада	SO ₄ ²⁻ CO ₃ ²⁻ PO ₄ ³⁻	Барий тұздары суда ерімейді, бірақ әлсіз қышқылдарда ериді (BaSO ₄ басқалары).
2	AgNO ₃ азот қышқылының HNO ₃ қатысында	Cl ⁻ Br ⁻ I ⁻	Күміс тұздары суда және сұйытылған азот қышқылында HNO ₃ ерімейді
3	Топтық реактиві жоқ	NO ₃ ⁻	Барий және күміс тұздары суда ериді

Дәріс № 2

Гравиметриялық талдау әдістері

Химиялық әдістер зерттелетін үлгі мен арнайы дайындалған реактивтің арасында жүретін реакцияларға негізделген. Жұмсалған реактивтің немесе реакция өнімдерінің мөлшеріне байланысты зерттелетін заттың құрамын есептейді. Химиялық әдістің гравиметриялық және титриметриялық анализ түрлері белгілі.

Гравиметриялық анализ анықталатын ионды не элементті химиялық реакция көмегімен ерімейтін тұнбаға түсіріп, оның нақты массасын дәл өлшеуге негізделген. Сонымен қоса, гравиметрияда анықталатын компонентті газ түрінде де шығарып анықтау мүмкін, бұл әдісті айдау деп атайды. Бұл жағдайда айдалған заттың массасын немесе қалдықтың массасын анықтайды.

Гравиметрияның негізгі аспапы – аналитикалық таразы, ал негізгі операциясы – өлшеу болып табылады. Өлшеудің дәлдігі таразының сезімталдығымен анықталады.

Гравиметриялық талдау әдістерінің жіктелуі:

1. Айдау әдісі анықталатын құрамдас бөлікті ұшқыс қосылыс түрінде толық бөліп алып, қалдықтың массасын өлшеуге негізделген.

Айдау әдісінің бірнеше түрлері болуы мүмкін:

- анықталатын затты қоспадан айдап, түзілген заттың массасын өлшеу;
- анықталатын затты айдап, оны белгілі бір сіңіргішке (сорбент, ерітінді және т.б.) сіңіріп, өлшеп, сіңіргіштің бастапқы массасымен айырмасы бойынша айдалған заттың массасын анықтау;
- анықталатын затты өлшендіден айдап, айдау аяқталғаннан кейін, оны қайтадан өлшеп, массаларының айырмасы бойынша айдалған заттың мөлшерін анықтау.

2. Бөлу әдісі зерттелетін заттан анықталатын құрамдас бөлікті бос күйінде бөліп алып, оның немесе қалдықтың массасын дәл өлшеуге негізделген.

3. Тұндыру әдісі анықталатын бөлікті аз еритін қосылыс түрінде тұндырып, тұнған тұнбаны сүзіп, шайып, кептіріп, оның массасын өлшеп анықтауға негізделген.

Осы әдістердің ішінде кең тарағаны тұндыру әдісі. Тұндыру әдісін келесі ретпен орындайды:

1. орташа татпаны алу (алғашқы, зертханалық және анализдік татпалар);
2. орташа татпадан өлшендіні алу;
3. өлшендіні сәйкес еріткіште еріту (суда, қышқылда, сілтіде, аммиакта, «патша арағы» не т.б.);
4. арнайы реактивпен анықталатын компонентті тұнбаға толық түсіру (тұндырушы реагенттің мөлшері есептелген мөлшерінен 1,5 есе артық және ол селективті болу керек; тұнбаның ерігіштігі төмен болу керек);
5. тұнбаны сүзу; тұнбаны агрегаттық түріне (аморфты және кристалды) қарай сүзу үшін үш түрлі фильтр қағазы қолдануы мүмкін: қара (қызыл) жолағы бар фильтрмен аморфты тұнбаларды сүзеді, ақ жолағы бар фильтрмен кристалды тұнбаны, ал көк жолағы бар фильтрмен ұсақ кристалды тұнбаларды сүзеді.
6. тұнбаны шаю, жуу (тұнбны қоспалардан тазарту үшін дистелденген су емес, шаюшы сұйықпен шайып жуады, ол үшін құрамында аттас иондары бар электролиттің судағы ерітіндісі қолданады);
7. тұнбаны кептіру және қатты қыздыру (кептіру үшін кептіргіш шкафы, ал қыздыруға муфель пеші қолданады, тұнбаны кептіру не қыздыру уақыты оның құрамын байланысты қойылады);
8. гравиметриялық түрдегі тұнбаны өлшеу;
9. анализ нәтижелерін есептеп шығару.

Өлшенді деп талдауға қажетті зерттелетін заттың массасы аталады.

Зертханада аморфты тұнбалардың массалары $m \gg 0,1-0,3$ г дейін, ал ұсақ және ірі кристалды тұнбалардың массасы $m \gg 0,3-0,5$ г, заттың ылғалдылығын анықтағанда 1-3г өлшенді, ал затты жандырып, қалдықтың күлін зерттегенде 1г өлшенді болғаны ыңғайлы екені дәлелденген. Осыған орай өлшенді массасы есептеледі.

Гравиметриялық талдауда тұнбаны екі түрге бөледі:

· тұнбаның тұндыру түрі – ерітіндіні сәйкес реагентпен әрекеттестіргенде ерітіндіде түзілетін тұнба;

· тұнбаның гравиметриялық (өлшену) түрі – ерітіндіден бөлініп, кептіріліп, массасы тұрақтанғанша қатты қыздырылған тұнба.

$CaCO_{3(\text{epimind})} \xrightarrow{t^{\circ}C} CaO \downarrow + CO_2 \uparrow$		$BaSO_{4(\text{epimind})} \rightarrow BaSO_4 \downarrow_{(\text{тұнба})}$	
тұндыру түрі	өлшену түрі	тұндыру түрі	өлшену түрі

Гравиметриялық талдауда тұнбаларға келесі талаптар қойылады:

- 1) тұнбаның ерігіштігінің аз болуы (одан көп емес), яғни, ерігіштік көбейтіндісінің (ЕК) мәні неғұрлым төмен болуы тиіс;
- 2) тұнба ірі кристалды болуы керек;
- 3) тұнба құрамының тұрақты болуы;
- 4) тұнба оңай сүзіліп, қоспалардан жеңіл жуылатындай болу керек;
- 5) тұндыру формасы гравиметриялық формаға толық ауысу қажет.

Гравиметриялық түрдегі тұнбаға қосымша талаптар қойылады:

- а) өлшенетін тұнбаның құрамы белгілі химиялық формулаға сәйкес болуы;
- б) гравиметриялық түрдегі тұнба ауада химиялық тұрақты және температураға төзімді болу қажет;
- в) өлшенетін тұнбаның құрамында анықталатын ионның немесе элементтің мөлшері аз, ал салыстырмалы молекулалық массасы үлкен болғаны тиімді.

Тұнбаның екі агрегаттық түрі белгілі – аморфты және кристалдық тұнбалар. Майда кристалды тұнбалар фильтр қағаздың қуыстары арқылы өтіп кетеді, ал ірі кристалды тұнбалар өтпейді, олардың беткі ауданы кішкентай болғандықтан қоспаларды едәуір аз дәрежеде адсорбциялайды, оңай жуылып, қайта кристалданады, кристалдық торы бар. Кристалдық тұнбаларды алғанда тұндырушы реагентті ыстық ерітіндіге баяу тамшылатып қосады. Сұйытылған ерітінділерден ірі кристалды тұнбалар, ал концентрлі ерітіндіден майда кристалды тұнбалар түзіледі.

Амфорты тұнбалардың (металдардың гидроксидтері, сульфидтер) беткі ауданы үлкен болғандықтан, тез ластанады, бөгде заттарды жақсы сіңіреді, сондықтан оларды қайта кристалдап тазартады. Мұндай тұнбаларды аларда, олардың белсенді беткі ауданын азайту мақсатында, тұндырушы реагентті бірден және толық қосып жіберген жөн; түзілген тұнбаны бірден сүзу керек.

Ерітіндідегі анықталатын иондар мен бөгде заттардың тұнбаға өтуі – қоса тұну деп аталады, бұл процесс келесі құбылыстармен қатар жүреді: адсорбция, окклюзия, изоморфизм.

Адсорбция – бұл полюсті молекулалар мен басқа қоспалардың тұнба бетінде иондарды электростатикалық тартылыс күштерімен тұтып қалуы. Адсорбцияланған қоспалардан тұнбаны тазарту үшін оны бірнеше мәрте шаюшы сұйықпен жуып, шаю қажет.

Окклюзия – бұл ерітіндіден түзілетін тұнба ішіндегі қоспаларды тұтып қалу.

Изоморфизм – атомдардың, иондардың, молекулалардың кристалдық торда бір-бірінің орнын басуы нәтижесінде аралас кристалдарды түзу қабілеті.

Инклюзия – тұнба арасында еріткіштің біраз бөлігінің ұсталып қалу құбылысы.

Тұнбаны тазартудың ең тиімді әдісі – оны қайтадан тұнбаға түсіру (қайта тұну).

Сонымен гравиметрияның тұндыру әдісі – бастапқы зерттелетін заттың өлшендісі мен нәтижесінде алынған гравиметриялық тұнбаның массаларын өлшеу арқылы заттың құрамын анықтауға негізделген.

Заттағы анықталатын компоненттің проценттік үлесі ($W, \%$) келесі формуламен есептеледі:

$$\omega = \frac{a \cdot F}{b} \cdot 100\%$$

мұнда a – гравиметриялық тұнбаның массасы (г) b – зерттелетін заттың өлшендісі (г), F – қайта есептеу факторы (гравиметриялық).

Гравиметриялық фактор 1г өлшенетін түрдегі тұнбаға анықталатын элементтің қанша граммы сәйкес келетінін көрсететін шама және ол келесі формуламен анықталады:

$$F_{\text{эл} / \text{тұнба}} = \frac{Ar(\text{эл}) \cdot n(\text{эл})}{Mr(\text{тұнба})} 100\%$$

Мысалы, барий сульфаты тұнбасындағы анықталатын элемент барий үшін:

Гравиметрия химиялық анализ әдістеріне жатады, қарапайым және дәл анализ әдісі болып табылады, бірақ анализді орындау ұзаққа созылады. Гравиметрияда мөлшері анықталатын компонентті таза күйінде немесе құрамы белгілі қосылыс түрінде бөліп алып массасын анықтайды. Гравиметриялық анализ әдістері екі түрге бөлінеді:

а) *кептіру (ұшыру)* әдісі;

б) *тұнбаға түсіру* әдісі.

Тұнбаға түсіру әдісінің мәні зор. Бұл әдісте анықталатын компонентті нашар еритін зат күйінде тұнбаға түсіреді (*тұнбаға түсірілетін форманы* алу). Тұнбаны сүзіп, жуып, кептіріп, қатты қыздырып өлшенетін форма алады. Таразыда *өлшенетін форманы* өлшеп массасын анықтайды. Тұнбаға түсірілетін форма аморфты немесе кристалл зат болуы мүмкін. Тұнбаға түсіргішті ертіндіні араластыра отырып қосады. Аморфты тұнбалар концентрлі ертінділерден түсіріледі, ал кристалл тұнбалар - сұйық ертінділерден.

Аморфты тұнбалардың бет ауданы үлкен болғандықтан тұнбаның бетінде ертіндіден басқа иондар адсорбцияланып тұнба ластануы мүмкін. Сондықтан аморфты тұнбаны тұнба түсірілгеннен кейін тез уақыт ішінде (5-10 минуттен кейін) сүзеді, жуады, кептіреді, қатты қыздырады, өлшейді. Аморфты тұнбалар пептизацияға оңай түседі.

Пептизация – тұнба бөлшектердің ұсақтанып ертіндіге көшуі. Сондықтан пептизацияға кері процесс – *коагуляция* – жүру үшін аморфты тұнбаларды электролит ертінділерімен жуады.

Кристалл тұнбалар ұсақ және ірі кристалды болуы мүмкін. Тұнба бөлшектері іріленуі үшін тұнбаға түсіргіш қосылған кейін ертіндіні біраз уақытқа (*бірнеше сағатқа*) қойып қояды. Сонан кейін сүзеді, жуады, кептіреді, қатты қыздырады, өлшейді.

Кептіру әдісі

Заттардың ылғалдығын анықтау. Ауылшаруашылығы үшін әртүрлі материалдардың (*тыңайтқыштар, топырақ, жем-шөп*) ылғалдығын анықтау маңызды мәселе болып табылады. Алдымен тазалап жуылған бюксты кептіргіш шкафта массасы тұрақтанғанша кептіреді. Ұсатылған орташа сынамадан өлшенді (2-5 г) алып массасы тұрақтанған бюкске орналастырып кептіргіш шкафта белгілі бір температурада кептіреді. Мысалы, суперфосфатты 100-102°C кептіріледі. Сильвинит, калий сульфаты, әк тас, доломит, кальций цианамиді сияқты тыңайтқыштарды 100-105°C кептіріледі. Калий хлориді мен натрий селитрасын - 105-110°C, калий селитрасын - 120°C.

Тұрақсыз аммоний тұздары төмендеу температурада кептіріледі. Мысалы, аммоний сульфатын 100°C –тан төмен, аммоний хлоридін - 80°C-та, мочевианы – 65-70°C-та.

Топырақ, жем-шөп (*шөп, өсімдік*) және көң (*навоз*) 100-105°C–та кептіріледі. Шын мәнінде бұл материалдарды тұрақты массаға дейін кептіру мүмкін емес, себебі олардың химиялық құрамы күрделі. Бұл материалдардың құрамындағы кейбір заттар кептіру барысында тотығады. Сондықтан кептіруді үтірден кейінгі үшінші сан тұрақтанған кезде тоқтатады. Өлшеу аналитикалық таразыда емес, кәдімгі теххимиялық таразыларда жүргізіледі. Анализ нәтижесі массалық үлес түрінде көрсетіледі.

Абсолютті қателік

Абсолютті қателік – нақты және жуықталған мәндер айырымының модулі.

Абсолютті қателік бірдей шамалардың дәлдігін салыстыруға жарамды, егер біз әртүрлі шамалардың дәлдігін саластыратын болсақ, онда жеке абсолюттік қателік жеткіліксіз болады.

Мысалы: Форматы А4 болатын қағаз парағының ұзындығы 29.7 ± 0.1 см. Ал Алматы мен Астананың арақашықтығы 1225 ± 1 км. Абсолютті қателік бірінші жағдайда 1 мм-ден аспайды, ал екінші жағдайда 1 км шамасында. Осы өлшеулердің дәлдігін салыстыру қажет.

Парақ ұзындығын өлшеуде абсолютті қателік 29,7 см үшін 0,1 см шамасынан аспайды, яғни проценттік қатынаста бұл өлшенген шаманың $0.1/29.7 * 100\% = 0.33\%$ үлесін құрайды.

Ал, Алматы мен Астана қалаларының аралығын өлшеуде қателік 1225 км үшін 1 км деңгейінде болады. Проценттік есепте бұл өлшенген шаманың $1/1225 * 100\% = 0.08\%$ бөлігін ғана құрайды. Бұдан біз қалалар арасы қашықтығының қағаз парағы ұзындығына қарағанда дәлірек өлшенгенін көре аламыз.

Салыстырмалы қателік

Салыстырмалы қателік абсолютті қателіктің шынайы шамаға қатынасы, көбінесе пайызбен көрсетіледі.

Жоғарыдағы мысалда біздер екі салыстырмалы қателік мәнін алдық 0,33% және 0,08%.

Гравиметрия бойынша есептер

1) Техникалық барий сульфаты үлгісіндегі таза $BaSO_4 \cdot 2H_2O$ массалық үлесін (%) табыңыз. Өлшенді массасы 0,5956 г. Күйдіруден кейінгі барий сульфатының тұнбасының массасы 0,4646 г.

Шешуі

$$n(BaSO_4) = \frac{m(BaSO_4)}{M(BaSO_4)} = \frac{0.4646}{233.40} = 0.00199 \text{ mole}$$

Стехиометриялық теңдік бойынша бір моль барий сульфатына бір моль барий сульфаты кристаллогидратының сәйкес келетінін білеміз.

Сонда:

$$m(BaSO_4 \cdot 2H_2O) = n(BaSO_4 \cdot 2H_2O) \cdot M(BaSO_4 \cdot 2H_2O) = 0.00199 \cdot 269.30 = 0.5359 \text{ g}$$

Ендеше техникалық барий сульфаты құрамындағы барий сульфаты кристаллогидратының массалық үлесі келесідей болады:

2) Барий хлориді $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ (х.т.) үлгісі құрамындағы барийдің массалық үлесін анықтаңыз. Таза $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ өлшендісінің массасы 0,4872 г. Күйдіруден кейінгі барий сульфаты $BaSO_4$ тұнбасының массасы 0,4644 г.

Шешуі

Зат мөлшерін анықтаймыз:

$$n(BaSO_4) = \frac{m(BaSO_4)}{M(BaSO_4)} = \frac{0.4644}{233.40} = 0.00199 \text{ mole}$$

Бір моль $BaSO_4$ құрамында бір моль барий болатыны мәлім, сонда:

$$m(Ba) = n(Ba) \cdot Ar(Ba) = 0.00199 \cdot 173.40 = 0.2734 \text{ g}$$

Енді $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ өлшенісі құрамындағы барийдің массалық үлесін табамыз:

$$\omega(Ba) = \frac{m(Ba)}{m(\text{өлшенді})} = \frac{0.2734}{0.4872} = 0.5611 \text{ немесе } 56,11\%$$

3) Құрамында 5% қоспасы бар массасы 2 г мыс сульфатын еріту арқылы түзілген ерітіндідегі сульфат иондарын толық тұндыру үшін 1н. BaCl_2 ерітіндісінен қандай көлем алу қажет?

4) Массасы 0,6 г AgNO_3 өлшендісінен дайындалған ерітіндіден күмісті тұндыру үшін 0,1 н. HCl ерітіндісінің қандай көлемі қажет? Жауабы: ~53 мл (бір жарым еселік артық мөлшерімен)

5) Массасы 0,7 г CaCO_3 тұзын еріту арқылы алынған ерітіндідегі Ca^{2+} иондарын тұндыру үшін 0,5 н $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Жауабы: 42 мл (1,5 еселік артық мөлшерімен)

6) Келесі мәліметтер бойынша натрий хлориді құрамындағы гигроскопиялық судың массалық үлесін (%) анықтаңыз: бюкс массасы 0,1282 г; өлшенді салынған бюкстің массасы 6,7698 г; өлшенді салынған бюкстің кептіруден кейінгі массасы 6,7506 г. Жауабы: 3,01%.

7) 0,9 г калий-алюминий сульфатын сәйкес өңдеуден кейін массасы 0,0967 г Al_2O_3 алынған. Зерттелген заттағы алюминийдің массалық үлесін (%) табыңыз. Жауабы: 5,68%.

8) Алюминий элементін анықтаудағы гравиметриялық тұнба түрі Al_2O_3 . Қайта есептеу факторын есептеңіз.