

Н.С. Шәріпова, А.Ә. Мұсабекова

**Сирек элементтердің кендерін
және минералдарын талдау**

Алматы, 2008

Бұл оқу-әдістемелік құрал сирек элементтер минералдары мен кендерін талдауға арналған, сирек элементтердің табиғатта табылуы, Қазақстанның кендері мен минералдары, сирекметалды шикізатты ыдырату әдістері, аналитикалық практикада сирек элементтерді анықтаудың жиі қолданылатын әдістері және олардың қолданылуы қарастырылған.

Сонымен қатар, Қазақ мемлекеттік университетінің (қазіргі әл Фараби атындағы Қазақ ұлттық университет) химия факультетіндегі сирек элементтер химиясы кафедрасында өңделіп жасалған сирек элементтердің талдау әдістері келтірілген.

**Қазақстанда сирек элементтер
химиясының негізін қалаған,
ҚР ҰҒА корреспондент мүшесі,
химия ғылымдарының докторы,
профессор, қымбатты ұстазымыз
Ольга Альфредовна Сонгинаға
естелік ретінде арналады.**

Кіріспе

Периодтық жүйедегі элементтердің жартысынан көбі сирек элементтерге жатады. Сирек элементтердің және метал-дардың халық шаруашылығында маңызы зор, олардың көбі өздерінің ерекше қасиеттеріне байланысты қолданыс табады.

Техниканың мен ғылымның жаңа салаларының дамуына байланысты бүкіл әлемде мемлекеттің қорғаныс қауіпсіздігін және экономикада, өндірістің әр салаларында қолданатын сирек және сирек жер элементтерінің рөлі артауда. Сирек металдардың және олардың әр түрлі қосылыстары мен балқымаларының қолданыс аясы кең. Атомдық энергетика, радиоэлектроника, авиациялық және ракеталық техника, машинажасау, құралдар жасау, химиялық және медициналық өндірісте, жартылай өткізгіш материалдар өндірісінде, легирленген болаттың арнайы түрлерінде, композициялық материалдарда, сирек және сирек жер элементтері мен металдардың қолданылу салалары үздіксіз кеңеюде. Осыған байланысты сирек металды шикізаттарды өндеуге және талдауға, технологиясына, сонымен қатар сирек элементтерді алудың жаңа көздерін табуға ерекше көңіл аударылууда.

Қазақстан сирек элементтер қоры деуге болады, оның жер қойнауы барлық сирек элементтерге бай. Мысалы, тек Қазақстанда (Жезқазғанда) бүкіл әлем бойынша ренийдің ерекше жеке минералы «джемказганит» табылды. Сирек және сирекжер элементтерінің минералды шикізаттарының ең көп мөлшері Қазақстанда. Оны тиімді түрде көптеген жылдар ғылым мен техниканың қазіргі салаларының елімізде дамуына қолдануға болады, сонымен қатар әлемдік нарықта сирекжер және сирек

металл өнімдерін шығаруға болады.

Сирек және түсті металдар металлургиясы және химия саласындағы белгілі маман, ҚР ҰҒА академигі А.А. Жәрменовтың (Қазақ мемлекеттік университетінің (қазір әл-Фараби атындағы ҚазҰУ) сирек элементтер кафедрасының түлегі) айтуынша «Қазақстан үшін ХХІ ғасырдағы жаңа негізгі бағыт сирекжер және сирек металдар саласын дамыту. Нарықтық экономикалық стратегияда маңызды орын алу үшін мемлекет өзінің жеке шикізат қорын жасауға, сирек және сирекжер металдарын өңдеу салаларын дамытуға бағыттауы қажет. Ол үшін үлкен мүмкіндік бар.

Сирек металды шикізатты талдауға, әр түрлі табиғи объектілерден сирек элементтерді анықтаудың жаңа әдістерін жасау және дамыту, сирек элементтер химиясының маңызды міндеттерінің бірі. Осы міндеттерді орындауға өзіміздің Қазақстандық ғалымдар – академик М.Т.Козловский, ҚазССР ҒА корреспондент мүшесі, химия ғылымдарының докторы, профессор О.А.Сонгина, х.ғ.д., профессор А.И.Зебрева, х.ғ.д., профессор Е.Ф.Сперанская, х.ғ.к., доцент З.Б.Рождественская, х.ғ.д, профессор В.А.Захаров, х.ғ.д., профессор Х.К.Оспанов және оның шәкірттері үлес қосуда.

Сонгина О.А – үш рет басылып шығарылған және қытай тіліне аударылған «Редкие металлы» монографиясының авторы. Кітап Мәскеу қаласында басылған және сол кезде Кеңес үкіметіндегі алғашқы кітап болған. Кітапта 1200-дей әдеби оқулықтар қарастырылған, сирек элементтер, олардың қасиеттері, қосылыстары, табиғатта таралуы, минералдары және кендері, минералды шикізаттарын өңдеу, алу жолдары, технологиясы, тәжірибеде қолданылуы және аналитикалық анықтау принциптері жайлы энциклопедиялық мәліметтер келтірілген. Бұрын мұндай маңызды монография болмаған. Қазіргі кезге дейін бұл кітап ерекше және таптырмайтын, құнды оқулық болып келеді.

2005 жылы бұл монографияны О.А.Сонгинаның шәкірттері қазақ тіліне аударды (аударма авторлары Н.С.Шәріпова, А.Ә.Мұсабекова, А.Н.Шолақова).

Қазақстанның минералды-шикізат қорының күйі

(ҚР-ың жер қабатын қолдану және геологиялық мекемесінің аналитикалық - ақпараттық орталығы мәліметтері бойынша).

Минералды-шикізат кешеніндегі Қазақстанның орны

Қазақстанның минералды-шикізат кешені (МШК) әлемдік минералды-шикізат кешенінде ерекше орын алады, Еуро-Азиялық аймақта рөлі жоғары, әлемдік минералды-шикізат нарығының дамуына әсерін жоғарлатады және оның одан әрі дамуына потенциалы жоғары.

2003 жылдың 1 қаңтарындағы жалпы әлемдік қоймалардың күйі бойынша үлесін төмендегі мәліметтерден көруге болады:

Жанармай – энергетикалық ресурстар:

Мұнай – 3,2 % (әлемде 7 орында);

Газ - 1,5 % ;

Көмір - 3,1% әлем бойынша (әлемде 6 орында);

Уран - 18,9 % (әлемде 2 орында);

Қатты пайдалы қазбалар:

Алтын – 2,7% (әлемде 8 орын);

Күміс – 16% (әлемде 2 орын),

Мыс - 7,1% (әлемде 3 орында);

Қорғасын - 22% (әлемде 1 орында);

Мырыш– 15,2% (әлемде 1 орында);

Никель – 1,4% (әлемде 12 орында);

Кобальт – 3,9% (әлемде 5 орында);

Бокситтер – 1,4% (әлемде 10 орында);

Темір – 6% (әлемде 5 орында);

Марганец – 30% (әлемде 2 орында);

Хромды кендер – 37,6% (әлемде 1 орында);

Барит – 47,2% (әлемде 1 орында);

Фосфориттер – 4,5% (әлемде 6 орында);

Минералды-шикізат өнімдерін қазып алу мен өндіру бойынша Қазақстанның алатын орны:

Хромиттер – 2 орын;
Титандар – 2-3 орын;
Мырыш– 6 орын;
Марганец – 8 орын;
Қорғасын – 6 орын;
Күміс – 9 орын;
Уран – 5 орын;
Мыс – 10 орын;

Мұнай, газ, көмір және темір - әлемдегі 20 ел қатарына кіреді.

Қазақстан әлемдік нарықта мыс, уран, титан, ферробалқымалар мен болат бойынша алдағы орында деуге болады. Еуро-Азиялық субконтинентте хром бойынша монополист болып табылады, ал аймақта темір, марганец, көмір және алюминий нарығына маңызды әсері бар (ТМД елдері, бірінші орында Ресей).

Мемлекеттік баланстағы есептелген қоймаларының активтілігі

Сапалы және бәсекеге қабылетті шикізат қоры **қара металлургия** болып табылады. Активті хром кендерінің қоймаларының мәліметтеріндегі үлесі мемлекеттік баланста 99%, марганецті кендер - 91%-ды құрайды. Активті қоймалардың маңызды үлесі (96%) темір кендерінің өңдеу орындарымен сипатталады.

Түсті металлургияның шикізат қоры қойма активтілігінің төменгі көрсеткіштерімен сипатталады. Ол қорғасын бойынша 69%-ды, мыс -74%, мырыш-92%-ды құрайды. Негізінен мыстың барлық активті қоймалары қазіргі кезде активті түрде өңделініп жатқан Орталық және Шығыс Қазақстан кен орындарында жинақталған.

Қорғасын және мырыштың активті қорларының активті қоймаларының жартысы өңделіп жатқан немесе игеруге дайын-

далып жатқан Шығыс Қазақстан кен орындарында орналасқан. Бәсекеге қабылетті топтарға жататын қоймалардың екінші бір бөлігі игеруге көп мөлшердегі қаражатты талап ететін Орталық Қазақстадағы Жәйрем елді мекеніндегі көлемі бойынша ерекше кен орынында орналасқан. Активті қоймалар құрамына сапасы төмен және өңдеу мен қазып алудың жоғары өнімділікті эффективті сызбанұсқаны қолдануды талап ететін кендер, яғни Шалкинді кен орындағы (Оңтүстік Қазақстан) қорғасын және мырыш кен орындарын жатқызуға болады.

Алтын кенді өндірісіне көрсетілген активтілік өте жоғары болуы шарт – қазіргі кездегі баға деңгейімен ол 80 жылдан асады.

Алюминийді активті қоймаларының активтілігі 51%-ды (төмен сапалы), қалайы-69% (Сырымбет кен орны), көмір-45%, уран-61%, титан-48%, никель-34%-ды құрайды

Негізгі салалармен кәсіпорындардың шикізатпен қамтылуы

Жанармай-энергетикалық кешені. Қазақстанның жанармай-энергетикалық кешенінің шикізат базасы өте беріктілігімен сипатталады. Уран және көмір өндірісінің шикізат қоймасы қанағаттанарлық. Бұл сала 100 жылға жетерлік қормен қамтылған.

Мұнай және газды салалар өте бай шикізат қоймасымен қамтылған. Мұнайдың активті зерттелген қоры 70 жылды қамтиды, газдың қоры одан көбірек 85 жылды қамтиды, Бұл мұнай өндіретін елдер ішінде орта есеппен әлемдік қамтумен сәйкес келеді.

Қара металлургия. Зерттелген теміркенді, марганецті, хромкенді салалар республиканың қара металлургия кәсіпорындарының қажеттілігін қамти алады. Жобаланған қуатты қазып алатын кендердің активті зерттелген қорлармен қамтылуы төмендегіні құрайды: теміркенді сала - 80 жылдан аса, марганецті - 100 жылдан аса, хромкенді сала 50 жылдан аса. Салалар ашық жерде жұмыс істеуге зерттелген қорлармен төмендегідей қамтылған: теміркенді сала - 30 жылға, марганецті 20 жылға, хромкенді сала 7 жылға.

Осылай, қара металлургия салаларының шикізатпен аса

жоғары қамтылуына қарамастан олардың алдында жаңа қуатты қазып алулар және жер астында қазып алуларды өңдеу сияқты күрделі міндеттер бар.

Түсті металлургия (базалы металдар). Мысты кенді және қорғасын-мырыш кенді өндірістің шикізат қоймасы өте қиын жағдайда. Зерттелген қорлардың мысты салалары орта есеппен 20 жылға, қорғасын-мырышты 20 жылға қамтылған.

Мысты, қорғасын-мырышты саланың болашақта дамуы шикізат қоймасын жаңа бәсекеге қабылетті объектілермен және қазып алу мен өңдеудің эффективті сызбанұсқаларын қолданып белгілі кәсіпорындарын игеруге тартумен тығыз байланысты.

Алюминий өнеркәсібі. Қазақстанның алюминий өнеркәсібінің шикізат қоймасы қанағаттанарлық. Оның шикізат негізін төмен сортты қиын өңделетін бокситтердің қоры құрайды. Бұған қарамастан, зерттелген қорлардың көп бөлігі (85%) бәсекеге қабылетті және 70 жыл көлемінде салаларды берік жұмыспен қамту болып табылады. Салаларды зерттелген қорлармен пайдаға асыратын кен орындары 36 жылға қамтылған.

Титанды өнеркәсіп. Отандық титан өндірісінің шикізат қоймасы даму үрдісінің сатысында. Зерттелген және соңғы жылдары алғашқы болып бағаланған өндірістік топырақтар (Обуховское, Шоқаш және Сәтпаев кен орындары) Өскемендегі титан-магний комбинатының жеке шикізат қоймасының негізін қалады. Бұл кәсіпорындардың зерттелген қорлары активті болып табылады, бірақта, оларды игеру Өскемен титан-магний комбинатының қызметін тек 15-20 жылды ғана қамтитынын көрсетеді.

Алтын кенді өнеркәсіп. Алтын кенді өнеркәсіптің шикізат қоймасының күйі Қазақстанның минералды шикізат кешенінің өте кеш дамыған салаларының бірі болып табылады.

Қорлардың деңгейі сияқты, кендердің сапасы Қазақстанның негізгі алтын кенді өндірісін оданда жоғары деңгейге көтеруге қабылеті жетерлік. Нарықтағы алтын бағасының өсуімен соңғы уақыттарда Қазақстанның алтын кенді өнеркәсібінде алға басушылық, ілгерілеу көрінуде; жыл сайын алтын алудың көлемі ұлғаюда; минералды шикізат қоймасы тұрақталды.

Р.А.Алшанов, экономика ғылымдарының докторы, профессор

Қазақстан әлемдік минералды шикізат нарығында

Табиғат байлықтары мен минералды-шикізат ресурстарының қоры

Қазіргі жағдайда Қазақстанның дамуының стратегиялық тапсырмасы алғаш құрылған заттың өтімі нарығында ұлғаюын анықтайды, сонымен қатар осындай республикалық экономикадағы дәстүрлі артықшылығы, табиғат байлықтарының қоры және минералды шикізат ресурстарының, тау жыныстрын өңдеу және металлургиялық кешендердің, мұнай-газды сектордың эффективті дамуы.

Қазақстан бүкіл әлем бойынша ресурстардың абсолютті қоры және олардың біразын өндіруде соның ішінде адам санына есептегенде алғашқы орында. Бізде әлемдегі вольфрам қорының 50%-ы, уранның -25%-ы хромқұрамды кендердің 23%-ы, қорғасынның 19%-ы, мырыштың 13%-ы, мыспен темірдің 10% кендері орналасқан. Әлемде республикадағы қоры бойынша мырышты, вольфрамды және ванадийлі кендер бірінші орында, уран, хромқұрамды кендер екінші орында, асбест, воллостанитті, рений, марганец кендері үшінші орында, қорғасын төртінші, фосфоритті алтыншы, күміс және темір кендері жетінші, мұнай, көмір, мыс, алтын тоғызыншы орында.

Қазақстан әлем бойынша 90% фосфатты қоры бар 10 ел қатарына кіреді. Коммерциялық масштабта ол табиғи 3 қара металл, 2 түсті, 2 асыл, 84 түрлі өндірістік минералдар, сонымен қатар энергия тасымалдағыштардың табиғи қорымен қамтылған. Қазақстан әлем бойынша өндіруші:

- рений (бірінші-екінші орында);
- бериллий (бірінші-төртінші орында);
- хромды кендер , феррохром;
- титанды губкалар (екінші орында);
- ферробалқымалар;
- тантал, асбест, ниобий, галлий, техникалық таллий;
- мышьяк (үшінші орында);
- уран (төртінші орында);
- ванадий (бесінші орында);
- висмут (алтыншы орында);
- рафинирленген мыс, мырыш, кадмий, бор;

күкірт (жетінші орында);
магний (сегізінші орында);
глинозем және күміс (тоғызыншы орында);
мыс, рафинирленген қорғасын (оныншы орында);
көмір, темір кені, рафинирленген мырыш (он бірінші орында);
молибден (он алтыншы орында);

Қазақстанның шикізат секторының кәсіпорны

200 ірі әлемдік компаниялардың ішінен шикізат секторына 90-ы жатады, іске асатын өнімдердің жалпы көлемінің 80%-ы рейтинг бойынша барлық қатысуларға тән.

Әлем бойынша өдірушілер қатарында он үш Қазақстан компаниялары.

Олар :

РГП «Жезказғанредмет» рений өндірісі бойынша әлемде бірінші – төртінші орында;

Өскемен титанмагний комбинаты (ӨТМК)- титанды губкалар өндіруде екінші орында;

Дондағы тау-кен байыту комбинаты (ТБК)- хром кендерін өндіруде екінші орын;

Ульбинскідегі металлургия зауыты (УМЗ) – бериллий өндірісі бойынша екінші орын, тантал өндірісі – 3 орын;

«Қазақстан Алюминийі» - галий бойына үшінші орын, гли назем бойынша - 9 орын;

Еуроазиялық өнеркәсіп ассоциациясы – ферробалқыма бойынша – 3 орын;

«Қостанайасбест» - асбест өндірісі бойынша үшінші орын;

НАК «Қазатомпром»- уран өндірісі бойынша 4 орын;

«Жайрем тау-кен байыту комбинаты» (ТБК) – марганец өндірісі бойынша 5 орын;

«Оңтполиметалл» - висмут өндірісі бойынша – 6 орын;

«Қазцинк» - рафинирленген мырыш бойынша 7 орын;

«Қазақмыс» - рафинирленген мыс шығару бойынша 10 орын;

Соколов-Сарыбай тау кен-өндірістік бірлестігі (ССТӨБ) – темір кеніні өндіру бойынша он бесінші орын.

Минералды шикізат өндірісінің көшбасшылары АҚШ, Австралия, ОАР, Канада, Қытай және Ресей мемлекеттері.

Көптеген табиғи қорларға бай елдердің көбінің экономикалық дамуының жоғары деңгейіне жетуі олардың қазып алуының және өңделінуінің интенсификациясы мен жүзеге асқан. Қазақстанның минералды шикізат кешені экспортының құрылымына әсер ететін әлемдік нарық талаптарына жылдам бейімделді.

Қазақстанның минералды-шикізат кешенінің негізгі салалары

Көмір саласы

Көмірдің әлемдегі белгілі қорлары 2002 ж. 984,5 млрд. тоннаны құрады. Қазіргі кездегі қазып алу мен технологиялық деңгеймен есептегенде, оларды өңдеуге 200 жылға жетерлік қормен қамтылған. Қазіргі кездегі мәліметтер бойынша 34 млрд. тонна белгілі көмір қорлары бар Қазақстан, 250 млрд. тонна қоры бар АҚШ-тан, 157 млрд. тонна Ресейден, 114,5 млрд. тонна ҚХР-нан, 84,4 млрд. тонна Индиядан, 82,1 млрд. тонна Германиядан, 49,5 млрд. тонна ОАР-ден, 34,2 млрд. тонна Украинадан кейінгі тоғызыншы орында.

Қазақстанның көмір қорының көп бөлігі (67%) антрацит және тас көмір түрінде болады. Болжалған ресурстар 90 млрд. тоннаға бағаланды. Ең үлкен қорлары Қарағанды көмір бассейнінде (жалпы – 52 млрд.т. зерттелгені - 14), Екібастұзда -12, Обаған (Торғай) көмірі – 40 млрд.т. орналасқан.

Еуропалық нарыққа 2001 жылы Қазақстаннан 684 мың тонна, ал 2002 жылы – 1312,3 мың тонна көмір шығарылған. 2001 жылы Финляндия – 348,5 мың тонна, Нидерланды – 144,6, Румыния – 60, Польша – 47,1 мың тонна, сатып алған. 2002 жылы сатып алудан 799,6 мың тона сатып алған Румыния және жалпы көлемі 281 мың тонна сатып алған Польша көшбасшы болды. 2003 ж. Қазақстан көмірін Чех және Түрік мемлекеттері сатып ала бастады.

Ақтау – Поти порты арқылы өтетін жаңа Алтынсарин – Хромтау темір жолы Қазақстан көмірін Түрік және Румыния нарығына тасымалдауын жақсартуы мүмкін.

Теміркенді сала

АҚШ-тың геологиялық қызыметінің бағалауы бойынша темір кенінің әлемдік ресурсы 800 млрд.т. құрайды, соның ішінде құрамында 27 млрд.т темір бар 110 млрд. тоннасы АҚШ-қа келеді. Қазақстан бұл кеннің әлемдік қорының 4% құрайды. Зерттелген қорлары 9,1 млрд.т құраса, жуықтап бағаланғаны – 8, 15 млрд.т. алдын ала болжалған ресурстары.

Осы көрсеткіштер бойынша Қазақстан әлемдегі 7 ел ішіне кіреді және жыл сайы 80 млн.т. өндіруге қабылетті. 2002 жылы темір өнімі 17,7 млн. тоннаны құрады, ол елімізді әлемдегі 11 орынға көтерді.

Соколов-Сарыбай ҚДБ 15 ірі әлемдік темір кенді компаниялардың ішіне кіреді, 2002 жылы оның үлесіне бұл кенді әлемдік өндірудегі 53,1% тиеді. ССКДБ осындай қарқынмен жүретін болса 10 орынды алуға мүмкіндігі бар.

Болат саласы

Бүгінгі күні Қазақстан болат өндіруден әлем бойынша 28 орында, Азия елдері бойынша 8 орында, ал шойын өндіру бойынша 24 орында тұрады. Қазіргі кезде болатты әлемдегі 53 ел, шойынды 42 ел өндіреді. «Israt» Голандиялық фирмасы Карметкомбинатты алу арқылы болат шығарудан әлемдегі 4 орында. Компания 60 әлемдегі елге таралатын болат өндірісінің экспортын дамытуда.

Бірден бір негізгі қоры болып болат бұйымдарын соның ішінде: (мырышталған) жылтыр болат шығару болып табылады. Болат құбырларын, темір жол рельстерін, вагондарды және басқада металды өнімдерді шығаруға қабылетті.

Республикадағы ферробалқыма және феррохром өндірісінің активтілігін есептесек, Қазақстан әлемдегі тот баспайтын болатпен бірге жоғары бәсекелі сапалы болаттар маркасын өндірудің ірі өндірушісі болуы мүмкін.

Қазақстан бір жыл ішінде тот баспайтын 1 млн. тоннадан аса болат өндіруге қабылетті, ол 1,3-1,5 млрд. долл. кіріс кіргізді.

Түсті металлдар (мыс, мырыш, қорғасын)

Қазақстан дәстүрлі мыс елі болып саналады (мысалы, 2002 ж. 36,7 млн.т. өндірілген). Әлемде қоры бойынша 9 орын (барлық категориялар бойынша баланстағы қоры 34,5 млн.т. бағаланды), мысты өндіру бойынша 10 орын, рафинирленген мысты өндіру бойынша 7 орын экспортқа шығаруда 4 орын алады.

Мырышты өндіруді іске асыратын 37 ел ішінде Қазақстан 7 орында. АҚШ-тың Геологиялық қызметкерінің мәліметтері бойынша 2001 жылдың басында иырыштың әлемдік қоры 190 млн.т. құрайды. Олардың ішінде ҚХР - 34, Австралия - 32, АҚШ - 25, Канада - 11, Перу - 8, Мексика - 6 млн.т тиесілі.

Бұл мәліметтерден Қазақстанның ресурстары тұралы ақпарат берілмеген, бірақ отандық геологтардың мәліметтері бойынша республикада мырыштың қоры 34,7 млн. т., ал қорлар қоймасы 53,7 млн.т. құрайды және әлем бойынша бірінші орынға таласуда. 2007 жылы Қазақстанда екі мырыш зауыты құрылды. Жыл бойы чушков мырышы бойынша қуаттылығы 100 мың тонна болатын Балхаш және Шымкенттегі республикадағы мырышты мүмкіндіктерді көтеретін 35 мың тонна металлды мырыш өндірісі.

Қорғасын қоры бойынша Қазақстан әлемде (АҚШ-тың Геологиялық қызметінің мәліметтері бойынша) 4 орында Отандық геологтардың мәліметтері бойынша - әлемде екінші орында. Қорғасынды екіншілік өндеп қолдану өскен сайын оған деген сұраныс та өсуде. Қорғасын, никель, кадмий, мышьяк және басқада компоненттердің шикізат ресурстарын аккумулятор өндірісінде қолдану көтерілуде, ол 1 млрд. долл. аса бағаланатын минимум 28 млн.-ға дейін өніруді өсіреді. Бұл қорғасын шикізатының экспортынан алатын кіріске қарағанда 20 есе кіріс кіргізеді. Жаңа Талдықорған аккумулятор зауытының «Ерке» СП-ға жаңа технологияны енгізу арқылы жыл сайын 32 млн. VM ENERGY аккумуляторын өндіруде, олар белгілі маркалармен бәсекеге түсе алады. «Оңтполиметал» ЗАО өзінің стратегиялық тапсырмасы ретінде аккумулятор өндірісін дамытуды алға қойған. Есептеулер бойынша олардың өндіретін 50 мың тонна қорғасындарының 15 мың тоннасы осы өнімді

шығаруға жұмсалады.

Сирек металдар

Осмий. Минералды шикізаттың ұлттық орталығының мәліметтері бойынша Қазақстан «Осмий-187» табиғи радиоактивті изотопының алғашқы өндірушісі болып табылады, негізгі қоры 1702 кг-ға бағаланған. Ол ісік ауруына, ісінуге қарсы препараттар ретінде, сонымен қатар авиағарыш техникасындағы бағдарлау және байқау жүйелерінің ыстыққа төзімді материалдар өндірісінде қолданады. Бір грамының бағасы 21-ден 41 мың доллар аралығында болды.

Рений. Рений қоры 1661,1 тоннаға бағаланды. Ренийді бөліп алу әдісі Балхаш таукен металлургиялық комбинатына 1947 жылы енгізілген. ҚР Ұлттық статистикалық ұйымының мәліметтері бойынша 2001 жылы өнделмеген ұнтақ тәрізді ренийдің және ниобийдің экспорты 3,9 тоннасы 158,9 мың долларды құрайды. Қазіргі кезде Қазақстан мен Чили ренийді АҚШ-қа тасымалдайтын бірден бір ел.

Қазір әлемдік нарықта ренийге деген жетіспеушілік бар. Металлургия және байыту Институтымен бірлесіп Жезқазған комбинатында ренийді өндірудегі әлемдік тәжірибесі бар Қазақстанның өндірістің көлемін ұлғайтуға үлкен мүмкіндігі бар. Жер астындағы уранды сілтiсiздeндiру ерiтiндiлерiнен ренийдi бөлiп алудың жаңа мүмкiндiктерi көрсетiлген.

Галлий. Галлийдi әлем бойынша iрi өндiрушiлер Германия, Жапония (22 тонна), Қазақстан (22 тонна), Россия болып табылады; рафинирленген галлий - Жапония (94 тонна), Франция (33), Қазақстан (22) iрi өндiрушiлер болып табылады. АҚШ-тың Геологиялық қызметiнiң мәлiметтерi бойынша бiрiншiлiк галлийдiң өндiрiсi шамамен 100 тоннаға бағаланады. Бұл металлды АҚШ-қа тасымалдаушылар болып халықарлық статистика бойынша 1997-2000 жылдары Франция 48%, Қазақстан 17%, Ресей 14%, Венгрия 5% және 16% басқа елдерден болып табылады. 2001 жылы бұл металлды АҚШ елiне негiзгi тасымалдаушылар болып Қытай, Ресей және Ұлыбритания елдерi болаып табылатын.

Қазастанның бұл өте қажеттi тауарды әлемдiк нарықта өндiруге мүмкiндiгi өте жоғары. Өскемендегi қорғасын-мырыш

комбинатындағы жартылай өндірістік қондырғыда 1960 жылдан бері жалпы одақтық көлемнің 50%-өндірілген. Отандық экспорттердің бағалауы бойынша оның балансты қоры барлық категориялар бойынша 2 мың тоннаны құрайды. Мамандардың есептеулері бойынша әрбір 200 млн. тонна көмірге 1000 тонна галлийден келеді. Республикадағы 34 млрд. тонна көмір қоры галлийдің мүмкін болатын қорын 170 мың тонна көлеміне сәйкес келеді, олардың басқа алу көздерін есептемегенде.

Галлий өндірісіне қатысты глиноземді қайта өңдеушілердің көбі металды 99,9-99,99% төменгі тазалықта бөледі, ал Павлодардағы глинозем зауытында оның тазалығы 99,9999% жетеді. Мұндай жоғары сапалы галлийдің аналогы әлем бойынша жоқ деуге болады. Бұл металлургия және байыту Институтына ұсыныстарын енгізумен мүмкін болды. Қазақстан бір жылда 20 тонна жоары тазалықтағы галлийді өндіру арқылы 35 млн. долл пайда тапты, бірақ бұл бағаны екі еселеуге болады.

Цирконий. Цирконий концентраттарын әлемдік нарыққа негізгі тасымалдаушылары - ОАР және Австралия, олардың үлесіне шамамен 77% кіреді. Қазіргі кезде цирконий алумен көптеген компаниялар айналысады.

Мамандардың айтуы бойынша ірі керамикалық өндірісі бар Қытай жағынан цирконийге сұраныстың - өсуі сақталып қана қоймайды, сонымен қатар құрылыстардың өсуіне байлаысты көтеріледі. Ресейдегі цирконийдің сұранысы 20-25 мың тоннаға жетті. Яғни цирконий кендерінің өте көп мөлшердегі қоры бар Қазақстанның олардың ұсыныстарын жүргізетін екі үлкен нарық.

Қазіргі кезде Қазақстан Обуховскідегі титанцирконийлі өндірістік топырақты игеруге дайындалуда, оның тәжірибелі-өндірістіе пайдалануы басталып және цирконийлі концентраттар алынды. 1997 жылы цирконийді экспорттау 26,4 тоннасы 118 мың долларды құрады, барлық көлемі Ұлыбританияға экспортталды. 1998 жылы 2,1 тонна өнімді сыртқа шығару 10,5 мың долларды құрады. Берілген көлемді Қытай мемлекеті сатып алды. 2000 жылы алғашқ рет Қазақстан Жапониялық нарықта жапондық мәліметтер бойынша, 189 тонна цирконий сатты.

Отандық геологтардың пікірлері бойынша құрамында жоғары цирконийі бар (кг³м-ге сәйкесінше 80-60 кг) Обуховскі және Шокаш титанцирконийлі кешендердегі кен орыдарын

игеру есебінен осы минерал бойынша барлық ішкі қажеттіліктер қанағаттануы мүмкін, оның экспорттаудағы енгізілу қоры реттелді.

Аналитикалық химия және сирек элементтер кендері мен минералдарын талдаудағы негізгі әдебиеттер

1. Сонгина О.А. Редкие металлы. Изд.3-е, М.: Металлургия, 1964.
2. Морачевский Ю.В., Церковницкая И.А. Основы аналитической химии редких элементов.-Л.: Изд. ЛГУ, 1980.
3. Патровский В. Аналитическая химия редких элементов.-М.: Госгеолтехиздат, 1960.
4. Ежовска – Тршебятковска Б., Копач С., Микульский. Редкие элементы.-М.: Изд. Мир, 1979.
5. Бусев А.И., Типцова В.Г., Иванов И.А. Руководство по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978.
6. Методы определения и анализа редких элементов. Под редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961.
7. Химия и технология редких и рассеянных элементов. Часть I-III. Под редакцией К.А.Большакова.-М.: Высшая школа, 1976.
8. Шеллер В.Р., Поуэлл А.Р. Анализ минералов и руд редких элементов.-М.: Госгеолтехиздат, 1959.
9. Анализ минерального сырья. Под редакцией Ю.Н.Книпович, Ю.В.Морачевского.-М.: Госхимиздат, 1959.
10. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Госхимиздат, 1960.
11. Шарло Г. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.-М.: Изд. Химия, 1969.
12. Файнберг С.Ю., Филиппова Н.А. Анализ руд цветных металлов.-М.: Металлургиздат, 1963.
13. Назаренко В.А., Полуэктов Н.С. Полумикрохимический анализ минералов и руд.-М.: Госхимиздат, 1950.
14. Сонгина О.А., Захаров В.А. Амперометрическое титрование.-М.: Изд. Химия, 1979.

15. Щербов Д.П. Флуориметрия в химическом анализе минерального сырья.-М.: Изд. Недра, 1965.
16. Шарипова Н.С. Качественный анализ редких элементов. Изд. Казахстан, 1973.
17. Борисова Л.В., Ермаков А.Н. Аналитическая химия рения.-М.: Изд. Наука, 1974.
18. Тараян В.М. Аналитическая химия рения. Изд. МИТК, Ереван, 1966.
19. Сперанская Е.Ф. Электрохимия рения.-Алма-Ата: Гылым, 1990.
20. Бусев А.И. Аналитическая химия молибдена.-М.: Изд. АН СССР, 1962.
21. Бусев А.И., Иванов В.М., Соколова Т.А. Аналитическая химия вольфрама.-М.: Изд. Наука, 1976.
22. Музгин В.Н., Хамзина Л.Б., Золотавин В.Л., Безруков И.Я. Аналитическая химия ванадия.-М.: Изд. Наука, 1981.
23. Гибало И.М. Аналитическая химия ниобия и тантала.-М.: Изд. Наука, 1967.
24. Елинсон С.В., Петров К.И. Аналитическая химия циркония и гафния.-М.: Изд. Наука, 1965.
25. Назаренко В.А. Аналитическая химия германия.-М.: Изд. Наука, 1973.
26. Дымов А.М., Савостин А.П. Аналитическая химия галлия.-М.: Изд.Наука, 1968.
27. Бусев А.И. Аналитическая химия индия.-М.: Изд. АН СССР, 1958.
28. Коренман И.М. Аналитическая химия таллия.-М.: Изд. АН СССР, 1960.
29. Назаренко И.И. Ермаков А.Н. Аналитическая химия селена и теллура.-М.: Изд. Наука, 1971.
30. Рябчиков Д.И., Рябухин В.А. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрия.-М.: Изд. Наука, 1966.
31. Палей П.Н., Удальцова Н.И., Савин С.Б., Немодрук А.А. и др. Аналитическая химия урана.-М.: Изд. АН СССР, 1962.
32. Новоселова А.В., Бацанова Л.Р. Аналитическая химия бериллия.-М.: Изд. Наука, 1966.
33. Марков В.К. и др. Уран, методы его определения.-М.: Атомиздат, 1964.

34. Сендел Е.Б. Колориметрическое определение следов металлов.-М.: Изд. Мир, 1964.
35. Крюкова Т.А., Синякова С.И., Арефьева Т.В. Полярографический анализ.-М.: Госхимиздат, 1959.
36. Коровин С.С., Дробот Д.В., Федоров П.И. Редкие и рассеянные элементы. Химия и технология. МИСИС, 1999.
37. Серебрянников В.В. Химия редкоземельных элементов, т.1, II. Изд. Томского университета, 1959, 1961.
38. Комплексная переработка минерального сырья Казахстана (состояние, проблемы, решения). Монография в 10-ти томах. Под редакцией члена-корреспондента НАН РК А.А.Жарменова. Астана, 2003.
39. Алшанов Р.А. Казахстан на мировом минерально-сырьевом рынке: проблемы и их решения. Алматы, 2005.

Мазмұны

Кіріспе
Қазақстанның минералды-шикізат қорының күйі.....
Сирек элементтер кендері мен минералдарын талдау және
аналитикалық химия бойынша негізгі әдебиеттер.....

Рений.....

Ренийдің табиғатта таралуы.....
Құрамында ренийі бар минералдар мен кендерді ыдырату
әдістері.....

Ренийді анықтау әдістері.....

Ренийді перенат тетрафениларсон түрінде графиметрлік
әдіспен анықтау.....

Ренийді вольфрам – рений құймасынан гравиметрлік
әдіспен анықтау.....

Молибден және вольфрамды құймадан ренийді роданидті
әдіспен фотометрлік анықтау...

Молибдениттен ренийді роданидті әдіспен фотометрлік
анықтау

Ренийді каталитикалық әдіспен фотометрлік анықтау....

Ренийді құрамында молибдені бар өнімдерден тиомочевина
көмегімен фотометрлік анықтау.....

Құймалардағы ренийді спектрофотометрлік анықтау.....

Ренийді тиогликоль қышқылы көмегімен спектрофото-
метрлік анықтау.....

Ренийдің қолданылуы.....

Молибден

Молибденнің табиғатта таралуы.....

Молибденді кендер мен минералдарды ыдырату әдістері....

Молибденді анықтау әдістері.....

Молибденді купферон көмегімен гравиметрлік анықтау.....

Концентраттар мен балқымалардағы молибденді гравиметрлік анықтау.....
Молибденді комплексометрлік әдіспен анықтау.....
Болат және натрий вольфраматы құрамындағы молибденді роданидті әдіспен фотометрлік анықтау.....
Молибденді ферромолибденнен фотометрлік анықтау.....
Балқымалардағы молибденді спектрофотометрлік анықтау.
Ионалмасу әдісімен молибден (VI)-ны және ванадий (IV)-ті бөлу және оларды фотометрлік анықтау.....
Тиооксинмен (8-меркаптохинолин) ферробалқымалардағы молибденді амперометрлік анықтау.....
Минералды шикізат құрамындағы молибденнің көп мөлшерін полярографиялық анықтау.....
Каталитикалық әдіспен молибденді электрохимиялық анықтау.....
Молибденнің қолданылуы.....

Вольфрам.....

Вольфрамның табиғатта таралуы.....
Вольфрамды кендермен минералдарды ыдырату әдістері.....

Вольфрамды анықтау әдістері

Концентраттағы вольфрамды гравиметрлік анықтау.....
Ферровольфрамдағы вольфрамды гравиметрлік анықтау.....
Болат құрамындағы вольфрамды титриметрлік анықтау

Ванадий.....

Ванадийдің табиғатта таралуы

Ванадийді анықтау әдістері.....

Ванадийді купферонмен гравиметрлік анықтау.....
Мор тұзы көмегімен кен құрамынан ванадийді
титриметрлік анықтау.....
Ванадийді комплексонометрлік анықтау.....
Сутегі асқын тотығы көмегімен ванадийді фотометрлік
анықтау...
Пирокатехин көмегімен ванадийді фотометрлік анықтау.....
Ванадийді вольфрамванадийфосфорлы қышқыл түрінде
фотометрлік анықтау.....
Ферродипиридил әдісімен кендер, металлдар және құйма-
лар құрамындағы ванадийді фотометрлік анықтау.....
Тиооксин көмегімен ферробалқыма құрамындағы вана-
дийді амперометрлік анықтау.....
Мор тұзы көмгімен ванадийді амперометрлік анықтау.....
Ванадийдің қолданылуы

Ниобий және тантал.....

Ниобий мен танталдың табиғатта таралуы.....
Ниобилі және танталды кендер мен минералдарды ыдырату
әдістері.....

Ниобий мен танталды анықтау әдістері.....

Фениларсонды қышқыл көмгімен болат құрамындағы
ниобий мен танталды гравиметрлік анықтау.....
Ниобийді вольфрам қатысында купферон көмегімен
гравиметрлік анықтау.....
Ниобий мен танталды N-бензоил-N-фенилгидроксиламин
көмегімен бөлу.....
Кендер мен минералдар құрамындағы ниобий мен
танталдың қосындысын фениларсонды қышқыл көмегімен
гравиметрлік анықтау.....
Болат құрамындағы ниобийді роданидті әдіспен
фотометрлік анықтау

Болат құрамындағы ниобийді 4-(2-пиридилазо)-резорцин
көмегімен фотометрлік анықтау.....

Болат құрамындағы танталды 4-(2-пиридилазо)-резорцин

көмегімен фотометрлік анықтау.....
Кендер мен минералдар құрамындағы ниобийді 4-(2-пиридилазо)-резорцин көмегімен фотометрлік анықтау.....
Кен құрамындағы танталды диметилфлуорон көмегімен фотометрлік анықтау.....
Ниобий мен танталдың қолданылуы.....

Цирконий мен гафний.....

Цирконий мен гафнийдің табиғатта таралуы.....
Цирконий мен гафний кендері мен минералдарын ыдырату әдістері.....

Цирконий мен гафнийді анықтау әдістері.....

Концентраттар, құймалар және басқа материалдар құрамындағы цирконийді гравиметрлік анықтау.....
Циркон және эвдиалитті кендер құрамындағы цирконийді комплексонометрлік анықтау.....
Арсеназо (III) көмегімен цирконийді фотометрлік анықтау..
Фосфориттегі цирконийді пирокатехинді көгілдір көмегімен фотометрлік анықтау.....
Гафнийді цирконий қатысында ксиленді күлгін көмегімен фотометрлік анықтау
Гафнийдегі цирконийді арсеназо (III) көмегімен фотометрлік анықтау.....
Цирконий мен гафнийдің қолданылуы

Германий.....

Германийдің табиғатта таралуы.....
Германий кендері мен минералдарын ыдырату әдістері.....

Германийді анықтау әдістері.....

Зольдер мен концентраттардағы германийді комплексонометрлік анықтау.....
Әр түрлі объектілердегі (сульфидті кендер, кокс, көмірлер,

зольдер, шандар, өндірістік жартылай өнімдер және құрамында металлды бөлшектері бар қалдықтар, мұнай, касситериттер және калайы өндірісінің шандары)

Германийді фенилфлуорон көмегімен фотометрлік анықтау.....

Германийді молибдогерманийлі гетерополиқышқыл түрінде фотометрлік анықтау

Германийдің қолданылуы

Галлий, индий, таллий.....

Галлий, индий және таллийдің табиғатта таралуы.....

Ыдырату әдістері.....

Галлийді анықтау әдістері.....

Галлийді купферон көмегімен гравиметрлік анықтау.....

Галлийді комплексонометрлік анықтау.....

Галлийді индий, висмут және кадмий қатысында комплексонометрлік анықтау.....

Галлийді родамин С көмегімен экстракциялық - фотометрлік анықтау.....

Галлийді люмогаллион көмегімен флуориметрлік анықтау...

Галлий мен индийді бірге спектрофотометрлік анықтау.....

Индийді анықтау әдістері.....

Индий мен галлийді диэтилдитиокарбамат көмегімен бөлу.....

Индийді комплексометрлік анықтау.....

Индийді 1-(2-пиридилазо)-резорцин көмегімен фотометрлік анықтау.....

Кен құрамындағы индийді 8-оксихинолин көмегімен экстракциялық-фотометрлік анықтау.....

Индийді салицилфлуорон көмегімен әр түрлі объектілерден (силикаттар, сульфидтер, темір кендері, металлды қорғасын және т.б.) фотометрлік анықтау.....

Таллийді анықтау әдістері.....

Хромат түріндегі таллий (I)-ні гравиметрлік анықтау.....

Таллий (III)-ні диантипирилпропилметан көмегімен гравиметрлік анықтау.....

Құймалардағы таллий (III)-ні комплексонометрлік анықтау.

Таллий (III)-ні метил күлгін көмегімен экстракциялық-фотометрлік анықтау.....

Таллий (III), индий және галлийді тиооксин көмегімен амперометрлік анықтау.....

Таллий (III)-ні қорғасын өндірісінің өнімдері мен және галлийді галлийлі концентраттан анықтау.....

Таллий (III)-ні унитиол көмегімен амперометрлік анықтау

Таллий (III)-ні өндірістік өнімдерден анықтау.....

Галлий, индий және таллийдің қолданылуы

Скандий, иттрий, сирекжер элементтері (СЖЭ) және торий.....

Скандий, иттрий, СЖЭ және торийдің табиғатта таралуы.....

Ыдырату әдістері.....

Скандий, иттрий, СЖЭ және торийді анықтау әдістері.....

Скандийді анықтау әдістері.....

Концентраттағы скандийді комплексонометрлік анықтау.....

Скандийді СЖЭ қатысында сульфоназо көмегімен фотометрлік анықтау.....

Иттрийді анықтау әдістері.....

Иттрийді СЖЭ қатысында борнопирокатехин көмегімен фотометрлік анықтау.....

Иттрийді скандий қатысында арсеназо М көмегімен фотометрлік анықтау

СЖЭ анықтау әдістері.....

СЖЭ қосындысын фосфорқұрамды материалдардан комплексометрлік анықтау

Монацит құрамындағы СЖЭ қосындысын фотометрлік анықтау.....

Никель негізді құйма құрамындағы церийді фотометрлік анықтау.....

Празеодим (IV)-ні амперометрлік анықтау.....

Тербий (IV)-ні амперометрлік анықтау.....

Тербийді СЖЭ оксидтерінен анықтау.....

Торийді анықтау әдістері.....

Монацит құрамындағы торийді комплексометрлік анықтау....

Торийді арсеназо көмегімен монацит құрамынан фотометрлік анықтау

Скандий, иттрий, СЖЭ және торийдің қолданылуы.....

Уран.....

Уранның табиғатта таралуы

Ыдырату әдістері.....

Уранды анықтау әдістері.....

Уранды ванадатометрлік анықтау.....

Алюминиймен құйма құрамындағы уранды комплексометрлік анықтау.....

Уранды арсеназо (III) көмегімен фотометрлік анықтау.....

Уранның қолданылуы

Бериллий.....

Бериллийдің табиғатта таралуы.....

Ыдырату әдістері.....

Анықтау әдістері.....

Кен құрамындағы бериллийді 2,2-диметилгександион-3,5 көмегімен гравиметрлік анықтау.....

Бериллийді салицил немесе сульфосалицил қышқылы көмегімен титриметрлік анықтау.....

Бериллийді алюминий көмегімен фотометрлік анықтау.....

Бериллийді алюминийлі балқыма құрамынан бериллон IV көмегімен фотометрлік анықтау.....

Бериллийдің қолданылуы.....

Селен және теллур.....

Селен мен теллурдың табиғатта таралуы.....

Ыдырату

әдістері.....

Селен мен теллурды анықтау әдістері.....

Селен мен теллурды өңделген өнімдерден және кендерден титриметрлік анықтау

Сульфидті минералдар және кендер құрамындағы селен мен теллурды фотометрлік анықтау

Болаттағы теллурды калий иодиді көмегімен фотометрлік анықтау.....

Минералды шикізат құрамындағы селен мен теллурды полярографиялық анықтау.....

Селен (IV) пен теллур (IV) бірге болған кезінде амперометрлік анықтау.....

Селен (IV) пен теллур (IV)-ті 8-меркоптохинолин (тиоксин) көмегімен амперометрлік анықтау

Селен мен теллурдың қолданылуы.....

Рений

Табиғатта таралуы

Рений аз таралған, шашыраңқы элементтерге жатады. Жер қабатында оның мөлшері $1 \cdot 10^{-7}$ салмақты пайызды құрайды (кларк). Өзіне меншікті минералдар түзбейді.

Өзінің халькофильдігімен рений молибденге жақын. Химиялық қасиеттерінің, атомдық және иондық радиустары (Me^{4+}) бойынша молибден рениймен генетикалық байланысты және молибдениттің (MoS_2) кристалды торына изоморфты түрде енеді. Оның молибдениттегі мөлшері үлкен аралыққа өзгеріп тұрады. Ренийге әсіресе бай молибденит, әртүрлі мысты-молибденді кен орындары. Басқа минералдар құрамында рений өте аз концентрацияда болады. Пирит (FeS_2) және халькопирит ($CuFeS$) молибдениттен кейінгі ренийді тасымалдайтын негізгі минерал болып табылады. Ренийдің пириттегі мөлшері - $3 \cdot 10^{-5}\%$, халькопиритте - $6 \cdot 10^{-5}\%$, максималды түрде $2 \cdot 10^{-3}\%$ құрайды.

Ренийдің мөлшері г/т: пирит 0,3 (г/т), халькопирит 0,6 (г/т), молибденит 114 (г/т).

Молибденнің тотыққан минералдары - **повеллит** ($CaMoO_4$) және **вольфенит** ($PbMoO_4$) құрамында максималды түрде $10^{-3}\%$ рений бар.

Ренийдің жалғыз меншікті минералы - **джезказганит** $Cu(Re,Mo)S_4$ ол 1960 жылы Жезқазған жеріндегі мыс-алюминийлі кен орынынан табылды. Джекказганиттің негізгі құрамы (%): Re-40-77, Cu-8-26, Mo-9-12, S-13-20, Pb-0-10.

Сонымен бірге рений кейде мыспен, вольфраммен, ұсақ алтынмен және басқада элементтермен бірге жүреді. Рений сонымен қатар платина тобының элементтерінің, марганец, вольфрам минералдарында, уранды кендер құрамында да болады. Рений кейде көмірлі қазба орындардан да табылады.

Қазіргі кезде ренийді алу көздері: мыстыбалқыту зауыттарындағы күкірт қышқылды цехтардағы электрофильтрді жуатын қышқылдар, молибденді күйдіргеннен кейінгі қалдық, молибденді өндірістегі ерітінділер болып табылады.

Қазақстанда (Орталық Қазақстанда, Қараоба, Жезқазған

кен орны) жоғарыда айтылған ренийдің жалғыз меншікті минералы - **джезказганит**, сонымен қатар құрамында ренийі бар молибденит кездеседі.

Құрамында ренийі бар кендер мен минералдарды ыдырату әдістері

Құрамында ренийі бар минералдар мен кендерді, концентраттарды және оларды өңдеуден алынған өнімдерді ыдырату, сонымен қатар ренийлі құймалар және ренийді ерітіндіге өткізу объектінің химиялық құрамымен қатар ондағы ренийдің мөлшеріне де байланысты.

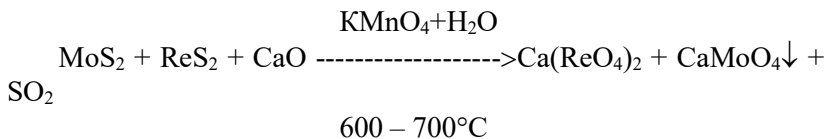
Минералды шикізаттардың қолданылу түріне байланысты келесі әдістер пайдаланылады: айдау, пісіру, балқыту, қышқылдармен ыдырату, электрохимиялық еріту.

Айдау. Шаңдарда, рений құрамды минералдар мен кендерді күйдіру өнімдерін айдауда рений негізінен тез ұшатын Re_2O_7 рений оксиді түрінде болады, ол суда жақсы еритін HReO_4 қышқылын түзеді:

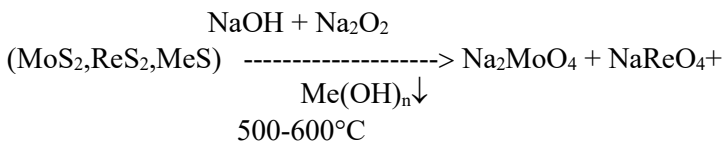


Сондықтан, ренийді ерітіндіге өткізу үшін сумен сілтісіздендіру жеткілікті. Бірақ шаңдарда аз еритін ренийдің төмен оксидтері болуы мүмкін, онда сілтісіздендіру кезінде қандайда бір тотықтырғыштар - хлор, натрий гипохлориді, пиролюзит (MnO_2) және т.б. қосу қажет. Тотықтырғыш ретінде барботирленген ауаны да қолдануға болады.

Пісіру. Молибденитті, молибденді концентратты, сульфидті кендер мен мысты-молибденді өндірістің өнімдерін $600-700^\circ\text{C}$ температурада тотықтырғыш ретінде – калий перманганатын қосып немесе онсызда кальций оксидімен пісіру арқылы ыдыратады. Ары қарай сумен сілтісіздендіреді. Осымен бірге бір уақытта ренийдің тотығуымен жақсы еритін кальций перренатына өтуі кезінде молибден аз еритін кальций молибдаты түрінде тұнады:



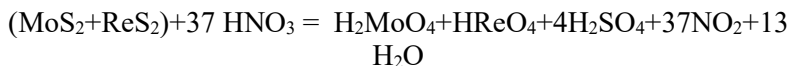
Балқыту. Сульфидті, молибденитті кендерді, концентраттарды балқыту арқылы да ыдыратуға болады. Балқытушы ретінде әртүрлі қоспалар қолданады: натрий нитраты және күйдіргіш натрий (NaOH:NaNO₃); сутегі асқын тотығы мен күйдіргіш натрий (NaOH:H₂O₂); натрий асқын тотығы мен күйдіргіш натрий (NaOH:Na₂O₂) және т.б. Балқытуды темір, корунд және никель отбақыраштарында жүргізеді. Балқыманы сумен сілтісіздендіреді, сол кезде рений және молибден перренат және молибдат түрінде ерітіндіге өтеді, тұнбаға металдардың аз еритін гидроксидтері түседі:



Қышқылмен ыдырату

Минералды шикізаттардың түріне байланысты оларды ыдыратуға әтүрлі қышқылдар қолданылады: азот, тұз, күкірт, хлор қышқылдары және қышқылдар қоспасы.

Молибденитті, сульфидті кендерді, концентраттарды концентрлі азот қышқылымен ыдыратады, ол бір мезгілде ренийді тотықтырады және оны рений қышқылы түрінде ерітіндіге өткізеді:



Үрдіс экзотермиялық болғандықтан азот қышқылын біртіндеп қосады. Жоғары температурада Re₂O₇ (VII) - түріндегі рений оксиді ақырындап ұша бастайды, сондықтан ыдыратуды

төмен температурада (70-80°C) жүргізеді. Бастапқы жақсы жүре бастаған реакция аяқталғаннан кейін толық ыдырау үшін кейде тұз қышқылын қосады (HNO_3 әрекеттесуді күшейтеді немесе қоспаларды комплексті қосылыс түзуге байланыстырады).

Тұз қышқылының концентрлі ерітіндісін табиғи марганецті кендерді және минералдарды ерітуде қолданады, бұл жағдайда тотықтырғыш ретінде тотықтыру дәрежесі 2-ден жоғары болатын марганец қолданылады.

Кейбір құрамында ренийі бар заттарды еріту үшін персульфат және сутегі асқын тотығы қатысында күкірт қышқылын пайдалануға болады, олардың артық мөлшерінен ерітіндіні қыздыру арқылы арылуға болады.

Құрамында көп мөлшерде ренийі бар құймаларды сұйытылған азот қышқылымен ыдыратады. Молибден-рений құймасын патша сұйығымен немесе сутегі асқын тотығының күкірт қышқылы қоспасымен ыдыратуға болады.

Титанды және танталды ренийлі құйманы фторсутек қышқылын азот немесе тұз қышқылының қоспасымен өндеуге болады.

Электрохимиялық ыдырату

Минералдарды, кендерді және құймаларды ыдыратудың электрохимиялық әдісі ұсынылды. Анод ретінде тұрақты ток көзімен платиналы пластинка арқылы жалғасқан талданатын үлгі қолданылады, ал платиналы пластинка катод ретінде қолданылады. Ток әсерімен тотықтырғыштар (хлор, оттегі, т.б.) генерирленеді, олардың әсерінен талданатын үлгінің еруі жүреді.

Ренийді анықтау әдістері

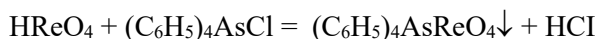
Табиғи және өндірістік материалдар құрамында 10^{-7} -ден ондаған пайызға дейін рений бар.

Талданатын объект құрамындағы рений мөлшеріне байланысты оны анықтауға әртүрлі химиялық, физика-химиялық және физикалық әдістер: гравиметрлік, титриметрлік,

фотометрлік, спектрофотометрлік, электрохимиялық, спектралды, радиоактивациялық, масс-спектрометрлік және басқада әдістер қолданылады. Табиғи және өндірістік объектілерден (жыныстар, іздер, минералдар, концентраттар, шламдар, метеориттер, өндірістік ерітінділер, табиғи сулар, құймалар, металлдар, бейорганикалық және органикалық қосылыстар, ауа, тазалығы өте жоғары заттар) әдебиеттерде көрсетілген (Борисова, Таралов, Рябчиков және т.б). Аналитикалық тәжірибеде ренийді анықтау үшін көбінесе гравиметрлік, фотометрлік, спектрофотометрлік, электрохимиялық әдістер қолданылады. Төменде осы әдістердің кейбіреулері қарастырылады.

Ренийді тетрафениларсон перренаты түрінде гравиметрлік анықтау

Перренат ионы тетрафениларсон хлоридімен суық суда ерімейтін, ақ кристалды тұнба түзеді:



$$\text{ПР } (\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{AsReO}_4 = 3,7 \cdot 10^{-9}$$

Тетрафениларсон хлориді ReO_4^- ионын қышқылдылықтың кең аралығында (5М HCl-дан 6М NH_4OH -ға дейінгі аралық) тұндырады. Анықтауға Mg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Ag^+ , Sn(II) , VO^{2+} , сонымен қатар MnO_4^- , ClO_4^- , IO_4^- , Br^- , F^- , CNS^- иондары кедергі келтіреді. Вольфраматтар мен ванадаттар кедергі келтірмейді. Молибдаттар аммиакты ерітіндіден тұндырғанда немесе 0,6М жүзім қышқылы қатысында кедергі келтірмейді.

Реактивтер

Тетрафениларсон хлориді, 1%-дық ерітінді

Натрий хлориді, кристалды.

Талдау барысы

Перренаттың (0,5-100 мг рений) 5-25 мл ыстық ерітіндісіне натрий хлоридін (0,5н-ді концентрацияға дейін қосады және тұнба тұзілуі тоқтағанша тетрафениларсон хлориді ерітіндісін араластыра отырып қосады.

Ерітіндіні араластырады, суытады және бірнеше сағатқа қалдырады.

Тұнбаны №3 шыны сүзгіде бөледі, бірнеше рет суық сумен жуады, 110°C-температурада кептіреді және $(C_6H_5)_4AsReO_4$ түрінде өлшейді. Ренийді есептеу факторы 0,3952.

Ренийді вольфрам-рений құймасынан гравиметрлік анықтау

Бұл әдіс ренийді нитронацетатың әлсізсірке қышқылды ерітіндісінен $C_{20}H_{16}N_4HReO_4$ түрінде тұндыруға негізделген. Вольфрамды вольфрам қышқылына өткізеді, ренийді вольфрамнан калий нитраты қатысындағы тұз қышқылымен бөледі.

Ренийді анықтауға вольфрам, молибден, палладий, платина, алтын, нитраттар және хроматтар кедергі келтіреді.

Әдіс құрамында 15% -дан жоғары ренийі бар балқымаларға қолданылады.

Талдау барысы

0,2-0,3г балқыманы платиналы ыдыста азот қышқылын (тығызд.1,4) тамшылата отырып қосылған, 5-10 мл HF-мен ерітеді. Ыдысқа жуықтап қалақша ұшымен KNO_3 -ті қосады. Ерітіндіні сулы жылытқышты құрғағанша буландырады, және екі рет 3-5мл азот қышқылымен құрғатады. Құрғақ қалдықты ыстық суы бар фарфорлы ыдысқа ауыстырады және оың ішіндегіні 3 рет, әрбір құйған сайын сулы жылытқышта құрғата

отырып тұз қышқылымен (тығызд. 1,12) өңдейді. Құрғақ қалдықты 15мл 2н тұз қышқылымен өңдейді, ыдыстың бетін сағат шынысымен жабады және 10-15мин сулы жылытқышта қыздырады.

Тұнбаны сүзеді, бірнеше рет ыстық тұз қышқылымен жуады. Сүзіндіні және жуылған суды сулы жылытқышта құрғағанша буландырады. Құрғақ қалдықты 30 мл ыстық суда ерітеді. Лайлы ерітіндіні сүзеді, сүзіндіні мұқият ыстық сумен жуады.

Ерітіндіні 50мл көлемге дейін сумен сұйылтады, 70-80°C - ге дейін қыздырады, 0,5мл CH_3COOH -пен (1:1) қышқылдайды және ренийді 15мл 5%-дық нитронацетатың сулы ерітіндісімен тұндырады. Бірнеше секунд мұқият араластырғаннан кейін, нитроперренаттың ақ тұнбасы түседі.

Ерітіндіні суытады және 2 сағат әлсін-әлсін араластыра отырып 6°C-да ұстайды. Содан кейін тұнбаны №3 немесе №4 түбі кеуекті сүзгі арқылы сүзеді, ренийді жоғалтпау үшін сүзіндіні қайтадан тұндыру жүргізілген стаканға ауыстырады және тағыда сүзеді. Ерітіндіні 6°C-ға дейін суытылған 0,3-0,4%-дық нитронацетат ерітіндісімен жуады және тұрақты массаға дейін 110°C-та құрғатқыш шкафта құрғатады. Ренийдің пайыздық мөлшерін төмендегі формуламен есептейді:

$$\%Re=0,3306 \cdot a \cdot 100/v,$$

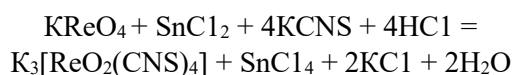
мұнда, a - тұнба салмағы, г

0,3306 - нитронперренаттың ренийге есептеу коэффициенті,

v - үлгі, г

Молибден және вольфрам құрамды құймалардағы ренийді роданидті әдіспен фотометрлік анықтау

Әдіс ренийдің сары- қызғалт түске боялған комплексінің $K_3[ReO_2(CNS)_4]$ оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген:



Қалайы (II) хлориді рений (VII)-ні рений (V)-ке дейін тотықсыздандырады. Ерітінділердің жарық жұту максимумы 420 нм- де. Анықтауға молибден және вольфрам кедергі келтіреді. Оларды бөлу 2М фосфор қышқылды ортадан ЭДЭ-10 анионитімен PO_4^{3-} түрінде молибденфосфорлы және вольфрамфосфорлы гетерополиқышқылдың аниондарының сорбциясына негізделген хроматографиялық әдіс қолданады, бұл кезде рений (VII) сорбцияланбайды.

Реактивтер

KReO₄-тің стандартты ерітіндісі, 10мкг/мл.

Калий роданиді, 20%-дық ерітіндісі.

Қалайы (II) хлориді, 35%-дық ерітіндісі. 350г $SnCl_2 \cdot 2H_2O$ 200мл тұз қышқылында(1:1) ерітеді, ерітіндіні суытады және жаңа қайнаған ыстық сумен 1л көлемге дейін сұйылтады.

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19г/см³.

Концентрленген азот, тұз қышқылдарының қоспасы (1:3).

Аммиак, концентрленген ерітіндісі.

Фосфор қышқылы, 2 М және концентрленген ерітіндісі.

Сутегі асқын тотығы, 30%-дық ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. 25 мл өлшеуіш құтыларға аралығын 1 мл-ден 1-5 мл ренийдің стандартты ерітіндісін, 10 мл-ден тұз қышқылын, 4 мл-ден 2 М фосфор қышқылын құяды және ерітіндіні сумен 20 мл көлемге дейін сұйылтады. Ерітінділерді құбырдағы су ағынымен суытады және ренийді 2 мл-ден калий роданидінің ерітіндісін және 1 мл-ден қалайы (II) хлоридін қосады. Әр реактивті қосқаннан кейін ерітінділерді мұқият араластырады. Ерітінділерді сумен белгіге дейін келтіреді, көк светофильтрлі ФЭК-М фотоэлектроколориметрде оптикалық тығыздығын өлшейді және градуирленген графикаға кординаталары «оптикалық тығыздық - рений концентрациясы» бойынша тұрғызады.

Талдау барысы

1г балқыма үлгісін 30 мл қышқылдар қоспасында ерітеді және екі рет сулы жылытқышта құрғатады, бірінші рет 10-15мл тұз қышқылын қосқаннан кейін, екінші рет су қосқаннан кейін. Құрғақ қалдықты 10-15мл аммиак ерітіндісінде және тамшылатып қосылған концентрленген фосфор қышқылында қышқыл ортаға дейін ерітеді. Вольфрам толық еруі үшін ерітіндіге 30%-дық сутегі асқын тотығын қосады және оның артық мөлшері ыдырағанша қайнатады. Хроматографиялық бөлу үшін алынған 5 ерітіндіні PO_4^{3-} түріндегі ЭДЭ-10 анионитімен толтырылған колонка арқылы өткізеді (ұзындығы 20 см, диаметрі 6 см). Сорбция аяқталғаннан кейін колонканы 2М фосфор қышқылымен

жуады. 40 мл элюатты 15 секундта 1 тамшы жылдамдықта сорбциялайды. Құрамында рений бар.

Молибдениттегі ренийді роданидті әдіспен фотометрлік анықтау

Молибден (VI) ренийге ұқсас қалайы (II) хлориді қатысында роданидпен боялған комплекс түзеді. 5 мл тұз қышқылындағы боялған молибден-роданидті комплексі рений-роданидті боялған комплекске қарағанда уақыт бойынша тұрақтылығы аз. 10 мин кейін молибденді комплекстің жарық жұтуы 25 мл ерітіндідегі 100 мкг Мо келесі 4-175 мкг Re-ге әсер етпейтіндей өзгереді. Анықтаудың сезгіштігін жоғарлату үшін ерітіндіге FeCl₃-ті қосады.

Реактивтер

KReO₄ -тің стандартты ерітіндісі, 20мкг/мл.

Калий перманганаты, кристалды.

Кальций оксиді, жаңадайындалған.

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19г/см³.

Темір (III) хлориді, 6%-дық ерітіндісі.

Калий роданиді, 20%-дық ерітіндісі.

Қалайы (II) хлориді, SnCl₂·2H₂O, 35%-дық ерітіндісі.

Градуирленген график тұрғызу. 25 мл өлшеуіш құтыларға аралығын 1 мл-ден 1-5 мл KReO₄ -тің стандартты ерітіндісін, 10мл HCl, 0,5 мл FeCl ерітіндісін және 2 мл KCNS ерітінділерін құяд, ерітінділерді суытады, 1мл SnCl ерітіндісін қосады, белгіге дейін сумен сұйылтады және 30 мин қойып қояды (ерітінділерді көк сфетофильтрлі (1=1 см) ФЭК-де оптикалық тығыздықтарын өлшейді және координаталары «оптикалық тығыздық - рений коцентрациясы» бойынша градуирленген графикті тұрғызады.

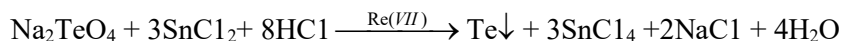
Талдау барысы

Молибдениттің 0,3-3 г үлгісін фарфорлы отбақырашта 0,2 г KMnO₄-пен араластырады. Қоспаға 2-4 г жаңа күйдірілген СаО қосады және тағыда араластырады. Отбақыраш ішіндегіні 1,0-2,0 г СаО мен үстін жабады және температурасын ақырындап 650-700°С-ға көтеретін суық муфельді пешке салады. Бұл температурада 2 сағ ұстайды. Содан кейін отбақырашты суытады және 1сағ. бойы 40-50 мл сумен әлсін-әлсін арастыра отырып сілтісіздендіреді. Ерітіндіні 100 мл өлшеуіш құтыға сзеді. Сүзгідегі тұнбаны 3-4 рет сумен жуады. Сүзіндіні белгіге дейін сумен келтіреді.

25 мл өлшеуіш құтыға алынған ерітіндінің 10 мл-ін құяды және ары қарай градуирленген графиктегідей жалғстырады, содан кейін рений мөлшерін анықтайды.

Ренийді каталитикалық әдіспен фотометрлік анықтау

Әдіс натрий теллулатының қалайы (II) хлориді қатысында элементті теллурге дейін тотықсыздануының рениймен каталитикалық реакция түзу қабілеттілігіне негізделген:



Бөлінген теллур қорғаушы коллоид (желатин) қатысынд ерітіндіні кара-қоңыр түске бояйды. 0,1-0,001 мкг ренийді 100мкг мыс, сынап, қалайы, қорғасын, сүрме, висмут, мышьяк, рутений, осмий қоспасы қатысында анықтау мүмкін болады. Молибден мен вольфрамның кедергі келтіретін әсерін оларды жүзім қышқылымен байланыстырып комплекс түзу арқылы арылуға болады. Әдіс ренийді тау жыныстарынан оны бөліп алғаннан кейінгі сульфид түрінде анықтауға қолданылады.

Реактивтер

ReO₄-тің стандартты ерітіндісі, 0,05 мкг/мл немесе 0,005 мкг/мл.

Реактивті қоспа. 5мл 0,5% -дық натрий теллулатын, 2мл жүзім қышқылы ерітіндісін (100мл-де 45г), 1,5мл 0,5%-дық желатин ерітіндісін 10 г металлды қалайыны 25 мл концентрленген тұз қышқылында қыздыру арқылы алынған SnCl₂·2H₂O ерітіндісін араластырады, Қоспаны қолданар алдында дайындайды.

Талдау барысы

Үш калибрлі сынауықтарға 1 мл-ден талданатын ерітіндіні құяды, содан кейін бір сынауыққа 0,05 мкг ренийді стандартты ерітінді тірінде құяды, екінші сынауыққа 0,005 мкг мөлшердегі ренийді еңгізеді, ал үшінші сынауыққа 1 мл ренийі жоқ дистилденген су құяды (тексеру үшін арналған ерітінді), ал содан кейін реактивтер қоспасын сынауықтарға құяды. Ерітінділерді араластырады және 1-2 сағаттан 16-18 сағатқа дейін талданатын ерітіндіде интенсивті түрде боялғанша қалдырады. Осы ерітіндінің оптикалық тығыздығын көк светофильтрлі фотоэлектроколориметрде, сонымен қатар параллельді түрде екі стандартты ерітінділерді талданатын ерітіндінің түсіне ұқсас боялған екі стандартты ерітінділердің оптикалық тығыздықтарын өлшейді.

Есептеу. Рений мөлшерін C_x төмендегі формуламен есептейді:

$$C_x = C_a A_x / A_x + a \cdot A_x,$$

мұнда, C_a - талданатын ерітіндіге қосылған ренийдің мөлшері.
 A_x - талданатын ерітіндінің оптикалық тығыздығы, $A_x + a$ - рений қосылған талданатын ерітіндінің оптикалық тығыздығы.

Ренийді құрамында молибден бар өнімдерден тиомочевинамен фотометрлік анықтау

Әдіс жасыл түске боялған хлорид қатысындағы ренийдің тиомочевинді комплексінің оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген

Әдіс ренийдің мөлшері $1 \cdot 10^{-3}\%$ -дан жоғары болған жағдайда анықтауға мүмкіндік береді. Анықтауға кедергі келтіретін элементтерден ренийді бөлу үшін үлгіні кальций оксидінің қатысында пісіру арқылы жүзеге асады.

Талдау барысы

$1 \cdot 10^{-3} \%$ -дан $1 \cdot 10^{-10}\%$ -ға дейін құрамында ренийі бар молибденді концентраттар мен оларды өңдегеннен кейінгі өнімдерден анықтау. 0,3-2,0 г үлгіні фарфорлы отбақырашқа 3-4 г СаО мен араластырады және температурасын ақырындап $650-700^{\circ}\text{C}$ -қа көтеретін муфельді пешке салады және осы температурада 2 сағат ұстайды. Сутқаннан кейін қоспаны 250-300 мл стаканда ыстық сумен сілтісіздендіреді, ерітіндіні 100 мл көлемге дейін буландырады.

Тұнбаны диаметрі үш сантиметр болатын Бюхнер құйғысы арқылы сутартқыш насос көмегімен сүзеді және 2-3 рет ыстық сумен жуады. Сүзіндіні стаканға ауыстырады және 5 мл 10%-ды ВаСІ₂ ерітіндісін құяды және 80 мл-ге дейін буландырады.

Тұнбаны тығыз сүзгі арқылы сүзеді және 2-3 рет ыстық сумен жуады. Сүзіндіні және жуылған суды 100 мл өлшеуіш құтыға жинайды. Құтыдағы суытылған ерітіндіні белгіге дейін келтірді және араластырады. Алынған ерітіндінің 10 мл-ін 25 мл-лік құтыға ауыстырады және 5 мл НСІ (тығызд. 1,19), 2,5 мл 10%-ды тиомочвина ерітіндісін, 1 мл 20%-ды қалайы (II) хлоридін қосады және ерітінді көлемін сумен белгіге дейін келтіреді, араластырады.

30 мин кейін ерітінділердің оптикалық тығыздығын күлгін светофильтрлі ($\lambda_{\text{max}} = 400\text{nm}$) фотоэлектроколориметрде өлшейді. Егер рений мөлшері 5 мкг-нан 50 мкг-ға дейін және 50 мкг-нан 200 мкг-ға дейін болса өлшеуді сәйкесінше $l=5$ см және $l=2$ см болатын кюветада жүргізеді.

Салыстыру ерітіндісі ретінде құрамында ренийден басқа реактивтердің барлығы бар ерітіндіні қолданады. Рений мөлшерін градуирленген график бойынша анықтайды.

Градуирленген график түрғызу. Құрамында 5-10 мкг ренийі бар 25 мл өлшеуіш құтыларға салады және микробюретка арқылы аралығын 5-10 мкг-нан 5-тен 50 мкг ренийді, 5 мл НСІ-ды (тығызд. 1,19) құяды, 20 мл-ге дейін ерітіндіні сұйылтады және содан кейін 2,5 мл 10%-ды тиомочвина ерітіндісін, 1 мл 20%-ды қалайы (II) хлоридін құяды, ерітіндіні белгіге дейін сумен сұйылтады және араластырады.

Рений мөлшері 50-ден 200 мкг-ға деңін болса 25 мл өлшеуіш құтыға аралығын 50 мкг-нан 50-ден 200 мкг-ға дейін ренийді құяды және ары қарай жоғарыда жазылғандай жалғастырады.

Тантал-рений, вольфрам-рений, молибден-рений құймаларындағы ренийді диметилглиоксиммен көзбен шолып колориметрлік анықтау

Әдіс ренийді тұз қышқылды ерітіндіден оның диметилглиоксим мен қалайы (II) хлориді мен сары түске боялған комплекс түзуіне негізделген. Әдіс тантал-рений, вольфрам-рений, молибден-рений құймалардағы ренийдің 15%-ға дейінгі мөлшерін анықтауға қолданылады.

Талдау барысы

Құйманың 0,2 г мөлшерін платиналы ыдыста 5мл 40%-ды HF ерітіндісімен HNO₃-ті (тығызд.1,4) тамшылата қоса отырып ерітеді. Молибден -рений құймасын азот қышқылмен ерітеді

Егер еріту ақырын жүретін болса, ерітіндіні аздап қыздырады. Ерітіндіге қалақша ұшымен KNO₃ қосады. Құрғақ қалдықты ыстық суы бар фарфррлы ыдысқа ауыстырады, ыдыс ішіндегіні құрғағанша буландырады және 2-3 мл тұз қышқылын (тығызд. 1,12) ерітіндісі мен өңдейді, сулы жылытқышта буландырады. Бұл операцияны екі рет қайталайды және әр бір рет құрғағанша буландырады.

Содан кейін құрғақ қалдыққа 10-15мл 2н HCl қосады, ыдыс бетін әйнекпен жабады және сулы жылытқышта 10-15 мин қыздырады.

Ерітіндіні абайлап тығыз сүзгі арқылы 100 мл құтыға құяды, ал қалдықты қайталап 10-15мл 2н HCl мен өңдейді, содан кейін сүзгі арқылы құтыға сүзеді және бірнеше рет сүзгіні 2н HCl-нын ыстық ерітіндісімен жуады. Суығанан кейін ерітіндіге белгіге дейін тұз қышқылын құяды және араластырады.

Ренийдің мөлшеріне байланысты 2-5мл ерітіндіні (ерітіндінің алиquotты бөлігінде 0,05-0,5 мкг рений болу қажет) құтыдан 2-50 мл өлшемді колориметрлу сынауыққа ауыстырады, 5мл 2н тұз қышқылын, 1-2мл 1%- ды диметилглиоксимнің сптртті ерітідісін және 2мл 1%-ды қалайы (II) хлоридінің ерітіндісін құяд. Сынауықтағы ерітінділерді араластырады, біраз уақыта қойып қояды. Бір мезгілде стандарттау шкаласын дайындайды, мұнда сәйкесінше әр түрлі көлемдегі ренийдің стандартты ерітіндісін аралығын 0,2мл-ден, реактивтердің сол мөлшерін және анықталатын ерітіндінің тең көлмдегідей тұз қышқылы ерітіндісін қосады. 30-45 мин кейін боялған ерітінділерді салыстырады.

Ренийдің пайыздық мөлшерін төмендегі формуламен анықтайды:

$$\%Re = a \cdot T_{Re} \cdot 100 / v$$

мұнда, a - стандарттау шкаласына еңгізілген ренийдің стандартты ерітіндісі, боялу түсі бойынша талданатын ерітіндімен сәйкес келетін, мл ;

T_{Re} - ренийдің стандартты ерітіндісінің титрі,

v - колориметрлеуге алынған алиquotты бөліктегі үлгі мөлшері, г.

Құймалардағы ренийді спектрофотометрлік анықтау

Әдіс перренат -ионының алыс ультракүлгін аймағындағы спектрде жарықты интенсивті жұтуына негізделген. Сілтілік әдіспен балқыма негізінен алынған перренаттың түссіз ерітіндісін күкірт қышқылымен рН=5,5-7,5 болғанша бейтараптайды жәе оның оптикалық тығыздығын $\lambda=224\text{nm}$ -де өлшейді.

Әдіс әртүрлі негіздегі Al, W, Si балқыма құрамындағы ренийдің 0,25% -дан жоғары мөлшерін анықтауға қолданылады, Анықтауға V, Mo, арсенат және нитрит иондары кедргі келтіреді.

Талдау барысы

0,1-2г құйманы (рений мөлшеріне байланысты) 20-60 мл HCl және HNO₃ (3:1) қоспасында ерітеді. Никельді, кобалтті және хромды негіздегі қймаларды талдауда үлгіге 0,1г металды темірді қосады. Карбид толық ерігеннен кейін стакан ішіндегінісуытады, 10 мл күкірт қышқылын (тығызд, 1,84) қосады және екі рет S₀₃-тің әлсіз буының ізі пайда болғанша буландырады, ерітінді

температурасы 160°C -дан жоғарламау қажет. Суытылған ерітіндіге абайлап 80 мл су құяды, тұздар толық ерігеше қыздырады. Ыстық ерітіндіні бөлшектеп, алды ала 50-100 мл 25%-ды қайнағанға дейін қыздырылған NaOH құйылған 500 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады.

Талданатын ерітіндінің әрбір көлемін сілтiге қосқаннан кейiн құты iшiндегiнi мұқият араластырады. Өлшеуiш құтыдағы ерiтiндiнi суытады қалдырады. Ерiтiндiнi,екi күлсiз құрғақ сүзгi арқылы 250мл өлшеуiш құтыға сүзедi, Сүзiндiнi 500мл өлшеуiш құтыға ауыстырады, рН=5,5-7,5 болғанша бейтараптайды, H₂SO₄ (1:4)-пен универсалды индикатор сiнген қағаз бойынша бейтараптайды және ерiтiндiнi бегiге дейiн сумен келтiредi. Бiрдей мезгiлде бос бақылаушы тәжiрибенi жүргiзедi. Бақылаушы үлгiнi спектрофотометрлеу кезiнде салыстыру ерiтiндiсi ретiнде қолданады.

Ерiтiндiнiң оптикалық тығыздығын сутектi шамы бар толқын ұзындығы 224 нм-де кварцты әйнектен жасалған қалыңдығы 1см болатын кюветалы спектрофотометрде өлшейдi.

Градуирленген графиктi эталон немесе рений металының сынамаcы арқылы тұрғызады. Эталон сынамаcын құрамындағы рений мөлшерi 0,1 ден 1,2% -ды құрайтын есептеулер арқылы алады. Ренийдi бөлу операцияларының барлығын жоғарыда жазылған талдау барысындағыдай жүргiзедi.

Ренийдi тиогликоль қышқылымен спектрофотометрлiк анықтау

Тиомочевина қышқылы SnCl₂ қатысында рениймен ашық-қызыл түске боялған, максимум жарық жұтуы 320-350 нм аймақта болатын комплекс түзуге негiзделген:



Комплекc қышқылдылықтың кең аралығында рН=3-4 (H₂SO₄, HNO₃) түзiледi. Максималды боялу тиогликол қышқылының 10 есе артық мөлшерiнен және SnCl₂ 40 есе артық мөлшерiнде боялу қарқынды болады. Оптикалық тығыздық өзiнiң максималды мәнiне 20-30 мин кейiн ие болады және тәулiк бойы тұрақты болып қалады. Бугер-Ламберт-Бер заңы 25мл-де ренийдiң концентрациясы 0-700мкг аралықта сақталады. Ренийдi анықтауға К,Na,Mg,Al,Co,Ni,Cr,Ga,Zn,In, Ge,Tl,Cd және аздаған мөлшерде Mn,Cu, Mo, UO²⁺, кедергi келтiрмейдi, сонымен қатар анықтауға цитрат-, оксалат-, тартрат және ацетат-иондары кедергi келтiрмейдi. Fe³⁺ ионын аскорбин қышқылымен бүркемелейдi. Минимумы 0,4мкг рений/мл.

Ұнтақ түрдегi 0,1 г металды ренийдi қыздыра отырып 30-40мл NH₄OH (1:1)-ты 30%-ды H₂O₂-нi тамшылата қоса отырып ерiтедi және сулы жылытқышта құрғағанша буландырады. Құрғақ қалдықты суда ерiтедi, 1л көлемдегi өлшеуiш құтыға ауыстырады, сумен белгiге дейiн келтiредi. Ерiтiндiнiң құрамында 0,1мгRe / мл мөлшерде бар.

Реактивтер

Ренийдiң стандартты ерiтiндiсi, 50мкг/мл,

Тиогликол қышқылы, 0,01н ерiтiндiсi.

Қалайы (II) хлоридi, 01М ерiтiндiсi.

Күкiрт қышқылы, 10н ерiтiндiсi.

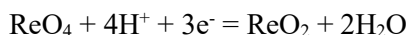
Градуирленген график тұрғызу. 25 мл-лiк өлшеуiш құтыларға аралығын 50 мкг-нан 50-250 мкг ренийдiң стандартты ерiтiндiсiн, 2мл күкiрт қышқылын, 1мл-ден тиогликол қышқылын және қалайы (II) хлоридiн құяды. Мұқият араластырады, белгiге сумен келтiредi және 30мин қалдырады. Бос ерiтiндiге қатысты толқын ұзындығы 320-350нм-де СФ-4 құрылғысыда оптикалық тығыздығын өлшейдi.

Талдау барысы

25 мл өлшеуiш құтыға құрамында 60-200 мкг ренийi бар ерiтiндiнiң аликвотты бөлiгiн еңгiзедi, және жоғарыда градуирленген графиктi тұрғызудағы әдiстеме бойынша жалғастырады, рений мөлшерiн анықтайды.

Ренийді құймалардан потенциометрлік анықтау

Әдіс перренаттың екі валентті хром тұзымен титрленген ерітіндімен тотықсыздануына негізделген. Бұл жағдайлардағы жеті валентті рений төрт валенттіге дейін тотықсызданады:



Платиналы индикаторлы электродтағы күрт секіріс 60-70°C-да күкірт қышқылының концентрациясы 4н және одан жоғары болғанда байқалады.

Ренийді анықтау аздаған мөлшердегі молибден (Re:Mo =1:1), сонымен қатар Fe,Ti,Cr,V,Ni,Co,Nb,Cu қатысында жүрді. Соңғылары ренийді екі валентті хром сульфаты ерітіндісімен титрлеу алдында аммиак пен және сілті мен тұндыру арқылы жеңіл бөлінеді

Әдіс құйма құрамындағы рений мөлшері 0,5%-дан жоғары болғанда ренийді 1-3% дәлдікпен анықтайды. Компенсациялы әдіспен потенциометрлік титрлеуге кез келген түрдегі потенциометр қолданылады. Индикаторлы электрод ретінде 0,2·1см әйнек түтікшеге салынған платиналы пластинка қолданылады; салыстырмалы электрод ретінде -қаныққан каломелді электрод қолданылады.

Талдау барысы

0,5г құйманы 50 мл азот қышқылы (тығызд.1,4) және 5мл (тығызд. 1,19) қоспасымен қыздыра отырып ерітеді. Ерітіндіні сулы жылытқышта 2-мл-ге дейін буландырады, аздаған мөлшерде су қосады, 2мл күкірт қышқылын (тығызд. 1,84) құяды және тағыда сулы жылытқышта буландырады, содан кейін әлсіз плитқада S0з-тің ақ қою буы пайда болғанша қыздырады. Бұл шарттарды сақтағанда ренийдің жоғалуы болмайды.

Қалдықты қыздыра отырып 50мл суда ерітеді, содан кейін аммиакпен (балқымалар үшін Fe,Cr,V,Ti,Nb) тұндыру немесе 5,% ыстық сілті ерітіндісімен (балқымалар үшін Co,Ni,Cu,) тұндыруды жүргізеді. Сүзіндіні аздаған көлемге дейін буландырады, лакмус қағазы арқылы қышқылды бейтарапты орта болғанша құяды, содан кейін күкірт қышқылымен (тығызд. 1,84) 5-бн концентрацияға келтіреді (7мл конц. күкірт қышқылы (тығызд. 1,84)соңғы 50мл көлемге дейін).

Титрлеуге 5; 10 немесе 20 мл рений мөлшеріне байланысты аликвотты бөлікті алады. Ерітіндіні титрлеуге арналған арнайы ұяшыққа салады, сол ұяшық арқылы тазартылған азот жіберіледі .Ерітіндіні 80°C- ға дейін қыздырады, 1мг KI қосады және 0,5н күкірт қышқылындағы 0,1M CrSO₄-пен титрлейді. Платиналы индикаторлы электродтың потенциалын потнциометрде (потенциал секірісі жақындағанда ерітіндіге тамшылатып қосу қажет).

Хром (II) сульфаты ерітіндісін дайындау. 29,421 г таза кептірілген K₂Cr₂O₇-ні 500мл суда 2мл өлшеуіш эрленмейр құтыда ерітеді және 27,8 мл 36 н күкірт қышқылымен қышқылдайды. Ақырындап аздаған мөлшермен 75 мл таза 30% -ды сутегі асқын тотығын K₂Cr₂O₇ –ні Cr³⁺ -ке дейін тотықсыздануы үшін қосады. Ерітіндіні қайнағанға дейін қыздырады, бөлме температурасына дейін суытады, 2л өлшеуіш құтыға ауыстырады және белгіге дейін сұйылтады.

Ерітіндіні сақтауға арналған бөтелкенің 2/3 бөлігін амальгамалы мырышпен толтырады және титрлеуге арналған бюреткамен және сутекті алатын қондырғымен жалғастырады. Ерітіндіні сақтауға арналған бөтелкені екі бөлікпен аздаған мөлшердегі дайындалған ерітіндімен шаяды да оны ерітіндімен толтырады. Cr³⁺ -тің Cr²⁺-ке тотықсыздануы бір тәуліктен кейін аяқталады.

CrSO₄ титрін CuSO₄ ерітіндісімен орнықтырады. (мысты ерітіндінің концентрациясын өлшеу әдісімен анықтайды.)

CuSO₄ ерітіндісін CrSO₄ ерітіндісімен титрлеуді келесідегідей жүргізеді: 2 мл CuSO₄ ерітіндісіне 3 мл HCl ерітіндісін (тығызд. 1,10) қосады және CuSO₄-ті платиналы электроды бар потенциометрде титрлейді. Дайындалған хром екі валенттінің ерітіндісі сутегі атмосферасында амальгамалы мырыш үстінде берік сақталады.

Молибден қатысында титрлеуді индикаторлы платиналы электродта екінші потенциал секірісінен кейін жүргізеді. CrSO₄ ерітіндісінің бірінші және екінші секіріс аралығындағы көлем ерекшелігі ренийді титрлеуге қажетті CrSO₄ мөлшеріне сәйкес келеді.

Титрленген Re мөлшерін формула бойынша есептейді:

$$\text{Re,г} = \text{N} \cdot \text{V} \cdot 62,10/1000,$$

мұндағы, N- CrSO_4 ерітіндісінің нормалдылығы;
V - ренийді титрлеуге жұмсалған CrSO_4 ерітіндісінің көлемі, мл;
62,10 - Re (VII)-нің Re(IV)-ге дейін тотыққан кездегі Re эквиваленті.

Ренийдің қолданылуы

Металды рений және оның құймасының ерекше физика-химиялық қасиеттеріне байланысты қазіргі кездегі маңызды техника салаларында жоғары деңгейде қолданылады.

Ренийдің жоғары температурада балқуы (3180°C), коррозияға тұрақтылығы және жоғары температурадағы механикалық қасиеттерінің жоғарылығына байланысты оларды ыстыққа төзімді құймаларда және қаптамаларда қолдануға мүмкіндік береді.

Ренийдің өте маңызды қолданылатын аймақтары:

- ыстыққа төзімді құймалар (жоғары дыбысты авиацияда және ракета техникаларын жасауда қолданылады).

- металлдарды қорғауға арналған қаптамалар.

- электроника (электронды шамдардың бөлшектері, энергияны термоионды өңдеу бөлшектері, күйдіру инелері, т.б.).

- термоэлементтерді дайындауда.

- авиация және авиациялық техника. (термоионды қозғалтқыштар бөлшектері, ракета қондырғылары, ракета техникасы бөлшектері).

- атомдық техника (атомдық реакторларды дайындау, термодарлар, радиациядан сақтану заттары, реакторлардың құрылымдық бөлшектері, және т.б.).

- пісіру техникасы.

- химиялық өндірісте (катализаторлар).

- жартылайөткізгіштер техникасы.

Молибден

Табиғатта таралуы

Молибден кең таралған сирек элементке жатады. Жер бетіндегі молибденнің кларкы $1 \cdot 10^{-5} \%$ (салмақтық пайыз).

Табиғатта молибденнің өзінің жеке 17 минералы белгілі. Ең кең таралған өндірістік минералы **молибденит** немесе **молибдендік жылтыр** MoS_2 болып табылады.

Молибденит-қара түсті минерал, сыртқы түрі графитке өте ұқсас. Қабыршақты құрылысқа ие, қалыпты температурада химиялық тұрақты. Ауада $300-400^\circ\text{C}$ -дан жоғары температурада тотыға бастайды да, $500-600^\circ\text{C}$ температура кезінде MoO_3 –ке дейін толығымен жанады. Өте жоғары температурада молибден (VI) оксиді қайта айналады.

Молибдендік, мысты молибдендік немесе вольфрамды-молибденді кен орындарының тотығу аймағында молибденнің мынадай минералдары кездеседі: CaMoO_4 **повеллит** (шеелит тобының минералдарына жататын), $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{MoO}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ **молибдит (ферримолибдит)**, PbMoO_4 **вульфенит**, $\text{Pb}(\text{Mo},\text{W})$ **чиллагит**, $\text{Cu}_3(\text{MoO}_4)(\text{OH})_2$ **линдгрениит** және т.б.

Вульфенит қорғасынның тотыққан кен орындарында кездеседі. Оның жиі серіктері халькопирит, сфалерит, пирит, галенит, ванадинит. Молибденнің басқа минералдары, сонымен қатар урандық полиметалдық кен орындарында, органикалық тұнбалы жыныстарда кездеседі.

Молибденнің ірі кен орындарына мысал болып Квеста (Нью-Мексико, АҚШ), Клаймак (Колорадо, АҚШ) және Норвегиядағы Кнабен табылады. Қазақстанда (Орталық Қазақстан, Қараоба кен орны) молибденнің өзінің жеке минералдары кездеседі: молибденит, повеллит, вульфенит, сондай-ақ құрамына молибден кіретін басқа минералдар: ферримолибдит, купротунгстит, ферритунгстит және т.б.

Минералдар мен кендерді ыдырату әдістері

Молибдендік минерал мен кенді ыдырату үшін: балқыту немесе күйдіргіш сілтілермен күйдіру, сондай-ақ қышқылдармен ыдырату қолданылады.

Балқыту

Балқытқыш ретінде натрий асқын тотығы, күйдіргіш сілтілер және олардың карбонаттары қолданылады. Құйманы сумен өңдеу кезінде молибден сулы сығындыға ауысады. Егер балқыту (немесе күйдіру) тотықтырғышсыз жүргізілсе, сулы сығындыны ерімейтін қалдықпен бірге сутегінің асқын тотығында қайнату керек, молибденнің алты валентті күйге дейін тотығуын қамтамасыз ету үшін, себебі оның төменгі валентті қосылысы сілті ерітінділерінде нашар ериді.

Балқыту операциясы (күйдіру)

Кеннің 0,5-0,1 г үлгісін 6-8 рет күйдіргіш натрмен бірге темір тиглында балқытады. Сульфидтердің және көп мөлшердегі темір (II) қатысында сілтіге

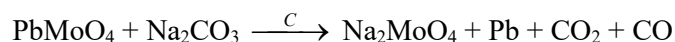
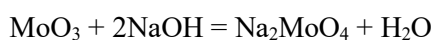
5 г натрийдің асқын тотығын қосу ұсынылған. Үлгіні тек натрий асқын тотығымен (мөлшері 6-8 еселі) балқытуға болады, бірақ бұдан көбінесе тигльдер бұзылады. Үлгіні сілтілік металдардың карбонаттарымен балқытуға болады.

Органикалық заттардың құрамы көп болғанда балқыту сілтілермен және әсіресе натрий асқын тотығымен өте қатты жүреді. Бұл жағдайда қыздыруды өте абайлап бастайды, құйманың бетінде лап етуді болдырмау керек, себебі бұл кезде молибден жоғалуы мүмкін. Көбіктену аяқталғаннан кейін қоспаны тағы қоңыр-қызыл қыздыру температурасы кезінде 5 мин қыздырады.

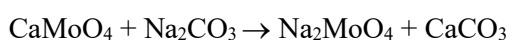
Құйманы суытқаннан кейін сумен сілтілендіреді. Егер балқыту натрий асқын тотығынсыз жүргізілсе, онда сығындыны қалдықпен бірге 2-3 мл 3% H_2O_2 -мен қайнатады, яғни молибденді алты валентті күйге дейін толық тотығуды қамтамасыз ету үшін.

Егер сулы сығындыға мыс ауысса (күлгін түс), онда ерітіндіні 5 мин бойы бірнеше тамшы формалинмен қайнатады, содан кейін сиымдылығы 100 мл өлшеуіш құтысында сүзеді және ерімеген қалдықты ыстық сумен шаймалайды. Ерітінді суығаннан кейін сумен белгіге дейін сұйылтып, араластырамыз.

Балқытудың сызба-нұсқалық үрдісін төмендегідей көрсетуге болады:

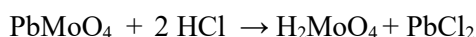
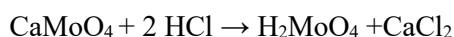
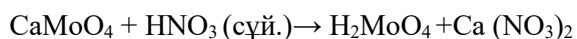


Еңгізілетін көміртегі қорғасын оксидін металға дейін тотықсыздандырады.



Қышқылдар әсерінен ыдырату

Молибденнің тотыққан минералдары сұйытылған қышқылдарда ериді, молибденит концентрлі азот қышқылының әсерінен ыдырайды:



Ыдырату операциясы

Мұқият үгітілген кеннің үлгісін сумен ылғандырады, 5-10 мл конц. HNO_3 қосады және 1 сағатқа қойып қояды. Содан кейін конц. тұз қышқылының үш есе көлемін қосады, қайнағанға дейін қыздырады, 5-10 мин. қайнатады, аздап суытады, 20 мл (1:1) H_2SO_4 қосады және бұға дейін буландырады. Ерітіндіні суытады, аздап су қосады және азот қышқылын толық жою үшін бу бөлінгенге дейін буландырады.

Егер кеннің құрамында молибденит болса, онда ол ыдырау кезінде қою-сұр қабықша түзіп жиі-

жиі қалқып бетке шығады. Молибденит қабықшасын ыдыратуды тездету үшін ыдыстың қабырғасын спиртпен (1-2 мл) жуу керек. Суығаннан кейін сульфаттық қалдыққа 30-40 мл су қосады және күкіртқышқылды тұздарды ерітіндіге ауыстыру үшін қайнағанға дейін қыздырады. Егер үлгінің құрамында мыс болса, бірнеше металдық алюминий түйірін қосады және ерітіндіні түссізденгенше қайнатады. Мыс алюминий бетіне кеуекті зат түрінде тұнады.

Ерімеген қалдықты сүзеді де, сүзіндіні сиымдылығы 100 мл өлшеуіш құтысына жинайды. Тұнбаны 1%-дық H_2SO_4 ерітіндісімен, содан кейін 2%-дық Na_2CO_3 ерітіндісімен, және ыстық сумен шаймалайды. Құтыдағы ерітіндіні суығаннан кейін белгіге дейін жеткізеді және араластырады.

Молибденді анықтау әдістері

Табиғи және өндірістік материалдарда әртүрлі мөлшерде молибден болады. Талданатын объектілердегі молибденнің мөлшеріне байланысты оны анықтау үшін химиялық, физика-химиялық және физикалық әдістер қолданылады.

Молибденнің мөлшері 1-50% болса гравиметриялық әдістер, 0,5-5% болса титриметриялық, ал 0,1%-тен төмен болғанда физика-химиялық әдістер қолданылады.

Молибденнің табиғи және өндірістік объектілердегі аналитикалық анықтау әдістеріне шолу әдебиеттерде келтірілді.

1985 пен 2001 жылдар аралығындағы молибденнің анықтау әдістеріне шолу В.М.Иванова, Г.А.Кочелаева, Г.В.Прохорованың "Молибденнің анықтау әдістері" атты мақаласында келтірілген (Журнал аналитической химии, 2002, том 57, №9, 902-917 бет.).

Аналитикалық тәжірибедегі молибденді анықтау үшін көбінесе химиялық және физика-химиялық әдістер қолданылады. Төменде әдістердің кейбіреулері келтіріледі.

Купронның көмегімен молибденді гравиметриялық анықтау

Купрон (L-бензоиноксим) құрамында ацетаттар бар сірке қышқылды ерітідіден, сонымен қатар құрамында 5% (көлемдік) сірке, фосфор, азот, тұз немесе күкірт қышқылынан тұратын ерітінділерден молибден (VI)-ны сандық тұнбаға түсіреді. Реагенттің артық мөлшерін тұндырмау үшін 20%-дық ерітіндіге ацетон қосады. Тұнбаны 105°C-та кептіреді және $MoO_2(C_{14}H_{12}N)_2$ түрінде өлшейді.

Анықтауға ниобий, кремний, палладий, вольфрам және тантал кедергі келтіреді, оларды бөлу керек. Ванадий (V) және хром (VI)-ң әсерін күкірт қышқылымен немесе Мор тұзымен тотықсыздандыру арқылы жояды. Молибденнің толық тұнбаға түсуіне шарап және фторсутек қышқылы кедергі жасайды.

Әдіс құрамында вольфрам кездеспейтін болаттарда молибденді анықтау үшін қолданылады.

Купрон (L-бензоиноксим) кедергі келтіретін элементтерден молибденді бөлуге пайдаланатын ең жақсы реагенттердің бірі.

Реактивтер

5%-дық күкірт қышқылындағы 5%-дық Мор тұзының ерітіндісі.

(1:1) ацетон және су қоспаларындағы 0,05 М купрон (L-бензоиноксим) ерітіндісі.

(1:1) ацетон және су қоспасы.

Тығыздығы 1,84 және 1%-дық күкірт қышқылының ерітіндісі.

Талдау барысы

Құрамында 8-20 мг молибден (VI)-ті бар талданатын ерітіндіге тығыздығы - 1,84 г/см³ 1-1,5 мл күкірт қышқылын қосады, 25 мл көлемге дейін ерітіндіні сұйылтады және (V)-ты ванадий мен (VI)-ты хромды тотықсыздандыру үшін Мор тұзының артық мөлшерін қосады. Араластыру кезінде тамшылатып 10 мл купрон ерітіндісін қосады және 10 минутқа қалдырады. Тұнбаның үстіндегі ерітіндіні №2 және №3 сүзетін тигль арқылы құйып алынады, тұнбаны 5 мл 1%-дық күкірт қышқылы арқылы декантациялап шаймалайды және сумен сүзгіге ауыстырады. Сүзгідегі тұнбаның сұйықтықпен көмкеріліп тұрылуын қадағалау керек. Содан кейін тигльдің қабырғасын және тұнбаны ацетон мен су қоспасының 5 мл көлемінен екі рет шаймалайды,

105°C-та тұрақты массаға дейін кептіреді және $MoO_2(C_{14}H_{12}N)_2$ түрінде өлшейді.

Тұнбаны фарфор тигіліне салып 500-550°C-та муфель пешінде күйдіруге болады және MoO_3 түрінде өлшейді.

Құймалар мен концентраттардағы молибденді гравиметрлік анықтау

Бұл әдіс рН 2-3 кезінде аммоний оксалатының қатысында $\text{MoO}_2(\text{C}_9\text{H}_6\text{ON})$ молибден оксихинолинатын тұнбаға түсіруге негізделген.

Молибден оксихинолинатын тұнбаға түсіру кезінде сандық түрде ниобий, цирконий, уран, хром (III), мыс, никель, титан, темір, сонымен қатар $\text{Mo:W}=2:1$ қатынасында вольфрам бөлінеді.

Әдіс ниобий және цирконий негізінде құймалардағы, сондай-ақ олардың концентраттарындағы молибденді анықтау үшін қолданылады.

Құймаларды талдау барысы

0,2-1 г құйманы сиымдылығы 200-300 мл стаканға салады, 2 г аммоний сульфатын, 5 мл концентрлі күкірт қышқылын қосады және қыздырады. Құйманы суытады, 5 г аммоний оксалатын, 40 мл су қосады және ерігенге дейін қыздырады. Ерітіндіні аммиакпен метилды қызыл бойынша бейтараптайды, 20 мл 1 н күкірт қышқылы ерітіндісін қосады және сумен 100 мл-ге (стакандағы белгіге) дейін жеткізеді. Қайнағанға дейін қыздырады, 10-15 мл 3%-дық оксихинолин ерітіндісінің (6 г реактивті 20 мл күкірт қышқылында (1:9) ерітеді және 200 мл-ге дейін сумен сұйылтады) бірнеше мөлшерін қосады және 1-2 мин. үздіксіз араластыру кезінде қайнатады.

Егер вольфрам болса, 10-15 мл 10%-дық қымыздық қышқылын қосады және тағы 2 мин. қайнатады.

Молибден оксихинолинатының тұнбасын №3 немесе №4 қатпарлы түппен бірге сүзгі арқылы сүзеді, 100-150 мл ыстық сумен жуылған түссіз шайынды сулар алғанға дейін шаймалайды және 120-140°C-та тұрақты массаға дейін кептіреді.

Молибденнің мөлшері келесі формуламен есептеледі:

$$\% \text{Mo} = \frac{(a-b) \cdot 0,2305 \cdot 100}{n}$$

Бұл жерде, а- кептіргеннен кейінгі тұнбамен бірге сүзіндінің массасы, г.

b- тигльдің массасы, г.

n- балқыманың үлгісі, г.

0,2305–молибденнің оксихинолинатын молибденге қайта есептеу коэффициенті.

Молибден концентраттарын талдау барысы

Фарфор отбақырашына 0,1 г концентратты салып, 650-700°C-та 6 г калий пиросульфатын қосып балқытады. Тигльді ақырындап суытады және 50 мл ыстық суы бар стаканға салады. Қорытпаны сілтісіздендіруге дейін қыздырады, (1:1) қатынастағы 5 мл күкірт қышқылын құйяды және 1-2 мин. қайнатады. Содан кейін тигльді стаканнан алып, біртіндеп ыстық сумен шаймалайды. Ерімейтін қалдықты сүзеді және ыстық сумен, 1%-дық танин ерітіндісінің тамшыларымен боялған дақтар беруі тоқтағанша қышқылдандырылған күкірт қышқылымен жуады. 50 мл көлемге дейін сүзіндімен шайынды суларды буландырады, 0,05 М 10 мл трилон Б ерітіндісін құйяды, метилді қызыл бойынша аммиакпен бейтараптайды, 1 н 7 мл күкірт қышқылын қосады және 100 мл-ге дейін су құйяды (стакандағы белгіге дейін). Қайнағанша қыздырады және күкірт қышқылында 10 мл 3 %-дық оксихинолин ерітіндісімен, рН= 4-5-ке дейін аммиакпен бейтарапталған молибденді тұндырады. Ары қарай құймаларды талдағандай талдайды.

Молибденді комплексонометрлік анықтау

1:2 компоненттер қатынасында молибден (V) пен этилендиаминтетрасірке қышқылы (ЭДТА) комплексті қосылыс түзеді, түзілу константасы $(1,75 \pm 0,52) \cdot 10^{11}$. ЭДТА-ның артық мөлшері қатысында күкіртқышқылды ортада гидразинмен молибден (VI)-ны молибден (V)-ке дейін тотықтызданады; ЭДТА-ның артық мөлшерін эриохром қара Т арқылы цинк тұзының стандартты ерітіндісімен титрлейді. Аликвотты бөлікте 20 мг-нан артық молибден болмауы керек, себебі

молибден комплексонатының ерітінділері қарқынды боялған, ол эквиваленттік нүктені анықтауда қиындықтар туғызады.

Анықтауға марганец, сілтілік және сілтілікжер элементтер кедергі келтіреді. Шарап қышқылы мен калий фторидінің қатысында, молибден (VI)-ның тотықсыздануынан кейін титан, ниобий, тантал, вольфрам, торий, алюминий, церий (III), лантан, уран (IV) кедергі келтірмейді. Хлорид-, сульфат-, нитрат-, фосфат-, ацетат-, тартрат- және цитрат- иондарының қатысында анықталуы мүмкін.

Құрамында висмут, кадмий, кобальт, цинк, никель, мыс, сынап, ванадий, хром және қорғасыны бар құймаларды талдау үшін қолданылатын әдіс. Сонымен қатар, бір бөлігінде ерітіндіден барлық ілеспелі элементтерді молибден (VI)-ны тотықсыздандырмай алдын-ала титрлейді, ал келесі ерітіндіден молибденнің (оның тотықсыздануынан кейінгі) және ілеспелі элементтердің қосындысын титрлейді.

Реактивтер

0,01 М цинк сульфатының ерітіндісі.

Кристалдық гидразин сульфаты.

6 н және 1:1 сұйытылған күкірт қышқылы.

25%-дық аммиак ерітіндісі.

pH=10 хлорид-аммиакты буфер ерітіндісі. 54 г аммоний хлоридін суда ерітіп, 350 мл 25%-ты аммиак ерітіндісін құйып және 1 л көлемге дейін сумен ерітіндіні сұйылтады.

Эриохром қара Т. 1:150 қатынаста натрий хлоридің құрғақ қоспасы.

Кристалдық шарап қышқылы.

Кристалдық натрий фториді.

Метилді қызыл. 0,2 г индикаторды 60 мл этанолда ерітеді және 40 мл су құяды.

0,005 М мырыш сульфатының ерітіндісі.

Талдау барысы

Ерітінділердегі молибденді анықтау. Құрамында молибдат күйіндегі 25-50 мг молибден бар зерттелетін ерітіндіні сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыда белгіге дейін сумен сұйылтады, араластырады және сиымдылығы 300 мл ыстыққа төзімді колбаға тамшуырен 10 мл ерітінді алады. Құтыға 10 мл ЭДТА-та ерітіндісін, 3 г гидразин сульфатын, 10 мл 6 н күкірт қышқылы ерітіндісін құяды, қоспаны 100 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, 5 мин. қыздырып қайнатады. Ерітіндіні суытады, 5 мл аммиак ерітіндісін, 20 мл хлорид-аммиакты буфер ерітіндісін және қалақшаның ұшымен эриохром қара Т (2-3 мг) қосады. Мырыш сульфаты ерітіндісімен көк түс ақшыл көк түске ауысқанша титрлейді.

1 мл 0,01 М ЭДТА-та ерітіндісі 1,92 г молибденге эквивалентті.

Құймалардағы молибденді анықтау. Құрамында 10-50 мг молибдені бар құйма үлгісін, құмды моншада қыздыра отырып сиымдылығы 50 мл ыстыққа төзімді шыны стаканда 1:1 қатынастағы 10 мл күкірт қышқылымен өңдейді, белгіге дейін сумен сұйылтады, араластырады. Сиымдылығы 300 мл құтыға дайындалған ерітіндіден тамшуырмен 10 мл алады, 20 мл ЭДТА ерітіндісін құяды, 70-80°C-та плитkada қыздырады. Ерітіндіні суытады, 2 г шарап қышқылын, 5 мл аммиак ерітіндісін, хлорид-аммиакты буфер ерітіндісін құяды және араластырады. Колбаға қалақшаның ұшымен 20-30 мг эриохром қара Т қосады және мырыш сульфаты ерітіндісімен көк түс ақшыл көк түске ауысқанша титрлейді. Құйма компоненттерін титрлеуге кеткен ЭДТА ерітіндісін белгілеп қояды.

Сиымдылығы 300 мл келесі құтыға тамшуырмен 10 мл ерітінді алынады, 20 мл ЭДТА ерітіндісі, 5 мл 6 н күкірт қышқылы ерітіндісін, 3 г гидразин сульфатын 2 г шарап қышқылын құяды, 60-70 мл суда қоспаны сұйылтады, қыздырады және 5 мин. қайнатады. Ерітіндіні суытады, 5 мл аммиак ерітіндісімен бейтараптайды, 20 мл хлорид-аммиакты буфер ерітіндісін құяды, қалақшаның ұшымен 20-30 мг эриохром қара Т қосады, ЭДТА-ның артық мөлшерін мырыш сульфаты ерітіндісімен көк түс ақшыл көк түске ауысқанша титрлейді. Молибден және құймада қалған компонентке кеткен ЭДТА ерітіндісінің V_2 көлемін есептейді.

$V_2 - V_1$ көлемдерінің айырмашылығы молибденмен әрекеттескен ЭДТА көлеміне сәйкес келеді.

Роданидтік әдіспен натрий вольфраматындағы және болаттағы молибденді фотометрлік анықтау

$1\text{MoO}(\text{CNS})_5\text{l}(2-)$ сары түске боялған қышқылдық ортада молибден (V)-тің роданидті комплексінің оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген әдіс. Молибден (VI)-ны тотықсыздандыру үшін әртүрлі тотықтырғыштар қолданылады: қалайы хлориді (II), калий иодиді, тиокарбамид, аскорбин қышқылы.

Кедергі келтіретін вольфрам (VI)-ны жою үшін лимон қышқылын қосады. Ниобий және тантал гидроксид түрінде бөлінеді. Рений анықтауға кедергі келтірмейді.

Құрамында хром, никель, ванадий, кобальт, ниобий, тантал, ренийі бар қоспалы болаттар, құймаларды анализдеуде, сонымен қатар натрий вольфраматын анализдеуде қолданылатын әдіс.

Талдау барысы

0,1 г болатты 10 мл 1:4 қатынаста күкірт қышқылын қосып қыздыра отырып ерітеді. Ерімей қалған карбидтерді 1 мл концентрлі азот қышқылымен тотықтырады. Күкірт қышқылының булары бөлінгенше қыздырады, суытады, 50 мл су құяды, қайтадан тұздар ерігенше қыздырады. Сиымдылығы 250 мл өлшеуіш құтыға ерітіндіні ауыстырады және белгіге дейін сумен сұйылтады. 10 мл 1:1 қатынаста күкірт қышқылымен вольфрамды болатты ерітеді, азот қышқылымен карбидтерді жояды, (1:1) қатынаста 5 мл күкірт қышқылын құяды және күкірт қышқылының булары бөлінгенше буландырады. Қалған қалдыққа 10 мл 50%-дық лимон қышқылын, 40 мл су құяды және абайлап вольфрам қышқылы ерігенше қыздырады (лимон қышқылының орнына 50 мл су және 4 г қымыздық қышқылын қосуға болады).

Ниобийлі болаттар, вольфрамды болаттар сияқты талданады, тек ғана қымыздық қышқылын қосқаннан кейін 30 мин. қыздыру керек. Тұнбаны сүзеді, сүзгіні 6 рет 5%-дық күкірт қышқылы ерітіндісімен шаймалайды. Сиымдылығы 250 мл өлшеуіш құтыға сүзіндіні жинайды және белгіге дейін сумен сұйылтады.

Сиымдылығы 250 мл өлшеуіш құтығаға ерітіндінің аликвоттық бөлігін құяды, (1:1) қатынаста 4 мл күкірт қышқылын, 15 мл су құяды, суытады, 4 мл 4 М калий роданид ерітіндісін, 5 мл 10%-дық аскорбин қышқылын (10 г аскорбин қышқылына 2 мл 0,1 н трилон Б ерітіндісін, 90 мл су, 10 тамшы құмырсқа қышқылын қосады) қосады, ерітіндінің көлемін белгіге дейін сумен жеткізеді.

20 минуттан кейін фотоэлектроколориметрде көк жарық сүзгімен кюветада 1=3 см ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді. Салыстыратын ерітіндінің құрамында роданидтен басқа барлық реактивтер болады. Молибденнің мөлшерін градуирлеу графигі арқылы табады.

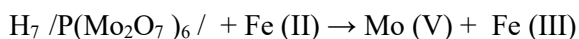
Градуирлеу графигін тұрғызу үшін таза металдық темірді ерітеді, онымен болатта жүргізілген операцияны өткізеді, бірақ молибденнің белгілі бір мөлшерін қосады.

Сиымдылығы 25 мл өлшеуіш құтыға 0,1-0,5 г натрий вольфраматын салады, 3 мл су құйып, ерігенше қыздырады. 7 мл 60%-дық лимон қышқылын құйып, біртіндеп араластырады, суытады және 4 мл 4 М калий роданид ерітіндісін, (1:1) қатынастағы 4 мл күкірт қышқылын қосады, содан кейін суытады. 5 мл 5 %-дық аскорбин қышқылының ерітіндісін құяды және сумен белгіге дейін жеткізеді. 15 минуттан кейін көк жарық сүзгімен 1=3-5 см кюветада оптикалық тығыздығын өлшейді. Молибденнің мөлшерін градуирлеу графигі арқылы табады.

Құрамында натрий вольфраматы немесе вольфрам қышқылы бар және молибденнің әртүрлі құрамды стандартты ерітінділерінен тұратын бірқатар ерітінділер пайдалана отырып, градуирлеу графигін тұрғызады.

Ферромолибдендегі молибденді фотометрлік анықтау

$(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot \text{FeSO}_4$ – Мор тұзының фосформолибдатының тотықсыздануы нәтижесінде Mo(VI)-ты көк түсті Mo (V)-ке дейін ауысатын көк фосфор-молибден ерітіндісінің оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген әдіс болып табылады.



Ферромолибден және молибден концентраттарындағы молибденді анықтау үшін қолданылатын әдіс.

Талдау барысы

Сыымдылығы 30 мл өлшеуіш құтыға 0,5 г ферромолибденді салып, (1:1) қатынастағы 3-6 мл азот қышқылымен қыздыра отырып ерітеді. Ерітіндіге 1 мл күкірт қышқылы (меншікті салмағы 1,84) мен 10 мл су құяды. Ерітіндіні күкірт қышқылының буына дейін буландырады. Стаканда (сыымд. 100) 6-7 мл аммоний гидроксидін қыздырады және абайлап, араластыра отырып қайнағанша қыздырылған зерттелетін ерітіндіге қосады. Түзілген суспензияны араластырады, ыстық сумен сұйылтады, суытады және сумен белгіге дейін жеткізеді (стакандағы белгі). Тұнбаны сүзіп, сүзіндінің бірінші бөлігін тастайды. Сыымдылығы 50 мл өлшеуіш колбаға 5 мл ерітінді алып, ерітіндіні Конго қызыл бойынша, 0,5 н тұз қышқылы ерітіндісімен колбаға индикатор қағазын сала отырып бейтараптайды.

Бейтарап ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеу үшін 5 мл Na_2HPO_4 натрий фосфатының ерітіндісін (сыымдылығы 1 л өлшеуішқұтыда оның 2 грамын ерітеді), 25 мл су, 3 мл 0,01 н Мор тұзының ерітіндісін (1,5 мл күкірт қышқылымен қышқылданған (менш. сал. 1,84) 15-20 мл суда 3,9 г Мор тұзын ерітеді) қосады және оны буфер қоспасымен белгіге дейін сұйылтады (50 мл 1 н натрий ацетатына 10 мл 1 н тұз қышқылы ерітіндісін құйып және 250 мл-ге дейін сумен сұйылтады). 10 минуттан кейін ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді. Құрамында 3 мг молибдені бар молибдаттың стандартты ерітіндісінен алынған, көк фосформолибденді ерітіндіні салыстырмалы ерітінді ретінде қолданады.

Градуирлеу графигін тұрғызу үшін, сыымдылығы 50 мл-лік құтыларға пипеткамен құрамында 2 мг/мл молибдені бар 2,4,6,8,10 мл аммоний молибдатының ерітінділерін алады (1 л суда 2,68 г аммоний молибдатын ерітеді).

Ерітіндіде иіс пайда болғанша аммиак ерітіндісін қосады, зерттелетін ерітінді сияқты Конго қызыл бойынша 0,5 н тұз қышқылы ерітіндісімен бейтараптайды. 5 мл натрий фосфаты ерітіндісін, 25 мл су, 3 мл 0,01 Мор тұзының ерітіндісін қосады және ерітіндіні буфер қоспасымен белгіге дейін сұйылтады. 10 минуттан кейін қызыл жарық сүзгімен фотоэлектрколориметрде ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді.

Құймалардағы молибденді спектрофотометрлік анықтау

Спектрдің алшақ ультракүлгін ауданында молибдат-ионының түсі қарқынды жұту қабілеттілігіне негізделген әдіс. Сілтілік әдіспен құйма негізінен бөліп алғаннан кейінгі түссіз молибдат ерітіндісін рН 6,5-9,5-ке дейін күкірт қышқылымен бейтараптайды және 1230 нм-де оның оптикалық тығыздығын өлшейді.

Әдіс 0,25% және оданда көп әртүрлі негіздер қатысында құймалардағы молибденді анықтауға мүмкіндік береді. Анықтауға ванадий, рений, арсенаттар және нитраттар кедергі келтіреді.

Талдау барысы

0,1-0,5 г құйма мен 0,1 г металдық темірді (темірді никель, кобальт және хром негізіндегі құймаларды талдауда тасымалдаушы ретінде қолданады) 50 мл тұз қышқылында қайната отырып (менш. салм. 1,19) ерітеді және 3-5 мл азот қышқылын (менш. салм. 1,4) қосады. Стакандағы карбидтер толығымен ерігеннен кейін суытады, 10 мл күкірт қышқылын (менш. салм. 1,84) қосады және күкірт қышқылының буына дейін екі рет буландырады. Суыған ерітіндіге абайлап 80 мл су құйяды, тұздар толық ерігенше қыздырады. Ыстық ерітіндіні абайлап, 100 мл қайнатылған NaOH ерітіндісі бар сыымдылығы 500 мл өлшеуіш колбаға аздаған тиісті бөліктермен аударады, біртіндеп араластырады. Колбаны белгіге дейін сумен суытады және 1-2 сағаттан кейін екі құрғақ күлсіз сүзгімен сүзеді. Фильтратты сыымдылығы 250 мл өлшеуіш колбаға жинайды, ерітіндінің осы бөлігін сыымдылығы 500 мл өлшеуіш колбаға ауыстырады, эмбебап индикатор бойынша рН 6,5-9,5-ке дейін күкірт қышқылымен (1:4) бейтараптайды, ерітіндіге белгіге дейін су құяды. Спектрофотометрлеу кезінде фон ретінде қолданатын ерітіндіге бір мезетте бақылау тәжірибе өткізеді.

$\lambda=230$ нм сутекті лампамен $l=1$ см кварц әйнектен жасалған кюветамен спектрофотометрде ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді.

Құрамында 0,1-тен 0,5%-ке дейін молибден бар №158 немесе 159 құймалардың стандартты үлгілерінің өлшенділері бойынша градуирлеу графигін тұрғызады. Молибденді бөлудің барлық операциясы талдау барысы бойынша жүргізіледі.

Молибден (VI) мен ванадий (IV)-ті ионалмасу әдісімен бөлу және оларды фотометриялық анықтау

Mo (VI) мен V (IV) ионалмасу әдісімен бөлу кезінде, ванадил VO^{2+} катионы түрінде КУ-2 сульфокышқылды катионитте ұсталып қалады да, бұл мезетте MoO_4^{2-} молибдат ионы лимон қышқылымен комплекс түзіп элюатқа айналуға негізделген әдіс болып табылады.

Реактивтер

(1:9) және 2 н күкірт қышқылы ерітіндісі.

1 н және 0,1 н лимон қышқылы ерітіндісі.

10%-дық аммоний роданиді ерітіндісі.

10%-дық қалайы хлоридінің (II) ерітіндісі.

30%-дық сутегінің асқын тотығы.

1 мл-де 0,1 мг молибдені бар аммоний молибдатының стандартты ерітіндісі.

1 мл-де 0,1 мг ванадийі бар ванадил сульфатының стандартты ерітіндісі.

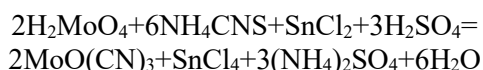
Талдау барысы

Mo (VI) мен V (IV)-ті бөлу. Құрамында молибден мен ванадийі бар ерітіндіге (көлемі 50 мл) 1 мл 1 н лимон қышқылының ерітіндісін қосып қышқылдандырады. Бұл ерітіндіні 30-35 тамшы/мин. жылдамдықпен КУ-1 катионитпен толтырылған түтікше арқылы өткізеді. Өткізу уақыты кезінде, түтікшедегі сұйықтық деңгейі катиониттің үстінен 1 см-н кем емес деңгейде болуын қадағалау керек. Ванадил иондары катионитте ұсталып қалады да, ал молибдат-иондары элюатқа айналады. Осыдан кейін катиониттен молибдат-иондары толығымен жойылу үшін катионит арқылы азғантай мөлшерде 0,1 н лимон қышқылы ерітіндісін өткізеді. Этилксантагенат пен молибден арасында теріс реакция болғанға дейін түтікшені лимонмен жуу жалғасады (2-3 тамшы конц. тұз қышқылының қатысында).

Сыымдылығы 100 мл өлшеуіш құтыға элюат пен шайынды суларды жинайды да және сумен белгіге дейін жеткізеді (А ерітіндісі).

Катионитпен сорбцияланған ванадил ионын (1:9) қатынастағы сұйытылған күкірт қышқылымен түтікшеден элюирлеу керек. Шаймалауды аздаған мөлшермен ванадий мен сутегінің асқын тотығы арасында теріс реакция болғанға дейін өткізіледі. Түтікшедегі элюатты 50 мл өлшеуіш құтыға жинайды және сумен белгіге дейін жеткізеді (В ерітіндісі).

Молибденді анықтау $MoO(CNS)_3$ сары түске боялған молибденнің роданидті комплексінің оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген фотометрлік әдіспен жүргізіледі. Молибденнің комплексті қосылысы қышқылдық ортада қалайы хлоридінің (II) қатысында түзіледі, яғни бұл кезде Mo (VI) -ті Mo (V)-ке тотықсызданады:

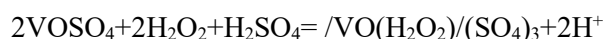


Молибденді анықтау үшін (А ерітіндісі) өлшеуіш құтыдан аликуот алады (190 мл) және 50 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады. Ерітіндіні 10 мл 2 н тұз қышқылын қоса отырып қышқылдандырады, содан кейін 5 мл 10%-дық аммоний роданиді ерітіндісін, 1 мл 10%-дық қалайы хлоридінің (II) ерітіндісін қосады, сумен белгіге дейін жеткізеді, суық сулы моншада 10 минут бойы суытады және 1=5 см кюветаларда 1=440 нм-де осы ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді. Молибденнің мөлшерін «оптикалық тығыздық – молибден концентрациясы» координаталарында тұрғызылған градуирлеу графигінен табады.

Молибденнің градуирлеу графигін тұрғызу үшін бір қатар стандартты ерітінділер сериясын дайындайды: 50 мл-лік өлшеуіш құтыларға 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 мл стандартты ерітінділерді құяды, ерітіндіні белгіге дейін жеткізеді, содан кейін жоғарыда жазылғандай бірте-бірте қажетті ерітінділерді құяды және оптикалық тығыздығын өлшейді.

Ванадийді анықтау

Ванадийді анықтау, сары түске боялған ванадийдің асқын тотық комплексінің оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген фотометрлік әдіспен жүргізіледі:

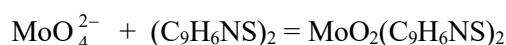


Ванадийді анықтау үшін (V ерітіндісі) өлшеуіш колбадан 5 мл аликвот алады және 50 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады. Ерітіндіні (1:9) күкірт қышқылымен қышқылдандырады, содан кейін 1 мл 30%-ды сутегінің асқын тотығын қосады және 1=5 см. кюветаларда 1=440 нм-де оптикалық тығыздығын өлшейді. Ванадийдің мөлшерін градуирлеу графигінен табады.

Ванадийдің градуирлеу графигін тұрғызу үшін 50 мл-лік өлшеуіш колбаларға 0,1; 0,4; 0,6; 0,8; 1,0 мл ванадийдің (1 мг/мл) стандартты ерітінділерін құяды, содан кейін жоғарыда жазылғандай бірте-бірте қажетті ерітінділерді құяды және оптикалық тығыздығын өлшейді.

(8-меркаптохиолин) тиооксинмен ферроқұймалардағы молибденді амперометрлік анықтау

Молибден (VI)-і қышқылдық ерітінділерде тиооксинмен тұндырады:



Бұл реакция молибденді тиооксин ерітіндісімен амперометрлік титрлеу негізінде көрсетілген. Титрлеу +1,1В (МИЭ) потенциалында платиналы электродта тиооксиннің тотығуы анодтық ток бойынша өткізіледі. Эквивалентті нүктеге дейін анодтық ток нөлге тең болып қалады, эквивалентті нүктеге жеткеннен кейін тиооксиннің артық мөлшері платиналы электродта тотығады және ток күші өседі. Эквивалент нүктесі 2:1 тұнба құрамына тең болады. Рений анықтауға кедергі келтірмейді.

Талдау барысы

1 г-дай ферромолибден өлшендісін қыздыра отырып (1:1) азот қышқылында ерітеді. Алынған ерітіндіні аммиакпен бейтараптайды және темірді (50г/л) натрий фториді ерітіндісімен тұндырады. Суыған ерітіндіні сүзбей сымдылығы 200 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және ерітіндіні сумен белгіге дейін жеткізеді. Араластырып және суытқаннан кейін 50 мл титрлеуге арналған стаканға 20 мл ерітіндіні алады. рН=1-ге дейін тұз қышқылының бірнеше тамшысын қосады және +1,1В (МИЭ) потенциалында 0,1 н тиооксин ерітіндісімен 0,1 мл титрант мөлшерін қоса отырып титрлейді. 30 минут сайын әрбір тиооксин мөлшерін қосқаннан кейін ток күшін өлшейді және «ток күші — тиооксин көлемі» координаталарында амперометрлік титрлеудің қисықтарын тұрғызады. Эквивалент нүктесін табады және анализ нәтижелерін есептейді.

Молибденнің мөлшерін келесі формуламен есептейді:

$$\text{Mo}(\%) = \frac{V \cdot M \cdot \text{Mo}(\text{экв}) \cdot V_1 \cdot 100}{a}$$

V- титрлеуге кеткен тиооксиннің көлемі, мл.

M- тиооксин ерітіндісінің молярлығы.

Mo(экв).-47,97-ге тең молибденнің эквивалентті

V₁-ерітіндінің жалпы көлемі, мл.

V₂-аликвоттың көлемі, мл.

a-ферромолибден өлшендісі, г.

ҚазМУ-нің (қазіргі аль-Фараби атындағы ҚазҰУ) сирек элементтер химиясы кафедрасында И.М.Павлов пен Э.К.Абетова әдістеме ұсынды. Журнал «Заводская лаборатория», 1963, №11, 1293 бет.

Минералды шикізаттардағы көп мөлшердегі молибденді полярографиялық анықтау

Құрамында күкірт және лимон қышқылы бар ерітіндіде тамшылағыш сынапты электродта молибден (VI)-ның тотықсыздануына негізделген әдіс. Молибденді сандық анықтау үшін Мо (V)-тің Мо(III)-ке дейін тотықсыздануына сәйкес келетін екінші толқынды қолданады.

Анықтауға темір, мыс, индий, ванадий және басқада элементтер кедергі келтіреді, сондықтан оларды КУ-2 немесе Н-формалы СДВ-3 катиониттерінде ион алмасу әдісімен бөледі. Вольфрам бұл кезде бөлінбейді және анықтау нәтижелерін бұрмалайды.

Талдау барысы

Сыымдылығы 100-150 мл стаканға 0,1-1,0 г ұнтақталған материалды салады, абайлап 15 мл тұз қышқылын (мен. салм. 1,19) қосады және қайнағанша қыздырады. 3-4 мл азот қышқылын (мен. салм. 1,4) құяды, дымқыл тұздарға дейін буландырады, (1:1) қатынаста 8-10 мл күкірт қышқылын қосады және құрғағанша буландырады. Құрғақ қалдыққа 15 мл 0,1 н күкірт қышқылы ерітіндісін құяды, 1 г лимон қышқылын қосады және қайнағанша қыздырады. Суыған ерітіндіні сыымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады сумен белгіге дейін жеткізеді және араластырады. 8-10 г катионитпен толтырылған сыымдылығы 50 мл колонканың астында орнатылған қағаз сүзгісі бар сүзгі арқылы ерітіндіні сүзеді. Бірінші элюат мөлшерін (25-30 мл) алып тастайды, келесісін құрғақ стаканға жинайды.

Ерітіндіні стаканнан электролизерға ауыстырады, ол арқылы 3 минут көмір қышқыл газын немесе сутегін жібереді және 0,25-тен 0,70 В (қан. каломельді электрод) кернеуде полярограмманы алады. Молибденнің мөлшерін градуирлеу графигі арқылы анықтайды.

Сол фонда (1 мл-де 1 мг Мо бар) аммоний молибдатының стандартты ерітіндісі үшін алынған полярограмма негізінде градуирлеу графигін тұрғызу жүрізіледі.

Иодидтің сутек асқын тотығымен тотығуының каталитикалық реакциясы бойынша молибденді электрохимиялық анықтау

Иодидтің сутек асқын тотығымен тотығу реакциясына молибден (VI) –ның каталитикалық әсеріне негізделген әдіс:



Бұл реакция реагенттің аз концентрациясында баяу өтеді. Молибден, вольфрам, титан, цирконий және басқада элементтердің айтарлықтай мөлшері болса реакция жылдам өтеді. Иодтың түзілу жылдамдығын өлшей отырып, молибденнің мөлшерін анықтауға болады. Иодтың түзілу жылдамдығын, оның +0,4В (МИЭ) потенциалында платиналы электродта тотықсыздануын ток күшін өлшей отырып қадағалауға болады.

Талдау барысы

Әртүрлі молибденнің мөлшері үшін «ток күші - уақыт» қисықтар алынады. Электролизерге 1 мл 0,01 М калий иодидінің ерітіндісін, 0,05 М тұз қышқылын ерітіндінің жалпы көлемі одан ары 20 мл болатындай құяды және молибденнің белгілі мөлшері: (0,5; 1,0; 2,0; 3,0; 4,0; 5,0). 10-12 мг, 1 мл-де құрамында 0,02 мг молибдені бар 0,25 мл, 0,5 мл, 1,0 мл, 1,5 мл, 2,0 мл, 2,5 мл аммоний молибдатының стандартты ерітінділеріне сәйкес келеді.

+0,4В потенциалда амперометрлік құрылғының тізбегі тұйықталады, 2 мл 0,01 М сутегі асқын тотығының ерітіндісін қосады, бір мезетте секундомерді қосады және 4-5 минут бойы аралықта уақытпен ток күшінің тәуелділігін түсіреді. Әртүрлі молибден мөлшері үшін кинетикалық қисықтар әртүрлі иілу бұрыштарын береді.

Градуирлі график тұрғызу. Әр түрлі молибден мөлшері үшін «I-t» кинетикалық қисықтарын тұрғызғаннан кейін, кинетикалық қисықтарының иілу бұрыштарының тангенсімен (реакция жылдамдығын сипаттайды) молибден мөлшерінің тәуелділігінің графигін тұрғызады. Иілу бұрышын транспортирмен өлшейді және кесте бойынша тангенсті табады. Зерттелетін ерітіндідегі молибден мөлшерін анықтау градуирлеу графигінен табылады.

ҚазМУ-нің (қазіргі Эль-Фараби атындағы ҚазҰУ) сирек элементтер химиясы кафедрасында Р.К.Шарипов мен О.А.Сонгина әдістеме ұсынды. Журнал «Заводская лаборатория», 1963, №11, 1293 бет.

Молибденді қолдану

Молибден қазіргі заманғы техника мен халық шаруашылығының басқада салаларында айтарлықтай орын алады.

Молибден шикізатының негізгі тұтытушылары болат құятын өндіріс пен қара металлургия болып

табылады, яғни ыстыққа төзімді, ыстыққа тұрақты, коррозияға қарсы және т.б бірден бір қасиеттерге ие болып келетін әртүрлі болат пен шойын өндіріледі. Барлық өндірілген молибденнің 90%-ке жуығы болат құятын өндірісте тұтынылады.

Молибденді қолданатын негізгі салалар: машинақұрылысы, қорғаныс өндірісі, ракеталық техника, радиоэлектроника, химиялық өндіріс, ауыл шаруашылығы.

Вольфрам

Вольфрамның табиғатта таралуы

Вольфрамның молибденге периодтық жүйедегі орнымен және атомдық, иондық радиустарының жақындылығымен түсіндірілетін ұқсастықтарға қарамастан бұл металдың орны геохимиялық үрдістерде әртүрлі.

Вольфрам тек қана құрамында оттегі бар минералдар береді, ал вольфрамның сульфиді WS_2 (**тунгстенит**) сирек кездеседі. Молибденде керісінше күкіртке (халькофильді қасиет) ынтықтылық өте анық көрсетілген және оның негізгі минералы молибденит (MoS_2) болып табылады.

Вольфрам табиғатта жеткілікті мөлшерде кең таралған. Оның кларкі - $2 \cdot 10^{-4}\%$. Жер бетінде вольфрам негізінде тотыққан минералдарының (вольфрам қышқылдары тұздары) негізгі құрамында кездеседі.

Вольфрамның жиырмадан астам минералдары белгілі. Оларды екі топқа бөлуге болады: **вольфрамит** тобы және **шеелит** тобы. Вольфрамит тобына темір мен марганецтің вольфраматы – **ферберит** $FeWO_4$, **гюбнерит** $MnWO_4$ және олардың изоморфты қоспасы $(Fe,Mn)WO_4$ вольфрамит минералы жатады.

Шеелит тобына: $CaWO_4$ **шеелит-кальций вольфраматы** (осы минералдағы вольфрамды ашқан швед химигі Шееленің атымен аталған), $Ca(Mo,W)O_4$ **повеллит**, $Pb(Mo,W)O_4$ **чиллагит**, $PbWO_4$ **штольцит**, $(Ca,Cu)WO_4$ **купрошеелит**.

Вольфрамның өндірістік минералдары вольфрамит пен шеелит болып табылады.

Вольфрам кенінің (вольфрамит пен шеелит) бай қоры ҚХР, Бирма, АҚШ-та орналасқан. Крамат-Пулайда (Малай штаты) шеелитің ірі кен орны белгілі.

Қазақстанда (Орталық Қазақстан, Қараоба) вольфрамның келесі минералдары кездеседі: гюбнерит, шеелит, повеллит, штольцит.

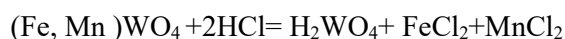
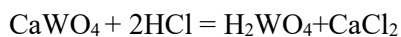
Вольфрамды минералдар мен кендерді ыдырату әдістері

Вольфрам минералдары мен кендерін ыдырату үшін қолданылады: вольфрам қышқылын бөле отырып қышқылдармен ыдырату, және калий немесе натрий пиросульфат қатысында сілтілер немесе карбонаттармен балқыту. Қандайда бір ыдырату әдісін қолдану кеннің құрамына және вольфрамның негізгі таңдалған әдісіне байланысты.

Қышқылдармен ыдырату

Бұл әдісте вольфрам қышқылын тұнбаға айналдырады, ал вольфрам қышқылымен бірге түсетін кремний қышқылынан басқа қоспалар ерітіндіге айналады. Минералдар мен кендерді ыдырату үшін әртүрлі қышқылдар: тұз, азот, күкірт, фторсутек (балқытқыш), қымыздық қышқылдары қолданылады.

Тұз және азот қышқылдары көбінесе бай кендер мен концентраттарды талдау кезінде қолданылады:

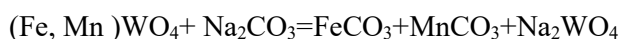
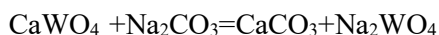


Фторсутек және күкірт қышқылдарымен ыдыратуды кедей кендермен және байытудың қалдықтарын талдау үшін қолданылады. Шеелит қымыздық қышқылымен оңай ыдырайды. Бұл әдіс вольфрам минералындағы кейбір қоспаларды анықтауда қолданылады.

Кендер, металдық вольфрам және құймаларды сондай-ақ фторсутек, азот қышқылдарының қоспасы арқылы өңдегенде ерітіндіге ауысады, мұнда бір уақытта кремний қышқылы жойылады. Хлорлы және фосфор қышқылдарының қоспасы құймаларды анализдеу кезінде жиі қолданылады, бұл кезде металдық вольфрам, ферровольфрам және вольфрамды болат толығымен ериді.

Сілтілер мен карбонаттар арқылы балқытып ыдырату

Ыдыратуды содамен күйдіру немесе сілтімен балқыту арқылы жүргізіледі. Үрдіс кальций немесе темір (марганец) вольфраматтары және сода немесе күйдіргіш натр арасындағы реакцияларға негізделген, нәтижесінде вольфрам еритін вольфраматтарға айналады, ал кальций, темір және марганец ерімейтін қалдықта қалады:



Калий пиросульфатында балқыту аммоний карбонаты немесе органикалық қышқылдар ерітінділерінен вольфрамды бөліп алу, әдетте қоспаларды бөлу және анықтау үшін қолданылады. Құйманың суда еруі кезінде вольфрам қышқылы жартылай тұнбаға түседі.

Вольфрамды анықтау әдістері

Вольфрамды анықтау үшін әртүрлі сезгіштікке ие әдістер қолданылады себебі; вольфрамды ондаған бір пайыздардан (шеелит, концентрат, құйма, болат) $10^{-7}\%$ -ға дейінгі (таза және өте таза металдар, жартылай өткішгіштер, су, биологиялық объектілер және т.б.) мөлшерде анықтау қажет.

Вольфрамның көп мөлшері гравиметрлік, титриметрлік әдістермен, аз мөлшерін фотометрлік, спектралдық, электрохимиялық, радиоактивациялық әдістермен анықталады.

Вольфрамды анықтау әдістері және вольфрамның табиғаттағы, өндірістік объектілерде анықтау әдістеріне шолу келесі монографияларда көрсетілген:

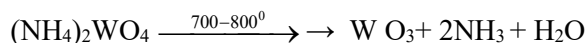
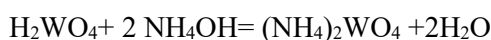
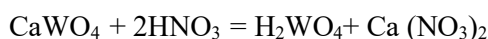
1. А.И.Бусев, В.М.Иванов, Т.А.Соколова. "Аналитическая химия вольфрама"-.М.: Изд. "Наука", 1976 г.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. "Руководство по аналитической химии редких элементов"-.М.: Изд. "Химия", 1978г.

Концентраттардағы вольфрамды гравиметриялық анықтау

Әдіс концентраттарды минералды қышқылдармен ыдырату кезінде вольфрам қышқылының тұнбаға түсуіне негізделген.

Вольфрам қышқылын қышқылдарда ерімейтін компоненттер мен қоспалардан бөлу үшін аммиак ерітіндісінде ерітеді. Алынған аммоний вольфрамат ерітіндісін құрғағанша буландырады және вольфрам (VI) WO_3 оксидіне дейін күйдіреді:



Реактивтер

Тығыздығы 1,1 тұз қышқылы,

Тығыздығы 1,36 азот қышқылы,

Аммоний нитратының қатты және 5% -дық ерітіндісі.

10% -дық аммиак ерітіндісі.

(1:9) аммиак ерітіндісі.

Тығыздығы 1,84 күкірт қышқылы.

Тығыздығы 1,12 фторсутек қышқылы.

Талдау барысы

Жақсы ұнтақталған 0,3-0,15 г мөлшердегі концентратты сымдылығы 250-300 мл ыстыққа төзімді стаканға аударады. 80-120 мл концентрлі тұз қышқылын құяды,

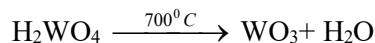
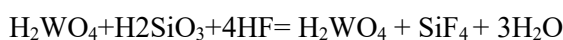
әйнекпен жабады және қайнап тұрған сулы моншада шыны таяқшамен араластыра отырып 3 сағаттан кем емес уақыт бойы қыздырады.

Берілген уақыт өткеннен кейін әйнекті алады, оны стаканның үстінде 2-3 мл дистелденген сумен шаймалайды және ерітіндіні 10-15 мл көлемге дейін буландырады; 10-15 мл концентрлі азот қышқылы ерітіндісін құяды және тағыда стаканды әйнекпен жабады. Қарқынды реакция аяқталғаннан кейін әйнекті шаймалайды және ерітінді құрғағанша буландырады.

Құрғақ қалдыққа 10 мл концентрлі азот қышқылы ерітіндісін құяды және тағыда буландырады. Бұл операцияны 2-3 рет қайталайды. Содан кейін 2 г аммоний нитратын, 50 мл дистелденген суды және 4 тамшы концентрлі азот қышқылы ерітіндісін қосады, қайнағанға дейін қыздырады және тұнғаннан кейін, 15-20 минут өткен соң ерітіндіні тығыз сүзгі (көк жолақ) арқылы таза стаканға декантациялайды. Тұнбаны декантация әдісімен 5-7 рет жылы азот қышқылының аз мөлшерімен қышқылдандырылған 5%-дық аммоний нитраты ерітіндісімен шаймалайды. Сүзінді пен қалдық суларды төгіп тастайды.

Вольфрам қышқылы тұнбасының негізгі мөлшері бар стаканға сүзгіні салады, 30-40 мл 10% -дық аммиак ерітіндісін қосады, әйнекпен жабады және сулы моншада тұнба толық ерігенше қыздырады. Орташа тығыздықты сүзгі (ақ жолақ) арқылы сүзеді, 700-750°C-та тұрақты массаға жеткізілген платиналы табақшада сүзіндіні жинайды. Стакандағы және сүзгідегі тұнбаны шаймалау, сондай-ақ сүзіндінің стаканнан платиналық ыдысқа сандық ауысуы, сұйытылған (1:9) аммиак ерітіндісімен жүргізіледі; платиналық ыдыстағы аммоний вольфраматы ерітіндісін сулы моншада құрғағанша буландырады.

Табақшадағы қалдықты абайлап құрғатады 700-800°C кезінде 1-2 минут бойы муфель пешінде күйдіреді. Оны суығаннан кейін бірнеше тамшы дистелденген сумен суландырады, содан кейін 3-4 тамшы концентрлі күкірт қышқылы ерітіндісін, 2-3 мл концентрлі фторсутек қышқылы ерітіндісін қосады және алдымен сулы, содан кейін құмды моншада SO₃ буы тоқтағанша буландырады. Бұл операцияны вольфрам қышқылымен бірге тұнбаға түсетін кремний қышқылын бөлу үшін жүргізеді. Кремний қышқылы ұшқыш кремний фторидін түзеді. Ал вольфрам қышқылын тұрақты массаға дейін 700°C-та (5-10 мин.) муфель пешінде күйдіреді:



Вольфрам (VI)-ның мөлшерін вольфрам (VI) WO₃ оксидін қайта есептеуде келесі формула арқылы есептейміз:

$$\% \text{WO}_3 = a \cdot 100 / p$$

a- тұнбаның массасы, WO₃, г

p- концентрат үлгісі, г.

Ферровольфрамдағы вольфрамды гравиметрлік анықтау

Вольфрамды рН=1-6 кезіндегі β-нафтохиолинмен (C₁₃H₉N) тұндыруға негізделген әдіс. Анықтауға никель, цинк, марганец, алюминий, титан, қорғасын, бериллий, цирконий, ванадий, хром және аз мөлшердегі темір кедергі келтірмейді. Ал егер темір мөлшері көп болса, алынған тұнбаны аммиакпен өңдеп және оны қайтадан вольфрамды β-нафтохиолинмен тұндырады. Егер молибден болса, онда вольфрамды аса қышқыл ортада тұндырады.

Бұл әдіс шойын, болат, балқыма, шлак және кендерді талдауға қолданылады.

Реактивтер

2%-дық β-нафтохиолин ерітіндісі. 2 г реагентті 100 мл суда концентрлі күкірт қышқылымен қышқылдандырып ерітеді.

Қымыздық қышқылының қаныққан ерітіндісі.

30%-дық сутектің асқын тотығы.

1:1 күкірт қышқылының сұйытылған ерітіндісі.

2%-дық тұз қышқылы ерітіндісі.

*10%-дық және 25 %-ты аммиак ерітінділері.
2%-дық аммоний нитратының ерітіндісі.
Кристалдық калий (II)-нің гексацианоферраты.*

Талдау барысы

0,25-0,50г ферровольфрам үлгісін сиымдылығы 500 мл стаканға салады да,

30 мл қымыздық қышқылымен және 5 мл сутектің асқын тотығымен қыздыру арқылы ерітеді. Ерітіндіні абайлап аз мөлшерге дейін буландырады да, суыған қалдыққа 15 мл күкірт қышқылын тамшылатып қосады. Стакандағы қалдықты күкірт қышқылының буы бөлінгенге дейін 3 минут бойы қыздырады. Ерітіндіні суығаннан кейін 400 мл суық сумен сұйылтады және біртіндеп тұз ерігенше қыздырады; 30 мл β -нафтохиолин ерітіндісін қосады және бөлме температурасында 1-2 сағатқа немесе түнге қалдырады.

Тұнбаны сүзгіде (көк жолақ) бөліп алады, тұз қышқылымен темірдің (калий гексацианоферраты кристалдарының сынамасымен) ионының теріс реакциясына дейін шаймалайды. Шайылған тұнбаны бүктелген сүзгімен бірге тұндыру жүргізілген стаканға салады да, 50 мл 10%-дық аммиак ерітіндісімен өңдейді. Тұнба ерігеннен кейін сүзгіні шыны таяқшамен ұнтақтайды. Ерітінді бар стаканды 20-30 минут сулы моншада қыздырады және бірнеше рет 2,5%-дық аммиак ерітіндісімен шаймалай отырып қағаз массасын сүзеді.

Сүзгіні суығаннан кейін тұз қышқылы ерітіндісімен $\text{pH}=3-4$ -ке дейін қышқылдандырады және 20 мл β -нафтохиолин ерітіндісін қосады. Тұнбаны сүзеді, 2 рет тұз қышқылы ерітіндісімен, 2 рет аммоний нитратының ерітіндісімен шаймалайды, фарфор тиглыне салады, құрғатады және муфельдік пеште әлсіз қыздыруда (вольфрам сублимациясын болдырмау үшін), ал содан кейін $500-650^{\circ}\text{C}$ -та күлдендіреді.

Вольфрамның қайта есептеу факторы 0,931.

Болаттағы вольфрамды титриметриялық анықтау

Бұл әдіс вольфрам қышқылының бөлінуіне негізделген, оны артық мөлшердегі күйдіргіш натрий ерітіндісінде ерітеді және артық қалған натрий ерітіндісін қышқылмен титрлейді.

Реактивтер.

1:1 және 5:95 сұйытылған тұз қышқылы.

Тығыздығы 1,4 азот қышқылы.

1%-дық калий нитраты ерітіндісі.

1%-дық күміс нитраты ерітіндісі.

Сілтінің титрленген ерітіндісі. Көлемі 10 мл концентрлі күйдіргіш натр (200г/л) ерітіндісіне 1,8 мл жаңа қайнатылған суды және 0,5 г барий хлоридін құяды; хлоркальцийлі түтігі бар сиымдылығы 2 л шыны ыдыста сақталады. Ерітіндіні қымыздық қышқылының нақты үлгісі бойынша стандарттайды.

Қышқылдың титрленген ерітіндісі. Тығыздығы 1,4 болып келетін 65 мл азот қышқылын 2 л көлемге дейін сумен сұйылтады. Ерітіндінің титрін фенолфталеин мен күйдіргіш натрдың стандартты ерітіндісімен анықтайы.

Эталонда 1%-дық фенолфталеин ерітіндісі.

Талдау барысы

Стаканда 0,5-1г болаттың үлгісін ыстық (1:1) тұз қышқылымен ерітеді және азот қышқылын қосады. Ерітіндіні қайнатады, 60 мл ыстық су,

5 мл (1:1) тұз қышқылы құяды да тағыда 5 минут қайнатады. Вольфрам қышқылының тұнбасын қос қабатты (көк жолақ) сүзгіде бөледі, (5:95) ыстық тұз қышқылымен, және сумен хлор иондарының теріс реакциясына дейін жуады (күміс нитраты сынамасымен бірге). Болатты еріткен стаканды калий нитраты ерітіндісімен жуады, оған тұнбасы бар сүзгіні ауыстырады да 60 мл ыстық су құяды, араластыра отырып сүзгіні ыдыратады, 2 тамшы фенолфталеин құйып, титрленген сілті ерітіндісінің қалдығындағы вольфрам қышқылын ерітеді. Сілтінің қалдығын азот қышқылы ерітіндісімен ерітінді түссізденгенше титрлейді. Сүзгімен қатарласа бақылау тәжірбиесін өткізеді.

Титрлеу нәтижелерінен болаттағы вольфрамның мөлшерін есептейді.

Вольфрамды роданидтік әдісімен фотометрлік анықтау

Әдіс жасыл-сары түске боялған вольфрам (V)-тің роданидпен комплексті қосылысының оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген.

W(VI)-ның W(V)-ке дейін тотықсыздануы титанның (III)-ті хлоридімен жүргізіледі. Тотықтырғыштың күлгін түсі оптикалық тығыздықты өлшеудің дәлдігіне мүлдем әсер етпейді (көк түсті жарық сүзгі). Молибден (VI)-ні анықтауға кедергі келтірмейді, өйткені роданидпен әлсіз боялған комплексті қосылыс түзе отырып молибден (III)-ке дейін тотықсызданады; хром, ванадий, селен және теллур анықтауға кедергі келтіреді; мышьяк пен сурьманың әсерін гипофосфитпен жояды. Анықтауға титан, ниобий, тантал, мыс және платиналы металлдардың туындыларының элементтерімен, сонымен қатар фтор және фосфор кедергі келтірмейді.

Минералды шикізаттағы 1,5-0,003 % вольфрам, (10 %) мышьяк, (3 %) сурьма, (0,5 %) молибден, (0,3 %) хром, (0,1 %) ванадий, селен, теллур катысында анықтауға мүмкіндік беретін әдіс.

Реактивтер

1 мг/мл вольфрамның стандартты ерітіндісі.

25%-дық калий роданидінің ерітіндісі.

2%-дық күйдіргіш натр ерітіндісі.

0,1 н титанның (III)-ті хлоридінің ерітіндісі. 15%-дық титан хлоридінің бір көлеміне, (1:1) тұз қышқылының тоғыз көлемін қосады. Ерітінді жаңадан дайындалған болу керек.

Тығыздығы 1,19 тұз қышқылы.

Градуирлі график тұрғызу. Сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға 1 мл аралықпен 5 мл стандартты вольфрамат ерітіндісін құяды, 10 мл көлемге дейін күйдіргіш натр ерітіндісімен сұйылтады, 2 мл-ден калий роданиді ерітіндісін, 12 мл-ден тұз қышқылы және

0,2 мл-ден титан (III)-ті хлоридінің ерітіндісін құяды. 5 минуттан кейін белгіге дейін сумен сұйылтады және көк жарық сүзгімен фотоэлектрколориметрде оптикалық тығыздығын өлшейді. «Оптикалық тығыздық-вольфрамның концентрациясы» координаталарында алынған нәтижелермен градуирлеу графигін тұрғызады.

Талданатын ерітіндідегі вольфрамның мөлшерін, градуирлеу графигі арқылы табады.

Вольфрамды қолдану

Қазіргі заманғы техникада вольфрам айтарлықтай маңызды роль атқарады. Өнделген вольфрамның тек ғана 70%-ке жуығы ферровольфрам өндірісіне жіберіледі.

Вольфрамды қолданудың ең маңызды салалары.

Болат құйатын өндіріс - тез кесетін аспаптық болат, қышқылға төзімді, ыстыққа төзімді және қатты құймалар, басқа арнайы құймалар өндірісі.

Электротехника - электрошамдарының сымдарында, электроваккумды құралдар, радиоаспаптар, электрлік жалғастырулар, токтың түзеткіштері және т.б. бөлшектерде қолданылады.

Рентгенотехника-рентген түтіктеріндегі антикатодтар.

Химия өндірісінде- катализаторлар, алкалоидтар мен басқа заттар үшін реактив ретінде, бояғыш өндірісінде (вольфрамды бронзалар) қолданылады.

Ванадий

Ванадийдің табиғатта таралуы

Ванадий кең таралған элементтерге жатады. Жер қабатындағы оның мөлшері 0,025 салмақтық пайызды(кларк) құрайды. Ол мысқа, қорғасынға, мырышқа, қалайыға қарағанда кең таралған.

Ванадидің 70 тен астам минералдары белгілі, олардың құрамында ванадий әр түрлі валенттік дәрежеде жүреді. Бірақта ванадидің негізгі көптеген мөлшері табиғатта шашыраңқы жағдайда кездеседі. Ванадийдің маңызды минералдарына төмендегілер кіреді:

Патронит V_2S_5 (ванадий сульфиді). Көбінесе Перуде кеңінен тараған.

Роскоэлит не ванадий слюдасы $KV_2(AlSi_3O_{10})(OH)_2 \cdot K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 2V_2O_3 \cdot 6SiO_2 \cdot 2H_2O$. Көп мөлшерде ванадий бар силикат, 32,4% V_2O_3 бар. Кен орындарының тотыққан зоналарында ванадий ванадат түрінде кездеседі.

Карнотит немесе уранды слюда $K_2U(VO_4)_2O_4 \cdot 3H_2O$ немесе

$K_2O \cdot 2U_2O_3 \cdot V_2O_5 \cdot 2H_2O$. Ең негізгі кен орындары Колорада (АҚШ) және Катанга (Конго).

Тюямунит $CaU_2(VO_4) \cdot 8H_2O$ немесе $Ca(U_2)2 \cdot n_2O$. Құрамында 59% UO_3 және 19.06% V_2O_5 бар.

Ванадинит $Pb_5(VO_4)_3Cl$. Белгілі кен орындары Родезияда, Австралияда және Мексикада.

Деклаузит $(Zn,Cu)Pb(VO_4)OH$, құрамында 22,7%ке дейін V_2O_5 бар. **Куродеклаузит** $(Pb,Cu)(VO_3)OH$, 17,41% V_2O_5 бар.

Бірақта ванадидің өзінің белгілі минералдарынан басқа, негізгі басты көзі болып оның меншікті емес ванадий кендері болып табылады, олардың құрамында ванадий қоспа түрінде кездеседі. Олар темірдің қалдық кендері және титаномагнетиттер, апатиттер, саз балшықтар, бокситтер, уранды кен орындары, фосфориттер, асфальтиттер, битумдар, Шунгит мұнайында 1% -ға дейін ванадий бар. Магнетитті және титаномагнетиті кендерде ванадий изоморфты темірді алмастырады (ванадий (III) және темір (III) иондарының радиустары сәйкесінше 0,65 және 0,67А).

Олардың құрамында V_2O_5 0,3% -дан 1,2 %-ға дейін болады.

Титаномагнетиттердің ең басты кен орындары АҚШ та, Финляндияда, ҚХР, Индияда.

Қазақстанда (Орт. Қазақстанда, Қараоба) құрамында ванадиі бар минералдары - магнетит, ильменит, сульфанит- $CuVS_4$ (Қаратау, Ұлытау, Жабағалы) кездеседі.

Ванадий кендері мен минералдарын ыдырату әдістері

умен Құрамында ванадийі бар минералдар мен кендерді ыдыратуға қышқылды және балқыту әдістері қолданылады.

Қышқылды ыдырату ванадаттарды талдауда және ванадий мөлшері өте жоғары кендерге қолданылады. Ең жақсы еріткіш азот қышқылы болып табылады. Егер құрамында органикалық заттар болса үлгіні жуықтап өртейді.

Балқыту арқылы ыдырату. Силикатты жыныстарды 5-6 рет содаға аздаған мөлшерде селитра қоса отырып балқытады. Балқытуды (платиналы темірлі, никельді отбақырашта) біртекті масса алғанша және көпіршіктердің бөліну тоқтағанша жүргізеді. Балқыманы сілтісіздендіргенде ванадий сулы сорындыға өтеді.

Темір немесе түсті металдар кендерін темір немесе никельді отбақыраштарда күйдіргіш сілтімен немесе селитра аздап қосылған содамен не болмаса сутегі асқын тотығымен балқытады. Өте көп мөлшерде ванадийі бар титаномагнетиттерді талдауда балқыту ұзақ болуы керек; ерімейтін қалдықтарды ванадийға қайтадан балқытып сынап көреді. Бұл жағдайда содамен және селитрамен платиналы тигелге балқыту сенімді болады. Осындай және басқадай жолмен алынған балқыманы сумен сілтісіздендіріп, ерімейтін қалдықтан арылу үшін сүзеді және оны сода және сілті қосылған ыстық сумен жуады.

Ванадийді анықтадың әдістеріне байланысты сорындыны азот немесе күкірт қышқылымен қышқылдандырады; егер қышқылдандырғанда кремний қышқылы бөлінсе, ерітіндіні буландырады, қалдықты қышқылмен өңдейді, 40-50 мл ыстық сумен сұйытып тұнбаны сүзеді. Өте көп мөлшерде кремий қышқылы болғанда , әсіресе ванадиге кедей жыныстарды фтросутекпен және азот қышқылымен ыдыратуға болады.

Ванадийді анықтауға кедергі келтіретін элементтерден бөліп алу үшін ыдыратқаннан соң қалдықты көп жағдайда сілтімен балқытады, содан кейін балқыманы сумен сілтісіздендіреді.

Ванадийді анықтау әдістері

Ванадийді анықтауда талданатын объектідегі оның мөлшеріне байланысты әртүрлі әдістер қолданады: химиялық (гравиметрлік, титриметрлік), физика-химиялық (фотометрлік электрохимиялық, кинетикалық), физикалық (спектрлі, рентген спекрлі, активациялық, масс-спектрлі, т.б).

Көп мөлшердегі ванадиді анықтауда тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген титриметрлік әдіс қолданады. Аздаған мөлшердегі ванадийді көбінесе фотометрлік әдіспен анықтайды. Құймалардағы ванадийді көбінесе спектрлі әдіспен анықтайды.

Табиғи және өндірістік объектілерде ванадийді анықтау әдістеріне шолу және оны анықтау әдістері төмендегі монографияларда көрсетілген:

1. В.Н.Музгин, Л.Б.Хамзина, В.Л.Золотавин, И.Я.Безруков. Аналитическая химия ванадия.-М.: Изд. Наука, 1981г.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцов, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементв.-М.: Изд. Химия , 1978г.

3. Методы определения и анализа редких элементов. Под. Редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова. М., Изд. АНСССР, 1961г.

Ванадийді купферонмен гравиметрлік анықтау

Бұл әдіс ванадий (IV) және (V)-нің купферонмен ерімейтін ішкі комплексті қосылыстың түзілуіне негізделген.

Талдау барысы

Балқыманың сулы сорындысын күкірт жәе тұз қышқылымен қышқылдайды, буландырады және берілген әдістермен кремний қышқылын бөледі. Сүзіндіні 100 мл ерітіндіге 5-6 мл дейінгі қышқылмен қышқылдайды. Ерітіндіге үзбей араластыра отырып суықта тамшылатып 4-6% купферон ерітіндісін қосады. Бірден қара қызыл тұнба түзіледі. Купферонның артық мөлшерінде ерітінді мөлдір болады және нитрозофенилгидроксиламиннің ақ жоғалғыш тұнбасы түзіледі. Осыдан кейін 1 мл купферон ерітіндісін қосады (реактивтің артық мөлшерін қолдануға болмайды, ол біртіндеп ванадийді ерітеді).

Тұнған қара қызыл тұнбаны сүзеді, құрамында аздаған мөлшерде купфероны бар 1%-дық тұз қышқылы ерітіндісімен жуады. Сүзгідегі қалдықты кептіреді, платиналы отбақырашта күлдендіреді және балқығанша қыздырады. Пісіру жағдайында (тұнбаның ластануын көрсетеді) ванадий оксидін V_2O_5 аздаған мөлшердегі содамен балқытады, балқыманы сумен сілтісіздендіріп, ерімейтін қалдықты сүзеді. Сүзіндіні тұз қышқылымен қышқылдайды, егер ол хроматпен боялса 2-3 тамшы сутегі асқын тотығын қосады және купферонмен тұндыруды қайталайды. Қалдықты балқығанша күйдіреді және ванадий оксидін V_2O_5 -ті өлешейді. Ванадийдің аздаған мөлшерінде ванадий оксидін қышқылда ерітеді және ванадийді кез келген фотометрлік әдіспен анықтайды.

Мор тұзымен кен құрамындағы ванадийді титриметрлік әдіспен анықтау

Бұл әдіс күкірт қышқылды ортада Мор тұзының стандартты ерітіндісімен $(FeSO_4 \cdot (NH_4)_2SO_4)$ үш валентті темір иондарын байланыстыратын түссіз комплекс түзетін фосфор қышқылының артық мөлшерінде ванадий (V) ионын титрлеуге негізделген. Титрлеудің соңғы нүктесін ішкі индикатор фенилантранилді қышқылмен немесе потенциометрлік әдіспен индикаторлы электрод ретінде платиналы пластинканы немесе ораманы қолданып орнықтырады.

Ванадий (IV)-нің (V)-ке дейін қышқылды ерітіндіде тотығуын суық калий перманганатының сұйытылған ерітіндісін тамшылатып қосу арқылы қарқынды түрде араластыра отырып тұрақты күлгін түс пайда болғанша жүргізеді. Тотықтырғыштың артық мөлшерін тұз қышқылы ерітіндісімен (не натрий хлоридімен) қыздыру арқылы, бөлме температурасында натрий нитриті мен (артық мөлшерді карбамид ыдыратады) немесе қымыздық қышқылдың әсерімен арылуға болады.

Кенді күкірт және фосфор қышқылымен қыздыру арқылы ерітеді.

Реактивтер

Қышқылдар қоспасы. 300 мл суға абайлап 150 мл күкірт қышқылын (тығызд. 1,84) қосады және суытқаннан кейін 150 мл фосфор қышқылын (тығызд. 1,70) қосады.

Калий перманганаты, 3%-дық ерітіндісі

Күкірт қышқылы, 1:2 сұйытылған ерітіндісі

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған ерітіндісі

N-фенилантронил қышқылы, 0,2 г реагентті және 0,2 г натрий карбонатын 100 мл суда қыздыра отырып ерітеді .

Мор тұзы, 1,08 г тұзды 5%-дық күкірт қышқылында ерітеді және ерітіндіні осы қышқылмен 1 л-ге дейін келтіреді. Ерітінді 1 л көлемде 0,135 г калий бихроматы бар ерітіндісімен стандартталады.

Талдау барысы

Сыйымдылығы 250-300 мл ыдысқа 1 г талданатын кенді салады және оны 20-30 мл қышқыл қоспасымен қыздыра отырып ерітеді, белгілі уақытта араластыра отырып; ерітудің соңында ерітіндіні бөлме температурасына дейін суытады. Суық ерітіндіге тамшылатып калий перманганаты ерітіндісін

тұрақты күлгін түске боялғанша тамшылатады, ол түс 5 мин уақытта түсін өзгертпеуі керек. Осыдан кейін 3-5 тамшы тұз қышылын қосады және ерітіндіні толық түссізденгенше қайнатады. Ерітіндіні суытады, 15 мл күкірт қышқылын және 5-6 тамшы N- фенилантранил қышқылын қосады, ерітіндіні 100 мл көлемге дейін сумен сұйылтады және мұқият араластырады. Мор тұзы ерітіндісімен шие-қызыл түстен ашық-жасыл түске ауысқанша титрлейді.

Ванадийді комплексометрлік анықтау

Бұл әдіс әлсіз қышқыл ортада ванадий (IV)-нің ЭДТА (этилендиаминтетрасірке қышқылы) мен тұрақты комплекс түзуіне негізделген, $pK= 18,77$. Комплекс көк түске боялған. Титрлеу кезінде индикатор ретінде N-бензоилфенилгидроксилламин қолданылады, ол $pH=3$ болғанда 50%-дық этанолда еритін ванадил ионмен қызыл түске боялған комплекс түзеді. Титрлеудің соңғы нүктесінде қызыл түстен көк түске ауысады.

Ванадий (V) ионының ванадий (IV)-ге тотықсыздануы натрий сульфиті мен күкірт қышқылды ортада жүреді. Анықтауға титан, марганец және молибден (10мг) иондары кедергі жасамайды. Темір (III) ионын сутегі асқын тотығы қатысында аммиакпен тұндыру арқылы бөліп тастауға болады.

Реактивтер

Натрий сульфиті, кристалды

Ацетатты буферлі ерітінді, $pH=3$

N-бензоилфенилгидроксилмин, 95% этанолда 2% -ды ерітінді ЭДТА 0,01M ерітіндісі

Этанол, 96%-ды

Талдау барысы

Талданатын қышқыл ванадат ерітіндісіне қатты натрий сульфитін қосады және SO_2 -ден арылғанша қайнатады. Ерітіндінің $pH=3$ ке дейін бейтараптайды және ацетатты буферлі ерітіндіні қосады, содан соң бірнеше тамшы индикатор (N-бензоилфенилгидроксилламин) қосады, сосын оның концентрациясы 50% болғанша спирт қосады. ЭДТА ерітіндісімен қызыл түстен көкке ауысқанша титрлейді.

1 мл 0,01 M ЭДТА ерітіндісі 0,5095 мг ванадийге эквивалент.

Сутегі асқын тотығымен ванадийді фотометрлік анықтау

Әдіс ванадий (V) ионының сутегі асқын тотығымен күкірт қышқыл ортада қызғылт сары түсті комплекс түзуге негізделген. Комплексті ерітіндінің максимум жарық жұтуы 450 нм аралықта болады. Сутегі асқын тотығының тиімді концентрациясы - 0,03% , күкірт қышқылы 0,6-6н. Сутегі асқын тотығының концентрациясы 0,09%-дан жоғары болса қызыл қоңыр түстен сары түске өзгереді. Анықтауға титан (IV) ионы, темір (III) ионының біраз мөлшері және молибден (VI) иондары кедергі келтіреді. Титан және темір иондарының әсерін фторид және фосфат иондарын қосу арқылы жоюға болады. Анықтауға тотықсыздандырғыштар соның ішінде иодид және бромид кедергі келтіреді.

Бұл әдіс ванадиді шойын және болат құрамынан анықтауға қолданылады.

Реактивтер

Сутегі асқын тотығы, 3%-дық ерітіндісі

Калий перманганаты, 0,01н ерітіндісі .

Қымыздық қышқылы, 2,5% -дық ерітіндісі

Фосфор қышқылы, тығыздығы 1,7

Тұз қышқылы, тығыздығы 1,9

Азот қышқылы, тығыздығы 1,4

Күкірт қышқылы, 1:4 сұйытылған

Аммоний ванадатының стандартты ерітіндісі, 0,01мг ванадий I мл де. 0,1286 г аммоний ванадатын 1 л суда ерітеді, алынған ерітіндіні 10 есе сұйылтады.

Градуирлі график түрғызу. Сыйымдылығы 100 мл болатын 5 құтыға -1-5 мл, арасын 1мл-ден ванадаттың стандартты ерітіндісін құяды , 50мл көлемге дейін сумен сұйылтады, 3 мл фосфор қышқылын қосады, калий перманганаты ерітіндісін ашық күлгін түс пайда болғанша қосады және 1 мин-тан кейін 3-4 тамшы қымыздық қышқылын қосады. Ерітіндіні 3 мин ұстаймыз, әр құтыға 2 мл

сутегі асқын тотығын қосады, белгіге дейін сумен сұйылтып, фотоэлектроколориметрде жасыл светофилтрді қолданып оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған нәтижелер бойынша, координаттары «оптикалық тығыздық - ванадий концентрациясы» болатын градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

0,5 г болатын үлгіні 30 мл және 10 мл азот қышқылы қоспасында ерітеді немесе азот қышқылын қоса отырып 50 мл күкірт қышқылын қосады. Егер болат құрамында вольфрам болса, онда 3мл фосфор қышқылын қосады. Алынған ерітіндіні 10 мл күкірт қышқылымен бу бөлінгенше буландырады. Тұздарды 50 мл суда ерітеді, кремий қышқылын сүзеді, сүзіндіні сыйымдылығы 250 мл құтыға жинайды. Суытады, белгіге дейін сумен сұйылтады және араластырады. Сосын сыйымдылығы 100 мл болатын екі өлшеуіш құтыға алынған ерітіндіден 50 мл өлшеп алады, құтыларға 3 мл-ден фосфор қышқылын құяды (егер оны болатты ерітуге қолданбаған жағдайда) және қалғанын градуирленген графикті тұрғызғандағыдай жасайды, тек бір құтыға сутегі асқын тотығын құймайды. Осы ерітіндіге қатысты талданатын ерітінділердің оптикалық тығыздығын жасыл сфетофилтрмен өлшейді. Ванадийдің мөлшерін градуирленген график бойынша табады.

Пирокатехин көмегімен ванадийді фотометрлік анықтау

Әдіс ванадийдің пирокатехинмен (сілтілі ортада) көк түске боялған, құрамында ванадий (IV) бар комплекс түзуге негізделген. Кедергі келтіретін темір, кобальт, никель, хром, молибден, вольфрам және мыстың кедергі келтіретін әсерлерін аскорбин қышқылын, цитрат және цинид иондарын және ЭДТА қосу арқылы жоюға болады. Анықтауға мырыш, кадмий, цирконий, торий, қалайы, қорғасын, мышьяк, лантан, церий, уран (20%), сүрме (10%), галий (10%) және т.б. кедергі келтірмейді. Жасыл комплекс түзетін ниобий, висмут, титан және т.б. иондардың әсерін оптикалық тығыздықты 800 нм-де өлшегенде жоюға болады.

Әдіс өте селективті, құрамы әр түрлі материалдардан 1% ванадиді анықтауға мүмкіндік береді.

Реактивтер

Хлор қышқылы, концентрленген

Пирокатехин, 35 г пирокатехинді 300 мл суда ерітеді, 50 мл лимон қышқылын, 2 г аскорбин қышқылын, 60 мл аммиак ерітіндісін (тығызд. 0,92) қосады және көлемін 500 мл -ге дейін сумен сұйылтады; ерітіндіні толуол қабаты астында сақтайды (ауадағы оттегімен тотығуынан сақтану үшін).

Аскорбин қышқылы, кристалды

Лимон қышқылы, 500 г регенттің 1л-дегі ерітіндісі

Калий цианиді және ЭДТА ерітіндісі. 25 г калий цианиді және 12,5г ЭДТА-ны 250мл концентрленген аммиак ерітіндісінде ерітеді.

Натрий ванадатының стандартты ерітіндісі, 1 мл-де 0,5мг ванадий. Платиналы отбақырашта 0,8925 г химиялық таза V_2O_5 ті 6 г содамен бірге балқытады, балқыманы 100 мл суда ерітеді, ерітіндіні сыйымдылығы 1л өлшеуіш құтыға ауыстырады және белгіге дейін сумен сұйылтады.

Градуирлі график тұрғызу. Сыйымдылығы 100 мл өлшеуіш құтыларға әрқайсысына. 0,2 мл ден 0,2-1,0 мл стандартты ванадат ерітіндісін құяды, 5мл калий цианидін және ЭДТА қосады, 1-2мин қайнатады, суытады және сумен 100 мл белгіге дейін сұйылтады. Ерітіндінің 5 мл аликвотты бөлігін сыйымдылығы 25мл өлшеуішқұтыға құяды, белгіге дейін пирокатехин ерітіндісін құяды және 20 мин соң оптикалық тығыздығын 800 нм және $l = 3$ см-де өлшейді. Алынған мәліметтер бойынша градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

Талданатын материалды (0,1-0,5 мг V) ыдыратудан кейін алынған ерітіндіге бірнеше мл хлор қышқылын қосып буландырады. Қалдықты 35 мл суы бар 100 мл құтыға ауыстырады. 5 мл калий цианидімен ЭДТА ерітіндісін қосып 1-2мин қайнатады, суытады және 100 мл-ге дейін сумен сұйылтады. K_2CrO_4 -ті сүзеді, 25 мл өлшеуіш құтыға 5 мл мөлдір сүзіндіні алады және қалғанын градуирленген граикті тұрғызғандағыдай жасайды. Ванадийдің мөлшерін градуирленген график бойынша анықтайды.

Ванадийді вольфрамванадийфосфор қышқылы түріне фотометрлік анықтау

Ванадий вольфрамат ионының артық мөлшерінің ($V_2O_5 = 1:100$) қатысында және фосфат ионының қатысында 0,2-0,75 н қышқылды-лықта көк түске дейін тотықсызданатын вольфрамванадийфосфорлы қышқыл түзеді (вольфрамванадийфосфорлы қышқыл тотықсыздан-байды). Тотықсызданған гетерополиқышқылының максимум жарық жұғуы 510-550 нм аралығында болады. Вольфрамванадийфосфорлы қышқыл қайнау температурасында толығымен түзіледі, ал оны тотықсыздандыруды бөлме температурасында жүргізеді.

Бұл әдіс балқымаларды және болаттарды талдауға қолданылуы мүмкін. Өз түстерімен кедергі келтіретін иондардан (никель, кобальт мыс) ванадат ионды темір гидроксидімен бірге тұндыру арқылы бөлуге болады, кедергі келтіретін хром (III)-ні күміс нитраты (катализатор) қатысында персульфат $(NH_4)_2S_2O_8$ көмегімен бихроматқа дейін тотықтырады. Анықтауға магний, стронций, кальций, барий, мырыш, кадмий, сынап (II), алюминий, қорғасын мышьяк, торий кедергі келтірмейді.

Бұл әдіспен 1 мл ерітіндідегі ванадийдің ондаған үлестегі микрограммын анықтауға болады.

Ерітіндідегі ванадийді анықтау

Реактивтер

Натрий вольфраматы, 5%-дық ерітіндісі

Фосфор қышқылы, тығыздығы = 1,7

Қалайы (II) хлориді, 0.5%-дық ерітіндісі, 50 г қалайы хлоридін 250 мл концентрленген тұз қышқылында ерітеді және сумен 500 мл көлемге дейін келтіреді, алынған ерітіндіні 20 есе сумен сұйылтады.

Аммоний ванадатының стандартты ерітіндісі, 0,2мг/мл

Градуирлі график тұрғызу. 500 мл-лік өлшеуіш құтыларға арасын I мл-ден 1-5 мл-ге дейін ванадтың стандартты ерітіндісін құяды және қайнағана дейін қыздырады., 4 мл-ден натрий вольфраматы ерітіндісін, 3 мл-ден фосфор қышқылын, 5 мл-ден су құйып 90-95°C температураға дейін қыздырады (температураны термометрмен өлшеп отырады), ерітіндіні 2мин-қа қояды және оларды бөлме температурасына дейін суытады, осыдан кейін 2мл-ден қалайы (II) хлориді ерітіндісін қосады да белгіге дейін сумен сұйылтады. Ерітінділердің оптиклық тығыздығын фотоэлектроколориметрмен жасыл сфетофильтрде өлшейді және градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

Талданатын ерітіндіге градуирленген графикті тұрғызғандағы реагенттерді қосып, оптикалық тығыздығын өлшейді және градуирленген графиктен ванадийдің мөлшерін анықтайды.

Ванадийді кен құрамынан анықтау

Реактивтер

Натрий асқын тотығы, қатты

Күкірт қышқылы, 1; 1 сұйытылған

Тұз қышқылы, 1:2 сұйытылған

Азот қышқылы, 1:2 сұйытылған

Қалған реактивтерді алдыңғы әдістемеліктерден қараңыздар

Градуирлі график тұрғызу. Градуирлі графикті стандартты үлгінің әртүрлі өлшемдері бойынша тұрғызады (талдау кезіндегідей орындайды). Құрамында ванадийі жоқ бірақ талданатын кенге құрамы ұқсас кен болса ерітіндіге сілтісіздендіргеннен кейін титрленген аммоний ванадатының белгілі мөлшерін қосып график тұрғызады.

Талдау барысы

Темір отбақырашқа 0,4 г кенді салып, 4 г натрий асқын тотығын құйып әйнек таяқшамен араластырады. Қоспасы бар отбақырашты біртіндеп муфельді пеште немесе қара-қызыл жалынды жанарғыда (500-600°C) балқығанша қыздырамыз. Сосын отбақырашты қысқышпен алып, айналмалы қозғалыспен балқыған массаны араластырады және қыздыруды тағы 5мин жалғастырады. Қиын еритін балқыма алмау үшін аса қыздырудан сақтану керек. Сосын 30-40°C -ға дейін суытады,

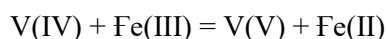
суытқан соң балқыманы жуғыштағы су ағынымен сыйымдылығы 100-150 мл стаканға жуады. Алынған ерітіндіге 12 мл күкірт қышқылын, 4мл тұз қышқылын және 4мл азот қышқылы құяды. Ерітіндіні қыздырады және 50 мл көлемге дейін буландырады. Қалдықты сүзеді, сүзгіні бірнеше рет ыстық сумен жуады. Сүзіндіні бөлме температурасына дейін суытады да үстіне 5мл фосфор қышқылын құяды (осы кезде ерітінді түссізденеді). Егер фосфор қышқылын жылы ерітіндіге қоссақ ерітінді жоғалмайтын сары түске боялады да анықтау мүмкін болмайды.

Түссізденген ерітіндіге 20 мл натрий вольфрамат ерітіндісін қосады және 90-95°C-ға дейін қыздырады. 5 мин- қа қойып қояды және оны бөлме температурасына дейін суытады, 2мл қалайы (II) хлоридін қосады, Ерітіндіні 100 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және белгіге дейін сумен сұйылтады. Оптикалық тығыздығын жасыл сфетофильтрмен өлшейді.

Ванадий мөлшерін градуирленген график бойынша анықтайды.

Ферродипиридил әдісімен кеннен, металдардан және құймалардан ванадийді фотометрлік анықтау

Әдіс сілтілік және әлсіз сілтілік ортадағы ванадий (IV) мен темір (III) –нің арасындағы тотығу - тотықсыздану реакцияларына негізделген:



Осы кезде түзілген ванадифа эквивалентті темір (II) мөлшерін дипиридил көмегімен фотометрлік әдіспен анықтайды, мұнда темір (II) дипиридилмен қарқынды қызыл түске боялған еритін $\{Fe(C_{10}H_8N_2)\}^{2+}$ комплекс түзеді. Анықтауды рН=3-5 аралығында жүргізеді.

Силикаттарды талдау кезінде бөгде элементтер ванадийді анықтауға кедергі келтірмейді.

Талдау барысы

Реактивтер

Натрий карбонаты (сода), сусыз, кристалдық (х.т), 50%-дық және 1% -дық ерітіндісі

Натрий нитраты, кристалды және 4%-дық ерітіндісі (жаңа дайындалған)

Этил спирті

Тұз қышқылы, тығыздығы 1,12 және 1:1 сұйытылған

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған және 10%-дық м ерітіндісі

Азот қышқылы тығыздығы =1,40

Темір (III) хлориді, 1%-дық ерітіндісі және I мл-де 0,1 мл темір бар ерітіндісі

Калий перманганаты, 1%-дық ерітіндісі

Купферон

Мочевина, 10% -дық ерітіндісі

Дипиридил, 0,5 %-дық ерітіндісі. 0,5 г реактивті 100 мл суда әлсіз қыздыра отырып және 2-3 тамшы күкірт қышқылын қоса отырып ерітеді.

Аммиак, 1:1 сұйытылған

Ванадийдің стандартты ерітіндісі, 0,1мг/мл. 0,1286 г аммоний ванадатын 1 л суда ерітеді. Ерітінді құрамында 0,1мг/мл V_2O_5 бар. 0,01мг/мл жұмысшы ерітіндіні бастапқы ерітіндіден 10 есе сұйылтып жасайды.

Кендер, металдар және құймалар. Құрамындағы ванадийдің мөлшеріне байланысты 0,1-0,5 г үлгіні платиналы отбақырашта 6-8 есе мөлшермен сусыз натрий карбонатын (х.т) қосып мұқият араластырады және газды шам жалынында балқытады. Ванадийді сонымен қатар жартылай оксидтерді платиналы отбақырашта содамен натрий нитратының қоспасымен балқытып анықтауға болады.

Балқыту ақталған соң жылы отбақырашты 250мл -лік құтыға салады және балқыманы 50-70 мл ыстық сумен толық ыдырағанша сілтісіздендіреді. Отбақыраштың қақпағын ыстық сумен шайған соң алып тастайды.

Егер ерітінді жасыл түске боялса, 3-4 тамшы этил спирті құяды, бірнеше минут қыздырады, мицерирленген қағазды салады және ақ жолақты (сүзгі арқылы 100 мл өлшеуіш құтыға 5%-дық ыстық сода ерітіндісімен жуып отырып сүзеді. Қалдықты 1%-дық ыстық сода ерітіндісімен жуады және қалдықты тастайды.

Ванадийдің мөшері 0,5%-дан көп болса, онда қалдықты қайталап, балқытады және балқыманы сумен сілтісіздендіреді. Ванадий бар сүзгіні абайлап тұз қышқылымен (1:1) конго индикатор

қағазының түсі қызылдан көкке ауысқаша қышқылдандырады, өлшеуіш құтының белгісіне дейін сумен толтырады да араластырады.

Металды хромды талдауда 2 г үлгіні 40 мл күкірт қышқылымен (1:1) 300 мл стаканда ерітеміз .

Үлгі толық ерігеннен кейін 5-6 тамшы азот қышқылын ($p=1,40$) қосады және күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады. Ерітіндіні суытады 200-220 мл сумен сұйылтады, тағы да суытып, 1 мл ден 1%-дық темір (III) хлоридін және калий перманганатын қосады. Осыдан кейін ванадийді темірмен бірге купферронмен тұндырады.

Егер талданатын үлгіде 0,5%-дан артық темір болса, онда темір (III) хлоридін ванадийді тұндырар алдында қоспайды. Купферронат қалдығын сүзгі (көк жолақты) арқылы сүзеді 6-8 рет құрамында 1,5 г купферрон бар 10%-дық күкірт қышқылымен жуады. Платиналы отбақырашқа салыш күлдендіреді және натрий карбонатымен балқытады..

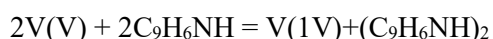
Балқыманы суда ерітеді, қалдықты сүзеді, сүзіндіні әлсіз қышқыл реакцияға дейін тұз қышқылымен қышқылдандырады, 70-80мл-ге дейін буландырады, суытады. 100 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады, белгіге дейін сумен толтырады және араластырады.

100 мл өлшеуіш құтыға фотометрлеу үшін құрамында 0,01-0,1мг V_2O_5 бар аликвотты аламыз. 10 мл тұз қышқылын ($p=1,12$), 5мл жаңа дайындалған 4%- ды натрий нитридін қосып 10-15 мин-қа қоямыз. 5мл 10%-дық мочевиная ертіндісін құйып ақырындап араластыра отырып 25-30 минут газдың көпіршіктері бөлінгені тоқтағанша қояды. Сосын құтыға 2 мл темір (III) хлориді ерітіндісін (1мл-де 0,1мг темір бар), мұқият араластыра отырып 2 мл 0,5% α, α -дипиридил ерітіндісін қосады, абайлап тамшылата отырып индикаторлы конго қағазы қызарғанша аммиак ерітіндісімен бейтараптаймыз. Ерітіндіні белгіге дейін жеткізеді, араластырады және жасыл сфетофильтрлі фотоэлектрколориметрде оптикалық тығыздығын өлшейді. Градуирленген графикті тұрғызғандағы кюветларды қолданады.

Градуирлі график тұрғызу. 100 мл өлшеуіш құтыларға 5 немесе 10 мл ванадийдің стандартты ерітіндісін өлшеп құяды, келесі мөлшерде: 0,00; 0,01; 0,02; және т.с.с 0,15 мл-ға дейін 0,01 мг аралықта 10 мл тұз қышқылын ($p=1,12$) құяды және қалғанын талдау барысындағыдай шартпен құяды. Боялған ерітінділерді жасыл светофильтрмен фотоэлектрколориметрде өлшейді, 30 немесе 50 мл -лік кюветаларды қолданады. Салыстырмалы ерітінді ретінде бастапқы құрамында ванадийден басқа реактивтер бар ерітінді қолданады.

Тиооксинмен феробалқыма құрамындағы ванадийді амперометрлік анықтау

Ванадий (V) қышқыл ортада $pH \leq 2$ ванадий (IV)-ге дейін тотықсызданады:



Бұл тотығу-тотықсыздану реакциясы ванадий (V)-ті тиооксин ерітіндісімен амперометрлік титрлеуге негізделген. Титрлеуде платиналы электродта +1,1В потенциалда анодты тотығуда жүргізеді.

Бұл әдіспен фероқорытпалардағы ванадийдің көп мөлшерін анықтауға болады. Бірақ бұл әдісті титранттың мөлшерін азайтып және таданатын объектінің өлшемін көбейту арқылы басқа да құрамдарды анықтауға болады. Тиооксин көмегімен анықтауға болатын 20 мл ерітіндідегі ванадий мөлшері 60 мкг. Ванадийді бұл әдіспен анықтауға сілтілі және сілтілік жер металдары, титан ,цирконий, торий , хром, алюминий, никель кедергі келтірмейді. Кедергі келтіретін темірді аммоний фторидін қосу арқылы жоюға болады.

Реактивтер

Күкірт қышқылы, 0,1 н, 1:1 сұйытылған ерітіндісі

Тұз қышқылы, 1:1 сұйытылған

Калий перманганаты, 0,1н ерітіндісі

Тиооксин 0,1 М ерітіндісі

Бұл әдіс И.М.Павлова мен Э.К.Абетова мен Қазақ мемлекеттік университетінің [қазір әл-Фараби атындағы ҚазҰУ] химия факультетінің сирек элементтер кафедрасында жасалған.

Сілтеме: Павлова И.М. Абетова Э.К. Химия и химическая технология. Сборник статей аспирантов и соискателей, т. III-IV. Изд. МВД КазССР\Алма-Ата. 1966г.

Талдау барысы

Феррокорытпаның 0,1 г өлшемін 40 мл күкірт қышқылында (1:4) қыздыра отырып ерітеді. Алынған ерітіндіні 250 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады, белгіге дейін сумен толтырады және аликвотты (25 мл) бөлігін 50-100 мл тұйықталған құтыға құяды, тамшылатып 0,1н калий перманганатын (ванадийдің толық тотығуы үшін) 1 мин ішінде өзгермейтін күлгін түс пайда болғанша қосады.

Артық перманганаттан арылу үшін бірнеше тамшы тұз қышқылын (1:1) қосады және хлорды бөлу үшін жуықтап 10 мин қайнатады. Суыту үшін жуықтап 0,1г құрғақ аммоний фторидін қосады және +1,1 В потенциалда титрантты 0,1 мл бөлікпен қоса отырып 0,1М тиооксин ерітіндісімен титрлейді, және гальванометр көрсеткішін жазып отырады. Титрант тиооксин электроактивті қосылыс боғандықтан, бастапқы кезінде ток күші нөлге жақын болады және титрантты қосқан кезде де эквивалентті нүктеге жеткенше өзгеріссіз болады.

Эквивалентті нүктеге жеткен соң тиооксиннің артық мөлшері платиналы электродта тотығады және ток күші оны қосқан сайын өседі. Өлшеу нәтижелерін «ток күші - мл тиооксин» координаталары бойынша графикке еңгіземіз және титрлеудің эквивалентті нүктесін амперометрлік екі қисықтың қилысқан жерінен табады. Эквивалентті нүкте 1:1 тең ванадийдің тиооксинге қатынасын көрсетеді.

Ванадийдің мөлшерін төмендегі формуламен есептейді:

$$\text{Ванадий (\%)} = V \cdot M \cdot \text{Экв (ванадий)} \cdot V_1 \cdot 100 / V_2 \text{ мұнда,}$$

V - титрлеуге жұмсалған тиооксин көлемі, мл

M - тиооксин ерітіндісінің молярлығы

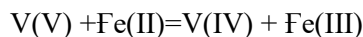
Ванадий экв.-50,95-ке тең

V₁-ерітіндінің толық көлемі,мл

V₂- аликвот көлемі, мл

Мор тұзы көмегімен ванадийді амперометрлік анықтау

Әдіс ванадий (V)-нің темір (II) мен қышқыл ортада тотықсыздану реакциясына негізделген:



Темір (III)-нің ток бойынша электрототығуын +0,8 В (қанық. к.э) потенциалда платиналы электрода титрлеуді жүргізеді.

Реактивтер

Күкірт қышқылы, 1М ерітіндісі

Мор тұзы -FeSO₄·(NH₄)₂SO₄; 0,2н ерітіндісі

Аммоний ванадатының стандартты ерітіндісі, 1мл-де 1 мг вандий бар

Талдау барысы

Титрлейтін (20 мл) стаканға аммоний ванадатының стандартты ерітіндісінен 0,5-1,0 мл аликвот алады, 15-20 мл күкірт қышқылын (фон) қосады, +0,8В (қанық.к.э.) потенциалды индикаторлы электродты салдады және Мор тұзын 0,1мл-ден қоса отырып титрлейді, гальванометр көрсеткішін титранттың әрбір мөлшерін қосқан сайын жазып отырады .

Титрант Мор тұзы электроактивті қосылыс болғандықтан титрлеудің бастапқы кезінде ток күші нөлге жақын болады және титрантты қосқан кездеде эквивалентті нүктеге жеткенше өзгермейді.

Эквивалентті нүктеге жеткен соң Мор тұзының артық мөлшері платиналы электродта тотығады және оны қосқан сайын ток күші өзгереді. Өлшеу нәтижелерін координаталары «ток күші - Мор тұзының мл» графигіне салады, титрлеу нүктесін екі амперометрлік қисықтың қилысқан жерінен табады.

Ванадийдің мөлшерін төмендегі формуламен табады:

$$m(V) = V(\text{Мор тұзы}) \cdot C(\text{Мор тұзы}) \cdot \text{Экв. ванадий мұнда,}$$

$m(\text{ванадий})$ - ванадий массасы, мг

$V(\text{Мор тұзы})$ - титрлеуге кеткен титрант көлемі, мл $C(\text{Мор тұзы})$ - титранттың нормалдығы
Экв.ванадий-50,9-ға тең ванадий эквиваленті

Ванадийдің қолданылуы

Қазіргі кездегі техника мен өндірісте ванадийдің маңызы зор.

Ванадийді қолданудың ең басты аймағы - болат құятын өндіріс: арнаулы болаттарды өндіру. Қара металлургияда 90%-ға жуық ванадий қолданылады, оның легирлеуші, карбидтүзуші, қышқылдандыратын қасиеттері қолданылады. Болаттың арнайы сорттарында ванадий тегіс және жұқа құрлым түзуге себепші болады. Болатты тығыз жасайды, тұтқырлығын жоғарлатады, майысқақтығын, беріктігін арттырады, пісіру температурала-рының аралығын ұзартады. Ванадий карбиді болаттың қаттылығын арттырады, қажалуға және соққы жүктемелеріне кедергісін үлкейтеді.

Ванадий аспаптық және конструкциялық, жоғары қысымдағы газ өткізгіш болаттарға маңызды қоспа болып табылады.

Түсті металлургияда ванадий темір емес негіздегі (мыс ванадий құймасы, ванадий бронзасы) құймалар өндірісінде қолданылады. Құрамында титан, ванадий және алюминий бар арнайы құймалардан авиациялық, реактивті қозғалтқыштарды ,ракеталардың элементтерін жасайды. Ядролық реакторлардың сыртқы және жанармай элементтерін қаптайтын материал ретінде де ванадий қолданылады.

Химиялық өндірісте ванадийдің әр түрлі қосылыстары пайдаланылады. Ванадий (V) оксиді күкірт қышқылы өндірісінде, органикалық заттар синтезі (ацетальдегид және сірке қышқылы, бензоальдегид және бензой қышқылы) кезінде активті катализатор ретінде қолданады.

I-II топтағы элементтердің ванадаттары сынап шамдарындағы ақ жарықты люминофорларды алуға, түсті және кәдімгі киноскоптарда, лазерде қолданады.

Ауыл шаруашылық өндірісінде мышьяктиванадий қыш-қылы фунгицидтер және инсектицидтер ретінде қолданылады.

Ванадатты тігін өндірісінде мақта - қағаз талшықтарын, маталарды бояу кезіндегі басытқы (протрава) ретінде пайдаланады. Медицинада ванадийдің тотығу және антисепти-калық қасиеттері негізінде қолданады. Ванадий қосылыстары өздерінің әртүрлі түстеріне байланысты шыны және керамика өндірісінде, фотографияда және кинематографияда айқындағыш, сенсублизатор және бояғыш ретінде қолданылады.

Ниобий және тантал

Табиғатта таралуы

Ниобийдің жер қабатындағы мөлшері – $3,2 \cdot 10^{-5}\%$, танталдың мөлшері – $2,4 \cdot 10^{-5}\%$. Ниобидің 60-тан астам, танталдың 27-дей минералы белгілі.

Табиғатта ниобий мен тантал негізінен ниобаттар және танталаттар түрінде кездеседі, көбірек өте күрделі минералдар құрамында кездеседі. Қасиеттері ортақ және атомдық және иондық радиустарының жақындығына байланысты табиғи минералдарда әрқашан бірге жүреді.

Белгілі және кеңінен таралған минералдары **танталит** және **колумбит**: $(\text{Fe}, \text{Mn})^*(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$ немесе $(\text{Fe}, \text{Mn})\text{O}^*(\text{Ta}, \text{Nb})_2\text{O}_5$. Егер берілген минералда тантал көбірек болса – танталит, егер ниобий болса – колумбит деп аталады. Танталит және колумбит көптеген елдерде кездеседі, бірақ өте бай, белгілі, кең таралған жері Австралия, Бразилия, АҚШ және Нигерия.

Пирохлор және **микролит**, құрамы $(\text{Na}, \text{Ca})_2\{(\text{Nb}, \text{Ta}, \text{Ti})_2\text{O}_6\}(\text{OH}, \text{F}, \text{O})$. Бұл топ минералдарының көптеген түрлері бар: **мариньякит**, **коппит**, **бетафит**, **гатчетолит** және т.б. Пирохлор – ниобийдің ең негізгі көздерінің бірі. Кавказда, Украинада, Канадада, Бразилияда кездеседі.

Лопарит, $(\text{Ca}, \text{Ce}, \text{Na})(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ Лопариттің үлкен көзін академик Ферсман 1934жылы Кольский жартыаралынан (Россия) тапқан.

Пирохлор, **коппит** (сирекжер элементтерінің бір түрі) және негізінен лопарит ниобийді алудың бағалы комплексті шикізаты болып табылады.

Ниобий және тантал көптеген минералдардың құрамына кіреді. Олардың ішінде кейде құрамында өте көп мөлшерде ниобий мен тантал бар титанды минералдарды айтуға болады. Олар: перовскит $\text{Ca}(\text{Ti}, \text{Nb})\text{O}_3$ -23 %-ға дейін Nb_2O_5 болуы мүмкін (ол дизанолит деп аталады), ильменорутил $(\text{Ti}, \text{Fe}, \text{Nb}, \text{Ta})\text{O}_3$, оның құрамында Nb_2O_5 мөлшері – 42-66 % -ға дейін, ал Ta_2O_5 - 36%-ға дейі болады.

Жоғарыда атап көрсеткен ниобий мен танталдың жеке минералдарынан басқа өндірісте практикалық маңызы бар келксі

минералдар бар, олардың құрамында ниобий мен тантал қоспа түрінде болады: **ильменит, сфен, касситерит, вольфрамит**. Ильменитте ниобий оксиді ондаған үлестегі пайызда кездеседі, сфенде – 1,81%-ға дейін ниобий мен тантал оксиді бар, ниобий және тантал оксидтері вольфрамитте -2,22%-ға дейін болады.

Ниобиймен танталдың кендері мен минералдарын ыдыратату әдістері

Ниобий мен танталдың кендері мен минералдарын ыдыратуға негізінен қышқылды және балқытып ыдырату қолданылады.

Қышқылды ыдырату

Минералдар мен кендердің табиғаты және талдаудың мақсатына байланысты ыдыратуға күкірт, фторсутекті қышқылдар немесе олардың қоспасы қолданылады. Күкірт қышқылын сирекжер элементтерін және басқа да танталониобаттарды ыдыратуға қолданады. Мысалы, лопарит (ниобийдің негізгі минералдарының бірі) күкірт қышқылымен толық ыдырайды.

Фторсутекті қышқылмен ыдырату мақсатты түрде сирекжер элементтерінің танталониобаттарын толығымен талдауда қолданады. Бұл кезде сілтілік және сирекжер металдарының ерімейтін фторидтері ниобий, тантал, цирконий және басқа элементтердің еритін фторидтерін жақсы бөлінеді.

Күкірт және фторсутек қышқылының қоспасымен ыдырату көбінесе силикатты кендерді талдауда қолданады. Кендерді ыдыратуда бір мезгілде кремний қышқылынан арылуға болады. Фторсутекті қышқыл орнына аммоний фторидін қолдануға болады.

Күкірт қышқылы және аммоний сульфаты қоспасымен ыдырату. Бұл әдіспен бүкіл танталдыниобилі минералдарды ыдыратуға болады. Ол өте қарапайым. Ыдыратуды кез келген ыдыста жоғары емес температурада жүргізуге болады. Әдістің бір артықшылығы ыдырату кезінде сілтілік металдардың тұздары еңгізілмейді. Ыдырату кезінде жерэлементтерінің қышқылдары және басқа металдардың аз еритін қосылыстары түзіледі,

ал кремний қышқылы ерімейтін түрде қалады немесе талдаудың басында бөлініп тасталынады.

Бұл әдіс кейбір элементтердің қиын еритін оксидтерін ерітіндіге өткізуге қолайлы, мысалы, TiO_2 , ThO_2 , $(Ta,Nb)_2 O_5$, CeO_2 , т.б. Егер талданатын элементтер қоспасы құрамында тантал болмаса аммоний сульфатынан толық арылуға болады; алынған құрғақ сульфат қалдығы сұйытылған қышқылда ериді.

Ыдырату барысы. Жұқа қырылып алынған минерал не кенге (ыдыратуды кварцтен, фарфодан, шыныдан немесе платинадан жасалған ыдыста жүргізеді) 5-10 есе мөлшердегі аммоний сульфатын, 10-15 есе мөлшердегі концентрленген күкірт қышқылын құяды. Ыдырамайтын бөлшектер жоғалғанша ыдыстың бтін жауып қыздырады. Ыдырату негізінен 1-2 сағатқа созылады.; тантал мөлшері көп болса ыдыратуды біраз баяулатады, ыдыраған массаның түрі біртекті және жартылай мөлдір болады.

Үлгіні ыдыратқаннан соң күкірт қышқылының артық мөлшерін жоюға болады, бірақ ыдыраған масса ылғалданған болуы керек. Күкірт қышқылының артық мөлшері ыдырату соңында кремний қышқылынан толығымен арылуға қажет болады және жер қышқылдарының ыдырауын жеңілдетеді.

Балқытып ыдырату

Ниобий және танталдың барлық минералдары калий және натрий пиросульфаты мен балқыту арқылы ыдыратуға болады. Бірақ бұл әдісті басқа әдістерді қолдануға болмаған жағдайда пайдаланады. Бұл пиросульфатпен балқытқан кезде талдауды қиындататын сілтілік жер металдарының сульфаттарының біраз мөлшері ерітіндіге өтеді.

Сілтілермен балқыту . Күйдіргіш калий немесе калий карбонатымен (поташ) балқыту барлық танталниобилі минералдарды толық ыдыратуға болады. Балқыманы сумен сілтісіздендіргенде жер қышқылдарының негізгі массасы танталатты және ниобатты ерімейтін қалдық түрінде болады.

Қышқыл калий фторидімен балқыту. Бұл әдіспен құрамында бір мезгілде фосфор және цирконий барбарлық материалдар, минералдар, кендер және байыту өнімдерін ыдыратуға

болады.

Ыдыраған үлгіні ерітіндіге өткізу

Сілтімен балқыту әдісінен басқа танталниобилі минералдар мен кендерді ыдыратудың барлық әдістері күкірт қышқылымен буландыруымен аяқталады. Содан соң сумен сұйытылған ерітіндіге құрамында жер қышқылын ұстап тұратын комплекс түзгіш енгіземіз.

Бұл мақсатқа жүзім қышқылының, сутегі асқын тотығының, қымыздық қышқылының немесе аммоний оксалатының ерітінділерін қолдану қолайлы. Еріткіш (комплекс түзгіш) таңдау талдау барысына тәуелді. Егер ерімейтін қалдықты бөліп алғаннан кейін күкіртсутекпен өндесек, онда жүзім қышқылын қолданады; егер аммиакпен немесе минералқышқылды гидролизбен өндесек, онда сутегі асқын тотығы қолданылады. Аммоний оксалатын ниобий мен тантал танинмае бөлінгенде қолданады.

Қымыздық қышқылынан жер қышқылдары, титанмен, цирконимен және басқа да элементтермен бірге аммиакпен немесе күйдіргіш натриймен бөлінуі мүмкін.

Ниобий мен танталды анықтау әдістері

Ниобий мен танталды анықтау және ниобий мен танталды табиғи және өндірістік объектілерден анықтау әдістері жайлы шолу төмендегі монографияларда келтірілген:

1. И.М.Гибало. Аналитическая химия ниобия и тантала.-М.: Изд. Наука, 1968г.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978 г., стр.187-219.

3. Методы определения и анализа редких элементов. Под редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961, стр.487-537.

Ниобий мен танталды вольфрамсыз болат құрамынан фениларсонды қышқылымен гравиметрлік анықтау

Әдіс сұйытылған тұз қышқылды ерітіндіден гидролиз арқылы фениларсонды қышқылын тұндыруда ниобий мен танталдың сандық бөлінуіне негізделген. Егерде болат құрамында вольфрам болса, ол ниобий және танталмен бірге бөлінеді.

Гравиметрлік түрі – ниобий (V) және тантал (V) оксидтері - Nb_2O_5 және Ta_2O_5 болып табылады.

Реактивтер

Тұз қышқылы, (тығызд. 1,18) 1:1 сұйытылған және 1%-дық ерітіндісі

Азот қышқылы, (тығызд. 1,4)

Фениларсон қышқылы, 3%-дық ерітіндісі

Аммоний нитраты, 2%-дық ерітіндісі

Күкірт қышқылы, (тығызд. 1,84) 1:1 сұйытылған

Фторсутекті қышқыл, концентрленген

Калий пиросульфаты, кристалды

Талдау барысы

1-2 г болат сынамасын 30 мл концентрленген тұз қышқылында және 10 мл азот қышқылында 300мл олшеуіш құтыда ерітеді. Ерітіндіні құрғағанша буландырады және қалдықты аздап күйдіреді. Қалдыққа 10мл концентрленген тұз қышқылын қосады және күйдіреді. Ерітіндіні қалдықпен бірге 200мл-ге дейін ыстық сумен сұйылтады және 90°C-ға дейін қыздырады осыдан кейін 40 мл фениларсон қышқылын (тантал мен ниобийдің тұнуы үшін) құйып тұнге қалдырады. Құрамында ниобий, тантал және кремний қышқылы бар тұнбаны сүзгіде бөледі(көк жолақты) және 1%-дық тұз қышқылының ыстық ерітіндісімен, сосын аммоний нитраты ерітіндісімен жуады.

Жуылған тұнбаны сүзгімен бірге платиналы ыдысқа салады, сүзгіні абайлап көмірлендіреді және 1000°C-та (тяга астында) күйдіреді. Кремний қышқылынан арылу үшін күйдірілген тұнбаны 6мл концентрленген күкірт қышқылымен және бірнеше тамшы фторсутек қышқылымен өңдейді.

Кремний қышқылын жою кезінде танталдың жоғалуынан сақтану үшін күкірт қышқылының артық мөлшері болуы керек. Ыдыс ішіндегі затты күкірт қышқылының буы жоғалғанша буландырамыз. Қалдықты аздап 800°C-да муфелді пеште күйдіреміз және калий пиросульфаты мен балқытамыз. Балқыманы сумен сілтісіздендіреді және 300 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады. Стакандағы затты 200 мл-ге дейін ыстық сумен сұйылтады, 8мл концентренген тұз қышқылын қосады және 1 сағат 90°C-та қыздырады. Осы кезде ниобий мен танталдың көп бөлігі гидролиз нәтижесінде бөлінеді (ақ үлпекті).

Толық тұну үшін ерітіндіге 40мл фениларсон қышқылының ерітіндісін қосады, қоспаны тағы 30 мин қыздырады және түнге қалдырады. Тұнбаны сүзгіде (ақ жолақты) бөледі, 1%-дық ыстық тұз қышқылымен, сосын 2 рет сумен жуады және 1000°C-та (тартпа шкаф астында) фарфорлы отбақырашта күйдіреді; Nb₂O₅ және Ta₂O₅ түрінде өлшейді.

Ниобийді вольфрам қатысында купферон көмегімен гравиметрлік анықтау

Әдіс ниобий ионының купферонмен әлсіз қышқыл ортада, вольфрам ионын бүркемелейті қымыздық қышқылы қатысында тұндыруға негізделген. Құрамында вольфрам, темір, титан, ванадий және басқа элементтер бар объектілерден ниобийді купферонмен тұндыру арқылы анықтағанда, алдымен ниобийді танинмен аскорбин қышқылы қатысында бөледі (бұл кезде вольфрам ионы біраз тұнады), сосын ниобийді қымыздық қышқылы ерітіндісінде бөледі.

Құрамында 36-70% вольфрамы бар болат құрамынан 12-50% ниобий бөлінсе онда нәтиже қанағаттанарлық деуге болады.

Реактивтер

Танин, 1%-дық ерітіндісі

Аскорбин қышқылы, қатты түрде

Тұз қышқылы, (тығызд.1,19) 1:2 және 1:1 сұйытылған 4%-дық ерітіндісі

Азот қышқылы, (тығызд. 1,4)

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған

Фторсутекті қышқыл, 40%-дық ерітіндісі
Аммоний хлориді, кристалды
Калий пиросульфаты, кристалды
Қымыздық қышқылы, 40%-дық ерітіндісі
Купферон, 3%-дық ерітіндісі
Жуатын ерітінді, 1л-де 20мл 3%-дық купферон ерітіндісі
және 1мл тұз қышқылы (тығызд. 1,19) бар.

Талдау барысы

0,5 г болат сынамасын 300 мл өлшеуіш стаканға 100 мл (1:1) тұз қышқылымен ерітеді, 5 мл азот қышқылын қосады және қайнатуды жалғастырады, құрғағанша ерітіндіні буландырады. қалдыққа 30мл тұз қышқылын (1:1) қосады және азот оксидтерінен арылу үшін қайнатады (1/3 ерітінді көлемінің азаюымен байланысты 10-20 мл су қосады). 180-190 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, қара тұнбаға көңіл аудармай (кей жағдайда) 1-2г аммоний хлоридін, 0,1-0,2г аскорбин қышқылын қосады және қайнағанға дейін қыздырады. Ыстық ерітіндіге тамшылатып, үздісіз араластыра отырып 10мл танин ерітіндісін қосады және тұнба толық каогуляцияға түскенше 2-3 сағат қайнау температурасын жақын температурасына жақын температурада қыздырады. Ерітіндіге біраз мөлшердегі қағазды сүзгі массасын салады және суытқаннан соң (түнге қалдыруға болады) тұнбаны диаметрі 7-9 см (ақ жолақты) сүзгіде бөледі және 6-8 рет суық тұз қышқылы ерітіндісімен жуады. Сүзгіні тұнбамен бірге платиналы отбақырашқа салады, күлдендіреді және 500-600⁰С-та муфельді пеште органикалық заттар толық жанып кеткенше күйдіреді.

Қалдықты сумен ылғалдандырады, оған 2-3 мл күкірт қышқылын қосады, 2-3 мл фторсутекті қышқылын құяды және отбақырашқа салып құмды жылытқышқа қояды, тұнба ерігенше және күкірт қышқылының буы түзілгенше қыздырады. Будың түзілгеніне 10 минут болғаннан кейін отбақырашты суытады, қалдыққа 1-2 мл су қосып тағы буландырады, отбақырашта 2-3 тамшы су қалғанша. Суығаннан соң отбақырашқа 10мл (1:1) ерітіндісін қосады және тұз ерігенше қыздырады. Ерітіндіні сыйымдылығы 100 мл стаканға ауыстырады (отбақырашты бір-

неше рет суық сумен шаяды), стаканға 0,04-0,1г аскорбин қышқылын қосады және сумен 80-90 мл көлемге дейін сұйылтады, қайнағанша қыздырады, сонан кейін ниобийді танинмен жоғарыдағыдай қайта тұндырады.

Тұнбаны платиналы ыдыста күлдендіреді, қалдықты 1-2г калий пиросульфатымен балқытады, 10-20мл қымыздық қышқылын қосады және балқыманы ерігенше қыздырады. Ерітіндіні сыйымдылығы 250-300мл стаканға ауыстырады, ыдыс қабырғасын суық сумен шаяды, ерітінді көлемін сумен 150-200 мл-ге жеткізеді, 5 тамшы тұз қышқылын (тығызд. 1,19) қосады және ниобийді 20-25мл купферон ерітіндісін араластыра отырып тамшылатып құйып тұндырады. Ерітіндіге біраз мөлшерде сүзгіқағазды массаны салады және тұнба толық каогуляцияға түскенше мұқият араластырады.

Тұнбаны диаметрі 7-9 см (ақ жолақты) сүзгіде бөледі, 6-8 рет жуғыш ерітіндімен жуады. Сүзгімен тұнбағы платиналы ыдысқа салады, күлдендіреді және қалдықты 500-600⁰С-та күйдіреді. Қалдықты 1-2 г калий пиросульфатымен шамның баяу жалынында балқытады. Ыдысқа 20-30 мл қымыздық қышқылын құяды, қоспаны қыздырады, 20-30 мл су құяды және балқыма толық ерігенше қыздыруды жалғастырады. Ерітіндіні стаканға ауыстырады, 5 тамшы тұз қышқылын (тығызд. 1,19) құяды және жоғарыдағыдай қайта тұндыруды жүргізеді.

Сүзгіні алдын ала өлшінген платиналы немесе фарфорлв отбақырашқа салады, күлдендіреді, қалдықты 10-20 мин 1000⁰С - та муфельді пеште күйдіреді, ылғалсорғышта суытады және Nb₂O₅-ті өлшейді. Ниобийді есептеу факторы 0,6990-ды құрайды.

Ниобий мен танталды N-бензойл-N-фенилгидроксиламинмен бөлу

Ниобий (V)-ні N-бензойл-N-фенилгидроксиламин мен жүзім қышқылы (рН=3,5-6,5) ерітіндісімен (C₁₃H₁₀NO₂)NbO түрінде тұнджырады, сосын сүзіндіден (ниобий тұнбасын бөлгеннен кейін) ерітіндіні (рН=1) күкірт қышқылымен қышқылдандырап танталды тұндырады. Бөлу нәтижесі қанағаттанарлық деп Nb₂O₅:Ta₂O₅ қатынасы 1:16 –дан 100:1-ді есептеуге болады.

Ниобий қосылыстарын N-бензойл-N-фенилгидроксиламин мен қайта тұндырғанда 100 есе мөлшерде Ta_2O_5 бар қоспадан ниобийді бөлуге болады (Nb_2O_5 -ке қатысты). Темір, уран, торий, хром, алюминий, лантаноидтар, мыс, кадмий, висмут, қорғасын, сынап, мырыш, марганец, никель, кобальт, мышьяк, қалайы, сүрме, барий, стронций, кальций, магний, фосфор иондары қатысында тұндыруды 2-3 есе ЭДТА-ның (теориялық қажеттілікке қатысты) артық мөлшерін қосу арқылы жүргізуге болады.

Реактивтер

N-бензоил-N-фенилгидроксиламин, этанолдағы 10%-дық ерітіндісі

Жүзім қышқылы, кристалды

Аммоний ацетаты, 20%-дық ерітіндісі

Күкірт қышқылы, тығызд. 1,84

Жууға арналған ерітінді, 0,1г реагентті 100мл қайнеген суда ерітеді.

Талдау барысы

Құрамында 100% жүзім қышқылы бар талданатын ерітіндіге $pH=3,5-6,5$ (тантал мөлшері көп болса, $pH=6$) болғанға дейін аммоний ацетаты ерітіндісін құяды, 350 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, қайнегенша қыздырады және реагент ерітіндісін тамшылатып қоса отырып ниобийді тұндырады. Бөлінген тұнбаны сүзеді, реагентті сұйытылған ерітіндімен жуады, күйдіреді және Nb_2O_5 түрінде өлшейді. Сүзіндіні $pH=1$ -ге дейін күкірт қышқылымен қышқылдандырады, қайнаған сулы жылытқышта 45 мин қыздырады, бөлінген тұнбаны қағаз сүзгіле сүзеді, реагентті сұйытылған ерітіндісімен жуады, Ta_2O_5 түзілгенше күйдіреді де өлшейді.

Кендер мен минералдар құрамындағы ниобий мен танталдың қосындысын фениларсон қышқылымен гравиметрлік анықтау

Әдіс ниобий мен танталдың 0,3-3н тұз қышқылды ортада

фениларсон қышқылымен тұнбаны (тартпа шкаф астында) 900-1000⁰С-та бес валентті оксидтері түзілгенше тұндыруға негізделген.

Құрамында тұз қышқылы бар жүзім қышқылы ерітіндісіндегі фениларсон қышқылы мен реакция жоғары селективтілікпен және сезімталдығымен ерекшеленеді. Келергі келтіретін цирконий, титан, гафний, қалйы (бұл жағдайда тұнба түзетін), осы элементтермен комплексті қосылыс түзетін фторид-ионы көмегімен жоюға болады. Қалайы, қорғасын, сүрме, т.б. күкіртсутек тобының элементтерінен жүзім қышқылы ерітіндісінен сульфидтер түрінде бөлуге болады.

Әдіс кендер мен минералдар құрамындағы ниобий мен танталдың тек көп мөлшерін анықтауға ғана емес, аз мөлшерлерін концентрлеуге қолайлы деуге болады.

Талдау барысы

Силикатты минералдарды немесе тау жыныстарын платиналы отбақырашта фторсутекті және күкірт қышқылдары қоспасымен ыдыратады. қалдықты 2-3 рет күкірт қышқылымен өңдейді, құрғағанша құмды жылытқышта буландырады және 2-3 г калий пиросульфатымен балқытады. Калий пиросульфатымен ыдырайтын минералдармен жұмыс жасағанда, жұқа ұсақталған минерал үлгісін 10 есе калий пиросульфаты мөлшерімен міндетті түрде 20-30 мин жабылған отбақырашта балқытады.

Сұйық балқыманы қабырғаларға таратады және жұқа қабат түрінде қатуын күтеді. Калий пиросульфаты балқытудың соңына дейін сұйық түрде болуы керек. Калий сульфатының түзілуі салдарынан балқытудың соңында масса қаттса, қыздыруды тоқтатады. Балқыманы суытады, 10-15 тамшы концентрленген күкірт қышқылын қосады және тағы балқығанша қыздырады.

Суытылған балқыманы 10%-дық жүзім қышқылында қыздыра отырып балқытады. Ерітіндідегі кремний қышқылынан, силикатты және басқада пиросульфатпен ыдырайтын минералдардан арылу үшін сүзеді. Жоғарыда жазылғандай тұнбаны күйдіреді, фторсутекті және күкірт қышқылымен өңдейді. Ерітінділерді біріктіреді, тұз қышқылымен қышқылдатады және соңғы ерітіндіні жүзім қышқылы бойынша 1-2%-дық тұз

қышқылы бойынша 1н болатындай сұйылтады.

Ыстық ерітіндіге 1%-дық фениларсон қышқылының артық мөлшерін қосады (25 мл-ге есептелген әр 10мг ниобий және тантал оксидтеріне). Тұнбаны ерітіндімен 1 сағат бойы плитқада қыздырады және аздаған мөлшерде мацерирленген қағазды салад. Бірнеше сағаттан кейін (немесе келесі күні) тұнбаны сүзеді және азот қышқылының бірнеше тамшысымен қышқылдандырылған 4%-дық ыстық аммоний нитратымен жуады, сүзгіні тұбамен бірге күлдендіреді және 1000⁰С-да тұрақты массаға дейін күйдіреді.

Ниобий мен танталдың фениларсенаттар тұнбасының адсорбциясы әсерінен ниобий мен тантал оксидтерінде аздаған мөлшерде сілтілік металдар болатындықтан оксидтердің дәл массасын алу үшін алғашқы өлшеуден кейін тұнбаға 0,5-1 мл азот қышқылын (тығызд.1,42) қосады, сулы жылытқышта бірнеше минут қыздырады, қоспаны сумен сұйылтады және әлсіз иіске дейін аммиакпен бейтараптайды. Тұнбаны қағаз сүзгі арқылы сүзеді, ыстық сумен жуады және сол отбақырашта күйдіреді.

Талданатын объектіде титан (0,3%) болса өлшенген оксидтерден тұнған титан мөлшерін анықтайды, ол үшін оксидтерді 1-2г калий пиросульфатымен балқытады, балқыманы 3%-дық (NH₄)₂C₂O₇ ерітіндісімен ерітеді, ерітіндіні күкірт қышқылымен концентрациясы 1%-ға тең болғанша қышқылдандырады, 0,5мл 30%-дық сутек асқын тотығын қосады және титанды фотометрлік әдіспен эталон ерітінді ретінде құрамында барлық реактивтер бар титан тұзын қолданып анықтайды. Табылған титан мөлшерін барлық ниобий мен тантал оксидтерінің массаларының қосындысынан алып тастайды.

Егер үлгі құрамында ниобий мен тантал оксиді мөлшерінен аз мөлшерде цирконий болса, титандағы жағдай сияқты оның мөлшерін өзгерту арқылы цирконий оксидінің мөлшерін алып тастайды. Ол үшін оксидтерді калий пиросульфатымен балқытады, балқыманы 3%-дық жүзім қышқылында ерітеді, ниобий мен танталдың тұнуын тоқтату үшін 1-2мл 30%-дық сутегі асқын тотығын қосады және 30%-дық фениларсон қышқылы ерітіндісін құяды. Бөлінген цирконий фениларсенат тұнбасын фильтрлейді, 4%-дық аммоний нитраты ерітіндісімен жуады,

күйдіреді және цирконий оксидін өлшейді, сол салмақты оксидтер массасынан алып тастайды.

Болат құрамындағы ниобийді роданидті әдіспен фотометрлік анықтау

Әдіс ниобийдің танинмен тұз қышқылы ерітіндісінде роданидсутекті қышқылды тұрақтандыру және темір (III) ионын тотықсыздандыру үшін қосатын қалайы (III) хлориді қатысында гидролитті бөлінуіне негізделген.

Қалайы хлориді ниобийдің роданидті қосылысының түзілуіне әсер етпейді. Тұнбаны (құрамында тұнған вольфрам бар) күйдіреді, қалдықты калий пиросульфатымен балқытады. Балқыманы жүзім қышқылында ерітеді және сулы ацетатты ортада жүзім қышқылы ерітіндісінде ниобийді роданидті фотометрлік әдіспен анықтайды.

Анықтауға оксалат, фторид иондары, және көптеген мөлшерде сульфат иондары кедергі келтіреді. Бұл әдіс құрамында вольфрам бар болаттан және басқада материалдардан ниобийді анықтауға қолданады.

Реактивтер

Тұз қышқылы, тығызд. 1019 және 1:9 сұйытылған

Азот қышқылы, тығызд. 1,4

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған

Алюминий жоңқасы

Танин, 0,5%-дық және 10%-дық ерітіндісі күкірт қышқылы ерітіндісінде, 1:100 сұйытылған

Қалайы (II) хлориді, 20%-дық тұз қышқылындағы ерітіндісі (тығызд. 1,19)

Калий пиросульфаты, кристалды

Калий роданиді, 30%-дық ерітіндісі

Ацетон, х.т

Жүзім қышқылы, 20%-дық ерітіндісі

Ниобийдің стандартты ерітіндісі, 0,01мг/мл. 0,05г спектральды таза Nb₂O₅-ті 2 г K₂S₂O₇ мен балқытады, балқыманы 30мл 20% -дық жүзім қышқылы ерітіндісінде ерітеді және 500мл өлшеуіш құтының белгісіне дейін ерітіндіні сумен сұйылтады.

Градуирлі график тұрғызу немесе стандарттар шкаласын дайындау. Бес коллориметрлік құтыларға 0,1-0,5мл бес валентті ниобий қосылысының стандартты ерітіндісін 0,1мл аралықпен құяды. Әрбір құтыға 5мл-ден (тығызд. 1,19) тұз қышқылын қосады, 1мл қалайы (II) хлоридін, 2мл суды және 5мл ацетон қосады.

Ерітіндіні араластырады және 15°C-қа дейін суытады, осыдан кейін әрқайсысына 5мл-ден калий роданиді ерітіндісін құяды. Көк жарықфильтрмен фотоэлектрколориметрде ерітінділердің оптикалық тығыздығын өлшейді, алынған мәліметтер бойынша градуиренген график тұрғызылады. Стандарттау шкаласын сонымен қатар көзбен шолу арқылы колориметрлеуге қолдануға болады.

Талдау барысы

0,5 г болат үлгісін 100 мл стакада 30 мл тұз қышқылында (тығызд.1,19) және 10 мл азот қышқылында ерітеді, ерітіндіге 10мл күкірт қышқылын құяды және күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады, қалдықты суытады, суды абайлап құяды және 1-2 мл көлемге дейін буландырады. Стакандағы затты 100мл ыстық тұз қышқылының (1:9) көмегімен 250 мл стаканға ауыстырады. Ерітіндіні қайнағанша қыздырады, 0,1-0,15г алюминий жоңқасын стаканға салады және ол толық ерігенше қайнатуды жалғастырады (осы кезде темір (III) және титан (IV)ионы тотықсызданады, ерітінді титан (III) ионына сәйкес келетін сия көк түске боялады) 10мл 10%-жық танин ерітіндісін және 2мл қалайы (II) хлориді ерітіндісін құяды, 10мин қайнатады және 10сағатқа қалдырады. Ниобий бар тұнбаны сүзгіде бөледі және 0,5%-дық суық танин ерітіндісімен жуады. Тұнбалы сүзгіні фарфорлы (кварцты) отбақырашта күлдендіреді және 900°C –да күйдіреді. Қалдықты 2г калий пиросульфатымен балқытады, балқыманы қыздыра отырып 50мл жүзім қышқылы мен сілтсіздендіреді, ерітіндіні 250 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады, белгіге дейін сумен сұйылтады және араластырады.

Болат құрамындағы ниобийді 4-(2-пиридилазо)-резорцинмен фотометрлік анықтау

4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР) рН=5 болатын сутегі асқын тотығының қатысында ниобий (V) ионымен еритін қызыл түсті комплексті қосылыс түзеді. Еритіндінің жарық жұту максимумы 590 нм. Бүркемелеуші агент ретінде ЭДТА-ны қолданып титан (5 мг) және цирконий (10 мг) қатысында ниобийді анықтауға болады. Бірақ ЭДТА-ны қосқанда боялған ниобий қосылысының оптикалық тығыздығы төмендейді. Сондықтан титан және цирконий иондары қатысында ниобийді анықтағанда стандартты шкалалар еритіндісіне ЭДТА-ның сәйкесінше мөлшерін қосу қажет.

Реактивтер

Ниобийдің стандартты еритіндісі, 1мл-де 5мкг ниобий бар, спектральды таза ниобий оксидін Nb_2O_5 калий пиросульфатында балқытады, балқыманы өлшеуіш колбада ерітеді.

Күкірт қышқылы, (тығызд. 1084) 1н еритіндісі

Калий сульфаты, кристалды

Сутегі асқын тотығы, 30%-дық еритіндісі

Калий пиросульфаты, 2%-дық еритіндісі және кристалды

ЭДТА, 0,025М еритіндісі

Буферлі ацетатты еритіндісі, рН-5

4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,1 %-дық еритіндісі

Градуирлі график тұрғызу. Сыйымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға 1-5 мл ниобийдің стандартты еритіндісін 1 мл аралықпен құяды, 5 мл калий пиросульфаты еритіндісін, 0,5 мл ЭДТА еритіндісін, 0,25 мл сутегі асқын тотығын қосады және буферлі ацетат еритіндісімен белгіге дейін келтіреді. Еритіндінің оптикалық тығыздығын 30 мин соң 536 нм жарық толқынында фотоэлектроколориметрде өлшейді. Алынған нәтижелер бойынша градуирленген граафик тұрғызады.

Талдау барысы

0,1-0,2 г балқыма сынамасын ыстыққа төзімді шыныдан жасалған сыйымдылығы 100 мл стаканға салады, 1-2 г калий

сульфатын, 1-2 мл күкіртқышқылын (тығызд.1,84) құяды, балқыма толық ерігенше қыздырады және құрғақ күйге дейін буландырады. Қалдыққа 0,5-1,0 мл сутегі асқын тотығын, 20мл 1н күкірт қышқылын құяды, ерітіндіні сыйымдылығы 50 немесе 100мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және сумен белгіге дейін сумен сұйылтады. Ерітіндінің алилотты бөлігін 50мл өлшеуіш құтыға алады және ары қарай стандартты ерітіндіні дайындағандай жүргізеді.

Ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді және ниобийдің мөлшерін градуирленген графикадан табады.

Болат құрамындағы танталды 4-(2-пиридилазо)-резорцинмен фотометрлік анықтау

Әдіс танталдың 4-(2-пиридилазо)-резорцинмен (ПАР) рН=5,4 болғанда цитрат иондарының қатысында қызыл түске боялған, максимум жарық жұтуы 540 нм болатын комплекс түзуге негізделген. ЭДТА қатысында анықтауға 1мг темір, хром, никель; 0,5мг вольфрам; 0,2мг ниобий, титан; 0,05мг ирконий; 0,02мг мыс кедергі келтірмейді. Анықтауға уран кедергі келтіреді.

Болат құрамындағы танталды анықтау салыстыру әдісімен жүргізіледі.

Реактивтер

Калий пиросульфаты, кристалды

Күкірт қышқылы, концентрленген

Натрий цитраты, 20% -дық және 3,2%-дық ерітіндісі

Күйдіргіш натрий, 0,1М ерітіндісі

Натрий гидросульфаты, 0,1М ерітіндісі

ЭДТА, 0,05М ерітіндісі

Ацетатты буферлі ерітіндісі, рН=5,4

4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,1 %-дық ерітіндісі

Болаттың стандартты үлгісі, құрамындағы тантал мөлшері анықталатын мөлшерге жақын

Талдау барысы

Болат құрамындағы танталды анықтау үшін 100 мг талданатын үлгіні және стандартты үлгінің сынамасын кварцты стаканда 10 г калий пиросульфатына бірнеше тамшы күкірт қышқылын қосып біртекті балқыма алынғанша балқытады. Балқыманы 40 мл 20%-дық ыстық натрий цитраты (рН=5) ерітіндісімен ерітеді және 20 мл сумен 5-6мин қайнатады. Суыта отырып ерітіндінің рН-2,8 болатындай NaOH немесе NaHSO₄ ерітіндісімен орнықтырады, ерітіндіні 5 мин қайнатады және 200мл өлшеуіш құтының белгісіне дейін сұйылтады

Үлгіні және стандартты ерітіндінің аликвотты бөлігіне (80 мкг ТаО)-ға 3 мл 3,2%-ды натрий цитраты ерітіндісін, 2мл 0,05М ЭДТА ерітіндісін, 40 мл ацетатты буферлі ерітіндісін, 2мл ПАР ерітіндісін құяды және 50 мл көлемге дейін сумен сұйылтады. Ерітіндінің оптикалық тығыздығын 50-60 мин-тан кейін қалыңдығы 2см болатын кюветалы фотоэлектроколориметрде, 540 нм толқын ұзындығында өлшейді.

Танталдың мөлшерін төмендегі формуламен есептейді:

$$X(\text{Ta}) = c \cdot A_1 / A_2$$

мұнда, A_1 және A_2 – үлгі мен стандартқа сәйкес оптикалық тығыздық;

c – стандартты үлгідегі танталдың мөлшері.

Кендер мен минералдардағы ниобийді 4-(2-пиридилазо)-резорцинмен фотометрлік анықтау

Ниобий 1 М тартарат қатысындағы тұз қышқылымен 4-(2-пиридилазо)-резорцинмен (ПАР) әртүрлі лигандты қосылыс түзеді, Nb:ПАР=1:2, оның 405 және 540 нм-де екі жарық жұту максимумы бар. ПАР ерітіндісіне қатысты ерітінділердің оптикалық тығыздығын өлшегенде ПАР-дың өзінің жарықжұту максимумы бүркемелейді, сондықтан оптикалық тығыздықты 540 нм де өлшейді. Үшінші компонент ретінде жүзім қышқылына қарағанда тартратты қолданған дұрыс, себебі жүзім қышқылында комплекстің боялуы қыздырған кезде ғана болады.

Ниобий концентрациясы 25 мл-де 2-50 мкг болғанда ерітінді Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады. Ниобийдің 10 мкг-ын анықтауға 400 есе мөлшердегі фосфор, 10 есе мөлшердегі тантал, 1000 есе мөлшердегі титан, темір, алюминий, молибден, 200 есе мөлшердегі цирконий кедергі келтірмейді.

Әдіс лопарит және колумбит негізіндегі минералдық эталонның және кендердің құрамындағы 0,01-0,4% ниобий мөлшерін анықтауға қолданылады.

Реактивтер

Ниобийдің стандартты ерітіндісі, 10мкг/мл

Аммоний тартраты, 4% және 25%-дық ерітіндісі

Тұз қышқылы, 4 М ерітіндісі

ЭДТА, 5%-дық ерітіндісі

4-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,1%-дық сулы ерітіндісі

Фторсутекті қышқыл, 40%-дық ерітіндісі

Күкірт қышқылы, тығызд. 1,84

Калий пиросульфаты, кристалды

Градуирлі график тұрғызу. 25мл өлшеуіш құтыға 1мл аралықпен 1-5мл ниобийдің стандартты ерітіндісін құяды, 4%-ды аммоний тартраты ерітіндісін 5мл көлемге дейін қосады, 6мл тұз қышқылын, 0,5-3мл ЭДТА ерітіндісін (объектідегі темір, цирконий және басқада иондардың мөлшеріне байланысты) және 1мл ПАР ерітіндісін қосады. Ерітінділерді белгісіне дейін сумен сұйылтады және 1сағаттан соң жарық толқыны 540 нм-де (1=3-5 см) салыстырмалы ерітіндіге қатысты оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәліметтерден градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

Құрамында 0,5-1мг ниобий бар 0,3-0,5г кен сынамасын платиналы ыдыста фторсутекті және күкірт қышқылыдарымен өңдейді, көлемі 1,5мл-ге дейін күкірт қышқылының қою ақ буы бөлінгенге дейін буландырады, 1г натрий пиросульфатын қосады және муфельді пеште 700⁰С- да мөлдір балқыма алғанға дейін балқытады.

Суытқаннан кейін балқыманы 10мл 25 %- дық аммоний

тартратының ыстық ерітіндісінде ерітеді, 100мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және сумен белгіге дейін сұйылтады.

5-10мл аликвотты бөлігін 25мл өлшеуіш құтыға алады және ары қарай градуирленген графикті тұрғызғандағыдай жалғастырады.

Ниобий мөлшерін градуирленген график бойынша табады.

Кен құрамындағы танталды диметилфлуоронмен фотометрлік анықтау

Диметилфлуорон танталмен қызыл түсті тұнба түзеді. Танталдың аз концентрациясында (10 мл-де 5 мкг) тұнба коллоидты күйде болады (әсіресе желатин қатысында). Әлсіз қышқыл ортада қымыздық қышқылы қатысында ниобийге сәйкес реакция күрт басылып кетеді. Титан ионын сутегі асқын тотығыбүркемелейді. 10 мл-де 5-50 мкг концентрациялы танталдың боялған ерітіндісінің жарық жұтуы Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады.

Көрсетілген шарттарда анықтауға бірге жүрген элементер иондары төмендегідей мөлшерде болғанда кедергі келтірмейді (10мл ерітіндіде мкг мөлшерде): ниобий-400, титан-100, цирконий-500, вольфрам-450, молибден-100, сүрме(V)-500, сүрме(III)-3, қалайы-5, германий-3, темір-1000. Кедей кендерді талдауда танталды негізгі кедергі келтіретін элементтерден сандық мөлшерде алдын ала бөліп алу қажет.

Реактивтер

Фторсутекті қышқыл, концентрленген.

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған және 6%-дық ерітіндісі

Калий пиросульфаты, кристалды

Сутегі асқын тотығы, 3%-дық ерітіндісі

Натрий метагидросульфаты, кристалды

Таннин, 2%-дық ерітіндісі

Желатин, 1%-дық ерітіндісі

Жуатын сұйықтық, 0,2% таннин бар 0,6%-дық күкірт қышқылы

Қышқылдар қоспасы. 16мл 40%-дық фторсутек қышқылды 200мл-ге дейін сумен сұйылтады және ақырын суыта отырып 100мл күкірт қышқылын (тығызд. 1,84) қосады.

Изобутанол,

Ацетон,

Аммоний сульфаты, қаныққан ерітіндісі

Экстрактке арналған жуатын сұйықтық. Бөлектеп құйғыға 5мл фторсутекті және күкірт қышқылдарын, 5мл аммоний сульфатының қаныққан ерітіндісін, 5мл ацетон және 5мл изобутанолды араластырады, төменгі қабатты бөліп алады және жууға қолданады.

Бор қышқылы, 5%-дық ерітіндісі

Қымыздық қышқылы, 4%-дық ерітіндісі

Күйдіргіш калий, 1н ерітіндісі

Динитрофенол. 50мкг реактивті 0,5мл 6н тұз қышқылымен ұнтақтайды, 50мл 96%-ды этанолды қосады және қоспаны 60⁰С –ға дейін қыздырады; ерітіндіні 100мл өлшеуішқұтыға сүзеді, сүзгіні спиртпен жуады және ерітіндіні белгіге дейін этанолмен сұйылтады.

Танталдың стандарты ерітіндісі. 20 мг танталды қаңылтырды 5 мл 40%-дық фторсутекті және 2мл азот қышқылдарының (тығызд. 1,42) қоспасымен ерітеді, ерітіндіні құрғағанша буландырады және қалдыққа 4 г бор қышқылын, 5 мл су қосады. Қоспаны құрғағанша буландырады және 700⁰С-та муфельді пеште 4 г калий пиросульфатымен балқыма түзілгенше балқытады. Балқыманы қыздыра отырып 100 мл 4% -ды қымыздық қышқылының ерітіндісімен ерітеді және суытқан соң ерітіндіні сол қышқылмен 200 мл құтының белгісіне дейін сұйылтады, алынған 1 мл ерітіндіде 0,1 мг тантал бар.

Содан кейін осы ерітіндінің 2,5мл-ін сулы жылытқышта құрғағанша буландырады, құрғақ қалдықты жандырғыда күйдіреді және 20мл 5%-дық бор қышқылы ерітіндісін құя отырып 2мл фторсутекті қышқылмен өңдейді, ерітіндіні құрғағанша буландырады, қалдықты муфельді пешке ауыстырады және 0,5 г калий пиросульфатымен балқытады. Балқыманы қыздыра отырып 2,5 мл 4%-дық қымыздық қышқылымен ерітеді, сумен 50 мл-лік құтыға ауыстырады және 1-динитрофенолмен 1н күйдіргіш калий мен ашық сары бояудың пайда болғаныншабейтараптайды. 2,5 мл 2н тұз қышқылы ерітіндісін қосады және сумен белгіге дейін сұйылтады, алынған ерітіндінің 1 мл-не 5 мкг тантал сәйкес келеді.

Градуирлі график тұрғызу. Колориметрлік құтыларға 5-25 мкг тантал бар танталдың стандарты ерітіндісін 5мкг аралықпен құяды, 0,4 мл диметилфлуорон қосады және тағы араластырады. Содан кейін 3мин сулы жылытқышта қыздырады және онда су суығанша (0,5 сағ.) ұстап тұрады, содан соң тағы 1,5 сағат бойы толығымен боялғанша бөлме температурасында ұстап тұрады. 0,5 мл сутегі асқын тотығын қосады, ерітіндіні араластырады және 15мин кейін 530нм жарық толқынында фотоэлектроколориметрде оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәліметтер бойынша градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

Платиналы ыдысқа 1-3 г кенді (тантадың мөлшеріне байланысты) салады және сулы жылытқышта қыздыра отырып 15 мл концентрленген фторсутекті қышқылмен өңдейді. 5мл күкірт қышқылын (1:1) қосады және келесі өңдеуді құмды жылытқышта жүргізеді. Күкірт қышқылының буы бөлінуі тоқтағаннан кейін қалдықты 5-7 г калий пиросульфатымен муфельді пеште балқытады. Мөлдір балқымны 50 мл 6%-дық күкірт қышқылы көмегімен оны ыдысқа құйып плиткаға қыздыра отырып стаканға ауыстырады. Сосын 5 мл 3%-дық сутегі асқын тотығын қосады және қыздырады.

Қайнағанға дейін қыздырылған ерітіндіге 20 мл ыстық таннин ерітіндісін, 2 мл желатин ерітіндісін қосады және қоспаны кемінде 6 сағатқа қойып қояды. Тұнбаны қос қабатталған қағазды сүзгіде бөледі және жууға арналған сұйықтықпен жуады. Сүзгіні тұнбамен бірге платиналы ыдысқа салады, күлдендіреді және муфельді пеште күйдіреді. Қалдықты 2мл фторсутек қышқылымен ерітеді және ерітіндіні сулы жылытқышта құрғағанша буландырады. Құрғақ фторидті 2 мл қышқыл қоспасымен ерітеді, ерітіндіні 50 мл-лік бөлектеп құйғыға ауыстырады, 5 мл изобутанол, 5 мл ацетон (ыдыс ішін алдын ала шайады) және 2 мл қаныққан аммоний сульфатын қосады. Қоспаны 1 мин араластырады және 5 мин ішінде фазаларға бөлігенше қойып қояды. Жоғарғы қабатты құйғыда қалдырады, ал төменгі бөлігін басқа бөлектеп құйғыға құйып алады және 2,5 мл ацетон,

2,5 мл изобутанол ерітіндісін қосады, экстрагирлеуді қайталайды.

Жоғарға қабатты бірінші құйғыға құйып алады. Екінші құйғыны 1 мл экстрактқа арналған жуатын сұйықтықпен жуады, жуындыны экстрактпен бірге бірінші құйғыға құяды және 0,5 мин уақыт араластырады. Қалған төменгі қабатты тастайды; жоғарғы қабатты тағы бір рет 1 мл жуатын ерітіндімен жуады. Жуылған экстракты 5 мл бор қышқылы ерітіндісімен араластырады және құйғы ішіндегіні платиналы ыдысқа құяды; құйғыны 5мл-ден 3 рет порциямен бор қышқылы ерітіндісімен шаяды, шайылған суды платиналы ыдысқа құяды.

Платиналы ыдысты экстрактпен бірге сулы жылытқышқа ауыстырады, ерітіндіні шашыраудан абайлап кептіреді. Сосын ыдысты қалдығымен сулы жылытқышқа күкірт қышқылын толық жоймай тұрып орналастырады, 30-40 минут уақыт аралығында 0,5 г калий пиросульфатымен 600-700⁰С-та балқытады. Мөлдір балқыманы плитқада қыздыра отырып 2,5мл қымыздық қышқылында аздап сумен қоса отырып ерітеді, су қосу себебі қымыздық қышқылы тез кристалданады .

Ыдыстағы ерітіндіні 50 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады, ыдысты бірнеше рет сумен шаяды, жуған суды құтыға құяды, бірақ белгіге шамамен 10 мл жеткізбей, құтыға 2 тамшы 1-динитрофенол ерітіндісін және бюреткадан тамшылатып күйдіргіш калий ерітіндісін тез байқалатын сары түс пайда болғанша құяды. Сынамаға 2,5мл тұз қышқылын қосады және құты ішіндегіні белгіге дейін сумен сұйылтады.

Ерітіндінің (2-10 мл) сынауықтағы аликвотты бөлігіне 10 мл-ге дейін сұйылтатын ерітінді құяды, 1 мл желатин ерітіндісін қосады және араластырады. Ары қарай дәл градуирлі график тұрғызғандай жүргізеді.

Тантал мөлшерін график бойынша табады.

Ниобий мен танталдың қолданылуы

Ниобий мен танталды металлургияда көптеген құймаларының компоненттері ретінде, атомдық энергетикада, химия өндірісінде, электротехникада және т.б. аймақтарда қолданады.

Металлургия. Ниобий мен тантал металлды құймалардың

негізгі компоненттері. Ниобий мен тантал қоспалары ыстыққа төзімділікті және ыстыққа тұрақтылықты арттырады. Ниобий мен тантал карбидтері жоғары қаттылыққа және жоғары балку температураларына ие (Nb-3500⁰С, Та-3880⁰С).

Атомдық энергетика. Ниобий уранмен, плутониймен, сұйық металды тасымалдағыштармен айтарлықтай әрекеттеспейді. Оның нейтронды тартып алу қимасы аздаған эффективтілікке ие, осы қабілетіне байланысты атомдық энергетикада конструкциялық зат ретінде қолданылады.

Тантал ядролық жанармайларды химиялық қайта өңдейтін құралдарға арналған конструкциялық заттар жасауда қолданылады.

Химиялық өндіріс. Ниобий мен танталдың коррозияға химиялық тұрақтылығы жоғарылығын, майысқақтығы және жақсы жылуөткізгіштігіне байланысты химиялық өндірісте: конденсаторларда, жылытқыштарда, реакторларда, абсорберлерде, араластырғыштарда, клапандарда, құбырөткізгіштерде, елеуіштерде, электродтарда және т.б. қолданылады.

Электроника, электротехника. Ниобий мен танталдан қыздырғыш электровакуумды аппараттардың бөлшектерін: анодтар, торлар, катодтар және басқа да бөлшектерін жасауға қолданылады. Ниобий, әсіресе тантал жаңа есептеуіш машиналарда қолданатын электролитті конденсаторлар өндірісінде пайдаланылады.

Басқа да қолданылу аясы. Қайта қалпына келтіретін хирургияда – сынған сүйектерді бекітуге, сіңірлерді, қантамырларды тігуде; тіс емдеу тәжірибесінде қолданылады.

Цирконий және гафний

Табиғатта таралуы

Цирконий кең таралған сирек элементтерге жатады, оның жер қыртысындағы мөлшері 0,025 салмақ пайызды (Кларк) құрайды. Гафнийдің цирконий аналогі таралуы, кішкене азырақ және салмақ пайызды $4 \cdot 10^{-6}$ құрайды.

Цирконийдің 27-ден астам өзінің жеке минералдары белгілі. Гафнийдің табиғатта жеке минералы кездеспейді, ол цирконийдің тұрақты серіктесі болып табылады. Бұл жақындық цирконий мен гафнийдің иондық радиустарымен түсіндіріледі (цирконийде $0,74 \text{ \AA}^0$ және гафнийде $0,75 \text{ \AA}^0$) және де екі элементтің химиялық қасиеттерінің ұқсастығында.

Цирконийдің негізгі минералдары

Бадделейт (немесе бразилит) ZrO_2 , Бразилияда ірі кен орны белгілі. Бадделейтті отқатөзімді материал ретінде қолдануға болады. Бразилиялық цирконий концентраттарын 85%-ға дейін цирконий құрайды және сатылымда «цирkit» атымен белгілі.

Циркон – цирконий ортосиликаты, ZrSiO_4 , минералдың аты «zetk» – асыл тас араб сөзімен байланысты. Цирконийдің түсті түрлері гиацинттер деп аталады. Цирконның теориялық құрамы: 66,99 ZrO_2 және 33,01 % SiO_2 . Желдеткен кезде цирконды ілеспелі минералдардан бөлініп шығады (қаттылығының, жоғары тығыздығының және химиялық тұрақтылығының арқасында) және механикалық түрде ұсақ тау жыныстарында жиналады, кейде «құм» деп аталады. Осындай «құмдардың» үлкен кен орындары Австралияда, Оңтүстік Уэльс және Үнді мұхиттарының жағаларында белгілі. Норвегия, Солтүстік Каролин, Флорида, Мадагаскар және Цейлонда цирконның кен орындары белгілі.

Цирконның кейбір түрлерінің құрамында сирекжер элементтер, ниобий, тантал, торий, уран жеткілікті мөлшерде болады. Әрқашан циркониймен бірге гафний жүреді, оның мөлшері 4-16 %-ға жетеді (HfO_2). Циркон Қазақстанда – Орталық Қазақстанда, Қараоба кен орнында кездеседі.

Эвдиалит – құрамы хлордан тұратын $(\text{Na}, \text{Ca})_6\text{ZrSi}_6\text{O}_{17}(\text{O}^{2-}, \text{OH}^-, \text{Cl}^-)$ цирконий, натрий, кальций және темір силикаттары. Минералдың аты грек тілінен аударғанда «жақсы ыдырайтын» деген мағынаны білдіреді және минералдың қышқылға қатынасын анықтайды. Оның құрамындағы цирконий мөлшері 11-ден 17%. Гренландияда, Норвегияда, Мадагаскарда эвдиалиттің кен орны кездеседі.

Цирконий және гафнийі бар минералдар мен кендерді ыдырату әдістері

Цирконий және гафнийі бар минералдар мен кендерді қышқылдармен және балқыту арқылы ыдыратады.

Қышқылдармен ыдырату

Тұз қышқылы эвдиалитті ыдыратуға қолданылады, цирконийдің көптеген минералдары бұл қышқылда ерімейді немесе толығымен ерімейді. Тұзқышқылды ерітінділерді буландырғанда, гидролиз әсерінен кремний қышқылымен бірге цирконийдің айтарлықтай мөлшері тұнбаға түсуі мүмкін. Сол үшін тұз қышқылы тек ғана минералдар мен кендерді өңдеу үшін қолданылады.

Фторсутек және күкіртқышқылы қоспасымен ыдырату құрамында цирконийі бар жыныстарды ерітіндіге ауыстырудың негізгі әдісі болып табылады. Бірақта сусыз циркон толық ерімейді және содан кейін ерімей қалған қалдықты бурамен, сілтілермен немесе калий бифторидпен балқытуға тұра келеді.

Балқытумен ыдырату

Содамен балқыту. Содамен немесе калий-натрий карбонаттарымен балқыту көп жағдайда цирконды минералдарды ыдыратуда қолданылады. Құйманы сумен сілтісіздендіреді, сулы сығындыны сүзеді де қалдықты әлсіз сода ерітіндісімен жуады. Тұнбалы сүзгіні күлдендіреді және калий пиросульфатымен балқытады. Құйманы тұз немесе күкірт қышқылдарында ерітеді. Егер бұл кезде жыныстың ерімей

қалған бөлшектері байқалса, қалдықты сүзеді, күлдендіреді және содамен балқытуды, сумен сілтiсiздендiрудi қайталайды да ерiмей қалған қалдықты калий пиросульфатымен балқытады.

Бурамен балқыту

Бурамен балқыту қиын балқытын цирконийлi минералдарды ерiтiндiге ауыстырудың сенiмдi әдiсi. Балқыту келесiдей жүргiзiледi. Платиналы тигельде алдын ала 4 г бураны балқытады, тигельдi еңкейтiп iшкi қабырғаларына толығымен балқыған бураның жайылуына жағдай жасау керек. Осындай түрмен дайындалған тигельге ұнтақталған циркон кенiнiң өлшендiсiн салады да 30 минут бойы күштi жанарғыда қыздырады.

Балқыманы араластыру қажет, ол үшiн тигельге жуан платина сымның иiлген бөлiгi салынады. Егер араластыруды жүргiзбесек, онда балқыманың қоюлығы жоғары болғандықтан балқу процесi өте ұзаққа созылады. Егер балқыма түссiз болса және тигельдiң түбiнде балқымай қалған минералдың бөлшектерi байқалмаса балқыту аяқталды деп санауға болады.

Суыған балқыманы 150 мл жылы (1:5) қатынастағы тұз қышқылымен ерiтедi, (1:5) қатынастағы 20 мл күкiрт қышқылын күйяды және күкiрт қышқылының булары пайда болғанша буландырады. Содан кейiн сумен сұйылтады, ыстық сумен шайылған және алдағы өндеулер үшiн сақталған кремний қышқылын сүзедi. Сүзiндi және шайынды суларды түнге қалдырады. Егер цирконий фосфатының тұнбалары бөлiнсе (құрамы фосфаттардан тұратын жыныстарда), оны сүзедi және алдағы өндеулер үшiн сақтайды.

Сүзiндiнi аммоний хлоридiн қоса отырып аммиакпен өндейдi, тұнбалардың коагуляциясына дейiн қыздырады, сүзедi, қышқылдарда ерiтедi (толық болмасада), тұндыруды қайталайды. Сүзiндiлердi тастайды, қайта тұндырылған тұнбаны қайтадан 100 мл ыстық күкiрт қышқылында ерiтедi, сол ерiмей қалған қалдықты сүзедi және жуады.

Алынған қалдықтарды (кремний қышқылымен ластанған, гидроксидтердi ерiткеннен кейiнгi, аммиакпен тұндырғаннан кейiнгi қалдықтарды, фосфаттардың тұнбаларын) платиналы тигельде күлдендiредi, қалдықты сума араластырады, (1:1) қатынастағы 1 мл күкiрт қышқылын, 5 мл фторсутек қышқылын

құяды және күкірт қышқылы толық жойылғанша буландырады. Содан кейін азғантай мөлшердегі содамен балқытады, құйманы сумен сілтiсiздендiредi, қалдықты калий пиросульфатымен балқытады, ерiтедi де бастапқы ерiтiндiге қосады.

Күйдiргiш натрий немесе күйдiргiш калий және натрийдың асқын тотығымен балқыту

Бұл әдiс қиын балкитын цирконийлi минералдар үшiн сенiмдi әдiс. 3 г натрий гидроксидiн және 4,5 г калий гидроксидiн никель, күмiс, темiрлi тигльдерге салады (шашырау аяқталғанша). Суыған құймаға кеннiң (1 г) өлшендiсiн қосады және қара қызғылттанып қайнау аяқталғанша балқытады. Содан кейiн қыздыруды аяқтайды, 1 г натрийдiң асқын тотығын қосады және оттегiнiң бөлiнуi аяқталғанша балқытады. Егер алдағы уақытта құйманы қышқылдармен ыдырыту жорамалданса, балқыту тағыда 15 минутқа созылады, содан кейiн құйманы суытады және су құяды. Егер құйманың сулы сығындысын жасау және кремнезем мен алюминий (ниобий, және тантал) ерiтiндiсiне толық ауысу қарастырылса, балқытудың соңында натрий асқын тотығының (1 г шамасында) жаңа бөлiгiн қосады және сол уақытта асқын тотық ыдырап кетпес үшiн қыздыруды тоқтатады. Құйманың сулы сығындысын қыздыру қажет, әйтпесе ерiтiндiге цирконийдiң белгiлi бiр мөлшерi ауысып кетуi мүмкiн.

Калий бифторидiмен балқыту

Бұл әдiс цирконның толық ыдырауына алып келедi. Ыдырату келесiдей жүргiзiледi. Үлкен платиналы тигльде немесе кiшкентай платиналы табақшада циркон өлшендiсiмен калий бифторидiн араластырады. Қоспаны қақпақпен жабады, азғантай жалынмен асбестi торда қышқылды калий фторидiнiң орташаға ауысқанша қыздырады. Әлсiз қыздыру кезiнде ыдырату бiр және одан да көп сағатқа созылады, содан кейiн қатып қалған құйманы жанарғыға немесе муфель пешiне ауыстырады және бiрте-бiрте ашық қызыл қызуға жеткiзе отырып қыздыруды күшейтедi; осы температурада балқыту

жарты сағатқа жалғасады.

Толық ерудің қажетті жағдайы балқыманың бірінші сатысының жалғасы болып табылады (асбесті торда қыздыру). Егер калий фториді аса жылдамдықпен орташа фторидке ауысса, онда жоғары температурадағы балқыту мақсатқа жеткізбейді; бұндай жағдайда қатқан құйманы суытып, фторсутек қышқылын қосу қажет. Балқыту аяқталғанша балқымаға (1:2) қатынастағы күкірт қышқылын қосып тұрады және фтор толық жойылғанша буландырады.

Цирконий және гафнийді анықтау әдістері

Цирконий мен гафнийдің анықтау әдістері және табиғи, өндірістік объектілердегі цирконий мен гафнийді анықтау әдістерінің тізімі төмендегі монографияларда көрсетілген:

1. С.В.Елинсон, К.И.Петров. Аналитическая химия циркония и гафния.-М.: Изд. Наука, 1965 г.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978 г.

3. Методы определения и анализа редких элементов. Под редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961 г.

Концентраттардағы, балқымалардағы және басқада материалдардағы цирконийді гравиметрлік анықтау

Цирконийді миндаль қышқылымен қыздырған кезде кристалдық манделатқа ауысатын $Zr(C_6H_5CHONCOO)_4$ ақ мақтатәрізді тұнба түрінде тұндыруға негізделген әдіс.

Темір, алюминий, хром, титан, ванадий, молибден, сирекжер элементтері цирконийді анықтауға кедергі келтірмейді. Вольфрам, тантал, ниобийді шарап немесе лимон қышқылымен комплекс түрінде байланыстырады. Көп мөлшерде сульфаттар және күкірт қышқылы болса (5-тен көп салмағы 5) тұндыру сандық емес.

Аз мөлшердегі цирконийді тұндыру үшін n-хлорминдаль және n-бромминдаль қышқылдары қолданылуы мүмкін. Бұл

реагент алюминий, магний және басқада элементтермен бірге цирконийді болатта, құймаларда анықтау үшін қолданылады.

Цирконий манделатының тұнбасы ZrO_2 цирконий оксидіне дейін құрғатылған және өлшенген немесе күйдірілген болуы мүмкін.

Талдау барысы

Құрамыны 20 мл концентрлі тұз қышқылынан тұратын тұзқышқылды ерітіндіден, цирконийді 50 мл 16%-дық миндаль қышқылының ерітіндісімен тұндырады, оны 100 мл-ге дейін сумен сұйылтады және 20 минут қыздырады. Тұнбаны сүзеді және 2%-дық тұз қышқылындағы ыстық 5%-дық миндаль қышқылының ерітіндісімен жуады. Стаканның қабырғасын шаймалайды және сүзгі қағазымен сүртеді. Тұнбасы бар фильтрді фарфор тигельге ауыстырады, $1100^{\circ}C$ -та тұрақты салмаққа дейін күлдендіреді, күйдіреді және ZrO_2 түрінде өлшейді. Басқа түрде цирконий манделатының тұнбасын вакуумда кеуікті өлшенген шыны тигель арқылы сүзеді, алдымен көрсетілген жуатын сұйықтықпен, содан кейін 2-3 рет этил спиртімен шаяды. Тұнбаны $110-120^{\circ}C$ -та кептіреді де өлшейді. ZrO_2 -ге қайта есептеу факторы 0,1772 құрайды.

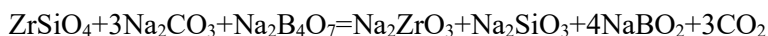
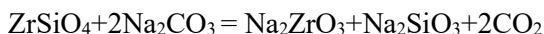
Циркон және эвдиалитті кендегі цирконийді комплексонометрлік анықтау

Күштіқышқылдық ортада (2 н HCl ерітіндісі) ЭДТА-та цирконий иондарымен ашық қызыл түске боялған (1:1 қатынаста) тұрақты комплексті қосылыс түзеді. Титрлеу эриохром қара Т металлоиндикатор немесе басқа металлоиндикаторлардың қатысында жүргізіледі.

Цирконий ионы эриохром қара Т (1,5-2 н HCl ортасында) цирконий комплексонатына қарағанда беріктігі азырақ көк-күлгін түске боялған комплексті қосылыс түзеді. Ерітіндінің көк-күлгін түсі ашық қызыл түске ауысқанша 0,01 М ЭДТА ерітіндісімен титрлеуді жүргізеді.

Гафний, циркониймен бірге титрленетін, циркониймен аздиссоциацияланатын қосылыстар түзетін фторид-, фосфат-,

оксалат-, және тартрат-иондары анықтауға кедергі келтіреді. Цирконийлі кендердегі және минералдардағы цирконийді анықтауға мүмкіндік беретін әдіс. Құрамында кремнийі көп цирконийлі кендерді сода немесе сода және бура қоспасының ($\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$) сілтілік балқытқыштармен балқытады. Бұл кезде төмендегідей реакциялар жүреді:



Цирконийдің гидролизін болдырмау және кремний қышқылын коагуляциялау үшін балқыманы концентрлі тұз қышқылымен сілтісіздендіреді.

Реактивтер

Натрий тетрабораты және карбонат қоспасын (1:1) тығыз жабылған әйнек ыдыста сақтайды.

*Тығыздығы 1,19 және 2 н тұз қышқылы ерітіндісі.
0,01 М ЭДТА ерітіндісі.*

Натрий хлориді қоспасымен эриохром қара Т (1:50 қатынаста).

Талдау барысы

Құрамы 5-10 мг цирконийдан тұратын циркон және эвдиалит кенін балқытуға арналған платиналы тигльде он есе мөлшерде балқытады.

Таяқшамен араластырады, тигельді әйнекпен жабады, сулы жылытқышқа 5 минутқа қояды, тигельдің 2/3 көлеміне дейін су құйяды, араластырады, тұз ерігенше сулы моншада тағы қыздырады.

Кремний қышқылының тұнбасын сүзеді, 2 н HCl ерітіндісімен шаймалайды, сүзінді және шайынды суды сиымдылығы 25 мл өлшеуіш колбасында жинайды және белгіге дейін сумен сұйылтады. Ерітінді тұз қышқылы бойынша 2 М болу керек. Талданатын ерітіндіге азғантай эриохром қара Т

қосады, тұрақты көк күлгін түс пайда болғанға дейін 7-10 минут кайнатады және күлгін түс ашық-қызыл түске ауысқанға дейін 0,01 М ЭДТА ерітіндісімен титрлейді, титрлеуден кейін ерітіндіні тағыда қыздырады және, егер көк-күлгін түс қайта пайда болса, күлгін ашық қызыл түс пайда болғанға дейін ЭДТА-мен титрлеуді жалғастырады.

1 мл 0,01М ЭДТА ерісіндісі 0,9122 г цирконийге эквивалентті.

Цирконийді арсеназо III көмегімен фотометрлік анықтау

Цирконийді көмегімен фотометрлік анықтау үшін арсеназо III жоғары сезімталды және селективті реактив болып табылады. Цирконий қышқылдық ортада арсеназо III-пен көк-күлгін түске боялған комплексті қосылыс түзеді. Тұз қышқылы бойынша қышқылдық 1-3 н аралығында түстің қарқындылығы тұрақты, бірақ уақыт өткен сайын қатты өзгереді. Түсті тұрақтандыру үшін желатинді еңгізеді. Ерітіндінің түсінің жұтылуы 50 мл ерітіндідегі 5-10 мкг концентрация аралығында Бугер-Ламбер-Бер заңына бағынады. Тұрақты нәтиже алу үшін цирконийді 2 н HCl ерітіндісімен қайнату арқылы алдын-ала тұрақты (цирконил ионы) иондық түрге ауыстырады. Арсеназо III-пен қышқылдық ортада боялған қосылыстар түзетін уран, торий анықтауға кедергі келтіреді. Цирконий ионымен фторид-, фосфат- және оксалат иондары, цирконийдің арсеназо III-ке қарағанда анағұрлым беріктігі жоғары комплексті қосылыстар түзеді.

Цирконийді кендерде және қосымша өнімдерде (қалдықтар, коқырлар, құрамы титан, темір, алюминий, қалайы өте жоғары мөлшердегі фракциялар) анықтау үшін қолданылатын әдіс.

Реактивтер

Стандартты цирконий оксихлоридінің ерітіндісі, $ZrOCl_2 \cdot 2H_2O$ н тұз қышқылында, мл-де 5 мкг цирконий.

2 н тұз қышқылы ерітіндісі.

0,05%-дық арсеназо III-тің сулы ерітіндісі

1%-дық желатин ерітіндісін.

Натрий карбонаты және натрий тетраборатының

қоспасы (3:2)

Градуирлі график тұрғызу. Сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға 1-5 мл стандартты цирконий оксихлориді ерітіндісін құяды, 10 мл көлемге дейін тұз қышқылымен сұйылтады. Ерітінділерді құмды жылытқышта қайнағанша қыздырады, суытады, колбаға 3-мл-ден желатин ерітіндісін, 2 мл-ден арсеназо III ерітіндісін құйып және тұз қышқылымен белгіге дейін жеткізеді. 655 нм-де ерітінділердің оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәндер бойынша градуирлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Ішінде 5 г карбонат және натрий тетраборат қоспасы бар платиналы табақшаға 1-0,2 г талданатын затты (0,1-0,5 % цирконий) араластырады және 900⁰С-та 7-10 минут муфель пешінде балқытады. Табақшадағы құйманы араластыра отырып, қабырғаларына жұқа қабат болып қатқанша таралтады, табақшаға су құйяды және құмды жылытқышта қыздырады.

Сиымдылығы 300 мл стаканға тұнбасы бар ерітіндіні ауыстырады, 100-150 мл көлемге дейін сумен сұйылтады және тұнбаны коагуляциялау үшін қыздырады. Тұнбаны сүзеді, ыстық сумен шаймалайды да сүзгіде тұз қышқылымен ерітеді. Сүзгіні сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға жинайды (0,2 г өлшенді және объектілердің құрамында цирконий болғанда) немесе 100 мл (0,1 г өлшенді және құрамында 0,5% цирконий болғанда) да белгіге дейін тұз қышқылымен сұйылтады.

Құрамында 10-15 мкг-ға жуық цирконийі бар ерітінділерден цирконийді анықтау үшін алиқвот алады, сиымдылығы 50 мл өлшеуіш колбаға ауыстырады және градуирлеу графигін тұрғызған кезіндегідей талдауды жалғастырады.

Цирконий мөлшерін градуирлеу графигінен табады.

Пирокатехин күлгінімен фосфориттердегі цирконийді фотометрлік анықтау

Пирокатехин күлгіні цирконий иондарымен 625 нм-де

максимум түс жұтылумен комплексті қосылыс түзеді. Реагенттің сулы ерітіндісі сары түске боялған. Комплексті қосылыс тұз, азот, және күкірт қышқылы ортасында түзіледі. Анықтаудың тиімді жағдайы рН мәні 5-5,5 болғанда. Ерітінділердің түсі 30 минуттан кейін дамиды және 2-3 сағаттан кейін тұрақтанады.

Ерітінділердің түсінің жұтылуы 50 мл-де цирконийдің 0-100 мкг концентрация интервалдарында Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады. Цирконийдің пирокатехин күлгінмен қосылысы ЭДТА-да қатысында тұрақты. ЭДТА-ны қолдану басқа элементтердің иондарын бүркемелеуге мүмкіндік береді. Алюминий (5 мг), темір (II) (15 мг), темір (III) (2 мг), титан (3 мг), торий (1 мг), бериллий, уран, висмут, ванадий, молибден, вольфрам және кобальт (әр ион 5 мг аспау керек) иондары микрограмм мөлшерлерде цирконийді анықтауға кедергі келтімейді.

Әдіс металдық уранда және кендердегі оның құймаларында және басқа объектілерде цирконийді анықтауға мүмкіндік береді.

Реактивтер

1 мл-де 10 мкг цирконийдің стандартты цирконий тұзының ерітіндісі.

1:3 сұйытылған азот қышқылы.

Кристалдық калий гидрофториді.

Тығыздығы 1,84 күкірт қышқылы.

Тығыздығы 1,19 және 1:2 сұйытылған тұз қышқылы.

0,05 М ЭДТА ерітіндісі.

1:1 аммиак ерітіндісі.

0,001%-дық метил қызылдың спиртты ерітіндісі.

0,04%-дық пирокатехин күлгіннің сулы ерітіндісі.

Ацетатты буфер ерітіндісі (рН 5,2-5,4). 32 мл сірке қышқылымен (тығ.1,05). 34 мл 25%-дық аммиак ерітіндісін араластырады және 1 л көлемге дейін сумен сұйылтады.

Градуирлі график тұрғызу. Сиымдылығы 50 мл стаканға 1 мл аралықпен 1-5 мл стандартты цирконий тұзының ерітіндісін, 5 мл-ден тұз қышқылын (1,19) құяды және 1-1,5 мл көлемге дейін құмды жылытқышта ерітінділерді буландырады.

ЭДТА-ны араластырады және 1-2 тамшы метил қызыл

қатысында аммиакпен, содан кейін әлсіз ашық қызыл түс пайда болғанша (1:2) тұз қышқылымен бейтараптайды. Сиымдылығы 50 мл өлшеуіш колбаға ерітінділерді ауыстырады, 4 мл-ден пирокатехин күлгіннен құйяды, буфер ацетат ерітіндісімен белгіге дейін сұйылтады және араластырады. 30 минуттан кейін 625 нм-де ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді де градуирлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Сиымдылығы 100 мл стаканда 0,05-0,2 г мұқият ұнтақталған талданатын затты 10 мл азот қышқылымен өңдейді, стаканды айнекпен жабады және құмды жылытқышта 15-20 минут қыздырады. Құрамында цирконий ($ZrSiO_4$) бар ерімейтін қалдықты, сүзгіде бөледі (көк лента), мұқият ыстық сумен шаяды, тұнбасы бар сүзгіні платиналы табақшаға ауыстырады, құрғатады, сүзгіні күлдендіреді және 15-20 минут балқытады. Қалдықты суытады, оған 0,5-1,5 г калий гидрофторидін қосады және $900^{\circ}C$ -та түссіз балқыма алынғанша муфель пешінде балқытады. Суыған құймаға 10 мл күкірт қышқылын құйяды, көп мөлшерде күкірт қышқылынның буы бөлінгенше құмды жылытқышта буландырады, қалдықты суытады және азғантай мөлшердегі суда ерітеді, сиымдылығы 50 мл колбаға ерітіндіні ауыстырады да белгіге дейін сумен сұйылтады. Сиымдылығы 50 мл стаканға ерітіндінің аликвоттық бөлігін (құрамында 15-45 мкг цирконийі бар) ауыстырады және градуирлеу графигін тұрғызу кезінде баяндалғандай талдауды жалғастырады.

Гафнийді қызыл-сары ксиленолмен цирконий қатысында фотометрлік анықтау

Қызыл-сары ксиленол (және көк метилтимол оның аналогы) цирконий және гафний иондарымен боялған, оларды фотометрлік анықтау үшін қолданылатын комплексті қосылыс түзеді. Цирконий ионының, гафний ионынан айырмашылығы: белгілі бір жағдайларда сульфат иондарының қатысында сутегінің асқын тотығымен бүркемеленеді. Бұл цирконий қатысында гафнийді фотометрлік анықтауға мүмкіндік береді.

Гафнийдің қызыл-сары ксиленолмен қосылысы бірден түзіледі, 3 есе қызыл-сары ксиленолдың молярлы артық мөлшерін алуға болады. Бір тәулік ішінде бояудың қарқындылығы тұрақты болады. 25 мл-де 0-0,65 мкг аралығындағы гафнийдің концентрациясы Бугер-Ламбер-Бер заңына бағынады.

Гафнийді анықтауға этилендиаминтетраацетат-, фосфат-, цитрат-, фторид-иондары 2 есе сульфат иондарының молярлы мөлшеріне карағанда кедергі келтіреді, перхлорат-, хлорид және нитрат иондары, сонымен қатар сутегінің асқын тотығы кедергі келтіреді.

Әдісті циркониймен гафнийге көптеген ілеспелі элементтерден бөліп алғаннан кейін пайдаланған дұрыс.

Реактивтер

0,2н хлор қышқылындағы стандартты цирконий перхлоратының ерітіндісі, 1 мл-де 10 мкг цирконий.

0,2н хлор қышқылындағы стандартты гафний перхлоратының ерітіндісі, 1 мл-де 10 мкг гафний.

0,001 М натрий сульфатының ерітіндісі.

30%-дық сутегінің асқын тотығы.

0,001 М қызыл-сары ксиленол ерітіндісі.

5 н хлор қышқылы.

Градуирлі график тұрғызу. Сиымдылығы 25 мл өлшеуіш құтыларға 1 мл аралықпен 1-5 мл стандартты гафний (цирконий) перхлорат ерітіндісін, 1,5 мл-ден хлорлы қышқылын, 2 мл-ден қызыл-сары ксиленол ерітіндісін құйяды. Белгіге дейін ерітінділерді сумен сұйылтады да араластырады. 535 нм-де ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәндерден градуирлеу графиктерін тұрғызады.

Талдау барысы

Сиымдылығы 25 мл өлшеуіш құтыға талданатын ерітіндіні (5-40 мкг гафний және цирконий 25 мкг-н көп емес) және градуирлеу графигін тұрғызу кезінде көрсетілген барлық реагенттерді белгілі бір мөлшерде құйяды. Ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді (А).

Басқа сиымдылығы 25 мл өлшеуіш колбаға сондай мөлшерде ерітіндінің аликвоттық бөлігін, 1,5 мл хлорлы қышқылын, 5 мл сутегіні асқын тотығын, 1 мл натрий сульфатыны ерітіндісін, 2 мл қызыл-сары ксиленол ерітіндісін құйяды және белгіге дейін сумен сұйылтады. (А1) оптикалық тығыздығын өлшейді де градуирлеу графигінен гафнийдің мөлшерін табады.

$A_2 = A - A_1$ оптикалық тығыздықтарының айырмашылығы қызыл-сары ксиленолмен цирконий қосылыстарыны ерітінділерінің түстерінің жұтылуына сәйкес келеді.

Таза цирконий перхлорат ерітінділерінен алынған градуирлеу графигі арқылы цирконий мөлшерін табады.

Гафнийдегі цирконийді арсеназо III көмегімен фотометрлік анықтау

Цирконий және гафний арсеназо III-пен боялған комплексті қосылыс түзу үшін 1 н тұз қышқылы ерітіндісі тиімді орта болып табылады. 4 н тұз қышқылының концентрациясында гафний ерітінділерінің оптикалық тығыздығы бірден төмендейді, ал цирконий ерітінділері үшін тұрақты болып қалады.

Әдіс 4 н тұз қышқылы ортасында түзілген арсеназо III-пен цирконий ерітінділерінің оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген. Анықтауға торий, уран (IV), титан (IV), кедергі келтіреді. Темір (III)-ті аскорбин қышқылымен тотықсыздандырады.

Градуирлі график тұрғызу. Сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға 1 мл аралықпен 1-4 мл цирконий тұзының ерітіндісін, 12-10,5 мл гафний тұзының ерітіндісін, (Цирконий және гафний қосындысы әр колбада 50 мкг-ді құрау керек), 25-35 мл тұз қышқылын құйяды, қайнағанша қыздырады және суытады. 2 мл-ден арсеназо III ерітіндісін құйяды және 4 н тұз қышқылы ерітіндісімен белгіге дейін сұйылтады.

30 минуттан кейін 635 нм-де ерітінділердің оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәндер бойынша градуирлеу графиктерін тұрғызады.

Талдау барысы

Платиналы табақшадағы 10-20 мг металдық гафнийге 50 мл су және 1 мл фторсутек қышқылын құяды, қақпақпен жабады және толық ерігенге дейін қалдырады. Ерітіндіге 1 мл күкірт қышқылын құяды, қою булар түзілгенше буландырады, табақшаның қабырғаларын 2-3 сумен жуады және құрғағанша буландырады. Қалдықты 4 н тұз қышқылында ерітеді, сиымдылығы 500 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және 4 н тұз қышқылымен белгіге дейін сұйылтады. Құрамында 50 мкг гафнийі бар ерітіндіден алиquot алады да сиымдылығы 50 мл өлшеуіш колбаға ауыстырады. Ары қарай градуирлеу графигін тұрғызғанда баяндалғандай жүргізеді. Цирконийдің мөлшерін градуирлеу графигінен табады.

Ескерту. Егер объектіде молибден болса, онда ерітумен, өлшендіні буландырғаннан кейін, қалдықты 10-15 мл суда ерітеді, центрифугаланатын сынауыққа ауыстырады және гафнийді аммиакпен тұндырады. Тұнбаны үйірткілейді, құрамында аммиак бар сумен шаяды, 4 н тұз қышқылында ерітеді, өлшеуіш құтыға ауыстырады және ары қарай жоғарыда баяндалғандай жүргізіледі.

Цирконий мен гафнийдің қолданылуы

Цирконий мен гафнийдің ең маңызды қолданылу аймағы – ядролық техника болып табылады. Цирконий реакторларда конструкциялық заттар ретінде, ал гафний (оның нейтрондарды жұтуының көлденең қимасының үлкендігімен байланысты) **басқарушы элементтерде** пайданылады. Қайнау реакторларының жылу бөлінуін циркониймен тосқауылдайды, одан сулы гомогенді реакторлардағы уранил сульфаты ерітіндісіне контейнерлер жасайды. Цирконийдің жоғары қышқылғатөзімділік қасиеті (танталға ұқсас) қышқылғатөзімді құрылғыларды жасауда қолданылады. Құрамында цирконий, никель, кремний және темір бар қышқылғатөзімді құймалар белгілі.

Металды цирконий механикалық өңдеуді жақсы қабылдайтын қабілеті бар, (титанға ұқсас) осыған байланысты

цирконий табағын, сымын, дискілер, фольга және құбырлар жасауға пайдаланады.

Цирконий қышқылсыздандырғыш, лигирлеуші металл ретінде қолданылады және болат құрамына ферробалқыма ретінде кіреді. Цирконийдің басқа металдармен әртүрлі құймасы үлкен орын алады. Құрамында цинк және цирконий болатын магний құймасы жиі қолданылады. Мұндай құймалар өте жоғары механикалық қасиеттерге ие, сонымен қатар, меншікті салмағы төмен, ұшаққұрылысында және зымыран ұшақтарында құрылмалар дайындау үшін, олардың жоғары температурада тұрақтылық қасиеті бағалы етеді.

Ұнтақ тәрізді металдық цирконий пиротехникалық жарық беретін қоспалардың құрамына, сонымен қатар патрон тұтандырғыштардың құрамына кіреді. Цирконий оксиді өте жоғары балқу температурасына ие бола отырып, жоғарыотқатөзімді зат болып табылады және металлургиялық пештерде футеровка үшін қолданылады. Сонымен қатар, циркон минералы отқатөзімді зат ретінде қолданылады.

Гафний электротехника мен радиотехника өндірісінде, металлургияда кейбір құймаларға үстеме ретінде, құралма зат ретінде реактивті қозғалтғыштардың турбиналарына, клапандарна және т.б.

Гафний диоксиді крекинг үрдісінде этил спиртiнен бутадиен алу кезінде және басқа да каталикалық үрдістер үшін катализатор ретінде қолданылады. Сондай-ақ, гафний диоксиді ерекше жоғары балқу температурасына ие бола отырып, отқатөзімді бұйымдар дайындау үшін, сонымен қатар жоғары температурада ғана балқитын металдарға отқатөзімді отбақыраш жасау өндірісінде қолданылады.

Германий

Табиғатта таралуы

Германий-табиғатта жиі, бірақ өте аз мөлшерде кездесетін элемент. Германийдің жер қыртысындағы мөлшері $1 \cdot 10^{-6}$ салмақтық үлесті (кларк) құрайды.

Германийдің жеке минералдары келесідей:

Аргиродит, (күміс және германий сульфиді) $4\text{Ag}_2\text{S} \cdot \text{GeS}_2$ немесе Ag_8GeS_6 . Аргиродит 7%-ға дейін германийді құрайды.

Канфилдит - германийдің бір бөлігін қалайы басқан аргиродиттің бір түрі болып табылады. Канфилдитте 1,8%-ға дейін германий бар.

Германий сульфидті минерал болып табылады. Cu_3GeS_4 германийлі шикізаттың өндірістік түрі болып табылады. Германитте германийдің мөлшері 10%-ға жетеді. Оңтүстік Батыс Африкада германит мыс қалайы кен орнынан табылды.

Рениерит (ренъерит) құрамы бойынша германитке ұқсас. Формуласы $(\text{Cu}, \text{Fe})_2(\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ge}, \text{Zn})_2(\text{S}, \text{As})_4$. Кейбір минерал үлгілерінде германийдің мөлшері 7,75%-ға жетеді. Конго және Австрияның кен орындарында рениерит германитпен бірге кездеседі. Сонымен қатар рениерит басқа да сульфидті минералдармен кездеседі.

Ультрабазит, оның формуласы $28\text{PS} \cdot 11\text{Ag}_2\text{S} \cdot 2\text{Sb}_2\text{S}_3 \cdot 3\text{GeS}_2$. Оның құрамы 2,2%-ға дейін германийден тұрады.

Штоттит, ең бай германийлі минерал, $\text{FeH}_2(\text{GeO}_4) \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ немесе $\text{FeGe}(\text{OH})$ темірдің екі валентті германаты болып табылады. GeO_2 бойынша есептеу жүргізгенде германийдің мөлшері 29% немесе 41,75%-ға жетеді.

Германий изоморфты түрде темір кендердің құрамына кіреді, бұл эквивалентті германий ($0,74A^0$) және темірдің (және цинк) ($0,72A^0$) иондық радиустарының жақындылығымен түсіндіріледі. Кейбір тұндырылған темір кендерінде жоғары мөлшерде германий болады және оны алудың көзі болып табылады.

Германий сонымен қатар тақта тастарда, көмірде, лигнитарда болуы мүмкін. Кейбір көмір күлдерінде оның

құрамы 1%-ға жетеді. Колумбиялық лигниттің күлінде 2-ден 9%-ға дейін германий болады.

Құрамы германийден тұратын минералдар мен кендерді ыдырату әдістері

Минералды шикізаттардың құрамына байланысты германийдің минералдары мен кендерін ыдырату үшін әртүрлі әдістер қолданылады: қышқылдар қоспасымен ыдырату - азот, фторсутек және фосфор; магний оксиді және магний нитраты қоспасымен пісіру немесе натрийдің асқын тотығымен пісіру.

Бірінші тәсіл құрамында кремний қышқылының мөлшері көп болғанда және хлор болмаған заттар үшін қолданылады; екіншісі - құрамы органикалық заттар мен көмірлерден тұратын объектілер үшін қолданылады. Басқа объектілер үшін үшінші тәсіл қолданылады.

Аргиродит немесе канфильдитті сонымен қатар, күкірт және натрий карбонатының бірдей қоспаларынан 5-6 есе артық мөлшермен (салмақ бойынша) балқытады. Балқыманы сумен сілтісіздендіреді, ерітіндіні сүзеді, тұнбаны сумен шаяды. Бұл жағдайда германийдің ерітіндіге өтуі сирек сандық болғандықтан балқытуды және сілтісіздендіруді қайталайды.

Сүзінділерді біріктіреді де германийді мышьякпен және мышьяк тобының басқа элементтерімен 6 н күкірт қышқылының концентрациясы бойынша ерітіндіден күкіртсутекпен тұндырады.

Содан кейін сульфидтерді сүзеді, күкіртсутегімен қаныққан 6 н күкірт қышқылымен шаяды, және күйдіргіш натр немесе сутегінің асқын тотығы немесе хлормен аммиакта ерітеді.

Германийді анықтау әдістері

Германийді анықтау әдістері мен табиғи және өндірістік объектілердегі германийді анықтау әдісіне шолу келесі монографияларда көрсетілген:

1. В.А.Назаренко. Аналитическая химия германия.-М.: Изд. Наука, 1973.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978, стр. 330-340.

3. Методы определения и анализа редких элементов. Под редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961, стр. 400-462.

4. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.-М.: Изд. Химия, 1969, стр. 610-615.

5. В.Ф.Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Госхимиздат, 1960, стр.315-325

Төменде аналитикалық тәжірибеде қолданатын германийді анықтау әдістері көрсетіледі.

Германийді комплексонометрлік анықтау

Тұз қышқылы ортасында германий (IV) ЭДТА-ның артық мөлшерінде германий комплексонатын түзеді. ЭДТА-ның артық мөлшерін цирконий тұзының ерідіндісімен немесе цинк тұзымен сәйкес металлоиндикатор қатысында титрлейді.

Тұз қышқылы ортасында ЭДТА-ның артық мөлшерін цирконий тұзының ерідіндісімен титрленгенде, магний, сирекжерметалдар, цинк, қорғасын, алюминий, және көптеген үш- және екі валентті металдар кедергі келтіреді.

100 мг мышьяк, 50 мг аз сүрме, 15 мг аз молибден кедергі келтіреді.

Цинк тұзының ерідінділерімен титрлеу кезінде, магний, аммиакты ортада комплексонаттар түзетін сирекжер және барлық металдар германийді анықтауда кедергі келтіреді. 100 мг мышьяк, 10 мг дейін сурьма және 15 мг-ға дейін молибден кедергі келтірмейді.

Сілтілік және қышқылдық ортада ЭДТА-ның артық мөлшерімен титрлеу кезінде темір және қалайы кедергі келтіреді. Көптеген металдарды жою үшін төртхлорлы көмірмен GeCl_4 дистилляциялау немесе GeCl_4 экстракциялаудан кейін құрамы күрделі заттардағы германийді комплексонометрлік әдіспен анықтауға болады.

Техникалық материалдардағы германийді 0,05%-дан он

пайызға дейінгі германийді анықтауға мүмкіндік береді.

Реактивтер

(тығ. 1,4) азот қышқылы

40%-ды фторсутек қышқылы ерітіндісі.

(тығ. 1,8) ортофосфор қышқылы

1 н және 6 н тұз қышқылы ерітінділері (тығ. 1,19).

Таза төртхлорлы көміртегі.

9 н тұз қышқылындағы 2%-дық гидроксилламин хлоридінің ерітіндісі.

0,1%-дық фенолфталеиннің этанолдық ерітіндісі.

18 н күйдіргіш натр ерітіндісі.

0,005 М, 0,05 М және 0,1 М ЭДТА ерітінділері.

0,1%-тік қызыл-сары ксиленол ерітіндісі.

1 н тұз қышқылындағы 0,005 М, 0,05 М және 0,1 М цирконий хлортотығының ерітінділері.

25%-дық аммиак ерітіндісі.

Қара хромоген ET-00,0,1 ерітіндісі.

0,005 М, 0,05 М және 0,1 М цинк сульфаты ерітінділері.

Талдау барысы

Күлдердегі германийді анықтау

Платиналы табақшада 0,5-1 г күлге 2 мл азот қышқылын, 5 мл фторсутек қышқылын қосады және 1-1,5 мл көлемге дейін сулы жылытқышта буландырады, 2 мл азот қышқылын, 5 мл фторсутек қышқылын және 3 мл ортофосфор қышқылын құйяды. Сироп тәрізді күйге дейін алдымен сулы, содан кейін құмды жылытқышта буландырады, суытады, табақшаның қабырғаларын сумен жуады және қою сироп алынғанша қайтадан буландырады.

25 мл су көмегімен бөлгіш құйғышқа ауыстырады, 75 мл концентрлі тұз қышқылын құйяды және 10 мл мөлшерлермен GeCl_4 төртхлорлы көмірмен 3 рет экстрагирлейді. Біріккен экстрактыларды 10 мл мөлшермен 3 рет гидроксилламин хлорид ерітіндісімен 3 рет шаймалайды және басқа сулы бөлгіш құйғышта 10 мл мөлшермен 3 рет GeCl_4 реэкстрагирлейді.

Конус тәрізді құтыдағы реэкстрактыға бір тамшы фенолфталеин ерітіндісін және 1н 2-3 тамшы тұз қышқылын қоса отырып жояды, тамшылатып 18н күйдіргіш натр ерітіндісін қызғылт түс пайда болғанша қосады. 2,5 мл 1н тұз қышқылын қосады, 50 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, 25 мл 0,005 М ЭДТА ерітіндісін қосады, қайнағанша қыздырады және 15 минут абайлап қыздырады.

ЭДТА-ның артық мөлшерін цирконий хлортотық ерітіндісімен титрлейді. Ол үшін ерітіндіге 3 мл 1н тұз қышқылын, 3 тамшы қызыл-сары ксиленол ерітіндісін қосады, 55⁰С-қа дейін суытады және 1 н тұз қышқылында сары түстен қызғылтқа ауысқанша 0,005 М цирконий хлортотық ерітіндісімен титрлейді. ЭДТА-ның артық мөлшерін цинк тұзының ерітіндісімен титрлеуге болады. Бұл жағдайда ерітіндіні бөлме температурасында суытады, 2 мл аммиак ерітіндісін, 5 тамшы қара хромоген ЕТ-00 ерітіндісін қосады және көк рең болмаған қызғылт түске ауысқанша 0,005 М цинк сульфат ерітіндісімен титрлейді.

1 мл 0,005 М ЭДТА ерітіндісі 0,63 мг германийге сәйкес келеді.

Концентраттардағы германийді анықтау

0,25-1,0 г концентрат өлшендісін алады (германий құрамына байланысты). GeCl_4 - ті 15 мл 6 н тұз қышқылымен айдайды. Айдауды арнайы аспапта жүргізеді. Дефлектометр шыны ұнтақтарымен толтырылады да, резина тығынымен бекітеді. Дефлектометр түтігін резина түтік арқылы тоңазытқыштың вертикальды бұрышымен иілген түтікпен жалғастырылады.

Тоңазытқыштың ішкі суытқыш түтігінің ұзындығы 20-25 см. Оның түбі 20 мл су құйылған сиымдылығы 100 мл конус тәрізді құтыға салынады.

Айдау кезінде қабылдағышты суық суға батырады, ал тоңазытқыш арқылы судың жылдам ағынын жібереді.

Концентрат өлшендісін қондырғыдағы колбаға салады және 15 мл 6 н тұз қышқылын қосады. Құтаны дефлегматор тығынымен жабады, аспап жинайды, колбаны газды жаққышта

қыздырады да колбада 2-3 мл сұйықтық қалғанға дейін 15 минут айдайды. Суу бойынша айдалынған колбаға дефлегматор арқылы 15 мл 6 н тұз қышқылын құяды және қайтадан бастапқы жылдамдықпен 2-3 мл көлемде сұйықтық қалғанша 15 минут айдайды. Бұл операцияны тағы бір рет қайталайды.

Алынған дистилляттарды сийымдылығы 500 мл конус тәрізді құтыға ауыстырады, 2-3 тамшы фенолфталеин және тамшылатып 18 н күйдіргіш натр ерітіндісін қосады қызғылт түс пайда болғанша, оны 30 тамшы 1 н тұз қышқылын қоса отырып жояды. 4,5 мл 1 н тұз қышқылын, 50 мл 0,1 М (немесе 0,05 М) ЭДТА ерітіндісін және 150 мл көлемге дейін су құяды. Қайнағанша қыздырады және буланған суды толықтыра отырып абайлап 15 минут қайнатады. ЭДТА-ның артық мөлшерін 0,1 М (немесе 0,05 М) цирконий хлортотық ерітіндісімен титрлейді. Ол үшін 300 мл көлемге дейін ерітіндіні сумен сұйылтады, температураны 55⁰С-қа жеткізеді, 20 мл 1 н тұз қышқылын және 0,5 мл 0,1 %-дық ксиленол қызыл-сары ерітіндісін қосады және 0,1 М (немесе 0,05 М) цирконий хлортотық ерітіндісімен титрлейді. ЭДТА-ның артық мөлшерін цинк сульфаты ерітіндісімен титрлеуге болады. Талданатын ерітіндіні бөлме температурасында суытады, 300 мл көлемге дейін су, 6 мл аммиак ерітіндісін, 1 мл қара хромоген ЕТ-00 ерітіндісін қосады және 0,1 М (немесе 0,05 М) цинк сульфаты ерітіндісімен титрлейді.

1 мл 0,1 М ЭДТА ерітіндісі 7,26 мг германийге сәйкес келеді.

Германийді фенилфлуоронмен фотометрлік анықтау

Ge:R=1:2 қатынаста қызыл-сары қызыл түске боялған германий (IV)-пен фенилфлуоронмен қышқыл ерітіндіде ерімейтін комплексті қосылыс түзілуге негізделген әдіс. Бұл кезде ерітіндінің түсі таза сарыдан (фенилфлуорон қышқылдық ерітіндісінің түсі) әртүрлі қызыл-сары реңдер арқылы германийдің артық мөлшерінде қызыл түске дейін өзгереді. Германийді фотометрлік анықтау үшін 520-530 нм толқын ұзындығын қолданылады.

Цирконий, қалайы (II), сүрме (III), ниобий, молибден және

фенилфлуоронмен әрекеттескен германийге ұқсас басқада элементтер анықтауға кедергі келтіреді. Тотықтырғыштар: бос хлор, ванадий, хром, марганец, церий, көп мөлшерде реактивті бұзады, немесе қоңыр-қызыл өнімге дейін тотықтырады.

Германийді кедергі келтіретін элементтерден бөлу үшін оның төртхлоридін (GeCl_4) 9 н тұз қышқылында төртхлорлы көміртегімен экстракциялайды.

Қарапайым хлор экстрактының әсерін жою үшін 9 н тұз қышқылында гидроксилламин ерітіндісімен шаяды.

Талдау барысы

Талданатын объектілерді ыдырату

Оксидты және силикатты кендер. Платиналы табақшаға 0,5-1,0 г ұнтақталған кендерді салады, 5 мл сироп тәрізді фосфор қышқылын, 10 мл 40%-дық фторсутек қышқылын, 3-5 мл азот қышқылын (тығыздығы 1,40) қосады және алдымен сулы жылытқышта, содан кейін HF жойылғанша және қою сироптәрізді қалдық алынғанша құмды жылытқышта қыздырады. Қалдық толық ыдырамаған кезде азғантай мөлшерде су, 5 мл HF құйяды және қайтадан буландырады. Қалдықты 25 мл стакан суда жуады және қалдық ерігенше қыздырады.

Сульфидті кендер. Платиналы чашкаға 0,5-1,0 г ұнтақталған сынамананы салады және тамшылатып тамшуырман 5 мл азот қышқылын (тығыздығы 1,40) қосады. Реакцияның аяқталуына дейін қышқылдандырады сулы жылытқышта буландырады, 1-2 рет азот қышқылын (тығыздығы 1,40) қосады (5 мл-ден). Қалдыққа 5 мл 40%-дық фторсутек қышқылын қосады және сулы жылытқышта құрғағанша буландырады. Тағыда 5 мл HF және 5 мл сироптәрізді фосфор қышқылын қосады және алдымен сулы, содан кейін HF жойылғанша және қою сироптәрізді қалдық алынғанша құмды жылытқышта буландырады.

Сұйық заттың бетінде күкірт тамшылары пайда болғанша 3-4 мл азот қышқылын қосады және қою сироптәрізді қалдық пайда болғанша буландырады. Егер қажет болса, өңдеуді

күкірттің толық тотығуына дейін қайталайды. Қалдықты 25 мл сумен стаканға жуып түсіреді де қалдық ерігенше қыздырады.

Сульфидті кендер құрамы (құрамы антимониттен тұратын кеннен басқа) күйдіруге болады, содан кейін қышқылмен ыдыратуды жүргізеді. Ол үшін сынама үлгісін фарфор тигльге салады, 450-500⁰С-та муфельде сульфидті күкіртті ақырын температураны жоғарлата отырып күйдіреді. Күйген сынаманы тигльден платиналы табақшаға ауыстырады, тигельді азот қышқылымен шаяды, және ыдыратады, оксидті кендердегідей талдауды жалғастырады.

Молибдениттік және киноварлы сынамаларының талдауын көмір және кокс талдауындағыдай ыдыратады.

Көмір, кокс. Ұсақталған сынаманы платиналы табақшаға салады, 0,5 г СаО қосады, 6 мл кальций нитраты ерітіндісін құйяды. (100 мл жалпы көлемде 50 мг) және құрғағанша алдымен сулы, содан кейін құмды жылытқышта буландырады, содан кейін ақырындап 400-450⁰С-та қыздыра отырып көмір бөлшектерінің массалары күйгенше, 700-800⁰С-қа дейін температураны жоғарылата отырып муфель пешінде жандырады. Жанудың бастапқы кезеңінде кенет қыздыру тұтану мен тозаңдатуға алып келеді.

Көмірдің негізгі массасын жандырғаннан кейін, көмір бөлшектерінің жануын жылдамдату үшін қалақшамен 2-3 рет араластырады. Жандыруды ақ немесе қоңыр ұнтақ зат алынғанша жалғастырады. Суытады, араластыра тамшылатып отырып 5 мл азот қышқылын қосады да сулы жылытқышта құрғағанша буландырады. Қалдыққа 5 мл HF қосады құрғағанша қайталап буландырады.

5 мл HF және 10 мл фосфор қышқылын құйяды, алдымен сулы жылытқышта, содан кейін HF жойылғанша және қою сироптәрізді қалдық алынғанша құмды баняда буландырады, 25 мл стаканда жуады және түйірлер ыдырағанша қыздырады.

Оксид және кальций нитратымен бірге жандырады, тас көмірді үстемелерсіз абайлап муфель пешінде ауа қатысында күлдендіреді. Ол үшін ұнтақталған көмір сынамасын жұқа қабатпен кішкентай фарфор қаңылтыр таба салады, суық муфель пешіне салады және Т-ны 450⁰С-а дейін жоғарлата отырып 3 сағат бойы қыздырады және күйдіруді осы

температурада негізгі көмір массасы жанғаша жалғастырады. Муфель сәл ашулы болуы қажет. Сынаманы уақыт өте келе шпательмен араластырады. Көмірдің жануы аяқталу үшін температураны 700⁰С-қа көтеру қажет. Алынған күлді жоғарыда баяндалғандай ыдыратады.

Көмір күлдері, металлургиялық шаңдар. 0,5-1,0 г сынаманы сиымдылығы 100 мл стаканға салады, 30 мл 0,5%-дық күкірт қышқылын құяды және араластыра отырып 20 минут қайнатуды болдырмай қыздырады. Сұйықты сүзеді, тұнбаны жылы сумен шаяды, кептіреді, абайлап платиналы табақшада күлдендіреді және содан кейін силикаттар сияқты HF, HNO₃, және H₃PO₄ қышқылдарымен өңдейді. Шайынды сулармен сүзіндіні аммиакпен сілтілендіреді жәе 20-25 мл-ге дейін буландырады. Осы ерітіндіні фосфор қышқылымен ыдыратқан стаканға шаймалап құяды.

Құрамы металдық бөлшектерден немесе металдардан тұратын өндірістік жартылай өнімдер мен қалдықтар. 0,5-1,0 г сынаманы 5-10 мл HNO₃-да қою сироптәрізді қалдық алынғанша ерітеді. Қалдықты 25 мл суға дейін сұйылтады.

Таскөмір шайыры. 1-2 г шайырды платиналы табақшаға салады, 0,5 г кальций оксидін және 1,5 г кристалдық кальций нитратын қосады, ерігенше және жеңіл масса құрғағанша сулы жылытқышта, содан кейін құмды жылытқышта құрғақ қалдық алынғанша қыздырады. Табақшаны муфельге қояды және көмір бөлшектерінің негізгі массасы жанғанша 400-450⁰С-қа дейін температураны абайлап жоғарлата отырып жандырады, содан соң температураны 700-800⁰С-қа көтере отырып және қоңыр қалдық алынғанша жандырады. Жандыру кезінде қоспаны 2-3 рет шпательмен көмірдің жануын жеңілдету үшін араластырады. Қоспаны суытады, сиымдылығы 100 мл стаканға салады, табақшаны сумен шаймалайды, стакан суыған кезде тамшылатып 3 мл 12 н тұз қышқылын құйяды және 25 мл-ге дейін ерітіндіні сумен сұйылтады.

Мұнай. Фарфор тигльге 10 г мұнайды құрғақ кристалдық магний нитраты және 4 бөлік кальций оксидінен құралған 20 г қоспамен бірге араластырады. Абайлап ұшқыш заттар жойылғанша электроплиткада қыздырады. Кейде қыздырудың аяғында ағыл-тегіл ақ қою бу бөлінеді де қоспа қызарғанша

қызады. Бұл жағдайда ақ булардың бөлінуі тоқтағанша қыздыруды аяқтайды, содан кейін қайтадан қыздырады. Ары қарай 500-550⁰С-та қоспаны ашық-сұр масса алынғанша күйдіреді. Үлкен стаканда қыздыра отырып азот қышқылында (1:4) ерітеді, 500 мл-ге дейін сумен сұйылтады, бірнеше мл 30%-тік сутегінің асқын тотығын және 20 мл темір (III) хлоридін (1 мг/мл Fe) қосады, қайнағанша қыздырады және араластыра отырып лакмус бойынша сілтілік реакцияларға дейін, 25%-дық 2 мл артық мөлшерде NH₃ қосады. Темір гидроксидінің тұнбасын сүзеді және сүзгінің үстінде 10 мл суық 5 н тұз қышқылында ерітеді, онымен тұндырылу жүргізілген стаканды шаяды. Сүздіні бірнеше рет 15 мл сумен шаяды. Ерітіндінің жалпы көлемі және шайылған сұйықтық 25 мл құрайды.

Касситериттер және қалайы өндірістерінің шаңдары.

Корундты отбақырашта 0,5 г сынаманы 3 г натрийдің асқын тотығымен араластырады және оны 650-750⁰С-ға дейін қыздырылған муфельге салып 5-7 минут балқытады. Тигелдегіні сумен сілтісіздендіреді және сиымдылығы 300 мл стаканға ауыстырады. 150 мл-ге дейін сұйылтады және лакмус бойынша әлсізқышқыл реакцияға дейін стаканның сууы кезінде 9 н тұз қышқылымен бейтараптайды. Ерітіндіге 2,5 мл темір (III) хлорид (1 мг/мл Fe) ерітіндісін қосады, араластырады, гидроксид тұнбасы түзілгенше аммиак және 2 мл артық мөлшерде қосады. Тұнбаны сүзеді, сүзгіде 10 мл 9 н тұз қышқылында, ерітіндіні қайта стаканға жинай отырып ерітеді. Сүзгіні азырақ мөлшермен ерітіндінің шайынды сулармен бірге жалпы көлемі 25 мл болғанша шаяды.

Германийді бөліп алу және анықтау

Реактивтер

12 н, 6 н, 1 н тұз қышқылының ерітінділері.

Тертхлорлы көміртегі

9 н тұз қышқылындағы 2%-дық тұзқышқылды гидроксилламин ерітіндісі

2 %-дық желатин ерітіндісі

Фенилфлуорон, құрамы 0,5 мл 6 н тұз қышқылынан тұратын 100 мл 96 %-дық этил спиртін қыздыра отырып 50 мг

реактивті ерітеді.

5 мг/мл германийдің стандартты ерітіндісі

Қандайда бір жолмен алынған ерітіндіні бөлме температурасында суытады және 75 мл 12 н тұз қышқылын құяды, қайтадан бөлме температурасында суытады, сиымдылығы 200 мл бөлгіш құйғышқа құяды, 20 мл CCl_4 қосады да экстрагирлейді, 2 минут араластыра отырып CCl_4 қабаттары бөлінгеннен кейін, басқа бөлгіш құйғышқа ауыстырады, сулы қабатын тағыда 20 мл CCl_4 -пен экстрагирлейді, бұныда екінші құйғышқа құйып, сулы қабатты тастайды.

Біріккен экстрактарды екінші бөлгіш құйғышта 3 рет 9 н тұз қышқылындағы 2%-дық тұзқышқылды гидроксилламин ерітіндісінің, оны 10 мл көлемімен және 1 минут сайын араластыра отырып шаяды. Шайылған экстрактыны үшінші бөлгіш құйғышқа ауыстырады да 6 мл сумен 1 минут бойы араластырады. Қабаттан бөлінгеннен кейін сулы фазаны сиымдылығы 25 мл өлшеуіш құтыға құяды, органикалық қабатты екі рет 6 мл-ден сумен экстрагирлейді.

Сулы сығындыларды қайтадан өлшеуіш құтыға жинайды. Төртхлорлы көміртегіні тастайды. Сулы сығындыға 2 мл 12 н тұз қышқылын және 1 л желатин ерітіндісін (1%-дық ерітінді 2-3 күн бойы жарамды), араластырады, 1,5 фенилфлуорон ерітіндісін қосады, (50 мг реактивті 100 мл 96%-дық құрамында 0,5 мл 6н тұз қышқылы бар этил спиртінде сәл қыздыра отырып ерітеді.

Ерітіндіні күн көзінен қорғалған жабық ыдыста сақталатын болса 1 айға дейін тұрақты), араластырады, белгіге дейін сумен толтырады, қайтадан араластырады да 30 минутқа қалдырады.

Жасыл жарық сүзгіде фотоэлектроколориметрде $l=5$ см кюветада, нольдік ерітіндіге қатысты (2 мл 12 н тұз қышқылын, 1 мл желатин ерітіндісін және 1,5 мл фенилфлуорон ерітіндісін 25 мл көлемде) ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді. Германийдің мөлшерін градуирлеу графигінен табады.

Зерттелетін ерітіндінің түсінің қарқындылығын өлшеу үшін стандарт серияларын қолдануға болады. Егер сынаманың құрамында германий 0,002%-дан көп болса, ерітіндінің оптикалық тығыздығын $l=1-2$ см кюветада, осы жағдайда

градуирлеу графигін тұрғыза отырып жүргізген дұрыс. Сынаманың өлшендісін азайтуға немесе ерітіндінің алиquotтық бөлігін қолдануға болады. Соңғы жағдайдағы сиымдылығы 25 мл өлшеуіш құтыға біріккен сығындыларға 2 мл 12 н тұз қышқылын құйяды, белгіге дейін сумен жеткізеді де араластырады. Алынған ерітіндіден 2-20 мл алады, сиымдылығы 25 мл өлшеуіш колбаға құйяды. 20 мл-ге дейін 1 н тұз қышқылын, 1 мл желатин ерітіндісін құяды, араластырады, 1,5 мл фенилфлуорон ерітіндісін қосады, қайтадан араластырады, 30 минутқа қалдырады да ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді.

Градуирлі график тұрғызу. Бірқатар сиымдылығы 25 мл өлшеуіш колбаларға германийдің стандартты ерітіндісін алады (5 мкг/мл) құрамында германий бар 1; 2; 5; 10; 15; 20; 25; бір құтыны бос қалдырады. Барлық құтыларға 2 мл 12 н тұз қышқылын, 20 мл-ге дейін су және 1 мл-ден желатин құяды. Араластырады, 1,5 мл-ден фенилфлуорон ерітіндісін құяды да белгіге дейін сумен жеткізеді, араластырады, 30 минутқа қалдырады. Жасыл жарық сүзгі бар фотоэлектроколориметрмен 1=5 см кюветада әрбір ерітіндінің оптикалық тығыздығын германийдің нольдік мөлшерлі ерітіндісіне қатысты өлшейді.

2-3 анықтаудан алынған орташа оптикалық тығыздық мәндері бойынша германий мөлшері-оптикалық тығыздық координаталарында градуирлеу графигін тұрғызады.

Германийдің мөлшері көп болғанда, 1=1-2 см кюветада, 10 мкг аралығында, құрамы 5-50 мкг германийі бар ерітінділердің оптикалық тығыздығын өлшей отырып график тұрғызады.

Германийді молибдогерманийлі гетерополиқышқылдар түрінде фотометрлік анықтау

Германийді төртхлорлы көміртегімен 9 н тұз қышқылынан экстракция әдісімен бөліп алады. Бір мезгілде мышьяк (III) және осмий қышқылы экстракцияланады. Германийді сумен реэкстракциялайды және молибдогерманийлі гетерополиқышқылдардың сары түсі бойынша фотометрлік әдіспен анықтауды аяқтайды. Кремний, темір (III), және мышьяк (V)-тің 1000 есе артық мөлшері анықтауға кедергі келтірмейді.

Реактивтер

0,2 мг GeO_2 /мл германий қоспасының стандартты ерітіндісі.

Таза төртхлорлы көміртегі

Тығыздығы 1,19 және 9 н тұз қышқылының ерітіндісі

5 %-дық аммоний молибдатының ерітіндісі

2 н күкірт қышқылының ерітіндісі

Градуирлі график тұрғызу. 5 бөлгіш құйғышқа 1-5 аралықпен германийдің 1 мл стандартты ерітіндісін, 20 мл-ден тұз қышқылын (тығ.1,19) және, егер қажет болса, 25 мл жалпы көлемге дейін су құяды. Ерітінділерді суытады, 10 мл-ден төртхлорлы көміртегін қосады және 2 мин. араластырады. 5 мл-ден CCl_4 бөліктермен 2 рет экстракцияны жүргізеді. Экстрактыларды басқа бөлгіш құйғыштарға жинайды, 5 мл 9 н тұз қышқылымен шаяды, фазаларды бөледі және 6 мл сумен 2 минут бойы германийді 2 рет реэкстрагирлейді.

Сулы ерітінділерге 10 мл-ден аммоний молибдатын және 5 мл-ден күкірт қышқылын қосады, сымдылығы 25 мл-лік өлшеуіш құтыда белгіге дейін ерітінділерді сумен сұйылтады және 10 минуттан кейін көк түсті сүзгіде фотоэлектрколориметрде қабат қалыңдығы 5 см болып келетін кюветада олардың оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәліметтер бойынша градуирлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Талданатын ерітіндіге барлық қажетті реактивтерді қосады және ары қарай жоғарыда сипатталғандай жүргізіледі. Оптикалық тығыздығын өлшейді және градуирлеу графигі бойынша германийдің мөлшерін табады.

Германийдің қолданылуы

Германийді қолданудың басты саласы-жартылай өткізгіштер техникасы. Бұл электроника мен радиотехникада қолданылатын тұтас және сенімді жартылай өткізгіштік аспаптар болып табылады. Германийдің көптеген металдармен құймалары жартылай өткізгіштік қасиеттерге ие

және жоғары қайтымды кернеуге **төзімді кристалдық детекторлар** жасау үшін қолданылады. Германиймен күміс құймасы жанасқан құрылғылар үшін қолданылады, алтынмен құймасы төмен температурада балкитын эвтектиканы береді және суыған кезде ұлғаю қабілетіне ие.

Әйнекке қондырылған германийдің жұқа қабыршағы **радиолокатор қондырғылары** мен **радиотехникада** қолданылады. Монокристалл түріндегі металдық германий инфрақызыл оптика аспаптарында **линза** ретінде қолданылады. Металдық германийдің ұнтағы **микрофон қондырғыларында және металкерамикалық бұйымдар** үшін қолданылады.

Германий оксиді **әйнек жасау** үшін қолданылады, бұның қарапайым әйнектен айырмашылығы сыну коэффициенті жоғары, айтарлықтай тығыздығы жоғары және жұмсару температурасы төмен. Германий диоксиді қосу арнайы әйнектерде инфрақызыл ауданда түсті өткізу қабілетін жоғарылатады. Германий диоксиді, сонымен қатар **эмальдар** үшін, радиотехникада **керамикалық бұйымдарында**, термоэлектрондық эмиссия **оксидтік катодтарының құрамында** қолданылады. Германий қышқылының тұздары – германаттар фосфорлар мен люминофорларда **активатор** ретінде қолданылады.

Галлий, индий, талий

Табиғатта таралуы

Галлий, индий, талий ез мөлшерде кең таралған шашырңқы элементтерге жатады. Жер қабатында галлийдің мөлшері – $1 \cdot 10^{-3}$, индий мен таллий – $1 \cdot 40^{-5}$ массалық үлесте (кларк).

Индий өзінің минералдарын түзбейді, ал галлий мен талий минералдары сирек кездеседі және практикалық маңыздары жоқ. Барлық үш элемент сульфидті минералдары анық байқалатын тенденциясымен ерекшеленеді, және аз не көп мөлшерде мырышты, қорғасынды, полиметалды кендерде бірге жүреді.

Көп уақыт бойы галий өзіне тән минералдар түзбейді делінген, бірақ 1958 жылы Оңт. Батыс Африкада 35%-ға дейін галлийі бар CuGaS_2 формалы минерал табылған. Минерал **галлит** деп аталады. Галлий сфалеритпен, германитпен, рениеритпен, халькопиритпен тығыз ассоцияда болады.

Алюминидің аналогы бола тұрып, галлий онымен бірге бокситтерде, нефелиндерде және т.б. кендерде бірге жүреді. Галлий іздері кейбір көмірлердің, көптеген мырыш алдамшысында және темір кендерінің (магнетит, сазды, көмірлі калдықтарда) зольдерінде кездеседі.

Индий негізінен мырышты кендерде (сфалериттер) көбінесе полиметаолы сульфидті кендермен бірге жүреді. Жеке жағдайларда индийдің мөлшері 2,8%-ға дейін жетеді. Индийде қалайыға жақын, ол көп мөлшерде (1%-ға дейін) $n\text{Pb} \cdot m\text{SnS}_2 \cdot \text{Sb}_2\text{S}_3$ типті – **килиндритте** және **франкитті** қосылыстардың минералдарында табылды. Сонымен қатар индий вольфрамитті кендерде де кездеседі.

Соңғы кезде касситеритті кендерде индийдің меншікті минералдары **индит** табылды деген мәліметтер бар. Ол темір сульфоиндат FeIn_2S_4 формада болады.

Галлий және индийға қарағанда таллийдің өзінің минералдары бар:

Лорандит TlAsS_2 - таллий сульфоарсениті.

Крукезит $(\text{Cu}, \text{uAg}, \text{Tl})_2\text{Se}$ – селенид.

Гутчинсонит $(\text{Cu}, \text{Ag}, \text{Tl})_2\text{S} \cdot \text{PbS} \cdot 2\text{As}_2\text{S}_3$.

Вербайт $3(\text{AsSb})_2\text{S}_3 \cdot \text{Tl}_2\text{S}$.

Авиценит $\text{Tl}_2\text{O}_2 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$, Өзбекстанда табылған және белгілі ғалым Авиценаның құрметіне қойылған.

Жоғарыда айтылған минералдардан басқа таллий көптеп аздаған мөлшерде жыныстарда және сілтілі металдар мырыш, темір т.б. элементтердің (мысалы, сильвинде, карналитте, лепидолитте, алунитте, свалеритте, пиритте, гематтите, жәнет.б.) ассоциациясында кездеседі.

Галлий, индий және таллийді анықтау әдістері

Галлий, индий және таллийді анықтау әдістері, табиғи және өндірістік объектілерден анықтау әдістеріне жалпы шолу келесі монографияларда көрсетілген.

1. А.М.Дымов, А.П.Савостин. Аналитическая химия галлия.-М.: Изд. Наука, 1978.

2. А.И.Бусев. Аналитическая химия индия.-М.: Изд. АН СССР, 1958.

3. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978.

4. И.М.Коренман. Аналитическая химия таллия.-М.: Изд.АН СССР, 1960.

5. Методы определения и анализа редких элементов. Под редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961.

Галлийді анықтау

Галлийді купферонмен гравиметрлік анықтау

Галлийді купферомен күкірт қышқылды ерітіндіден купферонат түрінде тұнуына негізделген. Және оны келесі түрге дейін күйдіріп Ga_2O_3 түрде өлшейміз. Осылай галлийді индийден, темірден, алюминиден және лантаноидтардан бөлеміз.

Реактивтер

Купферон, жаңадайындалған 6%-дық ерітіндісі

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған және 5%-дық ерітіндісі.

Талдау барысы

0,1г-нан аз мөлшердегі галлий бар суық күкірт қышқылды талданатын ерітіндіні аммиакпен бейтараптайды. 10 мл (1:1) күкірт қышқылымен қышқылдайды, 200мл көлемге дейін суық сумен сұйылтады және тұнба коагуляцияға түскенше араластыра отырып купферонды тамшылатып қосамыз. Тұнбаны сүзгідее (қызыл жолқты) сүзеді, аздаған мөлшердегі купфероны бар 5%-дық күкірт қышқылымен жуады.

Егер хлоридтер болса тұнбаны хлоид-иондарынан толығымен жуылуын бақылау қажет (күйдіргенде жеңіл ұшатын түрдегі галлийдің жоғалуынан сақтану үшін). Тұнбаны сүзіндімен бірге абайлап аз жалында жандырғыда көмірлендіреді, сосын көмір толық жанғанша температураны жоғарлатады және тұрақты массаға дейін 1000-1300⁰С-да күйдіреді. 1000⁰С-да күйдірілген галлий оксиді гигроскопты, содықтанда оны аузы толық жабылған тигельде жылдам өлшеу қажет .

Галлийді комплексометрлік анықтау және бөлу

Бұл әдіс галлий ионын диантипирилпропилметанмен 6 н тз қышқылынан $C_{26}H_{30}N_4 \cdot Hg_2C_{14}$ түрде тұндыруға негізделген. Тұнбаны суда ерітеді және 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол қатысында галлийді комплексометрлік титрлейді. Әдіс галлийді мырыштан, кадимден, никельден, магниден, марганцтен, кодальттан, висмуттан бөлуге қолдануға болады. Анықтауға темір (III), титан (III), сүрме (V) кедергі келтіреді, алғашқы екі элементті галлийді тұндырар алдыда тотықсыздандырады, ал сүрмені жүзім қышқылымен бүркемелеп қалады.

Реактивтер

Диантипирилпропилметан, сірке қышқылындағы 10%-дық ерітіндісі (1:1)

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол (ПАР), 0,1%-дық метанолдағы ерітіндісі

Жууға арналған ерітінді, 6М тұз қышқылыдағы 0,05% ди-

антипирилпропилметаны бар.

ЭДТА, 0,05М ерітіндісі.

Аммоний ацетаты, кристалды.

Талдау барысы

Талданатын ерітіндіге диантипирилпропилметан ерітіндісін (1мг галлий 1мл ерітіндіде) құяды және тең мөлшерде тұз қышқылын қосады. Суыған соң тұнбаны сүзгіде бөледі және бірнеше рет жууға арналған ерітіндімен жуады. Тұнбаны сүзгіде 50-70мл суда ерітеді және мұқият түрде сүзгіні бірнеше бөлік сумен жуады.

Ерітіндіге аммоний ацетатын (рН=4-5) құяды, 70-80⁰С-ға дейін қыздырады, 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолдың бірнеше тамшысын тамызады және ЭДТА ерітіндісімен ақырындап қызыл түстен сарыға өзгергенше титрлейді. Ерітіндіні 5мин ұстап тұрады (мұнда қызылтүс қайта қалпына келеді) және тағыда 5мин тұрған соң сары түске ауысқанша титрлеуді жалғастырады. (уақыт өте ерітіндіні қыздыра отырып) және толық қызыл түске ауысқанша титрлейді.

Галлийді комплексонометрлік титрлеуде индийді бүркемелеп қалу үшін аммоний сарказиндитикорбомат қолданады. Анықтауға егер титрлеуді висмутты реагентпен комплексті титрлеудің соңғы нүктесінде индикатор түсінің (1-(2-пиридилазо)-резорцин) сары түсіне әсерін қуә ретінде титрлеуді жүргізгенде 50-есе мөлшердегі висмут кедергі келтірмейді.

Реактивтер

ЭДТА, 0,01М ерітіндісі

Аммоний сарказиндитикарбомат, 1%-дық ерітіндісі

1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,1%-дық ерітіндісі

Сірке қышқылы, 1н ерітіндісі

Аммиак, 25%-дық ерітіндісі

Талдау барысы

Талданатын ерітіндіні лайланғанша аммиак ерітіндісімен

бейтараптайды, оны бірнеше тамшы сірке қышқылын қосып ерітеді. рН-ты универсалды индикатор қағазымен бақылап отырады (рН=2-3 болу керек), сарказиндитикарбонатты кедергі келтіретін иондардың мөлшеріне қатысты 25-есе мөлшерін қосады, 2-3 тамшы ПАР ерітіндісін және ерітіндінің түсі сарыдан қызылға ауысқанша ЭДТА мен титрлейді.

Галлийді индий, висмут және кадмий қатысында комплексонометрлік анықтау

Галлийді комплексонометрлік титрлеуде индийді бүркемелеп қалу үшін аммоний сарказиндитикарбонат қолданылады. Егер титрлеуді висмуттың реагентпен комплексінің сары түсінің (1-(2-пиридилазо)-резорцин) индикаторының түсіне ауысуы кезіндегі титрлеудің соңғы нүктесіндегі әсеріне куә ретінде жүргізсе анықтауға 500 есе мөлшердегі висмут кедергі келтірмейді.

Реактивтер

ЭДТА, 0,01М ерітіндісі

Аммоний сарказиндитикарбонат, 1%-дық ерітіндісі

1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,1%-дық ерітіндісі

Сірке қышқылы, 1н ерітіндісі

Аммиак, 25%-дық ерітіндісі

Талдау барысы

Талданатын ерітіндіні лайланғанша аммиак ерітіндісімен бейтараптайды, оны бірнеше тамшы сірке қышқылын қосып ерітеді. рН-ты универсалды индикаторлы қағазбен бақылап отырамыз (рН=2-3 болу керек), сарказиндитикарбонатты кедергі келтіретін иондардың мөлшеріне қатысты 25 есе мөлшерде қосады, 2-3 тамшы ПАР ерітіндісін және ерітіндінің түсі сарыдан қызылға ауысқанша ЭДТА мен титрлейді.

Родамин С көмегімен галлийді экстракциялы-фотометрлік анықтау

Родамин С галлий ионымен бн тұз қышқылында рдамин

хлоргаллат түзіледі, ол бензолмен және оның диэтилэфирлі (3:1) қоспасымен немесе бутилацетатпен (4:1), сонымен бірге (3:1)хлорбензолмен төртхлорлы көміртегі қоспасымен экстрагирлейді.

Анықтауға темір (Ш), сүрме (V), мышьяк (V), молибден (VI), таллий (Ш), теллур (IV), селен (IV) (олардың әсерін титан (Ш) хлоридін енгізу арқылы жояды), алюминий (1,3 мг артық), мыс (2мг артық) көп кедергі келтіреді. Алюминий және мыс иондарынан галлий ионын б н тұз қышқылы ерітіндісіндегі бутилацетатпен экстракциялау арқылы бөледі.

Реактивтер

Галлий тұзының стандартты ерітіндісі, бн тұз қышқылындағы, 1мкг/мл.

Тұз қышқылы, бн ерітіндісі.

Бензолмен бутилацетат қоспасы, (4:1)

Титан (Ш) хлориді, тұз қышқылындағы 5%-дық ерітіндісі.

Родамин С, 0,5%-дық ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. 25-50 мл-лік бөлектеп құйғыға аралығын 1мл-ден 1-5 мл-ге дейін галлийдің стандартты ерітіндісін құяды және ерітіндіні 5мл көлемге дейін тұз қышқылымен сұйылтады. Құйғыларға 0,2мл-ден титан хлоридін, 10мл-ден бензол иен бутилацетат қоспасын және 0,5мл-ден родамин С ерітіндісін құяды. Қоспаны 2 мин араластырады және фазаларды бөлген соң төменгі қабатты тастайды, ал боялған экстракты мақта қабаты арқылы сүзеді.

Бензол мн бутилацетатқа қатысты қалыңдығы 1см кюветаларда жасыл жарықфильтрлі фотоэлектроколориметрде экстрактың оптикалық тығыздығын өлшейді.

Талдау барысы

Талданатын ерітіндідегі галлийді анықтауды градуирленген графиктегідей жүргізеді. Галлий мөлшерін градуирленген графиктен табады.

Галлийді люмогаллионмен флуориметрлік анықтау

Бұл әдіс галлий ионының $pH = 1,7-4,0$ -те люмогаллионмен күлгін-қызыл түсті флуоресценцияланған комплексті қосылыс түзуге негізделген.

Тура осы шарттарда галлий болмаса реактив флуоресценцияланбайды. Флуоресценция қарқындылығымен және концентрациясы $0,5\text{мкг}$ -ға дейінгі 5мл галлий ерітіндісі сызықты тәуелділікте болады, мұндағы pH -тың аралығы $1,7-4,0$ -ге дейін болуы сулы ерітіндіге де және экстрактқа да қатысты. Галлийді сулы ерітіндіден анықтаудың сезгіштігі $-0,01\text{мкг}/5\text{мл}$, ал комплексті изоамилспиртімен бөлген соң $-0,005\text{мкг}/5\text{мл}$ -де болады.

$pH=2-3$ аралықта галлийді мың есе мөлшердегі литий, натрий, калий, цезий, аммоний, күміс, мырыш, кадмий, сынап, бериллий, магний, кальций, стронций, барий, таллий, церий, қорғасын, мышьяк, сүрме (III, V), висмут, хром, селен, теллур, марганец, рутений, кобальт, торий неодим, празеодим, никель, хлорид-, нитрат-, сульфид-, фталат-, цитрат-, ацетат-иондары, 5мл ерітіндідегі 5мкг -нан аз мөлшердегі қалайы, цирконий, палладий және 5мл -де $0,5\text{мкг}$ мыс, темір, ванадий, молибден анықтауға кедергі келтірмейді.

Алюминий реагент қатысында галлийге қарағанда флуоресценциялы ерітіндісінің қарқындылық мәні аз. Бірақ галлий мен алюминий қатынасы $1:1$ ($pH=1,7-3,5$) алюминий қатысында оны алып қалуға болады. Алюминиді 10 есе мөлшерде оны жою үшін $pH=1,7-2,7$ болуы керек, 100 есе мөлшердегі $pH=1,7-2,2$ болуы қажет. Бұл кезде реагенттің галлийге қатысты сезгіштігі сақталады.

Реактивтер

Люмогаллион, $0,01\%$ -дық ацетатағы ерітіндісі.

ЭДТА, $0,05\text{М}$ ерітіндісі.

$0,5\text{ г}$ металды галлийді сулы жылытқышта қыздыра отырып 10мл тұз қышқылында ($1:1$) бірнеше тамшы 30% -ды сутегі асқын тотығын қоса отырып ерітеді. Ерітіндіні 1мл 10% -ды натрий хлоридімен құрғағанша кептіреді. Қалдықты 2н тұз қышқылында ерітеді, ерітіндіні 100 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және сондай концентрациялы тұз қышқылымен белгіге

дейін (А ерітіндісі) келтіреді, 100мл өлшеуіш құтыға 10мл А ерітіндісін құямыз, 10мл натрий хлоридін қосып белгіге дейін су құяды (Б ерітіндісі). Талдауды жүргізген күні 1мл Б ерітіндісін 10мл құтыға ауыстырады және белгіге дейін келтіреді (В ерітіндісі); 1мл В ерітіндісінде 0,1мкг галлий бар.

Буферлі ерітінді, pH=3.

Талдау барысы

Талданатын ерітіндіні pH=3-3,5 болғанша бейтараптайды (универсалды индикаторлы қағазбен), 25 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және көлемін белгіге дейін буферлі ерітіндімен келтіреді. 4 сынауыққа алынған ерітіндіні 5мл-ден құяды. Бір сынауыққа 0,1 мл Б ерітіндісін, екіншісіне – осы көлемде В ерітіндісін, үшіншісіне – 0,1 мл ЭДТА ерітіндісін және төртіншісіне – 0,1мл су құяды. Сосын 6 мл-лік кюветада, 580 нм-де флуоресценцияның қарқындылығын өлшейді.

Галлий мөлшерін (X) төмендегі формуламен есептейді:

$$X = a (I_x - I_m) / I_a - I_x,$$

мұнда,

a – енгізілген галлий мөлшері, мкг.

I_x – талданатын үлгі ерітіндісіне қатысты флуоресценцияның қарқындылығы

I_m – нөлдік ерітіндінің ЭДТАмен есептелуі.

I_a – галлий қосылған ерітіндінің флуоресценцияның қарқындылығы.

Галлий мен индийді бірге спектрофотометрлік анықтау

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол-3,6-дисульфоқышқыл (3,6-дисульфо-ТАН) реагенті қышқыл ортада галлий ионымен таңқурай-қызыл түсті қосылыс, индий иондарымен жарықта кара-қызыл түсті және шағылысқанда- сия түстес қосылыс түзеді. Бұл жағдайларда реагент өзі сарғыш –сары түска боялған.

Комплекстердің жұтылу спектрлерінде 540 нм-ден максималды екі жолақ бар: 530 нм және 570 нм (галлий), 540 нм және

570 нм (индий). Аналитикалық мақсатта ерітінділердің оптикалық тығыздығын 580 нм-де өлшеген ыңғайлы.

Галлий және индий реагенттермен компоненттерінің мольлық қатынасы 1:1 болатын берік қосылыс түзеді, сәйкесінше галлий және индий үшін $pK = 8,19$ және $9,27$ -ге тең, Бугер-Ламберт-Бер заңы концентрациялар $0,2-2,5$ мкг/мл (галлий) және $0,5-5,0$ мкг/мл (индий) аралықта сақталады. Галлий мен индийді анықтауға тартраттың әсері ерекше екені байқалады: 10есе мөлшердегі артық тартрат ионы галлийдің 3,6-дисульфо-ТАН мен қосылысын толығымен бұзады, 250есе артық мөлшердегі тартрат ионы қатысында индий реагентпен берік қосылыс түзеді. Бұл индийді галлий қатысында анықтауға мүмкіндік береді. Сонымен бірге бір мезгілде бір ерітіндіден галлий мен индийді анықтауға болады.

Реактивтер

Галлий тұзының стандартты ерітіндісі, 10мкг/мл.

Индий тұзының стандартты ерітіндісі, 10мкгмл.

3,6-дисульфо-ТАН, 0,001М ерітіндісі.

Натрий тартраты, 0,01М ерітіндісі.

Галлий мен индийді анықтау үшін градуирлі график тұрғызу. 250мл-лік өлшеуіш құтыларға 10-50мкг галлий немесе 100мкг индий құяды, 4мл 3,6-дисульфо-ТАН ерітіндісін қосады, $pH=3-4$ болуын қамтиды, сумен белгіге дейін келтіреді, араластырады және суға қатысты 580 нм-де оптикалық тығыздығын өлшейді. Мәліметтер бойынша график тұрғызады.

Талдау барысы

10-45 мкг галлий және 20-90 мкг индий бар 25 мл-лік құтыдағы ерітіндіге 4 мл 3,6-дисульфо-ТАН ерітіндісін құяды, $pH=3-4$ болуын қамтамасыз етеді, белгіге дейін сумен сұйылтады, араластырады және оптикалық тығыздығын 580 нм-де өлшейді. Оптикалық тығыздығы галлий мен индийдің мөлшеріне сәйкес келеді.

Басқа 25мл-лік өлшеуіш құтыға сондай аликвотты бөлікке 4мл 3,6-дисульфо-ТАН ерітіндісін, 1 мл натрий тартратын құяды, $pH= 3-4$ -ті орнықтырады, белгіге дейін сумен сұйылтады

және араластырып болған соң суға қатысты оптикалық тығыздығын 580 нм-де өлшейді. Оптикалық тығыздық градуирленген графикте табылған индий мөлшеріне сәйкес келеді. Оптикалық тығыздықтардың айырмасы градуирленген графиктен табылған галлий мөлшеріне толығымен сәйкес келеді.

Индийді анықтау

Диэтилдитиокарбоматпен индий мен галлийді бөлу

Индий мен галлийді бөлу рН=3-5 жағдайда натрий оксалаты қатысында диэтилдитиокарбомат түрінде тұндыруға негізделген (немесе этилацетатымен экстракциясына). Сонда да галлий ерітіндіде қалады, оны 8-оксихинолинмен тұндыру арқылы анықтайды.

Реактивтер.

Аммиак, 1н ерітіндісі

Натрий диэтилдитиокарбомат, 1%-дық ерітіндісі.

8-оксихинолин, сірке қышқылындағы 3%-дық ерітіндісі.

Натрий оксалаты, 2%-дық ерітіндісі.

Метилді қызғылт.

Талдау барысы

Құрамында 2-10мг индий және 2,5-30 мг галлийі бар ерітіндіге натрий оксалаты (1мг галлийға 1-2мл ерітінді) ерітіндісін құяды, 40 мл көлемге дейін ерітіндіні сұйылтады және метилді қызғылтқа қатысты аммиакпен бейтараптайды, сосын араластыра отырып натрий диэтилдитиокарбомат ерітіндісін реагент ерітіндісінің (индийге қатысты Зесе) біраз артық мөлшері және тұнба түзілу тоқтағанша құяды. Тұнбаны шыны отбақырашта (№3) бөледі, сумен жуады, 105°C-та тұрақты массаға дейін құрғатады және өлшейді.

Индийді есептеу факторы 0,2050.

Сүзінді мен жуылған суды біріктіреді және 8-оксихинолин немесе ЭДТА көмегімен галлийді анықтайды.

Индийді комплексонометрлік анықтау

Индий ЭДТА мен 1:1 молярлық қатынаста берік комплекс (рК-24,9) түзе отырып әрекеттеседі. Әдіс қышқыл ортада (рН=2,3-2,5) индий ионын 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол қатысында ЭДТА-ның стандартты ерітіндісімен титрлеуге негізделген. Соңғы нүктеде қызыл түстің таза-сарыға күрт ауысқаны байқалады.

Анықтауға қорғасын, кадмий, мырыш иондары және басқада бейтарапты және әлсіз сілтілік ортада ЭДТА мен әсерлесетін катиондар кедергі келтіреді. Индикатор ретінде 1-(2-пиридилазо)-резорцинді қолдануға болады (түс қызылдан сарыға ауысады).

Реактивтер

ЭДТА, 0,01М ерітінді.

Аммиак, 1н ерітіндісі

Сірке қышқылы, тығызд. 1,05.

1-(2-пиридилазо)-2нафтол, метанолдағы 0,1%-дық ерітіндісі.

Талдау барысы

Талданатын ерітіндіні аммиак ерітіндісімен ақшыл лай тұнба пайда болғанша бейтараптайды, 2мл сірке қышқылын тұнба ерігенше қосады, 2 тамшы индикатор ерітіндісін қосады және ЭДТА ерітіндісімен соңғы нүктеге жетерде тамшылата қоса отырып және қызыл түстен сарыға ауысқанша, ерітіндіні мұқият араластыра отырып титрлейді.

1мл 0,01М ЭДТА ерітіндісі 1,0148 г индийге эквивалентті.

Индийді 1-(2-пиридилазо)-резорцинмен фотометрлік анықтау

1-(2-пиридилазо)-резорцин индий ионымен ашық жұту максимумы 50 нм болатын қызыл түсті комплекс түзеді. Боялған ерітінділердің тұрақты оптикалық тығыздығы рН=6-8-де болады. Бугер-Ламберт-Бер заңы 25мл ерітіндідегі индийдің кон-

центрация 5-120мкг аралығында орындалады.

Әдіс индийді концентраттардан және айдаулардан анықтауға қолданады, мұнда индийді кедергі келтіретін элементерден 1,5 н иодсутекті қышқылдан иодид түрінде экстракциялау арқылы бөледі.

Реактивтер

Индий тұзының стандартты ерітіндісі, 20мкг/мл.

1-(2-пиридилазо)-резорцин (ПАР), 0,002М ерітіндісі.

Ацетатты буферлі ерітінді, рН=3

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19 және 1:1 сұйытылған

Азот қышқылы, тығызд. 1,4

Гидрозин хлориді, кристалды.

Калий бромиді, кристалды.

Аммиак, 25%-дық ерітіндісі.

Аммоний хлориді, 1%-дық ерітіндісі.

Күкірт қышқылы, 1%-дық, 3н және 3,5н ерітіндісі.

Натрий тиосульфаты, кристалды.

Калий иодиді, кристалды.

Диэтилэфирі.

Иодсутекті қышқыл. 1,5н ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. 25 мл өлшеуіш құтыларға аралығын 1мл-ден 1-5мл индийдің стандартты ерітіндісін құяды, 2мл ПАР ерітіндісін қосады және ацетатты буферлі ерітіндімен белгіге дейін сұйылтады. Ерітінділердің оптикалық тығыздығын бақылаушы ерітіндіге қатысты 500 нм-де өлшейді. Алынған мәліметтер бойынша градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

0,1-1 г талданатын материал сынамасын (индийдің мөлшеріне байланысты) тұз және азот қышқылдарымен ыдыратады. Ерітіндіні құрғағанша буландырады, қалдыққа 5мл тұз қышқылын (тығызд.1,19) құяды, 0,1г гидрозин хлоридін, 0,1г калий бромидін салады және құрғағанға дейін буландырады. Қалдықты сұйытылған тұз қышқылымен сұзылтады және концентрленген күкірт қышқылын құяды, ақ бу пайда болғанша

буландырады, қорғасын сульфаты қалдығын сүзеді және 1%-дық күкірт қышқылымен жуады.

Сүзіндіге 2мл азот қышқылын қосады және ерітіндіні қайнағанша қыздырып аммиак ерітіндісімен үшвалентті металл гидроксидтерін тұндырады. Тұнбаны тығыз емес сүзгіде бөледі және біраз мөлшерде аммиак бар аммоний хлориді ерітіндісімен жуады. Тұнбаны сұйытылған тұз қышқылы ерітіндісімен (1:1) ерітеді және аммиакпен тұндыруды жалғастырады. Гидроксид тұнбаларын ыстық 3,5н күкірт қышқылымен ерітеді, ерітіндіні 25мл-лік өлшеуіш құтыларға ауыстырады және көлемді белгіге дейін 3н күкірт қышқылымен келтіреді.

Ерітіндінің 10мл аликвотты бөлігін бөлектеп құйғыға ауыстырады, 10мл су құяды, 0,1г натрий тиосульфатын, 5г калий иодидін салады, құрамды араластырады және индийді 20мл диэтил эфирмен экстрагирлейді. Экстракцияны эфирмен қайталайды. Біріктірілген экстракты иодсутекті қышқылмен жуады, 5мл су қосады және сулы жылытқышта эфирді буландырады. Ерітіндіні 25мл өлшеуіш құтыға сүзеді және ары қарай градуирленген графиктегідей жалғастырады.

Талданатын ерітіндінің табылған оптикалық тығыздық мәдерінен және градуирленген графиктен индий мөлшерін табады.

Кендердегі индийді 8-оксихинолинмен экстракциялық-фотометрлік анықтау

Бұл әдіс $pH=8$ болғанда индийдің 8-оксихинолиннің төртхлорлы көмірмен экстракциясына негізделген. Кедергі келтіретін элементтердің көп бөлігінен индийді $HnBr_4$ эфирі түрінде экстракциялап бөлеміз, ал кедергі келтіретін элементтердің қоспаларын лимон қышқылы және цианидпен бүркемелеп қалады. Темір (III)-ні жуықтап аскорбин қышқылымен қалпына келтіреді. Әлсіз сілтілі ерітіндіде цианидпен мысты, никельді, мырышты, кадмийді және кобальтты бүркемелеуге болады.

Реактивтер

*Индий тұзының стандартты ерітіндісі, 15мкг/мл
Аммоний хлориді, кристалды.*

Тұз қышқылы, тығызд.1,19; 3н, 6н және 2%-дық ерітіндісі.

Бромсутекті қышқыл, концентрленген, 1% бромы бар.

Фторсутекті қышқыл.

Натрий бромиді, 100гNaBr·2H₂O-ны 50мл суда ерітеді.

Сутегі асқын тотығы, 30%-дық ерітіндісі.

Метилді қызғылт, 0,02%-дық ерітіндісі.

Диэтилді эфир, натрий бромидімен қаныққан. 140 мл натрий бромидіне (жоғарыдан қараңыз) 56 мл күкірт қышқылын (1:1) құяды. Ерітіндіні суытады, 20г натрий сульфатын қосады және оны ерігенше араластырады. Ерітіндіні 100мл бөлектеп құйғыға ауыстырады, 600 мл эфир құяды, 2-3мин шайқайды және сулы фазаны бөліп тастайды.

Диэтилді эфир, тұз қышқылымен қаныққан. 6н тұз қышқылымен эфирдің тең көлемін 2-3 мин бөлектеп құйғыда шайқайды және сулы фазаны бөліп тастайды.

Күкірт қышқылындағы натрий бромидінің ерітіндісі. Бромидпен қаныққан эфирді дайындаудағы алынған сулы фазаны қолданады; бөлінген натрий сульфаты кристалын сүзеді.

Реактивтер

Аскорбин қышқылы, 5%-дық сулы ерітіндісі

Натрий цитраты, 20%-дық сулы ерітіндісі

Калий цианиді, 2%-дық ерітіндісі. 20г реактивке 150мл аммиак ерітіндісін құяды және сумен 100мл көлемге сұйылтады.

8-оксихинолин, төртхлорлы көміртектегі 0,15%-дық ерітіндісі.

Азот қышқылы, тығызд.1,4

Күкірт қышқылы, 18 н ерітіндісі.

Аммиак ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. 50 мл бөлектеп құйғыларға аралығын 2 мл-ден 2-10мл индий тұзының стандартты ерітіндісін құяды, 3 мл-ден 3н тұз қышқылын, 5г-нан аммоний хлоридін, 2 мл-ден 5%-ды аскорбин қышқылын, 2мл-ден 20%-дық натрий цитраты ерітіндісін, 2мл-ден калий цианидін құяды, ерітіндіні сумен 25 мл-лік көлемге дейін сұйылтады және араластыралы. 5 мл-ден 8-оксихинолин ерітіндісін құяды, 1-2 мин шайқайды және 30 секунд тұнуға қояды. Экстрактардың оптикалық тығыздығын көк жарықфильтрлі (l=1 см) фотоэлектроколориметрде өлшейді және градуирленген графикті тұрғызады.

Талдау барысы

250 мл-лік стаканға 0,5-1,0 г кенді 15 мл-лік концентрленген тұз қышқылымен қыздыра отырып ыдыратады. Үлгінің көп бөлігі ыдырағаннан соң 5 мл азот қышқылын қосады және ерітіндіні құрғағанша буландырады. Қалдыққа 5-10мл концентрленген тұз қышқылын және 50мл ыстық суды қосады. Тұздар ерігенше қайнатады және ерітіндіні сүзгі арқылы (ақ жолақты) сүзеді, сүзіндіні 250 мл-лік стаканға жинайды. Фильтрдегі қалдыққа 2%-дық ыстық тұз қышқылымен, сосын сумен жуады.

Мысты және қорғасынды-мырышты кендерді талдауда қалдықты тастайды. Қалайы кендерін талдауда қалдықты никельді отбақырашқа ауыстырады, күлдендіреді, сумен ылғалдайды. 3-5мл фторсутекті қышқылды құяды және құрғағанша буландырады. Аздаған мөлшердегі сумен тұнбаны кішкентай стақаға шаяды және 2-3 рет бормы бар бромсутекті қышқылдың аздаған мөлшерімен әрбір рет құйған сайын ерітіндіні құрғата отырып өңдейді (сол кезде SnBr_4 айдалады). Қалдықты бн тұз қышқылымен ерітеді және негізгі сүзіндіге қосады.

Сүзіндіге 10мл күкірт қышқылын қосады және ақшыл ақ бу бөлінгенше 5-10минут буландырады, қалдықты суытады, стакан қабырғасын аздаған мөлшердегі сумен шаяды және тағы да күкірт қышқылының буы бөлінгенше буландырады. Суытады, стакан қабырғасы аздаған мөлшердегі сумен шаяды, 18мл натрий бромидінің ыстық ерітіндісін құяды және жуықтап 20мл көлемге дейін ерітіндіні буландырады.

Суығаннан соң 4г натрий сульфитін қосады, ерітіндіні араластырады және 30минутқа қояды. Ерітіндіні 125 мл бөлектеп құйғыға стакан қабырғысын аз мөлшердегі сумен (5-10 мл-ден көп емес) шая отырып ауыстырады. Ерітіндіге 25 мл натрий бромидімен қаныққан эфир қосады және 1-2 мин шайқайды, содан кейін эфирлі қабаттын тұнуы үшін қойып қояды. Сулы қабатты басқа бөлектеп құйғыға құйып алады және оны қайтадан натрий бромидімен қаныққан 20 мл эфирмен экстрагирлейді.

Сулы ерітіндіні тастайды, эфирлі экстракты біріктіреді және 1-2 рет (10 мл бөліпен) күкірт қышқылындағы натрий

бромиді ерітіндісімен жуады. 2 рет жуған соң жуылған сұйықтықтың екі бөлігін бірдей бөліктегі 10 мл натрий бромидімен қаныққан эфирмен экстрагирлейді және оны негізгі эфирлі экстрактпен біріктіреді. Экстрактқа 25 мл бн тұз қышқылын және бірнеше тамшы 30%-ды сутегі асқын тотығын құяды, қоспаны суытады және 1-2 мин шайқайды. Қышқылды ерітіндіні басқа бөлектеп құйғыға ауыстырады, ал эфирлі экстракты 10 мл бн тұз қышқылымен қайталап шайқайды.

Әрбір қышқылды ерітіндіні бірдей мөлшердегі тұз қышқылымен қаныққан эфирмен (10мл) шайқайды. Егер тұз қышқылды ерітінділер біріктірілсе, онда оларды екі рет 10мл-ден бн тұз қышқылымен қаныққан эфир бөлігімен жуады.

Тұз қышқылды ерітінділерді жуу кезінде алынған эфирлі ерітінділерді кезек-кезек бн (10мл) тұз қышқылының бірдей бөлігімен шайқайды. Барлық тұз қышқылды ерітінділерді біріктіреді, ал эфирліні тастайды.

Біріктірілген тұз қышқылды ерітінділерді аз мөлшерге дейін буладырады, бірнеше тамшы сутегі асқын тотығын құяды және буландыруды құрғағанша жалғастырады. Қалдықты суда ерітеді. Алынған ерітіндіні метилді қызғылтқа қатысты бн аммиак ерітіндісімен индикатор түсі сарыға ауысқанша бейтараптайды. Содан кейін 3н тұз қышқылын қызыл түс пайда болғанша қосады және оның 3мл артық мөлшерін, 2мл аскорбин қышқылы ерітіндісін және 2мл натрий цитратын қосады. 50мл бөлектеп құйғыға аз мөлшердегі сумен стакан қабырғасын шая отырып ауыстырады, 5н аммоний хлоридін, 5мл калий цианидін құяды және 25 мл-лік көлемге дейін сумен сұйылтады. 5 мл 8-оксихинолин ерітіндісін құяды, қоспаны 1-2 мин шайқайды, қараңғы жерге тұну үшін 30 мин-қа қояды және экстракты немесе оның бөлігін кюветаға ауыстырады, фотоэлектрочелюстиметрде оптикалық тығыздығын өлшейді және градуирленген график бойынша индий мөлшерін табады.

Салицилфлуоронмен индийді фотометрлік анықтау

Триоксифлуорон индий иондарымен $pH=3-6$ ортада қызыл түстен қызыл-сия түске ауысатын, сулы – этанолды қоспада еритін қосылыс түзеді. Индийді фотометрлік анықтаудағы пер-

спективті реагент ретіндесалицилфлуоронды айтуға болады. Реагент ерітіндісінің максимум жарық жутуы 490 нм-де, индий қосылыстарының ерітіндісі – 535 нм-де, ерітіндінің тиімді қышқылдылығы рН=4,8 аралығында болады. Бугер-Ламберт-Бер заңы индийдің концентрациясы 0,02-2,0 мкг/мл аралығында сақталады.

Реагент 2·10⁻⁴% индийді сульфитті кендерден, мысты және сульфитті концентраттардан, касситериті кендерден, силикаттардан, металды қорғасын және мырыштан анықтауға қолданады. Индийді гидроксид түрінде жуықтап аммиакпен тұндыра отырып бөледі, ал сосын күкірт қышқылды ерітіндіден диэтил эфирмен иодитті комплекс түрінде экстракциялайды.

Реактивтер

Индий хлоридінің стандартты ерітіндісі, 5мкг/мл

Салицилфлуорон, 0,05%-дық ерітіндісі. 50г реагентті қыздыра отырып 99мл 96%-дық этанол мен 1мл бн тұз қышқылымен ерітеді.

Буферлі ацетаты ерітінді, рН=4,6-4,8. Тең көлемдегі 1М натрий ацетаты мен сірке қышқылының ерітінділерін араластырады.

Желатин, 1%-дық ерітіндісі.

Фторсутекті қышқыл, 40%-дық ерітіндісі.

Азот қышқылы, тығызд.1,4 және 1:1 сұйытылған

Күкірт қышқылы, 1н, 1,8н, 2н және 1:1 сұйытылған ерітінділері

Тұз қышқылы, тығызд. 1,17 және 1:1 сұйытылған

Аммиак, 25%-дық ерітіндісі

Аммоний хлориді, 1%-дық ерітіндісі. рН=9-ға дейін аммиакпен бейтарапталған .

Калий иодиді, кристалды

Натрий тиосульфаты,

Тимолды көк, 20% (көлемдік) этанолы бар сулы этанолды ерітіндідегі 1%-дық ерітіндісі.

Диэтилді эфир, құрамында асқын тотық жоқ. Металлды натрийдің үстінде тұрғаннан кейінгі айдау мен тазаланған.

Аммоний фториді, 1 %-дық ерітіндісі

Аскорбин қышқылы, 2 %-дық жаңа дайындалған ерітіндісі

Ортофенантролин, 0,24%- дық ерітіндісі
Сутегі асқын тотығы, 30%- дық ерітіндісі

Жууға арналған сұйықтық. 50мл 1н күкірт қышқылында 8г калий иодидін ерітеді және ерітіндіні түссізденгенше бірнеше тамшы 5%-тды натрий тиосульфатын қосады.

Темір (III) тұзының ерітіндісі, 20мг/мл. Темір-аммонилі қвасцтың үлгісін 0,1 н тұз қышқылында еріте отырып дайындайды

Градуирлі график тұрғызу. 50 мл елшеуіш құтыларға аралығын 1 мл-ден 1-8 мл индий хлоридінің стандартты ерітіндісін құяды, 0,5 мл аммоний фторидін, 0,5 мл аскорбин қышқылын, 1мл ортофенантролин ерітіндісін, 2 мл-ден желатин және салицилфлуорон, 20 мл ацетатты буферлі ерітіндісін құяды және белгіге дейін сумен келтіреді. 45 мин кейін 535 нм-де қалыңдығы 20-50 мл-лі кюветада нолдік ерітіндіге қатысты ерітінділердің оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәліметтер бойынша градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

а) Индийді силикаттардан анықтау. Платиналы ыдыста үлгінің 0,5-1 г-ын 5 мл фторсутекті және 15 мл күкірт қышқылы (1:1) мен алдын ала сулы жылтқышта, содан кейін құмды жылытқышта күкірт қышқылының буы бөлінгенше қыздыра отырып өңдейді. Суытқан соң қалдықты қыздыра отырып 100 мл суда ерітеді, сүзеді және сүзіндіні 200 мл көлемге дейін сұйылтады. Егер үлгіде сульфидтер болса, оны шамалап муфельді пеште күйдіреді. Ары қарай «е» пунктінде жазылғандай жүргізеді.

б) Индийді сульфидтерден анықтау. 0,5-1 г үлгіні азот қышқылы немесе азот қышқылымен (тығызд. 1,4) тұз қышқылының (тығызд. 1,17) қоспасымен күкірт тотыққанша қыздырады, содан кейін 15мл күкірт қышқылын (1:1) қосды және қою ақ бу бөлінгенше буландырады. 100 мл көлемге дейін ерітіндіні сумен сұйылтады, қайнағанша қыздырады, суытады, сүзеді және сүзіндіні 200мл көлемге дейін сумен сұйылтады. Ары қарай «е» пунктіндегідей жүргізеді.

в) Индийді темір кендерінен анықтау. 1 г үлгіні қыздыра

отырып 15мл тұз қышқылымен (тығызд. 1,17) ерітеді. Сүзеді, қалдықты сүзгіде тұз қышқылымен (1:1) және ыстық сумен жуады, сүзіндіні және жуылған суды 200мл көлемге дейін сумен сұйылтады. Ары қарай «е» пунктіндегідей жүргізеді.

г) Индийді металлды қорғасыннан анықтау. 1 г үлгіні азот қышқылында (1:1) ерітеді, 15мл күкірт қышқылын (1:1) қосады және күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады. Қалдықты сумен сұйылтады және тағы да күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады. Ерітіндіні суытады, қорғасын сульфидінің қалдығынан арылу үшін сүзеді, сумен жуады. Сүзіндіні және жуылған суды 200 мл көлемге дейін сумен сұйылтады. «е» пунктінде жазылғандай жалғастырады.

д) Индийді металлды мырыштан анықтау. 1 г үлгіні қыздыра отырып тұз қышқылында (1:1) ерітеді, ерітудің соңына қарай 1 мл азот қышқылын қосады және 200мл көлемге дейін сумен сұйылтады. Қалғанын «е» пунктіндегідей жалғастырады.

е) Индийді серіктес газдардан белу. Алынған ерітіндіге 3мл сутегі асқын тотығын қосады және егер үлгіде аз мөлшерде темір болса, 40 мл темір (III) сульфаты түрінде болады. Араластыра отырып тамшылатып тұнба түзілгенше аммиак ерітіндісін және 2 мл артық мөлшерін қосады. Тұнған ерітіндіні сүзеді, сүзгідегі тұнбаны аммоний хлориді ерітіндісімен жуады, 100мл жылы 2 н күкірт қышқылымен ерітеді, 200 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, 3 мл сутегі асқын тотығын қосады және тұндыруды аммиакпен жалғастырады. Жуылған тұнбаны 60 мл 1,8 н күкірт қышқылымен жуады, 8 г калий иодидін және натрий тиосульфатын тамшылатып түссізденгенше және 1-2 тамшы артық мөлшерде қосады. Темірге бай үлгілерді талдауда ерітінді орнына алғашқыда түссізденгенше кристалды натрий тиосульфатын, содан кейін ерітіндініс қолданады.

Түссіз ерітіндіні бөлектеп құйғыға ауыстырады ауыстырады, 2 мин-тан 30 мл диэтил эфирмен екі рет шайқайды. Екінші экстракция алдында сулы фазаға 2-3 тамшы натрий тиосульфатын қосады, эфирлі тұздарды біріктіреді, 10 мл-лік бөлікпен 4рет жуғыш сұйықтықпен, әрбір рет жуғыш сұйықтыққа 2-3 тамшы натрий тиосульфатын қоса отырып жуады. Жуылған экстрактардан индийді реэкстрагирлейді, 15 мл сумен 2 мин-тан 3

рет шайқайды. Реэкстракты 50 мл өлшеуіш құтыға жинайды және сумен белгіге дейін сұйылтады.

2-35 мкг индийді бар ерітіндінің аликвотты бөлігін 50 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және ондағы индийді градуирленген графикті тұрғызғандағыдай индийдің мөлшерін анықтайды. Индийдің мөлшерін градуирленген график бойынша табады.

Таллийді анықтау

Хромат түріндегі таллий (I)-ні гравиметрлік анықтау

Әдіс таллий (I)-ні сілтілі ерітіндідегі калий хроматы мен аз еритін Ti_2CrO_4 ($E_K=9,8.10-13$) түрінде тұдыруға негізделген.

Анықтауға тотықсыздандыратын хромат ионы (мысалы, сульфит), сонымен қатар гидроксид тріндегі (алюминий, темір, хром) аммиакты ерітіндіден тұндырылған иондары немесе хроматтар (күміс, қорғасын, висмут, барий, стронций) кедергі келтіреді. Бөтен иондар әсерін сілтілік ортада кедергі келтіретін иондармен берік еритін комплексті қосылыс түзетін ЭДТА-ны қосу арқылы жоюға болады.

Реактивтер

Калий хроматы, 10%-1%-дық ерітіндісі.

Аммиак, 20%-дық ерітіндісі.

Этанол, 50%-дық ерітіндісі.

Талдау барысы

Талданатын бейтарап ерітіндіні (жуықтап 1мл-де 1мг таллий бар) 70-870 °С-ға дейін қыздырады, аммиак ерітіндісін (әр 100мл-ге 4мл-ден) және 10%-дық калий хроматын (әр 100мл-ге 10мл-ден) қосады. Суытады және 12 сағатқа қойып қояды. Таллий хроматы тұнбасын шыны отбақырашта (3) бөледі, 1 %-ды калий хроматы көмегімен ауыстырады, 2-3 рет аздаған бөліктегі этанолмен сүзіндіні жасыл түсі жоғалғанша жуады, тұрақты массаға дейін 120-130° С-та кептіреді және өлшейді. Таллийді есептеу факторы 0,7789.

Таллий (III)-ні диантипирилпропилметанмен гравиметрлік анықтау

Бұл әдіс таллий (III)-ні тұз қышқылды ерітіндідегі диантипирилпропилметан көмегімен $C_{26}H_{30}O_{21}TlCl_4$ түрінде тұндыруға негізделген. Қышқылдылықтың 1-6н аралығында хлорид иондарының концентрациясы 0,1 М дан аспағанда өзгеруі анықтау нәтижесіне әсер етпейді. Анықтауға (3н тұз қышқылыды ортада) индий, висмут, мырыш, кадмий, темір, магний, фосфат және арсенат иондары кедергі келтірмейді.

Реактивтер

Диантипирилпропилметан, 1 %-дық сірке қышқылындағы (1:1) ерітіндісі.

Жуатын ерітінді, 1М тұз қышқылындағы 0,05%-дық диантипирилпропилметан ерітіндісі.

Тұз қышқылы, 1М ерітіндісі.

Натрий хлориді, кристалды.

Талдау барысы

Таллий (III) тұзының қышқылды ерітіндісіне хлорид иондарының концентрациясы 0,1 М болғанша натрий хлоридін қосады. Содан соң араластыра отырып тұнба түзілу тоқтағанша реагент ерітіндісін құяды. Тұнба коагуляцияланғанша күтеді және оны шыны сүзгіде (№3) бөледі, бірнеше рет жуатын ерітіндінің коагуляциясымен, содан кейін тұз қышқылымен жуады. Тұрақты массаға дейін 110-120⁰С-ға дейін құрғатады және өлшейді. Таллийді есептеу факторы 0,2628.

Құймалардағы таллий (III)-ті комплексонометрлік анықтау

Бұл әдіс таллий (III)-ні рН=2 ортада ЭДТА ерітіндісімен титрлеуге негізделген. Эквивалентті нүктені таллий (III) мен комплекс түзетін 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол немесе 4-(2-пиридилазо)-резорцин көмегімен орнықтырады. Комплексті қосылыстың түсі сәйкесінше қызыл-сия түске боялады және ЭДТА әсерімен таллий комплексонат түзеді. Бұл эквивалентті

нктеде индикаторға тән сары түске күрт өзгерумен жүреді.

Таллийді анықтау мырыштың, қорғасынның, кадмийдің сонымен қатар металл иондарының қажетті мөлшері қатысында мүмкін болады. Олар бейтарапты немесе әлсіз сілтілі ортада (кальций, магний, алюминий) берік комплексті қосылыс түзеді. Анықтауға темір (III), висмут, индий, галлий, мыс(II), перманганат-, сонымен бірге хлорид-, бромид- және иодид- иондары кедергі келтіреді. Олар таллийдің комплексін бұзады.

Әдіс 0,5%-дан аз емес мелшердегі таллий бар магнийлі және басқада құймалардан талдауға қолданады.

Реактивтер

Күкірт қышқылы, 1:2 сұйытылған.

Аммоний персульфаты, кристалды.

Натрий фториді, кристалды.

Аммиак, 2н ерітіндісі.

Монохлорсірке қышқылы, 1М ерітіндісі.

Калий бромиді, 2М ерітіндісі.

Сульфосалицил қышқылы, 1М ерітіндісі.

ЭДТА, 0,01М ерітіндісі

Аммоний ацетаты, кристалды.

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол, 0,1 %-дық этанолды ерітіндісі.

1-(2-пиридилазо)-резорцин, 0,1% -дық ерітіндісі.

Талдау барысы

Таллийді магнийлі құймалардан анықтау

0,2-0,5г құйма үлгісін 10 мл күкірт қышқылында ерітеді, ерітіндіні 100 мл көлемге дейін сумен сұйылтады (ерітіндідегі қышқылдылықтың соңғы концентрациясы 1-2н) 0,5г аммоний персульфатын қосады және оның артық мөлшерін бұзғанға дейін бірнеше минут қайнатады. Ерітіндіге 1-2г калий фторидін (егер құймада цирконий немесе көп мөлшерде алюминий болса) және ашық-сары түс пайда (таллий (III) гидроксидінің бөлінуінің басталуы) болғанша аммиак ерітіндісін құяды, содан кейін ерітіндіге монохлорсірке қышқылын қосады, рН-ты универсалды индикаторлы қағазбен 2-ні орнықтырады және бірнеше

тамшы 1-(2-пиридилазо)-2-нафтол қосады. ЭДТА мен қызыл-сары түстен сары түске ауысқанша ерітіндіні титрлейді.

Таллийді темір қатысында анықтау

Темір (III) және титан (III) иондары бар 50-70мл ерітіндіге 5-10мл калий бромидін (таллий (III)-ні бүркемелеу үшін) қосады және $\text{pH}=2$ болғанша аммиак ерітіндісін қуяды. Ерітіндіні $40-50^{\circ}\text{C}$ -ға дейін қыздырады, 3-5 тамшы сульфосалицил қышқылын қосады және темір (III)-ні ЭДТА мен қою-қызыл түс жоғалғанша титрлейді. Аммоний ацетатын ($\text{pH}=4-5$ болу үшін), бірнеше тамшы 1-(2-пиридилазо)-резорцин (анық байқалатын қызыл түс пайда болғанша) қосады және таллий (III)-ні ЭДТА мен ерітінді түсі қызғылттан сарыға ауысқанша титрлейді.

Таллий мен темірдің мөлшері бірдей жуық болса ЭДТА-ның бірдей ерітіндісімен титрлейді. Таллий мөлшерін өсіретін темір болса бірінші титрлеудегі ЭДТА ерітіндісі өте концентрлі болуы керек.

Метилді көгілдір көмегімен таллий (III)-ні экстракциялық-фотометрлік анықтау

Бұл әдіс боялған TiCl_4 -ті аниондық метилді көгілдір бояғышының катионы қатысында толуломен (не бензолмен) экстракциялауға негізделген. Экстрактың максимум жарық жұтуы 570 нм. Анықтауға алтын (III) және сынап (II) иондары кедергі келтіреді, олардың әсерін металлды мыстың цементациясы арқылы жояды.

Реактивтер

Метилді көгілдір, 0,2%-дық ерітіндісі.

Фосфор қышқылы, тығызд. 1,16.

Сутегі асқын тотығы, 30%-дық ерітіндісі

Темір хлориді (III), 20%-дық ерітіндісі

Мыс сымды орама

Таллий (I) тұзының стандартты ерітіндісі, 10мкг/мл

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19.

Азот қышқышы, тығызд. 1,4.

Толуол.

Градуирлі график тұрғызу. 100 мл стакандарға құрамында 1; 5; 15 және 20 мкг таллийі бар таллий (I) тұзының стандартты ерітіндісін құяды, 30 мл-ден фосфор қышқылын, 1 мл-ден темір (III) хлоридін және 7-8 тамшы сутегі асқын тотығын құяды, 30-40 мин-қа қояды. Ерітінділерді бөлектеп құйғыға ауыстырады, сумен 40 мл көлемге дейін сұйылтады, 25 мл толуюл, 1 мл метилді көгілдірді ерітіндіні құяды және 1 мин шайқайды.

Экстракты 50 мл құрғақ стаканға құйып фазаларға бөлінгенше қояды, 20 мин кейін экстрактың оптикалық тығыздығын жасылл жарықфильтрлі фотоэлектрориметрде ($I=1\text{cm}$) өлшейді және градуирленген графикті тұрғызады.

Талдау барысы

1 г кеннің үлгісін 150 мл-лік стаканға салады және 20-40 мл тұз және азот қышқылының (3:1) қоспасымен ерітеді. Күшті жүретін реакция тоқтағаннан соң ерітіндіні қыздырады және 3-5 мл көлемге дейін буландырады. Стаканды сулы жылытқышқа қояды және ерітіндіні құрғағанша буландырады. Қалдықты 5-10 мл тұз қышқылымен өндейді және тағы да құрғағанша ерітіндіні буландырады.

Таллий силикатты негізбен байланысқан заттарды талдауда кремнийді SiF_4 түрінде бөледі. Қалдықты концентрленген тұз қышқылымен соңғы артық мөлшерді сулы жылытқышта бөлу арқылы өндейді. Алынған ерітіндіге 30мл фосфор қышқылын қосады, ерітіндіні қайнағанша қыздырады және оған жуықтап сұйытылған азот қышқылымен, сосын сумен жуылған мысты оралманы батырады. 10мин-тан кейін стаканды ерітіндісімен плиткadan түсіреді және ораманы аздаған мөлшердегі сумен жуа отырып шығарады. Ерімейтін қалдықты сүзеді және сүзіндіні 1-2 рет сумен жуады. Сүзінді мен жуылған судың мөлшері 30-35мл-ден аспау керек. Ары қарай градуирленген графиктегідей жүргізеді. Таллий мөлшерін график бойынша табады.

Таллий (III), индий және галлийді тиоксинмен

амперометрлік анықтау

Тиооксин таллий (III), индий және галлиймен әрекеттеседі. Таллий (III)-ні күкірт қышқылды ортада тиооксинмен бірвалентті күйге дейін тотықсызданады, индий $\text{pH}=4-7$ буферлі ерітіндіде тиооксинмен – $\text{In}(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_3$ тұнба түзеді, ал галлий ацетатты буферлі ерітіндіде тиооксинмен – $\text{Ga}(\text{OH})(\text{C}_9\text{H}_6\text{NS})_2$ тұнба түзеді.

Тиооксиннің таллий (III), индий, галлиймен әрекеттесуінің қышқылдылық пен ерітіндінің құрамына тәуелділігі оларды бірге жүргенде амперометрлік титрлеу әдісімен анықтау мүмкіндігін береді.

Тиооксинмен титрлеуді оның $+1,0\text{В}$ (қ.к.э) потенциалда платиналы электродта оның тотығу тоғы бойынша жүргізеді. Таллий (III)-ні 1 М күкірт қышқылы, индийді тартратты $\text{pH}=4,5$ буферлі ерітінді фонында титрлейді, ал галлийді екі бірдей аликвотты бөлікпен ацетаты (индий+галлий) және тартратты (индий) буферлі ерітіндіде $\text{pH}=4,5$ титрлеудің айырмашылығы бойынша анықтайды.

Бұл элементтердің амперометрлік титрлеуі кезінде, соңғы нүктесінен бастап анық қисықтар алынады, таллий (III)-те соңғы нүкте таллий (III)-нің тиооксинге молярлы қатынасы $1:1$ – ге сәйкес келсе, ал индий де, бұл қатыныстар $1:3$, галлий де – $1:2$ құрайды.

Бұл әдіс таллий (III)-ні, галлийді, индийді стандартты үлгіден анықтауға және таллий (III)-ні және галлийді өндірістік үлгілерден: қорғасын өнеркәсібінің өнімдері, галлийлі концентраттан, айдау шандарынан және аглоцехтан анықтауға қолдануға болады.

Таллий (III)-ні қорғасын өнеркәсібінің өнімдерінен және галлийді галлийлі концентраттан анықтау

Реактивтер

Азот қышқылы, концентрлі, 1:1 сұйытылған

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйылтылған

Калий перманганаты, 0,1 н ерітіндісі

Тиооксин, 0,01М ерітіндісі

Ацетатты буферлі ерітінді (рН=6)

Талдау барысы

Қорғасынды өнімдерде таллий мен бірге қышқылды ортада тиоксинмен тұнатын бірқатар металлдар (қорғасын, сынап, сүрме) болады. Сондықтан үлгіні дайындауда қолданатын ерітіндіде бұл металлдар болмайтындай дайындайды: 0,501 г үлгі өлшендісін 5-10 мл концентрленген азот қышқылында ыдыратады, буландырады, 15-20мл күкірт қышқылын (1:1) қышқылын құяды, 3-5 мл көлемге дейін буландырады, суытады, 20-25мл су құяды және 20-25 минут сынапты мысты пластинкаға цементтейді.

Содан кейін сәйкесінше 20 мл күкірт қышқылын (1:1) және тамшылатып араластыра отырып 0,1 н калий перманганатын таллий (III) тотығуы үшін әлсіз күлгін түс пайда болғанша құяды, перманганаттың артық мөлшерін ерітіндіні қос қабатты қағазды сүзгі арқылы сүзіп жояды. Ерітіндіні 100 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады, белгіге дейін сумен жеткізеді, 5-10 мл аликвотты бөлікті алады, титрленетін көлемді сумен 20 мл көлемге жеткізеді де таллий (III)-ні 0,1 М тиооксин ерітіндісімен +1,0 В (қ.к.э) потенциалда титрлейді.

Галлийлі концентраттарда галлийден басқа бар элементтер тиооксинмен әрекеттеспейді, сондықтан үлгіні дайындау оңай: 0,5-1,0 г үлгі өлшендісін 20-25 мл күкірт қышқылында (1:1) ерітеді, 100 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады, белгіге сумен жеткізеді, 5 мл аликвотты бөлікті алады, титрленетін ерітінді көлемін рН=6 да 20 мл көлемге ацетатты буферлі ерітіндімен жеткізеді. 0,1М тиооксин ерітіндісімен +1,0 В (қ.к.э) потенциалда титрлейді. Жабысқақ галлий тиооксинаты тұнбасын жоғалту үшін әрбір титрлеуден кейін электродты азот қышқылымен және сумен жуады, сүзгі қағазбен құрғатады.

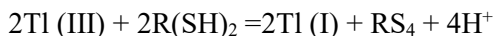
Ескерту. Әдіс Қазақ мемлекеттік университетінің (қазір әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетті) химия факультетінің сирек элементтер кафедрасында жасалынған.

Сілтеме: В.А.Захаров, О.А.Сонгина, И.М.Бессарабова, Л.Н.Лебедева. Амперометрическое титрования таллия (III), индия и галлия тиооксином. Ж. Аналит. химии, XXV , 5, 1970,

стр. 879-883.

Таллий (III)-ні унитиолмен амперометрлік анықтау

Таллий (III)-ті күкірт қышқылды ортада унитиолмен (натрийдің димеркаптосульфوناتы) $-R(SH)_2$ бір валентті күйге дейін тотықсызданады:



Бұл тотығу-тотықсыздану реакциясы таллий (III)-ні унитиол ерітіндісімен амперометрлік титрлеу негізінде жүреді. Титрлеуді анодты ток бойынша унитиолдың +1,0В (қ.к.э) потенциалда платиналы электродта тотығуында жүргізеді, титрант бөлігін 1,1 мл-ден қосады және ток бойынша мәнін жазып отырады.

Титрант – унитиол электроактивті қосылыс болғандықтан, титрлеудің алғашқы сатысында ток күші нөлге жақын және титрлеудің соңғы нүктесіне дейін титрантты қосса да өзгеріссіз болады. Соңғы нүктеге жеткенде унитиол платиналы электродта тотығады және оны қосқан сайын ток күші өседі.

Өлшеу нәтижелерін «ток күші - унитиол,мл» координатталы графикке салады және амперометрлік қисықтың екі бұтағының қиылысқан жерінен титрлеудің эквивалентті нүктесін табады. Эквивалентті нүктеде таллийдің унитиолға молярлық қатынасы 1.1-ге тең.

Таллий (III)-ні анықтауға мырыш, кадмий, мыс, висмут кедергі келтірмейді. Темір әсерін натрий пиросульфатын қосу арқылы жоюға болады. Анықтауға селен (IV), теллур (IV), алтын (III) және сынап (II) кедергі келтіреді.

Берілген әдіс құрамында 0,11-ден 1%-ға дейін таллийі бар өндірістік өнімдерден тура сол мөлшердегі бірқатар элементтермен (мырыш, мыс, кадмий, индий, темір, висмут, селен, теллур) бірге жүргенде анықтауға болады.

Таллий (III)-ні өндірістік өнімдерден анықтау

Реактивтер

Тұз қышқылы, концентрленген

Азот қышқылы, концентрленген

Күкірт қышқылы, 1:2 сұйытылған, 2 н ерітіндісі

Калий перманганаты, 0,1н ерітіндісі

Унитиол, 0,003 М ерітіндісі

Талдау барысы

0,5-2 г өнімнің талданатын үлгісін таллий мөлшеріне байланысты 15 мл концентрленген қышқылда ерітеді және құрғағанша буландырады. Бұл кезде селен мен теллур хлоридтер түрінде ұшып кетеді. Сосын 10 мл концентрленген азот қышқылымен буландырады. Азот оксидінен арылу үшін 10 мл күкірт қышқылын (1:1) қосады және күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады.

Ерітіндіні сумен 20-25 мл көлемге дейін сұйылтады және таллий (I)-ні таллий (III)-ге дейін калий перманганатын қоса отырып әлсіз күлгін түске дейін тотықтырады. Қағазды сүзгі арқылы сүзеді және түссізденген ерітіндіні 50-немесе 100мл өлшеуіш құтыға ауыстырады, белгіге дейін сумен жеткізеді. Ерітіндінің 5 мл аликвотты бөлігін 2н күкірт қышқылымен 25 мл-ге сұйылтады және 0,003 М унитиол ерітіндісімен +1,0 В (қ.к.э) потенциалда титрлейді.

Әрбір титрлеуден кейін электродты дистилденген сумен жуады және сүзгі қағазбен құрғатады. 1мл 0,003 М унитиол ерітіндісі 0,6138 мг таллийға сәйкес келеді.

Ескерту. Әдіс О.А.Сонгина, Х.К.Оспанов және В.Я.Китайгородскиймен Қазақ мемлекеттік университетінің (қазір әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетті) химия факультетінің сирек элементтер кафедрасында жасалынған.

Сілтеме: О.А.Сонгина, Х.К.Оспанов, В.Я. Китайгородская. Ж. Аналит. химии, XXV, 3, 1970, стр. 482-484.

Галлий, индий және таллийдің қолданылуы

Галлий. Галлийдің негізгі қолданылу аймағы - жартылай өткізгіштер технологиясы. Жартылайөткізгішті қондырғылар (арсенидті және галлий антимониді негізінде) - түзеткіштер, ядролық сәулелену детекторлары, лазерлер, жарықтың люминесценті көздері, электронды шашыраудың катодтары және тағы басқа электротехника және радиотехника бөлшектері.

Галлийге төмен балқу температурасы (300°C) және жоғары қайнау температурасы (2000°C) тән. Галлийдің бұл жағдайы жоғары температуралық термометрлерде, электрбалқығыш сақтағыштарда, сөндіргіш сигналдар, т.б. қолданылады. Атомды техникада галлий мырыш және қалайы құймалары түрінде ядролық реакторлардағы жылу тасымалдағыштарда қолданылады.

Галлий сынап орнына диффузионды вакуумды сорғыштарда және түзеткіштерде қолданылады. Галлий шынының сыну коэффициентінің жоғарлатуға қабылетті және арнайы мақсаттарда қолданатын оптикалық шынылар өндірісінде пайдаланылады.

Галлийдің кейбір интерметаллды қосылыстары салыстырмалы жоғары температурада өте жоғары өткізгіштік қасиетке ие, ол өте жоғарыөткізгіштік электромагниттерде қолданады. Галлий легирлеуші қоспа ретінде магнийге және магний негізді құймаларға қоспа ретінде қосылады, ол өз кезегінде олардың беріктілігін, қаттылығын және төзімділігін артырады.

Индий. Индийдің негізгі қолданылу аймағы, галлий сияқты - жартылайөткізгіштер техникасында. Индийдің фосфид, арсенид және антимонидтерінің - жоғары тәжірибелік маңызы бар жартылайөткізгіштер. Индий антимониді жоғары электроқозғаушылық қабылетке ие және магнитті өрісті өлшейтін қондырғылар бөлшектерін және инфрақызыл бөлшектерді (инфрақызыл ортада фотоөткізгіштікке қабылетті) жасауда қолданады.

Индий радотехникада және электроникада арнайы жанастырғыштарды сонымен қатар индий оксидінен шыныға, керамикаға, слюдада, вольфрам карбидімен және т.б. материалдарға мөлдір қабықша жасауда қолданылады.

Атомды техникада индийді- нейтрондардың индикаторы ретінде қолданады. Индийдің кадмиймен және висмутпен құймасы атомды реакторларда нейтрондарды жұтуды бақылап отыратын сымдарды жасауға пайдаланылады.

Индийдің маңызды қолданылу аймағы подшипниктер өндірісі. Индийдің қорғасынмен, мыспен және күміспен құймасымен қаптау майлағыш майлар әсерінен болатын коррозияға төзімді жасайды және подшипниктер бетінің ылғалдылығын (смачиваемость) жоғарлатады. Индий қаптамаларының беті әдемі, жылтыр және жеңіл полирленеді. Индийлі қаптамалармен қапталған айналар және рефлекторлар жоғары шағылыстыру қасиетке ие.

Таллий. Таллийдің ең маңызды қолданылу аймағы - инфрақызыл технологиясы. Таллий бромиді және иодиді қатты ерітінділерінің кристалдары инфрақызыл сәулелер диапазонында өте мөлдір. Мұндай монокристалдардан терезелер және әртүрлі оптикалық қондырғыларда қолданатын линзалар және призмалар жасауға қолданылады.

Таллий хлоридінің монокристалы тіркеуге арналған есептегіштерде және жоғары энергиялы бөлшектерді зерттеуде қолданады. Таллий оксисульфиді (таллофид) инфрақызыл сәулеленулерге арналған фотоэлементтердегі жарық сезгіш ретінде қолданады.

Сонымен қатар таллий жартылайөткізгіштер технологиясында қолданады. Әртүрлі жартылайөткізгіштер құрамына кіреді, соның ішінде құрамында мышьяк, сүрме, селен және теллур бар шыны тәрізді өткізгіштерде қолданады.

Таллийдің радиоактивті изотобы (Tl-204) приборлардағы сәулелену көздері ретінде қолданады.

Скандий, иттрий, сирекжер элементтері (СЖЭ) және торий

Табиғатта таралуы

Скандий

Жер қыртысында скандийдің мөлшері $6 \cdot 10^{-4}\%$ -ды құрайды. Скандий көптеген тау жыныстарында (0,03-тен 0,0001%-ға дейін мөлшерде), келесі минералдарда касситерит, сирекжер тантал-ниобаттар, вольфрамит, берилл, циркон (жүздік немесе ондық үлес бойынша) кездеседі. Виикит минералында скандийдің (1,17%-ға дейін) жоғары мөлшері байқалады. Көптеген минералдарда скандий СЖЭ-мен келесі мөлшерде изовалентті түрде орынбасады (%): **фергюсонит-0,02, ксенотим-0,05, гадолинит-0,1, ортит-0,1, эвксенит-0,1, самарскит-0,2.**

Аз мөлшерде скандий, сонымен қатар құрамы ураннан тұратын минералдар мен көмір қазбаларының күлдерінде кездеседі.

Скандийдің өзінің жеке тек ғана екі минералдары белгілі: **тортвейтит** және **стерретит**, екеуіде өте сирек кездеседі.

Тортвейтит(Sc,Y)₂(Si₂O₇), құрамында 35-42%-ке дейін скандий оксиді болады. Минералдың құрамында скандийдан басқа ауыспалы мөлшерде лантан, иттербий, торий, цирконий, гафний болады. Минерал Оңтүстік Норвегияда табылған.

Стерретит ScPO₄·2H₂O құрамында 39,22%-ға скандий оксиді бар, АҚШ-та (Юта штатында) табылған. Сонымен қатар құрамы кремнийден тұратын осы минералдың бір түрі-**кольбекит** белгілі.

Иттрий, сирекжер элементтері (СЖЭ) және торий

Жер қыртысында иттрий мен СЖЭ орташа мөлшері 0,015%-ды құрайды. Барлық СЖЭ-рі тау жыныстарында, топырақта, теңіз суларында, өсімдіктер мен тірі ағзаларда, көмірлерде, мұнайда, ақтару арқылы пайда болған және шөгінді

түрінде кездеседі. Құрамы СЖЭ және иттрий тұратын 250-ден астам минерал белгілі. Кендерде оның 60-қа жуығында СЖЭ-тер жоғары мөлшерде болады (0,5-8%).

Химиялық құрамына байланысты СЖЭ-рдің минералдары келесі топтарға бөлінуі мүмкін: фосфаттар, карбонаттар, фторидтер, жай және күрделі оксидтер, силикаттар.

Фосфаттар. Монацит. Монациттің құрамына бір түрлі химиялық формуламен бір-бірімен изоморфты орынбасқан церий фосфаты, торий силикаты және кальций сульфаты кіреді. Монациттің химиялық формуласы $(Ce, La, Th, Ca)(PO_4, SiO_4, SO_4)$. Монацитте сонымен қатар торий болады (торий оксидіне қайта есептегенде 8,1%). Торийдің бар болуы минералдың радиоактивтілігіне себепші болады. Монациттің үлкен кендері Бразилияда, Австралияда, АҚШ-та, Үндістанда, Мадагаскарда, Цейлонда белгілі.

Ксенотим. YPO_4 . Иттрийдің теориялық мөлшері 64% (оксидке қайта есептегенде). Минералда иттриймен қатар аз мөлшерлерде диспрозий (5-13%), европий (2-11%), иттербий (1-15%), гадолиний (3-11%) және басқада СЖЭ болады. Сонымен қатар, уран және торий болады, олардың мөлшеріне минералдың радиоактивтілігі тәуелді.

Фосфориттер, апатит тобының минералдары, СЖЭ-рді құрайды және олардың концентрациясы 1%-ға жақын болады да, СЖЭ өндіру кезінде қалың шикізат болып табылады.

Карбонаттар. Бастнезит $(Ce, La, \dots)(CO_3)F$. Құрамы Ce_2O_3 (28-75%), лантан оксидінен, празеодим, неодим (20-46%), кейде торийдің (10%)-нен тұрады.

Бастнезиттің үлкен кен орындары АҚШ штат Калифорния және Нью-Мексикада ашылған.

Паризит $Ca(Ce, La)_2(CO_3)_3F_2$ құрамына бастнезитке қарағанда аз мөлшерде СЖЭ-рі кіреді және ол айтарлықтай сирек кездеседі.

Фторидтер. Иттрофлуорит $(Ca, Y, Ce)F$. Құрамында 24%-ға дейін СЖЭ-р болады.

Флюоцит CeF_3 немесе $(Ce, La, Dy)F_3$ құрамы кальций фторидінің айтарлықтай мөлшерінен тұрады.

Оксидтер. Фергюсонит $YNbO_4$, құрамында 41%-ға дейін СЖЭ, көбінесе иттрий және эрбий бар. СЖЭ және ниобиймен

қатар фергюсониттің құрамына тантал, торий оксиді, уран оксиді, азғантай мөлшерде цирконий, вольфрам, қалайы, қорғасын, фтор кіреді. Минерал радиоактивті. Фергюсонит маңызды өндірістік минерал болып табылады.

Самарскит $(Y, Er, Ce, \dots)_4(Nb, Ta)_6O_{21}$ - бұл СЖЭ-тің тантало-ниобаты. Бұл минералда самарий табылған. Сонымен қатар самарскитте 52%-ға дейін гадолиний болады, осыған байланысты самарскит ерекше қызығушылық танытады.

Приорит-(Y, Er, Ca, Th) $(Ti, Nb)_2O_6$ құрамы иттрий және эрбий оксидтерінен (28%), церий (4%), уран оксиді (8%)-дан тұрады, осыған байланысты радиоактивтілік қасиетіне ие болады.

Силикаттар. Ортит немесе алланит $(Ca, Ce)_2, (Al, Fe)$ $(Si_2O_{12}), (O, OH)$ 10-нан 27%-ға дейін СЖЭ-рден, торий және уранның ауыспалы мөлшерінен, темір, алюминий, марганец және т.б қоспаларынан тұрады. Кең таралған.

Гадолинит $(Y, Ce)_2 FeBe_2 (Si_2O_{10})$ құрамы 29-дан 55%-ға дейін иттрий мен церийден тұрады. Минералдың құрамына сонымен қатар басқа СЖЭ және торий кіреді, минералдың радиоактивтілігі олардың қатысына тәуелді.

Жоғарыда баяндалған минералдар бағалы техникалық шикізат болып табылады. СЖЭ-ді үш топқа бөлуге болады:

Бірінші топ: церий топтарындағы СЖЭ-тің негізгі кендік минералдары - монацит, бастнезит, паризит.

Екінші топ: гадолиний және самариймен байытылған кендік минералдар - самарскит, гадолинит, эвксенит.

Үшінші топ: СЖЭ-ң (иттрий, диспрозий, эрбий, тулий, иттербий) иттрий топтарының негізгі кендік минералдары- фергюсонит, приорит, ксенотим, иттропаризит.

СЖЭ-рден басқа барлық минералдардың құрамы басқа сирек металдар – торий, уран, ниобий, тантал, бериллийден тұрады және сол себептен барлық компоненттерді бөліп алу мақсатында комплексті өндеуге ұшыратады.

Торит-торий силикаты $ThSiO_4$. Торий оксидінің теориялық мөлшері 72%-ке тең. Минералдың құрамында СЖЭ-ң қоспасы, көбінесе иттрий және церий, ураннан (1,35%-ке дейін) тұрады. Минералдың радиоактивтілігі күшті. Темір немесе уранның жоғары мөлшерінде минералдың бір түрі- **ферриторит** немесе

ураноторит түзіледі, түссіз қызыл-сары түсті минералдың бір түрі **оранжит**.

Торианит - құрамы ураннан тұратын торий оксиді $(\text{Th,U})\text{O}_2$. Уранинитпен изоморфты. Торит, ураноторит және торианит АҚШ-та (Аляска, Росс-Адамс, Колорадо), Канада да және Мадагаскарда өндірістік кен орындарын түзеді. Оңтүстік Норвегияда ториттің кен орны белгілі (осы минералдан Берцелиус торийді ашқан).

Чералит (немесе шералит). Оны – торий силикофосфатты деп санайды $(\text{Th,Ce,Ca})(\text{PO}_4,\text{SiO}_4)$. уран оксиді мөлшері 4-6% болғанда торий оксидінің 19-33%-ке жетеді. Монацитті ұсақ тау жыныстарында кездеседі.

Скандий, иттрий,СЖЭ және торийді анықтау әдістері

Скандий, иттрий,СЖЭ және торийді анықтау әдістері мен олардың табиғи және өндірістік объектілерден анықтау әдістеріне шолу келесі монографияларда көрсетілген:

1. Д.И.Рябчиков, В.А.Рябухин. Аналитическая химия редкоземельных элементов и иттрий.-М.: Изд. Наука, 1966.

2. А.И.Бусеев, В.Г.Типцова, В.М.Иванова. Руководства по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978, 76-110 бет.

3. Методы определения и анализа редких элементов. Под. Редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961, стр.128-182; 374-400.

4. Д.И.Рябчиков, Е.К.Гольбрайх. Аналитическая химия тория.-М.: Изд. АН СССР, 1960.

5. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.-М.: Изд. Химия, 1969, стр. 765-76; 815-814; 832-838; 915-918.

6. В.Ф.Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Госхимиздат, 1960, стр.546-580

Төменде аналитикалық тәжірибеде жиі пайдаланатын скандий, иттрий, СЖЭ мен торийді анықтау әдістері келтірілген.

Скандийді анықтау

Концентраттағы скандийді комплексонометриялық анықтау

Иодаттар түрінде титан, торий және цирконийді бөліп алғаннан кейін мурексид индикаторының қатысында рН 2,6 кезінде скандийді ЭДТА ерітіндісімен титрлеуге негізделген әдіс. Алюминий және СЖЭ-ң азғантай мөлшері анықтауға кедергі келтіреді.

Қалайы шлакты химиялық өңдеу кезінде алынған скандий концентраттарына қолданатын әдіс.

Реактивтер

(тығ. 1,19) және 1:3 сұйытылған тұз қышқылы.

Тығ. 1,4 азот қышқылы.

(1:2)азот қышқылындағы 10%-тік ерітінді және 0,8%-тік ерітінді.

Шаятын сұйықтық. 1 л-де құрамы 50 мл концентрлі HNO_3 -нан тұратын 0,8%-тік ерітінді.

Буфер қоспасы. Фиксаналдан дайындалған 50 мл 1 н натрий ацетаты және 50 мл 1 н тұз қышқылын сиымдылығы 250 мл өлшеуіш колбада сумен сұйылтады.

(1:3) сұйытылған аммиак ерітіндісі.

Құрамы бірнеше тамшы аммиактан тұратын 2%-тік аммоний хлориді ерітіндісі.

Кристалдық калий иодиді.

Мурексид. (1:100) натрий хлоридімен мурексидтің қоспасы.

0,05 М ЭДТА ерітіндісі.

0,1%-тік қызыл фенолды ерітінді.

Талдау барысы

Сиымдылығы 100 мл стаканға 0,2 г үлгіні салады, 10 мл тұз қышқылын құяды (тығ. 1,19), әйнекпен жабады және ерітіндіні жарықтанғанша электр плиткасында қыздырады. Кейде бұл кезде азғантай тұнба қалады. Алынған ерітіндіге 10-15 мл азот

қышқылын қосады және 5 мл-ге дейін құмды баянда ерітіндіні буландырады. Содан кейін 10 мл су құяды және абайлап араластыра отырып 15 мл 10%-тік және 30-40 мл 0,8%-тік калий иодат ерітіндін қосады.

Тұнбасы бар ерітіндіні уақыт өте келе араластыра отырып 15 минут қайнап тұрған сулы баянда ұстайды. Суығаннан кейін тұнған сұйықтықты фильтр (көк лента) арқылы фильтрлейді, тұнбаға 30 мл жуатын сұйықтық қосады, тұнбаны взмучивают, содан кейін тұндыруға қалдырады, сол фильтр арқылы фильтрлейді, ал тұнбаға 10 мл жуатын сұйықтық қосады және оны фильтрге ауыстырады.

Фильтрдегі тұнбаны взмучивание кезінде 4-5 рет жуатын сұйықтықпен жуады, содан кейін кептіреді, күйдіреді және таразыда өлшейді.

Араластыру кезінде тұрақты тұнба алынғанша фильтратты концентрлі аммиакпен бейтараптайды, содан кейін 4-5 тамшы (1:3) тұз қышқылын қосады, көмірқышқылы жойылғанша 5-10 минут қайнатады. Екі тамшы 0,1%-тік фенол-қызыл ерітіндісін және ерітіндінің түсі сарыдан көк немесе күлгін түске ауысқанша (1:3) аммиакпен және тағы да 1 мл аммиак ерітіндісін қосады.

Тұнбасы бар ерітіндіні қайнағанша қыздырады және фильтр (көк лента) арқылы фильтрлейді; құрамы бірнеше тамшы аммиактан тұратын 7-10 мл 2%-тік аммоний хлориді ерітіндісін, 5 мл фильтрат тұз қышқылын және бірнеше калий иодидінің кристаллдарын қосқанда әлсіз-сары түске (біраз қоңыр емес) боялмағанша жуады. Алынған ерітіндіге бірнеше калий иодидінің кристаллдарын қосады, бөлінген иодты ерітінді түссізденгенше қайнату арқылы жояды. Содан кейін ерітіндіні сиымдылығы 100 мл өлшеуіш колбаға ауыстырады. Титлеу үшін 25 мл аликвоттық бөлік алады. Ерітіндіні конго қағазының түсі көктен күлгінге өзгергенше (1:3) аммиакпен бейтараптайды, 10 мл буфер қоспасын (рН 2,6) және шпатель ұшымен мурексид қосады; бұл кезде ерітінді сары түске бояла бастайды. Ерітіндіні 0,05 М ЭДТА ерітіндісімен (рН=9-10 да Т қара эриохроммен цинк бойынша ерітіндінің титрін орнықтырады) қызғылт түс күлгін реңге ауысқанша титрлейді.

1 мл 0,05 М ЭДТА ерітіндісі 2,255 мг скандийге сәйкес

келеді.

Сульфоназо көмегімен СЖЭ-р қатысында скандийді фотометриялық анықтау

Сульфоназо скандий иондарына жоғары сезімтал және таңдалып алынған реагент болып табылады. Күлгін-қызғылт түске боялған реагент ерітінділері скандий тұздарын қосқан кезде бірнеше сағат бойы тұрақты күлгін немесе көк-күлгін түске боялады. 254 мл ерітіндіде скандий мөлшері 5-80 мкг болған кезде ерітіндінің түс жұтылуы Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады. Түс жұтылудың максимумы 610-620 нм-де болады. Реакцияны рН 4-5 те өткізеді (уротропиндік буфер ерітіндісі). Егер буфер ацетат ерітіндісін қолдансақ (рН 5-5,5), онда комплекстің түзілуі баяулайды, бірақ реагентті таңдап алу жоғарлайды.

Анықтауға сульфоназомен боялған қосылыстар түзетін ванадий, кобальт және галлий иондары, сонымен қатар алюминий иондары, түссіз реагент кедергі келтіреді. Индий, мыс, уран, никель, цинк, сонымен қатар фосфат-, цитрат-, және тартрат иондары болмауы керек.

Скандийді тартрат әдісімен бөліп алғаннан кейін силикаттық тау жыныстарын және тас көмір күлдерінен скандийді анықтауға қолданатын әдіс.

Реактивтер

10 мкг/мл скандий тұзының стандартты ерітіндісі.

0,03%-тік сульфоназоның сулы ерітіндісі.

Буфер қоспасы. Суда 8,2 г натрий ацетатын ерітеді, 100 г уротропинді қосады, араластырады қажет болса ерітіндіні филтрлейді, рН 5-5,2-ге дейін тұз қышқылдандырады және 1 л көлемге дейін сумен сұйылтады.

Градуирлі график тұрғызу. Сымдылығы 25 мл өлшеуіш колбалар қатарына, 1 мл интервалмен 1-5 мл скандий тұзының стандартты ерітіндісін, 3 мл-ден сульфоназо ерітіндісін 5 мл буфер қоспасын қосады және ерітінділерді сумен белгіге дейін сұйылтады. 10-15 минуттан кейін скандий тұзынан басқа реактивтің бәрі бар ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді.

Алынған мәндер бойынша градуирлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Зерттелетін ерітіндіге градуирлеу графигін тұрғызған кездегідей қажетті реагенттерді қосады, оптикалық тығыздығын өлшейді және градуирлеу графигінен скандийдің мөлшерін табады.

Иттрийді анықтау

Борнопирокатехин комплексі көмегімен СЖЭ қатысында иттрийді фотометриялық анықтау

Күлгін пирокатехин иттрий иондарымен (сілтілік ортада) көк түске боялған комплексті қосылыс түзеді. Күлгін пирокатехиннің орнына оның қызыл түсті бор қышқылымен комплексін (БПКК) орынды қолдануға болады. (1:1) молярлық қатынаста БПКК-мен иттрий иондары әрекеттеседі. Түсжұтылудың максимумы 5990 нм-де болады.

Церий (III) және лантан иондары да БПКК әрекеттеседі, бірақта олар беріктігі төмен комплекстер түзеді. Лантанның әсерін 0,05 М коцентрацияға дейін қышқылын қоса отырып, ал церийдің әсерін церийді (III)-тен церий (IV)-ке дейін тотықтыратын сутектің асқын тотығын қоса отырып жояды. Бұл жағдайда 77% иттрий БПКК-мен комплекс түзеді. Анықтауға бірдей мөлшерде празеодим, неодим, 2 есе мөлшерде лантан, 0,5 есе мөлшерде церий және самарий кедергі келтіреді.

Реактивтер

20 мг/мл иттрий хлоридінің стандартты ерітіндісі.

Ацетат-аммиакті буфер ерітіндісі (рН 8,7) 26 мл (тығ.1,05) 200 мл-ге дейін сумен сұйылтады, 32 мл 25%-тік аммиак ерітіндісін қосады 2 л көлемге дейін сумен сұйылтады.

0,1%-тік күлгін пирокатехин ерітіндісі.

4%-тік бор қышқылының ерітіндісі.

3%-тік сутек асқын тотығының ерітіндісі.

Градуирлеу графигін тұрғызу. Сиымдылығы 25 мл-лік өлшеуіш колбаларға 1 мл-ден күлгін пирокатехин ерітіндісін және 2 мл-ден бор қышқылының ерітіндісін қосады, араластырады, 1 мл-ден 5 мл-ге дейін (1 мл интервалмен) иттрий хлоридінің стандартты ерітіндісін және 10 мл-ден ацетатты-аммиактің буфер ерітіндісін қосады. Ерітінділерді араластырады, 3-4 тамшыда сутегінің асқын тотығын қосады және 25 мл көлемге дейін ацетат-аммиак буфер ерітіндісімен сұйылтады.

10-15 минуттан кейін 590-610 нм-де фотоэлектроколориметрде ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді, салыстырмалы ерітінді ретінде холостой ерітіндіні салады және градуирлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Зерттелетін ерітіндіге жоғарыда баяндалғанға ұқсас қажетті реагенттерді қосады, оптикалық тығыздығын өлшейді және градуирлеу графигінен иттрийдің мөлшерін табады.

Арсеназо М көмегімен скандий қатысында иттрий фотометриялық анықтау

Иттрий арсеназо М-мен 595 нм және 645 нм (арсеназо М артық мөлшерінде) немесе 605 нм және 652 нм (иттрий иондарының артық мөлшерінде)-де екі түс жұтылу максимумдарында қосылыс түзеді.

Ерітіндінің тиімді қышқылдығы рН 3,25-3,45.

Иттрийді анықтауда темір (II), алюминий, мыс, цинк, қорғасын, марганец (II), кобальт иондары кедергі келтірмейді. СЖЭ, висмут, цирконий, гафний, торий және скандий кедергі келтіреді. Бұл скандийді бір орынбасатын натрий фосфат (NaH_2PO_4)-тың маскирлеуге негізделген, бұл жағдайда иттрийді анықтауға 10 есе артық мөлшерде скандий кедергі келтірмейді.

Реактивтер

10 мг/мл иттрий хлоридінің стандартты ерітіндісі.

0,1%-тік арсеназо М ерітіндісі.

0,1 М Однозамещенный натрий фосфат ерітіндісі.

pH 3,35 ацетат буфер ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. Сиймдылығы 50 мл өлшеуіш колбаларға 1 мл интервалмен 1-5 мл иттрий тұзының стандартты ерітіндісін, 2 мл арсеназо М ерітіндісін, 5 мл буфер ерітіндісін және 2 мл (NaH_2PO_4) ерітіндісін қосады. Белгіге дейін сумен сұйылтады және холостой ерітіндісімен салыстыра отырып 645 нм-де оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәндер бойынша градуирлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Құрамы 10-50 мкг иттрийден тұратын анализденетін ерітіндіге, градуирлеу графигін тұрғызған кезде көрсетілген барлық реагенттерді қосады, 50 мл көлемге дейін сумен сұйылтады және 645 нм-де оптикалық тығыздығын өлшейді. Иттрийдің мөлшерін градуирлеу графигінен табады.

СЖЭ-ді анықтау

Құрамы фосфордан тұратын материалдардағы СЖЭ-р мөлшерін комплексометриялық анықтау

СЖЭ, кальций және темір фосфордан анализденетін материалдарды калий-натрий карбонатымен балқыту арқылы кремний және алюминийді бөледі. СЖЭ ерітіндісінен кальциймен бірге аммиакпен бөледі, содан кейін оларды оксалаттар формасында бөліп алады. Азот қышқылымен қыздыру арқылы оксалаттарды бұзғаннан кейін СЖЭ-тердің мөлшерін қызыл-сары ксиленол қатысында ЭДТА ерітіндісімен титрлейді. pH 5,2-5,4 кезінде эквиваленттік нүктеде бірден малина түстен сарыға ауысқаны байқалады, бұл қызыл-сары ксиленолмен байланыспаған ерітінділерге тән.

СЖЭ-ң мөлшері 0,1% жоғары болса жақсы нәтижелер беретін әдіс. СЖЭ-ң аз мөлшері фотометриялық әдіспен анықталады.

Реактивтер

Кристалдық калий-натрий карбонаты.

30%-тік сутегінің асқын тотығының ерітіндісі.

10%-тік натрий карбонатының ерітіндісі.

1% және 10%-тік қымыздық қышқылының ерітінділері.

Тығ. 1,4 азот қышқылы.

1%-тік және 2 н аммиак ерітінділері.

0,01 М ЭДТА ерітіндісі. Ерітіндінің титрін анализденетін материалдан бөлініп алынғаннан кейін СЖЭ қосындысы бойынша стандарттаған дұрыс.

1%-тік аскорбин қышқылы.

(рН 5,2-5,4) ацетат-аммиакты буфер ерітіндісі. 32 мл сірке қышқылын (тығ.1,05) 200 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, 34 мл 25%-тік аммиак ерітіндісін қосады және 500 мл көлемге дейін сумен сұйылтады.

0,5%-тік қызыл-сары ксиленол ерітіндісі.

Талдау барысы

СЖЭ-дің жалпы санын шығару. Фарфор тигльде анализденетін материалдардың 0,5-1 г күйдіреді, калий-натрий карбонатының он бес есе артық мөлшерімен араластырады және калий-натрий карбонатының көмегімен платиналы тигльге ауыстырады. Тигельді 600-700⁰С-қа дейін қыздырылған муфель пешіне салады, пештің температурасын бірте-бірте 950⁰С-қа дейін көтереді және 40-50 минут ұстап тұрады. Тигельді жылдам суы бар чашкаға салады, суығаннан кейін сиымдылығы 500 мл станға салады, чашкадағы суды төгіп тастайды және тағыда 200-250 мл көлемге дейін су құяды. Стаканды құмды баняда қыздырады және құйманың сілтісіздендіруін жылдамдату үшін периодты түрде бірнеше тамшы сутек асқын тотығын қоса отырып, 30-40 минут кайнатады.

Ыстық ерітіндіні фильтрлейді (көк лента қағаз фильтр) стакан мен тигельді натрий карбонатының ыстық ерітіндісімен шаяды және сол ерітіндімен 4-5 рет фильтрдегі тұнбаны жуады. Тигельді стаканнан алады және ыстық 10%-тік қымыздық қышқылының ерітіндісімен шаяды. Сілтісіздендіру жүргізілген

стаканға тұнбаны азғантай мөлшерде ыстық су көмегімен, содан кейін ыстық 10%-тік қымыздық қышқылының ерітіндісімен ауыстырады. Стаканға тағы да 100 мл 10%-тік қымыздық қышқылының ерітіндісін құяды қоспаны араластыра отырып қайнағанша қыздырады, 2-3 минут қыздырады және тұнге қалдырады.

Фильтрде (көк лента) тұнбаны бөледі, 1%-тік қымыздық қышқылының ерітіндісімен жуады, тұнбалы фильтрді кептіреді, фарфор тигельге ауыстырады, фильтрді күлдендіреді және 30-40 минут. Тұнбаны күйдіреді. Қалдықты сумен суландырады, оған 10-15 мл азот қышқылын және 1 М сутегінің асқын тотығын қосады, сиымдылығы стаканға ерітіндіні ауыстырады, 5 мл көлемге дейін құмды мошада буландырады, 70-80 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, су булары түзілгенше қыздырады және араластыра отырып күшті иіс пайда болғанша 2 н азот қышқылы ерітіндісін құяды.

Тұнбалы ерітіндіні 5-10 минут қыздырады., суытады және тұнбаны фильтрде (көк лента) оны 1%-тік аммиак ерітіндісімен шая отырып бөледі. Тұнбаны сиымдылығы 100 мл стаканда 20-30 мл 1%-тік қымыздық қышқылының ерітіндісімен жуады, қоспаны қайнағанша қыздырады және сулы баяға 2 сағатқа қалдырады. Қалдықты фильтрде (көк лента) бөледі және 1%-тік қымыздық қышқылының ерітіндісімен жуады. Фильтрді жуады және тұндырылу жүргізілген стаканда оксалат тұнбаларын 10 мл азот қышқылымен жуады, және фильтрді шаяды. 1 мл көлемге дейін 1 мл сутегінің асқын тотығының қатысында құмды баяда ерітіндіні буландырады және ыстық сумен сиымдылығы 250-300 мл түпті колбада қалдықты шаяды.

СЖЭ суммасын комплексометриялық титрлеу

Құрамы 1 мг аз емес СЖЭ мөлшері бар ерітінділерге, 2-3 тамшы аскорбин қышқылының ерітіндісін, 20 мл ацетат-аммиакты буфер ерітіндісімен, 3-5 тамшы қызыл-сары ксиленол ерітіндісін құяды және 100 мл көлемге дейін сумен ерітіндіні сұйылтады. ЭДТА ерітіндісімен малина түс таза-сары түске ауысқанша титрлейді.

Монациттердегі СЖЭ мөлшерін фотометриялық анықтау

540-560 нм максимум түсжұтылумен СЖЭ арсеназо 1-мен күлгін түсті қосылыс түзеді. Боялған қосылыс рН 2,5-3,0-да түзіле бастайды; рН 7-9 интервалында оптикалық тығыздығы тұрақты.

СЖЭ анықтау жағдайында арсеназо 1 мен сонымен қатар скандий, уран(VI), мыс, алюминий, торий, ванадий, цирконий, галлий, индий, палладий және темір (III) түсті қосылыс түзеді. Олардан ториймен бірге СЖЭ-ді бөлу үшін қышқылдық ортада оксалаттар формасында тұндырады. Тұндыруды қымыздық қышқылының ыстық ерітіндісімен немесе рН 0,5-2 кезінде ацетондыққымыздық қышқылын қолдана отырып пайда болған реагенттер әдісімен жүргізуге болады. рН 1,6-1,8 кезінде (бұндай қышқылдықта СЖЭ кедергі келтірмейді) арсеназо 1-мен алдымен торий қатысында оның мөлшерін фотометриялық әдіспен анықтайды, содан кейін рН 6-7 кезінде торий және СЖЭ мөлшері анықталады.

СЖЭ-ң мөлшерін айырым бойынша табады.

Реактивтер

1:2 сұйытылған күкірт қышқылы.

30 %-дық сутегінің асқын тотығының ерітіндісі.

1:4 сұйытылған аммиак.

1% және 10%-дық қымыздық қышқылының ерітінділері.

Тығ. 1,4 және 0,1 М азот қышқылы ерітіндісі.

0,05%-дық арсеназо 1 ертіндісі.

Боратты буфер ерітіндісі (рН-7,5 10,53 г бор қышқылын және 2,84 г натрий тетраборатын суда ерітеді және 1 л көлемге дейін сұйылтады).

20 мг/мл церий (III) хлоридінің стандартты ерітіндісі.

1:2 сұйытылған тұз қышқылы.

1 %-дық қызыл-сары метилді ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. Сиымдылығы 50 мл 5 өлшеуіш құтыларға 1 мл аралықпен, 1-ден 5 мл-ге дейін стандартты церий (III) хлоридінің стандартты ерітіндісін, 3 мл-ден арсеназо 1 ертіндісін, 10 мл-ден боратты буфер ерітіндісін

құяды және белгіге дейін сумен сұйылтады. Көлемі 50 мл болатын құрамы 3 мл арсеназо 1 мен 10 мл боратты буфер ерітіндісі бар салыстырмалы ерітінді бойынша фотоэлектрколориметрде ерітінділердің оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәндер бойынша градуирлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Сиымдылығы 100 мл стаканда 0,1-0,3 г монацит өлшендісін 1,5-2 сағат бойы құмды моншада 15 мл күкірт қышқылымен қыздырады. Оқтын-оқтын араластыру кезінде, 2-3 көлемге дейін ерітіндіні буландырады, 10-15 мл сутегінің асқын тотығын қосады, араластырады, 20-25 мл су құяды және сиымдылығы 150-200 мл стаканда сүзеді (сүзгіш «ақ жолақ»). Сүзінді 3 тамшы қызыл-сары метилді қосады және араластыра отырып аммиак ерітіндісімен бейтараптайды. Содан кейін 2 мл тұз қышқылын қосады, қайнағанша ерітіндіні қыздырады, 15 мл 10%-дық қымыздық қышқылының ерітіндісін қосады, 20-30 минут қайнау температурасында ұстайды және тұбасы бар ерітіндіні түнге қалдырады. Тұнбаны сүзгіште (көк жолақ) бөледі, 1%-дық қымыздық қышқылының ерітіндісімен жуады және сүзгіштен ерітіндінің ағуына мүмкіндік береді. Содан кейін сүзгішті жуады және сиымдылығы 100 мл стаканда азот қышқылымен (тығ.1,4) оксалаттарды жуып тазалайды. Тұнба ерігенше қыздырады, 1-2 мл көлемге дейін буландырады, 25 мл көлемге дейін сумен сұйылтады және сиымдылығы 100 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады.

Сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға, құрамында 20-100 мкг СЖЭ бар ерітіндіден тамшуырмен аликвот алады, оған 3 мл арсеназо 1 ерітіндісін, 10 мл боратты буфер ерітіндісін қосады және белгіге дейін сумен сұйылтады. Ерітіндінің оптикалық тығыздығын 540-580 нм (A1)-де өлшейді.

Сиымдылығы 50 мл келесі өлшеуіш құтыға тамшуырмен сондай мөлшерде аликвот алады, 3 мл арсеназо 1 ерітіндісін және 5 мл 0,1 М азот қышқылының ерітіндісін қосады және белгіге дейін сумен ерітіндіні сұйылтады. Сол жағдайда (A2) оптикалық тығыздығын өлшейді.

$A=A_1-A_2$ оптикалық тығыздығының мәндерінің айырымы арсеназо 1 СЖЭ қосылыстарының ерітіндісінің түс жұтылуына сәйкес келеді.

СЖЭ мөлшерін градуирлеу графигінен табады.

Никель негізінде құймалардағы церийді фотометрлік анықтау

Церий (III) рН 6,0-6,5 кезінде пирофосфат ортасыда калий перманганатпен церий (IV)-ке дейін тотығуына негізделген әдіс.

Аммоний персульфатымен церий және хромның тотығуынан кейін, церийді хром мен никельден бөлу үшін аммиакпен тұндырылу жүргізледі. Бұл кезде тұнбада церий гидроксидтері, темір және марганец қалады. Церийді марганецтен бөлу үшін сіркеқышқылының ортасында церий фосфаттарын және темірді тұндырады. Бұл кезде марганец сүзіндіге өтеді.

Әдіс құрамында 4 %-ке дейін темірі бар құйма талдауларында қолданылады.

Талдау барысы

Сыымдылығы 500 мл конус тәрізді құтыда 1/4 бөлігі сумен сұйытылған 30 мл патша сұйығында 1 г құйманы ерітеді. Егер құйма құрамында $n=10-1$ % темір болса, 1 мл темір ерітіндісін қосады, 5 мл күкірт қышқылының буларына дейін буландырады. Суығаннан кейін тұнбаны әлсіз қыздыру кезінде 50 мл ыстық суда ерітеді. Алынған ерітіндіні 200 мл көлемге дейін ыстық сумен жеткізеді және қыздыра отырып 80-100 мл порциямен хром тотыққанша (қызыл-сары түске боялған ерітіндіні) аммоний персульфат ерітіндісін қосады. Персульфаттың артық мөлшері жойылғанша 10-15 минут қайнатады.

Құтыны абайлап плиткадан алады және біртіндеп суытады. Суығаннан кейін гидроксидтерді аммиакпен тұндырады. Тұнбаны сүзеді, мұқият ыстық сумен жуады және (1:4) қатынастағы 50 мл ыстық тұз қышқылында ерітеді, құтыға сүзіндіні гидроксидтердің тұндырылуы жүргізілген құтыға жинайды. Ерітіндіні суытады, 125 мл натрий ацетатының

ерітіндісін (50%-дық ерітінді), 25 мл 4%-дық екі рет орыбасқан натрий фосфатының ерітіндісін қосады, араластырады және келесі күнге дейін қалдырады.

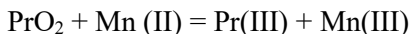
Тұнбаны қос қабатты берік сүзгішке (көк жолақ) ауыстырады және суық сумен шаяды, сүзгіштегі тұнбаны 10 және 15 мл порциямен құя отырып 20 мл ыстық 1 М тұз қышқылымен ерітеді. Сүзіндіні сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыға жинайды. Алынған ерітіндіні суытады, 15 мл жаңадан дайындалған калий пиросульфатының (17,2%-дық ерітінді) ерітіндісімен, 2 мл 0,01 н калий пермаганат ерітіндісін қосады, араластырады, белгіге дейін калий пирофосфат ерітіндісімен жеткізеді.

Ерітіндінің оптикалық тығыздығын $l=2$ см кюветада жасыл түстісүзгішпен фотоэлектроколориметрде өлшейді. Салыстырмалы тәжірбие үшін, құрамында церийі жоқ нимоника құймасының өлшендісін қолданады, яғни барлығы жоғарыда баяндалған операциялар сияқты жүргізіледі.

Градуирлеу графигін тұрғызу. Құрамы темірдің аз мөлшерінен және де церий болмайтын 1 г нимоник өлшенділерін талдау барысында көрсетілгендей ерітеді. Алынған ерітінділерге кезек-кезек әртүрлі мөлшерде церийдің стандартты ерітіндісін қосады. Қалған барлық операциялар талдау барысында көрсетілгендей өткізіледі. Церий ерітіндісі құйылмаған бір сынама салыстырмалы тәжірбие үшін қолданылады. Ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшейді және церийдің мөлшерін табатын градуирлеу графигін тұрғызады.

Празеодим (IV)-ті амперометрлік анықтау

Празеодим (IV)-тің оң потенциал жоғары болғандықтан (+2,86 В) ерітіндіде бола алмайды, себебі суды оттегін бөле отырып ыдыратады. Празеодим төртвалентті күйде қышқылдарда Pr(III) түзе отырып ерітін қатты диоксид PrO_2 түрінде болады. Празеодим диоксиді жақсы тотықтырғыш бола отырып ерітіндіде марганец (II) мен әрекеттесіп оны үш валенттіге дейін тотықтырады, ал өзі үш валентті күйге дейін тотықсызданады:



Бұл тотығу-тотықсыздану реакциясы празеодим диоксидін жанама түрде амперометрлік анықтау негізіне жатады. Әдіс марганец (III)-ні қымыздық қышқылымен платиналы электродта +0,3В - +0,6В (м.и.э) потенциалда титрлеуге негізделген. PrO_2 мөлшерін қымыздық қышқылымен титрлеу арқылы анықталған марганец (III)-нің мөлшері бойынша табады.

Реактивтер

Күкірт қышқылы, 1:3 сұйытылған ерітіндісі

Марганец (II) сульфаты, 50мг/мл концентрациялы ерітіндісі

Қымыздық қышқылы, 0,05н ерітіндісі

Натрий пиросульфаты, қаныққан ерітіндісі

Талдау барысы

Празеодим диоксидінің 20 мг өлшемін термотұрақты стаканға салады және қыздыра отырып 12 мл күкірт қышқылының (1:3) және 4мл марганец сульфаты ерітінділерінің қоспасымен ерітеді. Суытқаннан кейін , ерітіндіні осы стаканға 0,05н қымыздық қышқылымен +0,3-+0,6В (м.и.э) потенциалда марганец (III)-нің тотықсыздануы тоғы бойынша титрлейді.

Марганец (III) электроактивті қосылыс болғандықтан титрлеудің алғашқы сатысында ток күшінің мәні жоғары болады, титрантты (қымыздық қышқылын) қосу мөлшеріне байланысты ток ақырындап төмендейді. Тұрақты мәнге жетеді және титрантты қосқанмен ары қарай эквивалентті нүктеге жеткенше еш өзгермейді. Өлшеу нәтижелерін координаталары «ток күші-қымыздық қышқылы мл» графигіне салады, эквивалентті нүктені және марганец (III)-нің мөлшерін амперометрлік қисықтың екі бұтағының қиылысқан жерінен табады.

Празеодим диоксидінің мөлшерін түзілген марганец (III)-нің мөлшері бойынша табады,

Марганец (III)-нің тұрақтылығы пирофосфат қатысында жоғарылайды, празеодим диоксидінің үлгісін ыдыратуда

пирофосфатты (1мл қаныққан ерітіндісі) қолданған дұрыс.

Бұл әдіспен празеодимді оның оксидтерінен және жерэлементтерінің оксидтерінен анықтау үшін қолдануға болады. Талданатын қоспада церий (IV) көп болған жағдайда оны жояды.

Ескерту. Әдіс Қазақ мемлекеттік университетінің (қазір әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетті) химия факультетінің сирек элементтер кафедрасында жасалынған.

Сілтеме: О.А.Сонгина, Н.Г.Кемелева, А.К.Пихтовникова. Косвенное амперометрическое определение двуокиси празеодима. Заводская лаборатория, XXXIV, 1, 1968, стр. 10-11.

Тербий (IV)-ні амперометрлік анықтау

Тербий (IV) сонымен қатар, церий (IV) және празеодим (IV) күшті тотықтырғыш болып табылады, тербий (IV)/ тербий (III) жүйесінің потенциалы +1,5В –қа тең, ол тербий (IV)-ні редоксметрлік әдісті қолданып анықтауға болатындығын көрсетеді.

Тербий (IV) сулы ерітіндіде тұрақсыз, оны тұрақтандыру үшін әртүрлі гетерополикышқыл тәрізді (фосфорвольфрамды, кремнийвольфрамды және т.б.) комплекстүзгіштерді қолдануға болады.

Тербий (IV) -ні сулы ерітіндіде тербий (III) –ні пирофульфат натриймен тұрақтандырғыш - $K_7PW_{11}O_{39}$ және $K_{10}P_2W_{17}O_{61}$ қанықпаған фосфорвольфрамды гетерополикышқылының калийлі тұзының қатысында тотықтыру арқылы алады. Тотықтыруды 70⁰С-ға дейін қыздыра отырып жүргізеді.

Празеодим (IV)-нің сулы ерітіндісі тербий (IV) –ге қарағанда тұрақсыз, ол тербийді празеодим қатысында анықтауға мүмкіндік береді.

Тербий (IV)-нің ванадий (III), ванадий (IV), темір (II) және т.б. кейбір тотықсыздандырғыштармен әрекеттесуінің кинетикасын зерттеу негізінде тербийді құрамында сирекжер элементтері бар оксидтерден және өндірістік өнімдерден сандық амперометрлік титрлеу әдісінің анықтау жағдайлары табылды.

Әдіс тербий (III)-нің тербий (IV)-ге дейін тотығуына

соңынан тербий (IV)-ні Мор тұзымен титрлеуге негізделген.

Реактивтер

Мор тұзы, 0,05М ерітіндісі

Фосфорвольфрам қышқылының калийлі тұзы, 0,2М ерітіндісі

Натрий персульфаты, концентрленген және 1:1 сұйытылған

Талдау барысы

Тербийді СЖЭ-нің карбонаттарынан анықтау

0,5г үлгіні азот қышқылында (1:1) ерітеді. Ерітіндіні 100мл құтыға ауыстырады және белгіге дейін сумен келтіреді. Титрлеуге арналған термотұрақты стаканға 10 мл фосфорвольфрам қышқылының калийлі тұзын құяды және (10мл) СЖЭ-нің карбонаттарының алиquotты бөлігін алады. Сосын ерітіндіні қайнау температурасына жақын температурада қыздырады және тербий (IV) тотығы үшін натрий персульфатын қосады. Ол кезде ерітіндінің түсі өзгереді: тербий (IV) ерітіндісі кірпіш-қызыл түске боялған.

Тербий (IV) ерітіндісі тез суытады да 0,05М Мор тұзы ерітіндісімен платиналы электродта +0,8 В (м.и.э) потенциалда тербий (IV) тотықсыздану тоғы бойынша титрлейді. Тербий (IV) электроактивті қосылыс болғандықтан, титрлеудің алғашқы сатысында ток күшінің мәні жоғары болады, титрантты қосқан сайын титрлеудің соңғы нүктесіне дейін ток күші төмендейді және ары қарай өзгеріссіз қалады. Өлшеу нәтижелерін координаталары «ток күші - Мор тұзы,мл» графигіне салады және титрлеу нүктесін амперометрлік қисықтың екі бұтағының қиылысқан жерінен табады.

Тербийді СЖЭ оксидтерінен анықтау

0,2г оксидтер үлгісін концентрленген азот қышқылында ерітеді, Ерітіндіні сыйымдылығы 25 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және белгіге сумен жеткізеді. Термотұрақты

стаканға титрлеу үшін 25мл фосфорвольфрам қышқылының калийлі тұзының ерітіндісі және талданатын ерітіндінің 2мл аликвотты бөлігін құяды. Сосын тербий (III)-ні тербий (IV)-ге дейін тотықтырады және жоғарыда жазылғандай титрлейді.

Ескерту. Әдіс О.А.Сонгина, Н.Г.Кемелева, Е.Н.Дубоносовамен Қазақ мемлекеттік университетінің (қазір әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті) химия факультетінің сирек элементтер кафедрасында жасалынған.

Сілтеме: О.А.Сонгина, Н.Г.Кемелева, Е.Н.Дубоносова. Амперометрический метод определения тербия. Вестник АН КазССР, 2, 1981, стр. 69-70

Торийді анықтау

Монациттегі торийді комплексометрлік анықтау.

Монацит құрамында торий, СЖЭ, кальций, фосфор болады. Жыныстарда цирконмен $ZrO_2 \cdot SiO_2$ және ильменитпен $FeTiO_3$ жиі ассоциацияланады. Талданатын материалды күкірт қышқылымен ыдыратады. Ыдырағаннан кейін, цирконий, титан, темір және фосфат иондарынан оксалат түрінде СЖЭ-мен бірге торийді бөліп алады. Оксалат тұнбаларын концентрлі азот қышқылында ерітеді және торийді иодат түрінде СЖЭ-мен бөле отырып тұндырады. Содан кейін торийді комплексометриялық әдіспен анықтайды.

Реактивтер

Тығыздығы 1,84 және 1%-дық күкірт қышқылының ерітіндісі.

10%-дық және 1%-дық қымыздық қышқылының ерітінділері.

Тығыздығы 1,4 азот қышқылы.

Калий иодидінің 1М азот қышқылындағы 0,5%-дық ерітіндісі және (1:1) азот қышқылындағы 15%-дық ерітіндісі.

0,01М ЭДТА ерітіндісі.

0,01 М мыс сульфатының ерітіндісі.

Метанолдағы 0,1 %-дық 1-(2-Пиридилазо)-2-нафтол ерітіндісі.

1М аммиак ерітіндісі.

Талдау барысы

50-80 мг ұнтақталған монацит өлшендісін қыздыра отырып күкірт қышқылымен (тығызд. 1,84) ыдыратады. Отбақырашты әйнекпен жабады және құмды жылытқышта үлгі толық ерігенше қыздырады. Әйнекті алады, отбақыраштың ішіндегісін ылғал тұздарға дейін буландырады, суытады және суда қалдықты ерітеді. Тұнбаны сүзеді және 15%-дық күкірт қышқылы ерітіндісімен шаяды. Сүзінді пен шайынды суларды біріктіреді де қайнағанға дейін қыздырады, 30-40 мл ыстық 10%-дық қымыздық қышқылының ерітіндісін қосады, қыздырады және тұнге қалдырады.

Оксалат қалдықтарын сүзеді және сүзгіде 1%-дық қымыздық қышқылының ерітіндісімен шаяды. Қалдықты 5-10 мл азот қышқылында ерітеді, сүзгіні сумен шаяды.

Құрамында 4-20 мг торий бар талданатын ерітіндінің 10 мл көлеміне 6-7 мл азот қышқылын құяды, 25 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, 5 мл 15%-дық иодат ерітіндісін қосады және тұнба толық коагуляцияланғанша құмды жылытқышта қыздырады. Тұнбаны сүзгіде бөледі (көк жолақ) 3-4 рет 0,5%-дық иодат ерітіндісімен шаяды және тұндырылу жүргізілген стаканға сүзгімен бірге ауыстырады.

Стаканға 15 мл ЭДТА құяды, рН=3-4 ке дейін аммиак ерітіндісімен бейтараптайды (әмбебап индикатор қағазымен) және тұнба толық ерігенше құмды жылытқышта қыздырады (80-90°C-та 10-15 минут). Қағаз қауыздарын сүзеді, бірнеше рет сумен шаяды, сүзінді пен шайынды суларды сиймдылығы 100 мл титрлеуге арналған құтыға жинайды, 2-3 тамшы

1-(2-пиридилазо)-2-нафтол ерітіндісін қосады және ЭДТА-ның артық мөлшерін сары-жасыл түстен қызыл-күлгін түске дейін ауысқанша мыс сульфаты ерітіндісімен титрлейді.

1 мл 0,01 М ЭДТА ерітіндісі 2,32 мг торийге эквивалентті.

Ескерту. Титрленетін ерітіндінің рН-н 3-тен төмендетпей ұстап тұру қажет, әйтпесе титрленетін ерітінді мыс сульфаты ерітіндісінің бірінші тамшысынан кейін қызыл-күлгін түске боялып кетеді, өйткені рН=3-те мыс 1-(2-пиридилазо)-2-нафтолмен оның комплексонатына қарағанда айтарлықтай тұрақты.

Арсеназо II-мен монациттердегі торийді фотометрлік анықтау

Арсеназо II торий иондарымен қышқыл ерітінділерінде 1:1 молярлы қатынаста көк-күлгін түсті қосылыс түзеді. Ерітіндінің түсжұтылуының максимумы 560 нм-де болады. Уақыт өте келе түс тұрақты болады. Торийдің концентрациясы 10 мкг/25 мл-де және оданда жоғары болғанда Бугер-Ламберт-Бер заңы сақталады.

Анықтауға цирконий және титан кедергі келтіреді, бірақ монациттерде оның мөлшері 0,02%-дан аспайтын болғандықтан ескермеуге болады. Анықтауға рН-2 ден жоғары болғанда гидролизденетін катиондар (сілтілік, сілтілік жер элементтері, СЖЭ, сонымен қатар алюминий, мыс, темір(II) катиондары) кедергі келтірмейді.

Монациттердегі торийді (0,5-7%) 3-5% қателікпен 20-30 минутта анықтауға мүмкіндік беретін әдіс. Торийдің мөлшері аз болса, оны басқа элементтерден екі есе фторид немесе фторид-оксалатпен тұндыру арқылы бөледі. Арсеназо II-ні құрамында 20-30% СЖЭ-рі бар монациттер талдауында орынды қолдану қажет.

Реактивтер

20 мкг/мл стандартты торий нитратының ерітіндісі.

0,1%-дық арсеназо II ерітіндісі.

(1:5) HCl-дағы кристалдық калий пиросульфатының 2%-дық ерітіндісі.

Бір орынбасқан натрий фосфатының $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 0,5%-дық ерітіндісі.

(1:1) сұйытылған тұз қышқылы.

Кристалдық аскорбин қышқылы.

Градиурлі график тұрғызу. Сиймдылығы 25 мл бес өлшеуіш құтыға 1 мл аралықпен 1-5 мл стандартты торий нитраты ерітіндісін 2,5 мл калий пиросульфат ерітіндісін, 2 мл-ден NaH_2PO_4 ерітіндісін және 5 мл-ден арсеназо II ерітіндісін құяды. Ерітінділерді белгіге дейін сумен сұйылтады, араластырады, 5 минуттан кейін оптикалық тығыздығын өлшейді (салыстырмалы ерітіндіге қатысты 560 нм-де) және

градиурлеу графигін тұрғызады.

Талдау барысы

Құрамы 0,5% торийден тұратын монациттің 10-200 мг өлшендісін, алдымен әлсіз дәнекерлейтін жаққышта, содан кейін қою-қызыл қыздыру температурасында 2 г калий пиросульфатымен кварц сынауықта немесе фарфор отбақырашта балқытады. Суыған балқыманы 40 мл тұз қышқылында ерітеді (ерітінді түссіз болуы қажет және монациттің толық ыдырауын көрсететін қатты бөлшектер болмауы тиіс). Ерітіндіні сиымдылығы 100 мл өлшеуіш колбаға ауыстырып белгіге дейін сұйылтады.

25 мл-лік тамшуырман аликвот аламыз (25-100 мкг торий), сиымдылығы 25 мл өлшеуіш құтыға ауыстырамыз, 10-20 мг аскорбин қышқылын (монацитте темір болғанда), 2 мл NaH_2PO_4 ерітіндісін, 5 мл арсеназо II ерітіндісі құяды, белгіге дейін сумен сұйылтады, араластырады және 5 минуттан кейін 25 мл-де 5 мл арсеназо II ерітіндісі және 2,5 мл калий пиросульфат ерітіндісі бар ерітіндіні салыстыру ерітіндісі ретінде қолдана отырып градуирлеу графигін тұрғызғанда көрсетілген жағдайдағыдай оптикалық тығыздығын өлшейді.

Градуирлеу графигінен торийдің мөлшерін табады.

Скандий, иттрий, СЖЭ және торийді қолдану

Бұл топтың СЖЭ мен металдарының қосылыстары келесі өндіріс салаларда қолданылады: болат, мыс және әртүрлі құйма сапаларын жақсарту үшін қара және түсті металлургияда, реактивті қозғалқыштарға, басқарылаты снарядтарға, ядролық реакторлар үшін жаңа ыстыққатөзімді құймалар алу үшін қолданылады.

Металдық иттрий және оның құймалары ядролық реакторлар мен ракета құрылысында құрылыс материалдары ретінде қолданылады. СЖЭ әйнек және керамика өндірісінде әйнек пен фарфорды бояу үшін (әлемге әйгілі чех богем әйнегі СЖЭ-р тұзымен боялған), әйнекке ерекше оптикалық ультракүлгін шағылу немесе инфрақызыл сәулелерді өткізу

қасиеттерін беру үшін қолданылады.

Церий оксиді бағалы түрпі болып табылады және оптикалық әйнекті (полирит) тегістеу үшін, отқатөзімді отбақыраштар, әртүрлі изоляторларды жабу үшін қолданылады. Лантан оксиді фотоаппарат объективтеріндегі әйнектің құрамында қолданылады. СЖЭ оксидтері сонымен қатар әшекей және әртүрлі отқатөзімді бұйымдарға эмальдар ретінде қолданылады.

СЖЭ радио- және жарықтехникасында қолданылады, олар катодтарда, жоғары сезімтал фотокатодтарда, жартылай өткізгіштерде, прожекторлардағы қыздыру көмірлерінде, газбен қыздыратын торларда, белсендіргіштер және теледидарда радиолокацияда, люминесценттік лампаларда фосфорлардың негізінде қолданылады.

Химия өндірісінде СЖЭ инертті газдарды тазарту үшін, катализаторлар ретінде (әсіресе мұнай крекингінде катализатор болып табылады), бояғыштар, лактар алуда қолданылады. Жеңіл өнеркәсіпте- жібек маталарды ауырлату үшін, су жұқпайтын маталар алу үшін қолданылады. Лантан қосылыстары сонымен қатар медицинада және ауыл шаруашылығында микротыңайқыштар ретінде қолданылады.

Прометий (жасанды алынатын элемент) өте кішкене өлшемді батареялар үшін энергия көзі болып табылады, сағаттарды құнарландыру үшін қолданылады, есту аппараттарында, снарядтарды басқаратын құралдар мен ғарыштық кемелерде қолданылады.

Скандийді қолдану аймағы: фосфор негізі, скандий боридінен катодтар, сегнеэлектрлік бөлшектер, кейбір құймалар, медицинада радиодиагностика (Sc-46 изотобы).

Тулий ықшам рентген қондырғылары үшін қолданылады, тулий-170 изотобы рентгендікке ұқсас жұмсақ гамма сәулелену береді.

Самарий, европий, диспрозий және гадолиний нейтрондарды ұстап алуда үлкен көлденең қима қасиеттері бар, осыған байланысты ядролы реакторлар бағалы болып табылады.

Торий ядролы реакторлар құрылысында қажетті "бөлінетін" материал ретінде қарастыруға болады. Нейтрондар әсерінен табиғи торий-232 уран

U-233 изотобына айналады, сонымен қатар U-235 және плутоний "ядролы жанғыш" болып табылады. Сол себептен торий реакторлар-көбейткіштерінде немесе "кеңейтілген ұдайы өндіріс" реакторларында қолданылады. Торий оксиді газокальциевых сеток өндірісінде және басқада жарық көздерінде, мысалы прожекторлы көмірлерде қолданылады. Торий оксиді жоғары балқу температурасына байланысты (3050⁰C) жоғарытемпературалық үрдістерде катализаторлар үшін жақшы сақтаушы.

Уран

Табиғатта таралуы

Жер қыртысында уранның мөлшері $9 \cdot 10^{-4}\%$ (кларк)-ті құрайды. Құрамы әртүрлі және қиын уранның 100-ден жоғары минералдары белгілі. Уран басқа минералдар - сирекжер, титан, циркониц, танталониобийде көп және аз мөлшеоде (қоспа түрінде) кездеседі. Шашыраңқы элемент, уран азғантай мөлшерде көптеген тау жыныстарында, көмір және мұнай шөгінділерінде, теңіз және тағы басқада табиғи суларда кездеседі.

Уран минералдарын олардың химиялық құрамы бойынша бірнеше топқа бөледі.

Бірінші топ - уран оксидтері мен карбонаттары. Бұл топқа екі негізгі минералдар жатады - **уранинит және урандық шайырлар** кені кристалдық уранинит UO_2 уран диоксиді болып табылады, минералдарда сонымен қатар кейбір мөлшерде UO_3 болады. Уранинит тек пагматиттерде кездеседі және үлкен шоғырлар түзбейді. Ураниниттің құрамына әрқашан уранның радиоактивті ыдырауының өнімдері және айтарлықтай мөлшерде торий және сирекжерэлементтер кіреді.

Уранның шайырлар кені немесе "урандық смолка", U_3O_8 . Шайыр кенінде сонымен қатар уранның радиоактивтілік ыдырауының өнімдері, бос қалайы кездеседі. Шайыр кенінде уранның мөлшері 40-тан 76%-ды құрайды, ал уранинитте ол 50%-дан аспайды.

Конго (Катанга) Республикасы және Канададағы (Аю

көлінде) уран шайырының кен орындары әлемге әйгілі.

Настуран-шайыр кені, құрамы торий және сирекжер элементтерінен тұратын гидратталған оксид. Сульфид минералдарымен жер жарықтарында кездеседі.

Кюрит - құрамы 62% ураннан тұрады. $2Pb \cdot 5UO_3 \cdot 4H_2O$

Резерфордит - UO_2CO_3 -уранил карбонаты, ураниниттің өзгерісіндегі күшті радиоактивті өнім.

Ураноталлит- $U(CO_3)_2 \cdot 2CaCO_3 \cdot 10H_2O$ және **либигит** $UO_2CO_3 \cdot CaCO_3 \cdot 20H_2O$

Шрекингерит - (дакеит) құрамы 17-29% ураннан тұрады, $NaCa_3(UO_2) \cdot (CO_3) \cdot (SO_4) \cdot F \cdot 10H_2O$

Екінші топ - силикаттар тобы:

Уранофан - $UO_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2 \cdot 6H_2O$ уранил және кальцийдің сулы силикаты.

Торогуммит - $UO_3 \cdot 3ThO_2 \cdot 3SiO_2 \cdot H_2O$ уранил және торийдің сулы силикаты.

Иттрогуммит - уранил, торий, және иттрий силикаттарынан тұрады.

Казолит - құрамы 35-43% ураннан тұрады, $Pb(UO_2)SiO_4 \cdot H_2O$ уран және қалайының сулы силикаты.

Ненадкевит - құрамы қалайы, кальций, магний, темір және сирекжер элементтерінен тұратын уран силикаты.

Гуммит - гидрокситгер мен силикаттар қоспасы.

Үшінші топ - сирек жер танталниобий тобы, мысалы **итроколумбит** $(Fe, Mn)(UO_2)Y_4/(Nb, Ta)2O_{7/5}$, бұл жерде уран уранил катионы түрінде кездеседі. Бұл топқа әртүрлі қатынаста сирекжер, уран, тантал, ниобий және титан минералдары кіреді.

Төртінші топ – фосфат, арсенат және ванадат топтары, бұл кезде уранил иондары фосфат-, арсенат- және ванадат иондарымен бірігеді.

Торберит (мысты уранит) - мыс және уранил фосфаты.

Аугунит - (отенит, отунит, ізбесті уранит) - кальций және уранил фосфаты.

Парсонсит - $Pb(UO_2)(PO_4)_2 \cdot H_2O$ құрамы 29-50% ураннан тұрады.

Карнотит, тюямунит және тағы басқа ванадаттар.

Уранның үлкен кен орындары Солтүстік Америка, Орталық және Оңтүстік Африка, Австралия, Үндістан және Европада

(Португалия, Франция, Италия, Швеция, Батыс Германияда) шоғырланған.

Құрамында уран бар минералдар мен кендерді ыдырату әдістері

Көптеген уран кендері мен минералдарының азот қышқылымен кейбір жағдайда тұз қышқылын қосып өңдеу арқылы ыдыратады. Құрамында көп мөлшерде кремний қышқылы бар кендерді ыдыратқанда егер кремний қышқылын анықтау қажет болмаса тұз және фторсутекті қышқылдардың қоспасын қосу тиімді. Егер кремний қышқылын анықтау керек болса қышқылда ерімейтін қалдықты натрий карбонатымен балқытады. Швед кендерін концентрленген күкірт және фторсутекті қышқылдармен өңдеп, күкірт қышқылы булары пайда болғанға дейін қыздыру арқылы ыдыратады. Егер фторсутекті қышқылмен екі рет өңдеуден кейін үлгі толық ерімесе ерітіндіні сұйылтады да сүзеді, ал қалдықты күйдіріп калий перосульфатымен балқытады. Балқыманы негізгі ерітіндіде ерітеді.

Уранинитті азот және күкірт қышқылдарының қоспасымен ыдыратады. Титанониобаттар мен оларға ұқсас минералдарды калий перосульфатымен балқыту арқылы ыдыратады.

Уранды анықтау әдістері

Уранның анықтау әдістері мен табиғи және өндірістік объектілердегі анықтау әдістеріне шолу келесі монографияларда көрсетілген.

1. П.Н.Палей, Н.И.Удальцова, С.Б.Савин, А.А.Немодрук. Аналитическая химия урана.-М.: Изд. АН СССР.1962.

2. В.К.Марков и др. Уран, методы его определения.-М.: Атомиздат, 1964.

3. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 178, 123-134 бет.

4. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.-М.: Изд. Химия, 1969, стр. 856-865.

5. В.Ф.Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Госхимиздат, 1960, стр.477-490

Төменде аналитикалық тәжірибеде уранды анықтауда жиі пайдаланатын әдістер келтірілген

Уранды ванадометрлік анықтау

Индикатор ретінде N-фенилантранил қышқылы қатысында уран (IV)-ті аммоний ванадатымен титрлеуге негізделген әдіс.



Уран (IV) 6 н күкірт қышқылы ерітінділерінде және оның жоғары концентрацияларында тез тотығады, сол себептен сұйытылған (0,001 н) ванадат ерітіндісімен тура титрлеуге болады. Титрлеудің алдында ерітіндіге фосфор қышқылын, тотығуды жылдамдататын ванадатпен N-фенилантранил қышқылын қосады.

Уран (VI)-і 3 н күкірт қышқылында электролиттік тотықсызданған кадмиймен толтырылған редукторда уран (IV)-ке дейін тотықсызданады. Уранмен бірге тотықсызданатын темір (III), титан (IV), молибден, ванадий (V) және қалайы (IV) иондары анықтауға кедергі келтіреді. Уранды таза ерітінділерде ол бөлінгеннен кейін анықтайды.

Реактивтер

Тығыздығы 1,84; 0,2 н, 1 н, және 6 н күкірт қышқылы ерітінділері.

Электролиттік тотықсызданған металдық кадмий.

0,02 н аммоний ванадаты ерітіндісі.

Тығыздығы 1,6 фосфор қышқылы.

0,4%-дық натрий карбонаты ерітіндісіндегі 0,4%-дық N-фенилантранил қышқылы.

Талдау барысы

Сиымдылығы 50 мл өлшеуіш құтыда талданатын уранил сульфатының ерітіндісін белгіге дейін сумен сұйылтады. Құрамы 5-20 мг ураннан тұратын ерітіндінің аликвоттық бөлігін (15 мл) тең көлемде 6 н күкірт қышқылымен сұйылтады. Кадмийлі редукторды 1 н күкірт қышқылы ерітіндісімен шаяды және 1-2 тамшы/сек. жылдамдықпен ол арқылы талданатын ерітіндіні жібереді. Тотықсызданғаннан кейін редукторды екі рет 20 мл 1 н күкірт қышқылымен және 2-рет 10 мл 0,2 н күкірт қышқылымен жуады.

Редукторды жуу және тотықсыздану кезінде, кадмий қабаты ашылмауы керек; ауаның енуі уранның толық тотықсыздануына кедергі келтіреді.

Тотықсызданғаннан кейін, құрамында уран (IV) бар ерітіндіні, сиымдылығы 250 мл құтыға құяды, оған күкірт қышқылын (тығ. 1,84) 10-12 н концентрацияға дейін (40-45 мл), 5 мл фосфор қышқылын және 5-6 тамшы N-фенилантранил қышқылын қосады. Ерітінді суығаннан кейін ақырындап аммоний ванадат ерітіндісін жасыл түс тұрақты алша түске ауысқанша тамшылатып ванадат ерітіндісімен титрлейді.

Тотықсыздану мен титрлеуден жақын нәтижелер алынғанша қайталайды.

1 мл 0,02 н аммоний ванадат ерітіндісі 2,3807 мг уранға эквивалентті.

Алюминий құймаларындағы уранды комплексометрлік анықтау

ЭДТА-та уран (IV) иондарымен (1:1) молярлық қатынаста және $4,2 \cdot 10^{-2}$ (25) тұрақтылық константасында комплексті қосылыс түзеді. Индикатор ретінде арсеназо 1 қатысында рН 1,7 кезінде титрлейді. Уранил иондарын формамидинсульфин қышқылымен тотықсыздандырады. Титрлеудің соңғы нүктесінде ерітіндінің көк түсі қызғылт түске ауысады.

Уранды анықтауда калий, натрий, литий, күміс, барий, кальций, стронций, магний, сульфат, хлорид, нитрат, ацетон,

алюминий мен темір иондары кедергі келтіреді. Ванадий қатысында аммоний сульфатын қосады. Бөлуді қажет ететін торий, цирконий, скандий, индий және титан анықтауға кедергі келтіреді.

Әдіс уранды құймалардан магниймен, алюминиймен, темірмен, кремниймен, техникалық тұздармен (нитраттар, сульфаттар, хлоридтер, ацетаттар, оксалаттар және т.б) құймалардан, оксидтерден және өндірістік ерітінділерден уранды анықтау үшін қолданылады.

Реактивтер

Тығыздығы 1,19 тұз қышқылы

1:1 сұйытылған күкірт қышқылы

Кристалдық калий пероксид сульфаты.

0,1%-дық тимолды көк ерітіндісі.

1:1 сұйытылған аммиак

Тың дайындалған 0,25 н күкірт қышқылындағы 0,66%-дық формамидинсульфин қышқылы.

0,1%-дық арсеназо I ерітіндісі.

0,025-0,05 М ЭДТА ерітіндісі.

Талдау барысы

0,5-1 г өлшендіні стаканға салады және 20-30 мл тұз қышқылымен өңдейді. Қарқынды реакция аяқталғаннан кейін тағыда 5 мл тұз қышқылын, 4 мл күкірт қышқылын қосады және күкірт қышқылының булары бөлінгенше қыздырады. Суыған ерітіндіге 30-40 мл су құяды, тұздар ерігенше қыздырады; егер бұл кезде де тұнбалар қалса, оны сүзеді және сумен шаяды. Сүзінді мен шайынды суларды сиымдылығы 100 мл өлшеуіш құтыға жинайды. Ерімеген қалдығы бар сүзіндіні платиналы отбақырашта күйдіреді, қалдықты 0,5-1 г калий пероксодисульфатымен балқытады, суыған балқыманы суда ерітеді, өлшеуіш құтыдағы негізгі ерітіндіге қосады және белгіге дейін сумен сұйылтады.

Құрамында 15-50 мг ураннан тұратын ерітіндінің аликвоттық бөлігіне сиымдылығы 300-350 мл құтыдағы 2-3

тамшы тимолды көк құяды және ерітіндінің түсі қызыл-сарыға ауысқанша аммиакпен бейтараптайды. Ерітіндіге 30 мл формамидинсульфин қышқылының ерітіндісін қосады, қайнағанша қыздырады және 6-8 минут уран толық тотықсызданғанша қыздырады. Содан кейін ерітіндіге 175 мл су құяды, бұл кезде ерітіндінің рН-1,7 болу керек. Ерітіндіге 1 мл арсеназо 1 құяды және ерітіндінің көк түсі таза қызғылт түске ауысқанша ЭДТА ерітіндісімен титрлейді.

1 мл 0,05 М ЭДТА ерітіндісі 11,904 мг уранға эквивалентті.

Арсеназо III көмегімен уран (VI)-ны фотометрлік анықтау

Ерітіндінің қышқылдығына байланысты арсеназо III уранил иондарымен бірнеше комплексті қосылыстар береді. Күштіқышқылдық ортада уранды анықтау анағұрлым селективті. 5 7,5 М азот қышқылы немесе тұз қышқылы ерітінділерінде суда еритін жасыл түске боялған қосылыстар түзіледі. Күшті қышқылдық орта алу үшін карбамидпен өңделген азот қышқылының ерітінділері қолданылады. Толуолдағы трибутилфосфат ерітінділерімен немесе бензолдағы құрамы аммоний нитратынан немесе ЭДТА-да тұратын рН-1 ерітінділерімен уранды экстрагирлеу арқылы әдістің селективтігін жоғарлатуға болады. Шектік фазадан уранды арсеназо III ерітіндісімен реэкстрагирлейді және фотометрлік әдіспен анықтайды. Комплексті қосылыстардың ерітінділері 655 нм-де түсжұтылудың максимумдарын береді, компоненттердің молярлық қатынастары (1:1).

Уранды анықтауға торий, цирконий, гафний кедергі келтіреді. Топырақта, тау жыныстарында және 0,1-1 г өлшенді минералдардағы $1 \cdot 10^{-4}$ - $1,5 \cdot 10^{-20}$ % уранды анықтау үшін қолданылатын әдіс.

Реактивтер

10мкг/мл уранил нитратының стандартты ерітіндісі.

Тығ. 1,4 азот қышқылы. Әрбір 100 мл қышқылдарға 1 –нан қосады, араластырады, түссізденген ерітіндіні сифонирлеу арқылы алады.

0,25%-дық арсеназо III ерітіндісі.

Кристалдық аммоний нитраты.

Кристалдық ЭДТА.

25%-дық аммиак ерітіндісі.

Толуол және бензолдағы 20%-дық трибутилфосфат ерітіндісі.

Шаятын ерітінді. 400 мл суда 650 г аммоний нитратын және 5 г ЭДТА-ны ерітеді, рН=2-ге орнықтырады, 1 л сумен сұйылтады және фильтрлейді.

Градуирлі график тұрғызу. Сиымдылығы 10 мл сынауықтарға 0,2-1 мл стандартты уран ерітіндісін 0,2 мл, 2,5 мл аралықпен азот қышқылын, 0,6 мл арсеназо III ерітіндісін құяды, белгіге дейін сумен сұйылтады, бөлме температурасына дейін суытады және 5 мл көлемге дейін сумен сұйылтады.

Бериллий

Табиғатта таралуы

Бериллийдің жер қабатындағы мөшері $3 \cdot 10^{-3}\%$ (кларк). Бериллий минералдарының біразы белгілі, негізінен химиялық құрамы бойынша – олар силикаттар:

Берилл - $3\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ бериллийдің мөлшері 14% болатын BeO бар (немесе 5%Be). Бұл бериллийді өндіріп алатын негізгі минерал. Минералдың түсі ондағы қоспаларға байланысты. Асыл және жартылай асыл тастар болып табылатын ақ, сары, күлгін, көк, ақ-сары түрлері кездеседі.

Асыл тасты түрлеріне жасыл изумруд (өте жоғары бағаланады), қаралау түсті смарагд, көкшіл не көк жасыл аквамарин жатады.

Фенакит - $2\text{BeO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 15,5%-ға дейін BeO болады. Фенакит бериллий өндірісінде өте қолайлы шикізат болар ебі, бірақ ол көп мөлшерді кездеспейді.

Бертрандит - $4\text{BeO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, құрамында 42,1%BeO бар.

Гельвин – $(\text{Be}, \text{Mn}, \text{Fe}) \cdot 7\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S}$ жіне даналит $((\text{Be}, \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Zn}) \cdot 7\text{Si}_3\text{O}_{12}\text{S})$ гельвин құрамында 12-15% BeO бар.

Эвклаз- $2\text{BeO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – бериллийдің және алюминийдің сулы силиаты

Тримерит – BeMnSiO_4 – марганецтің және бериллийдің силикаты

Лейкофанит – $\text{BeCaNaSi}_2\text{O}_6$ – кальций .натрий, берийлидің фторсиликаты.

Берийлийдің басқа минералдары:

Хризоберилл- BeOAl_2O_3 - құрамында 19,8% BeO бар бериллий алюминаты. Хризоберилл әр түрлі жарықтың түсуіне байланысты түстерін өзгертетін қабылетке ие (александрит) асыл тастарды береді.

Бериллонит – BeNaPO_4 - натрий мен бериллийдің фосфаты

Гердерит – BeCaFPO_4 – кальци мен бериллийдіңфторфосфаты.

Гамберит - $4\text{BeO} \cdot \text{B}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ – бериллийдің негізгі боратты

Құрамында бериллий бар минералдар мен кендерді ыдырату әдістері

Бериллий бар минералдар мен кендердің құрамына байланысты қышқылдар мен және балқыту арқылы ыдырату қолданылады.

Бериллий силикаттарын ерітіндіге сілтілік металлдар карбонаттарымен балқыту арқылы өткізеді; бериллийдің мөлшері көп болғанда балқыманың көп артық мөлшері және ұзақ балқыту қажет болады.

Бериллийдің барлық минералдарын бура мен балқыту арқылы ыдыратылады, бірақ талдау бор қосумен күрделенеді.Қышқыл калий фторидімен балқыту да бериллий минералдарын ыдыратады. Балқыманы сумен өндегенде бериллий сулы сіріндііге өтеді.

Фторсутекті және күкірт қышқылдарымен ыдыратуды кремний қышқылыны көп кендерді талдауда қолданылады.Осы кезде фтордың толық жойылуына көңіл бөле керек, себебі онық өте аз мөлшері талдауды қиындатады. Сондықтан ерітіндіні күкірт қышқылымен екі рет буландыру қажет оның толық жойылуына дейін. Күкірт қышқылының артық мөлшерінен құтылудың себебі, бериллий гидроксидінің тұнбасы оны жеңіл адсорбциядайды. Соңынан күйдірген кезде адсорбцияланған күкірт қышқылы қиын бөлінеді.

Фосфоттар мен бораттар және даналит пен гельвин сияқты минералдар қышқылдармен ыдырайды.

Ең қиын хризоберилл ыдырайды. Бұл минералды ерітіндіге тек қана бура, қышқыл калий фториді немесе пиросульфаттармен балқыту арқылы ғана өткізуге болады.

Бериллийді анықтау әдістері

Бериллийді анықтау әдістер, өндірістік және табиғи объектілерден оны анықтау әдістеріне шолу келесі монографияларда көрсетілген:

1. А.В.Новоселова, Л.Р.Бацанова. Аналитическая химия бериллия.-М.: Изд. Наука, 1966.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978.

3. Методы определения и анализ редких элементов. Под редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961.

4. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических веществ.-М.: Изд. Химия, 1969, стр.570-575.

4. В.Ф.Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Госхимиздат, 1960, стр.530-538

Кен құрамындағы бериллиді 2,2-диметилгександион -3,5 көмегімен гравиметрлік анықтау

2,2-диметилгександион -3,5 бериллий иондарымен $pH=7-8$ ортада аз еритін кристалды $/CH_3COCH_2CO(CH_3)_2Be$ құрамды қосылыс түзеді. Тұнбаны жеңіл түрде жуады және тұрақты массаға дейін $45-55^{\circ}C$ -ға келтіреді, ал $70-75^{\circ}C$ -дан жоғары температурада ол сублимацияға ұшырайды.

ЭДТА-ны қолдансақ бұл әдіспен бериллийді кен құрамынан (0,1-5%Be) анықтауға болады.

Реактивтер

Калий гидрофториді, KHF_2 , кристалды.

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған.

Тұз қышқылы, 1:1 сұйытылған.

ЭДТА, 5%-дық ерітіндісі.

Аммиак, 1:1 сұйыттылған.

2,2-диметилгексадион-3,5, қаныққан ерітінді, (ондағы кето-енолды тепе-теңдікті орнатуға қолданар алдында 23 күн бұрын дайындайды).

Талдау барысы

Талданатын материал үлгісін (құрамында 0,05-0,5 %Be бар) платиналы ыдыста бес еселенген мөлшердегі калий гидрофторидімен 800-900⁰С-та муфельді пеште балқытады. Балқымаға 15мл күкірт қышқылын қосады және ерітіндіні қою ақ будың бөлінуі жоғалғанша буландырады.

Ыдыс ішіндегіні 400 мл-лік стаканға ауыстырады, 10 мл тұз қышқылын, 100 мл-лік көлемге дейін су қосады және тұздар толық ерігенше қыздырады. Қажет болған жағдайда ерітіндіні сүзеді (ақ жолақты) және бөлме температурасына дейін суытады. Егер үлгіде қалайы (II) ионы болса, онда оны күкірт сутектің қышқылды ерітіндісімен тұндыру арқылы бөледі. Ерітіндіге 35-40 мл ЭДТА қосады, аммиак ерітіндісімен рН=7-8-ге дейін универсалды индикаторлы қағазды қолдана отырып бейтараптайды және 2,2-диметилгексадион-3,5 (1мл бериллийге 20-30 мл ерітінді) қосады. Су ағынында ерітіндіні араластырады (1520мл).

Реактивті қосқанда ерітінді лайланады; 2-3 сағаттан кейін тұнба стакан түбіне ірі борпылдақ ақ үлпек түрінде тұнады және оның үстіндегі ерітінді мөлдір болады. Тұнбаны тұрақты массаға дейін түбі кеуекті №4 шыны отбақырашта сорғытып бөледі, бірнеше рет суық сумен жуады және 45- 50⁰С-да тұрақты массаға дейін кептіреді.

Бериллийді есептеу факторы 0,03046.

Бериллийді салицил және сульфосалицил қышқылы көмегімен титриметрлік анықтау

Бериллий салицил және сульфосалицил қышқылымен берік комплексті қосылыстар түзе отырып әрекеттеседі. Суда жақсы

ерітіндіктен сульфосалицил қышқылын қолданған қолайлы. Металл-индикатор ретінде қышқылды хром-көкті К (Ве-ді анықтау шегі $-0,1$ мкг/мл) және таза-көк хромоксан БЛД-ні (Ве-ді анықтау шегі $0,025$ мкг/мл) қолдануға болады.

pH-тың қажетті мәнін pH=9-10 болатын аммиакты-хлорлы буферлі ерітіндімен немесе pH=6,5- 10 болатын гликолді және вероналді буферлі ерітіндінің көмегімен орнықтыруға болады.

ЭДТА қатысында бериллийді анықтауға магний, кальций, барий, мырыш, кадмий, марганец (II), никель, кобальт, сынап (II) кедергі келтірмейді.

Реактивтер

Сульфосалицил қышқылы, 0, 1 М ерітіндісі.

Таза-көк хромоксан БЛД (альберон), 0,1%-дық сулы ерітіндісі.

Аммиак-хлорлы буферлі ерітінді (pH=9-10). 20г аммоний хлоридін және 100 мл 25%-дық аммиак ерітіндісін 1 л көлемге дейін сумен сұйылтады.

ЭДТА, 0,1 М ерітіндісі.

Талдау барысы

Құрамында 4-10 мг бериллийі бар талданатын ерітіндіні 50 мл өлшеуіш құтыда белгісіне дейін сумен ұйылтады. 100-150 мл тұйықталған құтыға тамшуыр мен 15мл ерітінді алады, 50 мл көлемге дейін сумен сұйылтады, кальций, магний және басқалардың іздерін байланыстыру үшін 1мл ЭДТА,

6 тамшы альберон және 10мл аммиакты-хлорлы буферлі ерітіндіні қосады. Қоспаны $70- 80^{\circ}\text{C}$ -да қыздырады және сульфосалицил қышқылымен қызыл-күлгін түстің таза сары түске ауысқанынша титрлейді. 1мл $0,1\text{M}$ сульфосалицил қышқылының ерітіндісі $0,300$ мг бериллийге эквивалентті.

1-5мг бериллийді алюминий, мыс және темір (III) қатысында титрлеу үшін ЭДТА ерітіндісін 10% артық мөлшерде қосады, pH=6 болатындай орнықтырады, $60-70^{\circ}\text{C}$ -ға дейін қыздырады, 6 тамшы альберон ерітіндісін, буферлі ерітіндіні құяды және сульфосалицил қышқылымен титрлейді. Мыс қатысында ерітіндіні күлгін-көк түстен таза-жасыл түске

ауысқанша титрлейді.

Бериллийді алюминон көмегімен фотометрлік анықтау

Алюминон (ауринтрикарбонды қышқылдың аммонили тұзы) бериллий тұздарымен қызыл түсті комплекс түзеді, ерітіндінің максимум жарық жұтуы 530 нм. Жақсы боялған ерітіндіні рН=4,6-5,4 ортада алуға болады. Концентрациясы 2-50мкг бериллийдің 50мл ерітіндідегі жақсы боялған ерітіндісін алу үшін ерітіндіге 2мл 0,4%-ды алюминон ерітіндісін қосу қажет.

Ниобий негіздегі құймадағы бериллийді анықтау

Реактивтер

Бериллий хлоридінің стандартты ерітіндісі, 5мкг/мл.

ЭДТА, 5%-дық ерітіндісі.

Алюминон, 0,4%-дық ерітіндісі. 1г алюминонды 50-70 мл суда ерітеді, 2г бензой қышқылын қосады, жуықтап ерітілген 25мл этанолды және рН=5,1-5,3 болатын 100 мл ацетатты буферлі ерітіндіні қосады. Ерітіндіні 250 мл құтыға сүзеді және белгіге дейін сұйылтады; қара шыныдан жасалған ыдыста сақтайды. Реактив 7-8 тәулікке қолдануға жарамды.

Ацетатты буферлі ерітінді (рН=5,1-5,3). 34мл сірке қышқылын (тығызд.1,05) 100 мл көлемге дейін сұйылтады, 32мл 25%-дық аммиак қосады және 1л көлемге дейін ерітіндіні сумен сұйылтады.

Калий пиросульфаты, кристалды.

Аммиак, 1:3 сұйытылған ерітіндісі. Жүзім қышқылы, 10%-дық ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. 50мл өлшеуіш құтыларға 2 мл-ден алюминон ерітіндісін, 5-25 мкг бериллийге сәйкес бериллий хлоридінің стандартты ерітіндісін аралығын 5 мкг-нан, 2 мл-ден ЭДТА, 10 мл-ден ацетатты буферлі ерітінділерін қосады және ерітіндіні белгіге дейін сумен сұйылтады. Құрамында бериллийден басқа компоненттері бар стандартты ерітінді сияқты дайындалған ерітіндіге қатысты оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәліметтер бойынша

градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

0,1г балқыма сынамасын платиналы немесе кварцты отбақырашта 700-800⁰С-да муфельді пеште қыздырады. Алынған оксидтерді 1,5-2г калий пиросульфатымен мөлдір балқыма түзілгенше балқытады. Суытылған балқыманы 100-150мл стаканда 10 мл жүзім қышқылы көмегімен сілтісіздендіреді. Отбақырашты абайлап шыны таяқшамен тазалап алады, оны 10-15 мл ыстық сумен шаяды, стаканға универсалды индикаторлы қағазбен рН=6 болғанша аммиак ерітіндісін қосады, 100 мл өлшеуіш құтыға ерітіндіні сүзеді және сумен белгіге дейін келтіреді.

50мл өлшеуіш құтыға 2мл алюминон ерітіндісін, 2мл ЭДТА құяды, содан кейін балқыма ерітіндісінің аликвотты бөлігін (5-25мкг Ве) құяды. Содан кейін құтыға 10мл ацетатты буферлі ерітіндісін құяды, белгіге дейін сумен сұйылтады және градуирленген графикті тұрғызғандағыдай оптикалық тығыздығын өлшейді.

Аликвотты бөліктегі бериллий мөлшерін градуирленген график бойынша табады.

Электровакуумды өндірісте қолданылатын барий, стронций және калий карбонаттарынан бериллийді анықтау

Сілтілі жер элементтерінің иондары алюминонмен әрекеттеспейді, сондықтан бериллийді фотометрлік анықтауға кедергі келтірмейді. Сілтілі жер элементтерінің карбонаттарында әрқашанда кездесетін алюминий ионын алюминон ерітіндісін құйяр алдында еңгізген ЭДТА ерітіндісімен бүркемелеп қалады.

Реактивтер

Бериллий хлоридінің стандартты ерітіндісі, 2мкг/мл.

Тұз қышқылы, 1:1 сұйытылған.

Қалған реактивтерді алдағы әдістемеліктен қараңыздар.

Градуирлі график тұрғызу. Сыйымдылығы 50мл бес өлшеуіш құтыларға аралығын 1мл-ден 1-5мл бериллии

хлоридің стандартты ерітіндісін, 1мл-ден алюминон ерітіндісін, 1мл-ден ЭДТА ерітіндісін құяды, және 25мл көлемге дейін сумен сұйылтады. Ерітіндіні құмды жылытқышта 70-80⁰ С-та қыздырады, суытады, белгіге дейін сумен сұйылтады және араластырады. Әрбір ерітіндіні 530 нм-лі фотоэлектроколориметрде құрамында бериллий жоқ және ұқсас дайындалған ерітіндіге қатысты оптикалық тығыздығын өлшейді. Алынған мәліметтер бойынша градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

0,05-0,1 г карбонаттар мөлшерін 50 мл стаканда аздаған мөлшердегі тұз қышқылының бөлігімен СО₂-нің бөлінуі тоқтағанша өңдейді. Ерітіндіні құмды жылытқышта құрғағанша буландырады, қалдықты суда ерітеді, 100мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және белгіге дейін сумен келтіреді. Тамшыуырман ерітіндінің 0,5мл-ін 50мл-лік құтыға құяды және градуирленген графикті тұрғызғандағы барлық операцияларды жүргізеді.

Бериллий мөлшерін градуирленген график бойынша табады.

Қола құрамындағы бериллийді анықтау

Реактивтер

Бериллий хлоридінің стандарты ерітіндісі, 10 мкг/мл.

Реактивті ерітінді. 250мл өлшеуіш құтыға 100 мл

pH=4,4 болатын (75мл 0,1 н сірке қышқылы + 25 мл 0,1 н аммиак ерітіндісі) буферлі ерітіндіні құяды, 1,25 г ЭДТА мен 1,055г ауринтрикарбон қышқылын және 0,1182 г алюминон қосады. Толық ерігеннен кейін құтыға 250 мл-ге дейін жоғарыдағы буферлі ерітіндіні құяды. Жабық ыдыста қараңғы жерде бұл дайындалған ерітінді 2 ай берік сақталады.

Азот қышқылы, 1:5 сұйытылған

Қалған реактивтерді «Бериллийді ниобий негізді құймалардан анықтау» әдістемелігінен қараңыздар.

Градуирлі график тұрғызу. 100мл өлшеуіш құтыларға 1 - 6 мл бериллий хлоридінің стандартты ерітіндісін құяды, 6 мл-ге

дейін сумен сұйылтады, 6 мл реактивті ерітіндіні қосады. Қоспаны 5мин қайнап жатқан сулы жылытқышта қыздырады және 30 мин бөлме температурасына қойып қояды, суытады және оптикалық тығыздығын $l=1\text{см}$ кюветада 520 нм-де өлшейді. Реактивті ерітіндіні және аликвотты бөліктегі мысқа тең мыс ионы бар ерітіндінің тең көлемін араластыру арқылы салыстырмалы ерітіндіні дайындайды.

Алынған мәліметтер бойынша градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

0,1 г қола үлгісін аз мөлшердегі азот қышқылында ерітеді, ерітіндіні 100мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және белгіге дейін сумен сұйылтады. Алынған ерітіндінің 10мл-ін 100 мл өлшеуіш құтыға алады, 1 тамшы азот қышқылында еритін әлсіз лайдың пайда болғанынша аммиак ерітіндісін қосады, белгіге дейін сумен келтіреді. Құрамында 25-50мкг бериллийі бар ерітіндінің аликвотты бөлігін 6 мл-ге дейін сумен сұйылтады және ары қарай градуирленген графикте жазылғандай жалғастырады.

Аликвотты бөліктегі бериллий мөлшерін градуирленген график бойынша табады.

Бериллийді алюминийлі құйма құрамынан бериллон IV көмегімен фотометрлік анықтау

Бериллон IV (бензол-2-арсон қышқылы (1-азо-2)-1 оксинафталин-6-иминодисірке-3-сульфоқышқылы) бериллий ионмен таңқурай түсті қосылыс түзеді. Реагент 0,02мкг/мл бериллийге сезімтал болып келеді. Қосылыс 5мин

Уақыт аралығында түзіледі және 1тәулік бойы берік болады. Тиімді қышқылдылық $\text{pH}=5-7$ аралықта.

Әдіс 0,01-0,9% бериллийді алюминий құймасынан анықтауға қолайлы. Алюминийдің, темірдің, мыстың және никельдің кедергі келтіретін әсерін ЭДТА-ны қосу арқылы жояды.

Реактивтер

Бериллий сульфатының стандартты ерітіндісі, 2мкг/мл.

Тұз қышқылы, 1:4 сұйытылған.

Азот қышқылы, тығызд. 1,4.

ЭДТА, 10%-дық ерітіндісі.

Уротропин, 25%-дық ерітіндісі.

Бериллон IV, 0,1 %-дық ерітіндісі.

Градуирлі график тұрғызу. 100 мл өлшеуші құтыларға аралығын 2 мл-ден 2-12 мкг стандартты ерітінді түріндегі бериллийді құяды. 2 мл ЭДТА, 10мл бериллон IV ерітіндісін, 30 мл уротропин ерітіндісін құяды және белгіге дейін сумен сұйылтады. 10 мин кейін қалыңдығы 1см кюветада 530 нм-де бос (холостой) ерітіндіге қатысты оптикалық тығыздығын өлшейді.

Алынған мәліметтер бойынша градуирленген график тұрғызады.

Талдау барысы

Балқыманың 1 г өлшемін алдымен суықта, содан кейін қыздыра отырып 40 мл тұз қышқылында толық ерігенше 5-6 тамшы азот қышқылын қоса отырып ерітеді. Ерітіндіні суытады, 250мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және белгіге дейін сумен келтіреді. Құрамында 3-11 мкг бериллийі бар ерітіндінің аликвотты бөлігін 100 мл өлшеуіш құтыға ауыстырады және ары қарай градуирленген графикті тұрғызғандағыдай жүргізеді. Бериллий мөлшерін градуирленген график бойынша табады.

Ескерту. ЭДТА ерітіндісін әрбір 1мл аликвотты ерітіндіге 1 мл-ден есептеп құяды.

Бериллийдің қолданылуы

Бериллийдің негізгі қолданылу аймағы - әртүрлі құймалар, соның ішінде мыс құймалары. Бериллий мысқа жағымды әсер көрсетеді: оның төзімділігін, қаттылығын, термиялық өндеуге қабылеттілігін арттырады.

Пружина, мүмкіндігінше барлық жанастырғыштар (контактілер), клапандар, пропеллерге арналған подшипниктер,

телефон құрылғылары, сағат механизмдерінің жауапты бөлшектерін дайындауда қолданатын кең таралған бериллий қолаларының жоғары серпімділігі, шыдамдылығы және антикоррозиялық қасиеттері жақсы белгілі.

Бериллий мен никель құймасы қажалуға өте жоғары кедергіге, майысқақтыққа, антикоррозиялық қасиетке ие. Бұл өз кезінде жүктемелерде және үлкен кернеулерге әсіресе жоғары температурда қолдануға болады.

Болатқа бериллийді құрамында 80% бериллийі бар ферробериллит түрінде қолданады.

Бериллий сонымен қатар болаттарды бериллизациялауда, яғни болаттың жоғарғы беттік қабатын бериллиймен қанықтыруда қолданады. Болаттың бериллденген қабаты жоғары ыстыққа төзімділікпен, коррозияға кедергіге және жоғары каттылыққа ие болуымен ерекшеленеді. Бериллий металлды магний қасиеттеріне елеулі әсер етеді, магний құймасындағы 0,01% бериллий бұл құймалардың балқыту және құйып алу кезінде жануын тоқтатады.

Бериллий оксиді отқа жоғары төзімділігімен ерекшеленеді және керамика өндірісінде қолданылады, оксидтердің флуоренцияға қабылеттілігі люминесцентті шамдарды жасауда қолданылады, сонымен қатар таза металлдар және олардың құймаларын балқытуға арналған индукционды пештердің футеровкасы үшін, реактивті қозғалтқыш бөлшектерін, электрлі қыздырғыштардың ұстағыштарын жасауда пайдаланылады.

Бериллийдің маңызы жоғары қолданатын жері - ядролық техника. Бериллий нейтрондар көзі болып, ал екінші жағынан бериллий нейтрондарды шағылдыратын және баяулатқыш болып табылады да ядролық реакторларды жасақтауда қолданылады. Бірақта бериллийдің, үлкен масштабта қолданылуына оның жетіспеушілігі және жоғары бағаланылуы, әсіресе аса таза бериллийдің бағасының жоғары болуы кедергі келтіреді.

Селен және теллур

Табиғатта таралуы

Селеннің жер қабатындағы мөлшері $1,4 \cdot 10^{-5}\%$ (кларк), ал теллур - $1 \cdot 10^{-1}\%$ (кларк).

Селен және теллур осы элементтердің аздаған мөлшері бар кәдімгі мыс кендерінде кездеседі. Селен аздаған мөлшерде табиғи күкіртте, пиритте, антимонитте, көбінесе алтын, күміс, қорғасын және висмут кендерінде табылады.

Селен мен теллурдың 50-ге жуық минералдары белгілі. Селен мен теллур минералдарының көп бөлігі ауыр металлдардың селенидтері мен теллуридтері құрайды. Теллурға алтынмен қосылыс тән. Самородты селен мен теллур да белгілі.

Селен минералдары:

Клаусталит - $PbSe$ - қорғасын селениді.

Тиманит - $HgSe$ - сынап селениді.

Гуанахуатит (френцелит) - Bi_2Se_3 - висмут селениді.

Берцелианит - Cu_2Se - мыс селениді.

Крукесит - $(Cu, Tl, Ag)_2Se$ - мыс, таллий және күміс селениді.

Халькоменит - $CuSeO_3 \cdot 2H_2O$ - мыс селенидінің гидраты.

Теллур минералдары:

Сильванит (графитті теллур) - $(Au, Ag)Te_2$

Калаверит - $AuTe_2$, сильвинитке қарағанда құрамында алтын көп.

Петцит - $(Ag, Au)_2Te$.

Нагиагит - $(Au, Pb)_2(Te, S, Sb)_3$.

Алтаит - $PbTe$ - қорғасын теллуридi.

Колорадоит - $HgTe$ - сынап теллуридi.

Тетрадимит - $Bi(Te)_3$ - висмуттың сульфотеллуридi.

Селен-теллур - Te_3Se_2 .

Теллурид (охра теллуридi), TeO_2 мен ластанған.

Селен мен теллурды анықтау әдістері

Селен мен теллурды анықтау әдістері және оларды табиғи және өндірістік объектілерден анықтау әдістеріне шолу келесі

монографияларда көрсетілген:

1. И.И.Назаренко, А.Н.Ермаков. Аналитическая химия селена и теллура.-М.: Изд. Наука, 1971.

2. А.И.Бусев, В.Г.Типцова, В.М.Иванов. Руководство по аналитической химии редких элементов.-М.: Изд. Химия, 1978, стр. 349-377.

3. Методы определения и анализа редких элементов. Под редакцией А.П.Виноградова и Д.И.Рябчикова.-М.: Изд. АН СССР, 1961, стр. 580-628.

4. Г.Шарло. Методы аналитической химии. Количественный анализ неорганических соединений.-М.: Изд. Химия, 1968, стр. 786-793.

5. В.Ф.Гиллебранд и др. Практическое руководство по неорганическому анализу.-М.: Госхимиздат, 1960, стр.349-361

Төменде аналитикалық тәжірибедежіі пайдаланатын селен мен теллурды анықтау әдістері келтірілген.

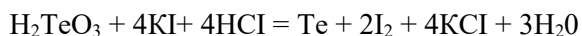
Кендерден және олардан өңделген өнімдерден селен мен теллурды титриметриялық анықтау

Әдіс селенит - пен теллуриг- иондарының оларды жуықтап бөлмей-ақ тұз қышқылды ерітіндіден жүйелі түрде иодометрлік титрлеуге негізделген.

Теллурлы қышқыл қышқылды ерітіндіде тиосульфаттың артық мөлшерімен және калий иодидінің аз мөлшерінде әрекеттеспеуінде анықтау мүмкін болады, ал селенді қышқыл төмендегі реакция бойынша тиосульфаттың артық мөлшерімен тотықсызданады:



Тиосульфат ерітіндісінің артық мөлшерін иод ерітіндісімен титрлейді. Селенді анықтағаннан кейін сол ерітіндіге көп мөлшерде калий иодидін және теллуригпен бөлінген иодты қосады және тиосульфат ерітіндісімен титрлейді:



Әдіс кез келген табиғи және технологиялық өнімдерге: кендерге, концентраттарға, шаңдарға, шлактарға, айдауларға, штейндерге, қалдықтарға және т.б. қолдануға болады.

Реактивтер

Азот қышқылы, тығызд. 1,42.

Бром мен төртхлорлы көміртегінің қоспасы (2:3).

Күкірт қышқылы, концентрленген.

Тұз қышқылы, тығызд.1,19; 5%-дық және 1:100 сұйытылған ерітіндісі.

Сынап (II) хлориді, сынаптың концентрациясы 1мкг/мл ерітіндісі.

Калайы (II) хлориді, кристалды, 20%-дық және тұз қышқылындағы 20%-дық ерітіндісі.

Тұз қышқылды гидразин, 10%-дық ерітіндісі.

Карбамид, кристалды.

Натрий тиосульфаты, 0,02н ерітіндісі.

Иод, 0,02н ерітіндісі.

Калий иодиді, 30%-дық ерітіндісі.

Талдау барысы

Талданатын материалдардың еруі. 300-800 мл жылуға төзімді стаканға 1-10г жұқа ұсақталған материалды салып 8-30мл бром мен төртхлорлы көміртегі қоспасын құяды және 10-20 мин қалдырады, араластыра отырып аз бөлікпен 10-75 мл азот қышқылын құяды және ерітіндіні суыққа қойып қояды. Содан кейін абайлап қыздырады және аздаған көлемге дейін ерітіндіні буландырады. Зат толығымен ыдырағаннан кейін 10-60 мл күкірт қышқылын қосады және күкірт қышқылының буы пайда болғанша ерітіндіні буландырады, қалдықты суытады, аздап суық су қосады және тағы да күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады. Бұл операцияны азот оксидінен және органикалық заттар толығымен жойылғанша қайталайды.

Қалдықты 60-200 мл суда және 10-50 мл тұз қышқылында (тығытзд. 1,19) 5-10 мин шынылы стаканда қайната отырып ерітеді. Ерімейтін қалдықты сүзеді және ыстық сумен жуады.

Үлгі өлшендісіне тәуелді ерітінді көлемін ерітінді концентрациясы 15%-ға (көлемдік) тұз қышқылын қоса отырып 100-300 мл-ге жеткізеді және ерітінді қайнағанша қыздырады.

Қайнап жатқан ерітіндіге 5мл сынап (II) хлоридін қосады және темір (III) ионын аз мөлшермен 20%-дық қалайы (II) хлоридін қоса отырып тотықсыздандырады. Ерітінді түссізденгеннен кейін тотықсыздандырғыштың 3-10 мл артық мөлшерін қосады, сүзгіқағазды массаны салады, қоспаны 5мин қайнатады және 10 мин қайнау температурасына жақын температурада қойып қояды. Селен меп теллур тұнбасын сүзгіқағазды массадан жасалған тампон арқылы сүзеді және 3-4 рет ыстық тұз қышқылымен (2:100) жуады.

Селен мен теллурды бөлу. Селен мен теллур тұнбасын тұндыру жүргізген стаканға салады, 20мл концентрленген тұз қышқылын және 4-5 тамшы азот қышқылын қосады. Сүзгіні жұмсартады және сулы жылытқышта тұнба ерігенше (сүзгінің ағара бастауы) қыздырады. 40мл концентрленген тұз қышқылын, 50 мл су қосады, ерітіндіні қайнағанға дейін қыздырады және 15-20 мл гидразин ерітіндісін қосады, қоспаны араластырады және жылы жерде 4 сағатқа қалдырады. Селеннің қалдығын қос қабатты сүзгі арқылы сүзеді және 7-8 рет 5% -дық тұз қышқылының ыстық ерітіндісімен жуады.

Теллурды бөлу үшін сүзіндіні сумен 250мл көлемге дейін сұйылтады, сүзгіқағазды массаны салады, қайнағанша қыздырады. 0,3 г қалайы (II) хлоридін қосады және ерітіндіні толық түссізденгенше қайнатады. Бөлінген теллур тұнбасын қос қабатты сүзгіде бөледі және 7-8 рет ыстық тұз қышқылының 5%-дық ерітіндісімен жуады.

Селенді анықтау. Селен тұнбасы бар сүзгіні стаканға салады, 10 мл концентрленген тұз қышқылын құяды, сүзгіні шыны таяқша арқылы жұмсартады, 3-4 тамшы азот қышқылын қосады және қоспаны сулы жылытқышта тұнба толық ерігенше қыздырады. Ерітіндіге 150 мл су қосады, 1 г карбамид салады және 2-3 мин қайнатады. Ерітіндіні бөлме температурасына дейін суытады, 10-20 мл натрий тиосульфатын қосады, ал артығын иод ерітіндісінде крахмал қатысында (1-3мл) түссіз ерітінді көкшіл -күлгін түске ауысқанша титрлейді.

Теллурды анықтау. Теллур тұнбасын сүзгімен стаканға

ауыстырады, 10 мл концентрленген тұз қышқылын және 3-4 тамшы азот қышқылын қосады, тұнба толық ерігенше сулы жылытқышта қыздырады. Ерітіндіге 100мл су қосады, 4 г карбамид салады және 2-3 мин қайнатады. Содан кейін ерітіндіні суытады, 10мл калий иодидін қосады және натрий тиосульфаты мен крахмал қатысында көк және қара-шиеші түстен (теллурдың мөлшеріне байланысты) ашық -сары түске ауысқанша титрлейді.

Кендерден және сульфидті минералдардан селен мен теллурды фотометрлік анықтау

Әдіс желатин қатысында қалайы (II) хлориді көмегімен алынған селен мен теллурдың боялған коллоиды ерітіндісін өлшеуге негізделген. Селенді анықтаудың сезімталдығын жоғарлату үшін колориметрлі ерітіндінің боялу қарқындылығын жоғарлауға қабылетті сүрме (III) ионы ерітіндісін ерітіндіге енгізеді.

Әдістеде селен мен теллурды бірге жүрген компоненттерден: мышьяк, қорғасын, мыс, мырыш, темір, сынап, молибден және т.б. кедергі келтіретін қоспалардан әртүрлі тотықсыздандырғыштар көмегімен, тұз қышқылы ерітіндісінің әртүрлі концентрациясында элементті күйде тұндыру арқылы болу жағдайлары қарастырылған.

Әдіс селен мен теллурды әртүрлі полиметалл кендерінен және сульфидті минералдардан : пириттен, арсенопириттен, халькопириттен, сфалериттен, галениттен, молибдениттен және басқада кендерден анықтауға қолайлы.

Реактивтер

Азот қышқылы, тығызд. 1,4 және 1:1 сұйытылған.

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19 және 1:20 сұйытылған.

Формалин немесе этил спирті, 40%-дық ерітіндісі.

Қалайы (II) хлориді, 25% және 50 %-дық ерітіндісі.

Сүрме сульфаты, 0,1 %-дық ерітіндісі.

Желатин, 0,5%-дық ерітіндісі.

Селеннің стандартты ерітіндісі, 5мкг/мл.

Теллурдың стандартты ерітіндісі, 0,1 мкг/мл.

Талдау барысы

Талданатын материалға байланысты 1-10 г кенді 200 мл-лік стаканда 30-150 мл азот қышқылында (1:1) бірінші бөлікті суықта құя отырып ыдыратады. (Киновариді ыдыратуды азот қышқылына 0,5-1 г калий иодидін қоса отырып ыдыратады). Жақсы жүрген реакциядан кейін ерітіндіні қыздырады, жарты көлемге дейін буландырад, ыстық сумен 100 мл-ге дейін сұйылтады және қайнағанға дейін жеткізеді.

Ерімейтін қалдықты сүзеді, қалдықпен сүзгіні азот қышқылымен қышқылданған сумен жуады, сүзіндіні 10-20 мл-ге дейін буландырады, 15-25 мл тұз қышқылын (тығызд. 1,1 9) қосады және абайлап тамшылатып 40%-ды формалин ерітіндісін немесе этил спиртінің азот оксидінің бөлінуі тоқтағанша құяды. 1-2мл ден нитрлеуші реагенттің артық мөлшерін қосады, 25-50 мл тұз қышқылын (тығызд. 1,19) және 10-25 мл су қосады. Ерітіндіні 60-70 °С -дан жоғарлатпай қыздырады және күкіртті газбен қанықан 35-50 мл HCl мен селенді тұндырады.

Тұнбаны келесі күні сүзеді (галенитті талдауда селенді ыстық сумен мұқият жуылатын қорғасын хлоридімен бірге сүзеді. Сүзгіні тұз қышқылымен (1:20) жуады және сүзгімен бірге 100 мл стаканға ауыстырады, 10 мл тұз қышқылын (тығызд. 1,19), 3-4 тамшы азот қышқылын қосады, сулы моншада әлсіз қыздырады. Сүзгіқағазды массаны сүзеді және оны тұз қышқылымен (тығызд.1,19) қышқылданған сумен жуады. Сүзіндіні 50 мл-лік құтыға колориметрлеу үшін ауыстырады.

Селенді бөліп алған соң сүзіндіні 20-30 мин күкіртті газ толығымен жойылғанша қайнатады. Содан кейін ерітіндіні көлемі 350-500 мл мл-ге сумен келтіреді, қайнағанша қыздырады және аздаған бөлікпен 50%-дық қалайы (II) хлоридін темір тотықсызданғанша құяды, содан кейін теллурды тұндыру үшін тағы 3 мл қосады. Ерітіндіні тұнба коагуляцияға түскенше қыздырады және түнге қалдырады. Келесі күні теллурдың тұнбасын сүзгіқағазды массалы сүзгі арқылы сүзеді, ерітіндіні тұз қышқылымен (1:20) және сулы жылытқышта 3мл азот қышқылын (тығызд. 1,4), 10 мл тұз қышқылымен (тығызд. 1,4) ерітеді. Сүзгіқағазды массаны сүзеді, сумен жудады, HCl-мен

қышқылдайды. Сүзіндіні сыйымдылығы 50 мл құтыға колориметрлеу үшін салады.

50мл құтыға салынған селен ерітіндісіне 1 мл 0,1%-ды сүрме сульфатын,

4мл 0,5%-дық желатин ерітіндісін, 6 тамшы 25%-ды қалайы хлоридін құяды, сумен белгіге дейін келтіреді және колориметрлейді.

Колориметрлеуге теллурды дайындау дәл селендегідей, бірақ сүрме ерітіндісін қоспай жүргізеді.

Градуирленген графикті тұрғызу үшін 50мл -ге 0,01-ден-0,3мг-ға дейін селені бар және 0,02-ден - 0,05мг теллуры бар колориметрлі көлемдегі стандартты ертінділер қолданылады.

Нөлдік ерітіндіні сол ерітіндіден, сыналатын ерітіндегідей оларды сәйкесінше қоса отырып дайындайды.

Ерітіндінің оптикалық тығыздығын $l=5\text{см}$ болатын кюветада, көк сфетофильтрлі фотоэлектроколориметрде өлшейді.

Ескерту. Молибденитті талдауда теллурды қайталап тұндырады. Бұл үшін келесілерді жүргізеді: теллуры бар қышқылды ерітіндіге 15 мл натрий сульфидімен қаныққан 15 мл HCl ерітіндісін (тығызд. 1,19) құяды; ерітінді көлемін 100 мл-ге сумен келтіреді және келесі күні жоғарыда көрсетілгендей тұнбаны сүзеді және жуады, ерітеді.

Калий иодидімен болат құрамындағы теллурды фотометрлік анықтау

Әдіс 285 және 333 нм -де екі жарық жұту максимумы бар , сары түске боялған H_2TeI_6 иодитті комплексті ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеуге негізделген.

Анықтауға темір (III), мыс, висмут, селен (II) иондары кедергі келтіреді: Алғашқы 3 элементтен теллурды қалайы (II) хлоридімен тотықсыздандыру арқылы бөлуге болады. Селен бұл кезде тұнбаға өтеді. Сондықтан егер болат құрамында селен болса оны бірінші бөлген дұрыс.

Теллурды анықтаудың тиімді жағдайы келесідегідей: күкірт қышқылы концентрациясы - 1 н, калий иодиді - 0,2М, ұстау ұзақтығы - 10мин-тан кем емес.

Реактивтер

Теллурлы қышқылдың стандартты ерітіндісі, 0,1 мг/мл.

Қалайы (II) хлориді, 10%-дық ерітіндісі. 100 г реагентті қыздыра отырып 250мл-де концентрленген тұз қышқылында ерітеді, содан кейін ерітіндіні 1л көлемге дейін сұйылтады.

Карбамид, кристалды.

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19 және 1:20 сұйытылған.

Азот қышқылы, тығызд. 1,4.

Калий иодиді, 2М жаңа дайындалған ерітіндісі.

Күкірт қышқылы, 1:5 сұйытылған.

Градуирлі график тұрғызу. 100мл өлшеуіш құтыларға 2; 4; 6; 8; 10мл теллурлы қышқылдың стандартты ерітіндісін, 25мл-ден су, 10 мл-ден концентрленген тұз қышқылын, 10 мл-ден калий иодидін, 3 г-нан карбамидті құяды, араластырады және қараңғы жерде 20мин-ка қалдырады. Содан кейін көк сфетофильтрлі (1=1 см) фотоэлектроколориметрде оптикалық тығыздығын өлшейді және градуирленген графикті тұрғызады.

Талдау барысы

Болатты талдау кезінде 0,5-1 г үлгіні (теллур мөлшеріне байланысты) 50-100 мл күкірт қышқылымен қыздыра отырып ерітеді. Толық ерігеннен кейін ерімейтін қалдықтың жоңқаларын сүзеді және бірнеше рет ыстық сумен жуады. Сүзгіні тұнбамен бірге ерітуді жүргізген стаканға салады, 10мл концентрленген тұз қышқылын және 5-6 тамшы азот қышқылын құяды, ерімейтін қалдық толық ыдырағанша 2-3 мин қыздырады (кей жағдайларда азот қышқылын қайталап қосуды талап етеді).

Ерітіндіге 25-30мл ыстық су қосады және сүзгіқағазды массаны бірнеше рет тұз қышқылымен (1:20) жуа отырып бөледі. Сүзідіні қайнағанша қыздырады, 3 г карбамид және қалайы (II) хлоридін ерітінді түссізденгенше алдымен қосады және содан кейін 5мл артық мөлшерде қосады, теллур тұнбасы коагуляцияға түскенше 10 мин қайнатады. Аздаған сүзгіқағазды массаны салады, ерітіндіні қайнағанша қыздырады және жылы жерге 10 мин-ка қояды, содан кейін тұнбаны сүзгіде (ақ жолақты) бөледі және ыстық тұз қышқылымен (1:20) жуады.

Сүзгіні тұнбамен бірге теллурды тұндырған стаканға салады, 10 мл тз қышқылын (тығызд. 1,19) және 1-6 тамшы азот қышқылын қосады. Ерітіндіні уақыт бойынша бар екпінмен шайқай отырып қыздырады. Теллур толығымен ерігеннен кейін ерітіндіні 30-40 мл көлемге дейін сұйылтады, 100 мл құтыға қағаз сүзгі арқылы (ақ жолақты) сүзеді және сүзгіні ыстық сумен жуады.

Ары қарай дәл градуирленген графиктегідей жалғастырады. Оптикалық тығыздықты өлшеу кезінде бос ерітінді ретінде келесі түрде дайындалған ерітіндіні қолданады: 100 мл өлшеуіш құтыға 25-30 мл дистилденген су, 10 мл концентрленген тұз қышқылын және 2 тамшы азот қышқылын, 3г карбамид, 10мл калий иодидін құяды және белгіге дейін сумен келтіреді.

Минералды шикізаттардағы селен мен теллурды полярографиялық анықтау

Әдіс селен мен теллурдың төрт валентті иондарының (аммонилі тұзы бар аммиакты ерітіндіде) тамшылы сынапты электродтағы $pH=8$ (селен үшін) және $pH=11$ (теллур үшін) электрохимиялық (полярографиялық) тотықсыздануына негізделген.

Реактивтер

Азот қышқылы, тығызд. 1,4.

Калий хлораты, кристалды.

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған. Калий хлораты бар сұйытылған (1 :4) 10мл күкірт қышқылын қайнағанға дейін қыздырады, 25-30 мг калий хлоратын салады және ерітіндіні 2-3 қабылдау арқылы тұнбалы сүзгіге құяды.

Тұз қышқылы, тығызд. 1,19 және 1:20 сұйытылған.

Тұз қышқылды гидразин, кристалды 10%-дық ерітіндісі.

Қалайы (II) хлориді ерітіндісі. 500 г қалайы (II) хлоридін әлсіз қыздыра отырып 500мл HCl -да (1:1) ерітеді және 1л көлемге дейін сұйылтады.

Аммиак.

Фенолрот, 60% спирттегі 0,1%-дық ерітіндісі.

Натрий сульфаты, кристалды.

Селеннің стандартты ерітіндісі, 0,1 мг/мл.

Теллурдың стандартты ерітіндісі, 0,1 мг/мл. Стандартты ерітіндіні дайындау үшін 0,1 г химиялық таза селен мен теллурды жылуға тезімді шыныдан жасалған тұйық құтыда ерітеді және сулы жылытқышта 1-2мл-ге дейін буландырады. 10мл күкірт қышқылын (1:1) қосады және абайлап құмды жылытқышта күкірт қышқылының буы пайда болғанша қыздырады. Суытады, тең көлемдегі су қосады және тағыда күкірт қышқылының буы пайда болғанша қыздырады. Ерітіндіні сумен сұйылтады, 1 л өлшеуіш құтыға ауыстырады, белгіге дейін сумен келтіреді және араластырады. Ерітіндіде 0,1мг/мл селен мен теллур бар.

Талдау барысы

Селен мен теллурды анықтау. 1-3 г үлгіні 300-500мл жылуға төзімді стаканға салады, сағатты шынымен бетін жабады, 20-30мл азот қышқылын (тығызд. 1,4) қосады және күкірт толық тотықанша (күкірт толық тотықпаған жағдайда ерітіндіге бірнеше мл бром суын немесе 20-30 мг калий иодидін қосады) суықта қалдырады (түнге қалдырған дұрыс).

Сағатты шыныны сумен шаяды, ерітіндіні абайлап құмды жылытқышта 10-15мл көлемге дейін буландырады. 20-30 мл күкірт қышқылын (1:1) құяды және күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады. Ерітіндіні суытады, стакан қабырғасын сумен шаяды және тағыда күкірт қышқылының буы пайда болғанша қыздырады.

Суытқаннан соң ерітіндіге 100 мл ыстық су қосады, тұздар ерігенше қыздырады, 25-30 мл HCl (тығызд. 1,19) қосады және ерімейтін қалдықты сүзеді (ақ жолақты), сүзіндіні 250-300 мл құтыға жинайды. Ерімейтін қалдықты HCl-дың ыстық ерітіндісімен (1:20), 2-3 рет ыстық сумен жуады, көлемін 200мл-ге жеткізеді. Ерітіндіге 1г тұз қышқылды гидразин қосады, гидразиннің ыдырауы басталғанша қыздырады (80-90 °C) және тамшылатып қалайы (II) хлоридін және оның артық мөлшерін сары ерітінді түссізденгенше қосады.

Тұнбаны ерітідімен бірге жылы плитқаға қояды және 3-4 сағат мүмкіндігінше түнге қалдырады.

Әйнек түбі бар №2 сүзгі арқылы тұнбаны сүзеді (күшпен тартып алусыз), 150-200 мл ыстық HCl (1:20) ерітіндісімен және 1-2 рет сумен жуады.

Сүзіндіні қайтадан құтыға жиіне отырып ерітінді құрамында 25-50 мкг калий хлориді бар 10 мл ыстық күкірт қышқылымен (1:4) ерітеді. Егер тұнба толық ерімесе, онда құтыдағы сүзіндіні сүзгі арқылы калий хлоратын қоса отырып қайтадан қыздырады. Сүзгіні 2-3 рет 2-3 мл -ден ыстық сумен жуады.

Ерітіндіні суытып 3мл аммиакпенбейтараптайды, суытады және аммиакты тамшылата отырып индикатор фенолраттың жасыл түсінің таңқурай түске күрт өзгергенше құяды. Ерітіндіні 50мл-лік құтыға ауыстырады, 0,2г кристалды натрий сульфатын қосады, белгіге дейін сумен келтіреді, араластырады және 30-40 мин кейін полярограммасын өлшейді..

Селенді анықтау үшін ерітінді бөлігін электролизерге ауыстырады және 1,0-1,6 В (ККЭ) потенциалда полярограмма жүргізеді. Теллурды анықтау үшін 10мл өлшеуіш құтыға 9 мл зерттелетін ерітіндіні алады, белгіге дейін аммиак құяды, араластырады, электролизге ауыстырады және 0,4-0,9В (ККЭ) аралықта полярограммасын алады. Селен мен теллур мөлшерін градуирленген график бойынша анықтайды.

Селенді анықтау. 1-3 г үлгіні 300-500 мл термотұрақты стаканға салады, әйнекпен бетін жабады, абайлап 20-30мл азот қышқылын (тығызд.1,4) қосады және күкірт толық тотыққанша түнге суыққа қалдырады. Шыныны сумен жуады, ерітіндіні абайлап сулы моншада 5-6мл-ге дейін буландырады.

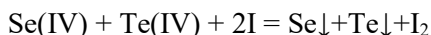
Суытылғаннан кейін ерітіндіге 40-50 мл ыстық су қосады және ерімейтін қалдықты сүзеді (ақ жолақты), сүзіндіні 250мл тұйықталған құтыға жинайды. Сүзіндіні ерітінді көлемін 100мл-ге жеткізе отырып ыстық су қалдығымен жуады. өелме температурасына дейін суытылған сүзіндіге 15мл 10%-ды тұз қышқылды гидразин ерітіндісін құяды. Ерітіндіні араластырады және талдауды селен мен теллур мөлшерін анықтағандай жүргізеді.

Градуирлі график тұрғызу үшін сыйымдылығы 50мл өлшеуіш құтыларға 10мл-ден күкірт қышқылын (1:1), 25-30 мг калий хлоратын қоса отырып және селен мен теллурдың

стандартты ерітіндісінің белгілі көлемін құяды. 10мл су құяды, аммиакпен бейтараптайды белгіге дейін сумен келтіреді және полярография жүргізеді.

Селен (IV) мен теллур (IV) бірге жүргенде амперометрлік анықтау

Селен (IV) мен теллур (IV) калий иодидімен элементті күйге дейін тотықсызданады:



Иодтың элементті селен мен теллурға бикарбонатты ортадағы реакциялық қабылетінің айырмашылығын қолдана отырып, бұл элементтерді бірге жүргенде амперометрлік анықтауға болады. Бикарбонатты ортада элементті теллур тез және сандық бос иодпен тотығады, ал селен тәжірибе жүзінде әсерлеспейді.

Селен мен теллурды амперометрлік титрлеуде алдымен селен мен теллур қосындысын бос иодтың тиосульфат ерітіндісімен титрлеуге, сосын селенді бикарбонатты ортада бос иодты гидразин ерітіндісімен титрлеу арқылы анықтауға негізделген. Теллур мөлшерін екі титрлеудің айырмашылығынан табады. Титрлеуді +0,1В потенциалда иодтың тотығу тоғы бойынша жүргізеді.

Реактивтер

Селен (IV)-нің стандартты ерітіндісі, 1мг/мл

Теллур (IV)-нің стандартты ерітіндісі, 1мг/мл

Реакциялық қоспа: 4н калий хлоридімен 1н тұз (күкірт)

қышқылы

Натрий тиосульфаты, 0,1н ерітіндісі

Гидразин

Натрий бикарбонаты, кристалды

Калий иодиді, кристалды

Азот қышқылы, концентрленген

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған

Аммоний фториді, кристалды

Талдау барысы

50 мл екі стаканға селен (IV) мен теллур (IV)-нің белгілі мөлшерін салады, 20мл реакциялық қоспаны құяды, 0,5г қатты калий иодидін салады, бетін жауып 10 минутқа қояды. Бір стаканнан бөлінген иодты 0,05н немесе 0,1н натрий тиосульфатымен титрлейді, бұл жағдайда селен мен теллур қосындысы анықталады. Басқа стаканда қатты натрий бикарбонатымен бейтарапталған иодты ерітіндіні гидразинмен титрлейді. Бұл жағдайда тек селен анықталады. Екі титрлеудің айырмашылығы бойынша теллур мөлшерін табады. Титрлеуді платиналы электродта +1,0В (қ.к.э) потенциалда иодтың тотығу тоғы бойынша жүргізеді.

Элементті иод электроактивті қосылыс болғандықтан титрлеудің бастапқы кезінде ток күші үлкен болады; тиосульфат және гидразин титранттарын қосқан сайын иод иодитке дейін тотықсызданады, ток күші ақырындап төмендейді; эквивалентті нүктеге дейін тұрақты мәнге жетеді. Өлшеу нәтижелерін координаталары «ток күші - титрант,мл» графигіне салады да амперометрлік қисықтың екі бұтағының қиылысқан жерінен титрлеудің эквивалентті нүктесін табады.

Бұл әдіспен селен мен теллурды анықтауға мышьяк (V), сүрме (V), қорғасын, мырыш, кадмий, күміс, индийдің артық мөлшерлері кедергі келтірмейді.

Талдау барысы

0,2-1г зерттелетін үлгіні әлсіз қыздыра отырып концентрленген азот қышқылымен ыдыратады және ерітіндіні 5-8 мл-ге дейін буландырады. Егер талданатын объектіде мыс болса 40-50 мл су құяды, мысты қорғасынды пластинкада цементтейді, 15-20 мл күкірт қышқылын (1:1) қосады және күкірт қышқылының буы пайда болғанша буландырады.

Егер мыс болмаса, онда күкірт қышқылын азот қышқылды ерітіндіні буландырғаннан кейін қосады. Ерітіндіні суытады, 30-40 мл су құяды, 100-200 мл құтыға ауыстырады және белгіге дейін сумен жеткізеді.

Ерітіндінің екі аликвотты бөлігін 5 және 10 мл-ін алады, 4н калий хлоридін, 20-25 мл көлемге дейін құяды, 0,1-0,2г қатты аммоний фторидін темір (III)-ні байланыстыру үшін қосады, 0,5-1г қатты калий иодидін қосады. Ерітіндінің бетін жабады және 10 минут күтеді. Бөлінген иодты жоғарыда көрсетілгендей титрлейді.

Ескерту. Әдіс В.А.Захаров, О.А.Сонгина, Р.И.Клюевамен Қазақ мемлекеттік университетінің (қазір әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетті) химия факультетінің сирек элементтер кафедрасында жасалынған.

Сілтеме: В.А.Захаров, О.А.Сонгина, Р.И.Клюева. Иодометрическое определение селена и теллура при совместном присутствии. Заводская лаборатория, 9, 1972. стр. 1066-1067.

Селен (IV) мен теллур (IV)-ті 8-меркаптохинолинмен (тиооксин) анықтау

Селен (IV) мен теллур (IV)-мен теллур (IV) күкірт қышқылды ортада тиооксинмен элементті күйге дейін тотықсызданады.

Селен (IV) 1 М күкірт қышқылында, ал теллур неғұрлым қышқыл ортада 4 М күкірт қышқылында тотықсызданады. Қышқылды ортада (3 М күкірт қышқылы) тиооксин селен және теллурмен сәйкесінше әрекеттеседі, ол өз кезегінде олар бірге жүргенде амперометрлік титрлеу арқылы анықтауға болады. Бұл теллур осы жағдайларда тиооксинмен комплексті қосылыс түзеді, ал селен элементті селенге дейін тотықсызданады.

Теллурды тиооксин ерітіндісімен оның платиналы электродта +1,0В (қ.қ.э) потенциалда тотығуы кезінде жүреді. Селен мен теллурді бірге жүргенде титрлеуде екі соңғы титрлеу нүктесі байқалады. Бірінші соңғы нүкте тиооксин алдымен теллурмен платиналы электродта тотықсызданатын комплексті қосылыс түзуі және токтың өсуімен байланысты. Бірінші соңғы нүктеде тиооксин шығыны теллурдың титрантқа молярлық қатынасы 1:6 тең болғанда сәйкес келеді. Екінші соңғы нүктеде тиооксин ары қарай селен мен элементті селенге дейін тотықсыздануы (ерітіндіде элементті селеннің қызыл тұнбасы пайда болады) тиооксинмен әрекеттесуі және

тиооксиннің өзінің тотықсыздануымен байланысты. Екінші соңғы нүктедегі селен мен тиооксиннің молярлық қатынасы 1:4-ке тең.

Берілген әдіс селен мен теллурды өндірістік объектілерден: селенді және теллурлі концентраттар, шаңдар, агломерациялы цехтардан анықтауға пайдалануға болады.

Реактивтер

Селен (IV)-нің стандартты ерітіндісі, 1мг/мл

Теллур (IV)-нің стандартты ерітіндісі, 1мг/мл

Азот қышқылы, концентрленген

Күкірт қышқылы, 1:1 сұйытылған, 1М ерітіндісі

Тиооксин, 0,01М ерітіндісі

Талдау барысы

0,2-1 г зерттелетін үлгіні 15-20 мл концентрленген азот қышқылында ыдыратады, үштен бір көлемге дейін буландырады. 10-15 мл су құяды, қорғасын пластинкасына мысты, сынапты және басқада оңэлектрлік металлдарды (мыс пен сынап селен мен теллурды анықтауға кедергі келтіреді) цементтейді. Сосын 15-20 мл күкірт қышқылын (1:1) құяды, күкірт қышқылының ақ буы пайда болғанша буландырады, суытады, 50 немесе 100мл құтыға ауыстырады, белгіге сумен жеткізеді, 5-10 мл ерітіндінің аликвотты бөлігін алады, 1М күкірт қышқылын 20-25 мл көлемге дейін құяды, теллур мен селенді 0,01М тиооксин ерітіндісімен индикаторлы электродтың +1,0 В (қ.к.э) потенциалында титрлейді.

Титрлеу нәтижелерін координаталары «ток өлшемі-тиооксин мл» болатын графикке салады және біреуі теллурға, екіншісі селенге келетін екі эквивалантты нүктені табады.

Ескерту. Әдіс О.А.Сонгина, В.А.Захаров, И.М.Бессарабова, П.Р.Рахимжанов, И.И.Сафонов. Қазақ мемлекеттік университетінің (қазір әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті) химия факультетінің сирек элементтер кафедрасында жасаған.

Сілтеме: В.А.Захаров, О.А.Сонгина, И.М.Бессарабова, П.Р.Рахимжанав, И.И.Сафонов. Амперометрическое титрование

селена (IV) и теллура (IV) 8-меркаптохинолином. Ж.аналит. Химии, XXVI, 6, 1972, стр.1121-1124.

Селен мен теллурдың қолданылуы

Селеннің негізгі қолданылу аймағы - жартылай өткізгіштер техникасы. Жартылай өткізгіш ретіндегі селеннің жарық әсерінен электреткізгіштік қасиетіне байланысты теледидарларда, оптикалық және сигналды құрылғылардың фотоэлементтерін жасауда қолданылады. Селенді фотоэлементтер әртүрлі оптикалық қодырғыларда: люксометрде, фотометрде, экспонетрде және т.б. кең қолданылады. Жартылай өткізгіш ретіндегі селеннің басқда қасиеттері - қалыптасқан жағдайда электр тоғын тек бір бағытта өткізуі - ауыспалы токты түзетуге қолданылады.

Селеннің басқа қолданылу аймағы - шыны өндірісі. Элементті селеннің аздаған мөлшерін қоссақ шыны түсі күлгіннен қара-қызыл түске ауысады. Кобальт тұзымен бірге шыныны қара түске бояйды.

Селен сонымен қатар арнайы болат сорттарын алуға, каучуктерді вулканизациялауда, кейбір органикалық реакцияларға катализатор ретіде қолданады.

Селенге қарағанда теллур аз масштабта қолданылады. Аздаған мөлшердегі теллур қорғасынның механикалық және антикоррозиялық қасиетін жоғарлатады. Теллурды қалайы баббиггеріне қоссақ олардың қаттылығын, беріктілігін, қажалуға тұрақтылығын жоғарлатады. Қоспа ретінде теллурды басқада балқымаларға қосуға болады.

Электротехникада теллур радиоқондырғыларға тіркегіш металл ретінде және құймалардың электрге кедергілігін көтеретін компонент ретінде қосады. Элементті теллур және теллуридтер жартылай өткізгіштер болып табылады, олар оның өндірісте қолданылуын анықтайды.

Теллур сонымен бірге резиналы (вулканизация) және шыны (қоңыр және қызыл шыныларды дайындауда) өндірісінде қолданыс табуда.