

5 дәріс

Химиялық сандық талдаудың мақсаттары, түрлері және әдістері. Сынаманы даярлау, орташа сынаманы алу.

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

1.1. Орта сынама және нақты үлгі алу

Өндірістегі химиялық анализдің міндеттерінің бірі шикізаттың, мысалы, кендер мен қосалқы материалдар, отын және тағы басқалардың орташа құрамын анықтау болып табылады. Лабораторияға анализдеуге түсетін негізгі сынама анализденетін материалдардың орташа құрамын көрсетуі керек. Анализ нәтижелері анализдеуге алынған

заттың ғана құрамын көрсетеді. Негізгі сынаманың нәтижесін барлық партияға тән нәтиже ретінде қарастыруға болады.

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

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

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

Орташа сынаманың мөлшерін мына теңдеу бойынша есептейді:

$$q=K \cdot d^a$$

q – орташа сынаманың мөлшері, кг;

d – түйіршік диаметрі, мм.

Егер $d=0,1$ мм болса, онда $q=0,1 \cdot 0,1^2 = 0,001$ кг = 1г.

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

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

Барлық жағдайда орта сынаманы таңдау үлкен ұқыптылықты қажет етеді, егер анализденетін материалдың орташа сынамасы оның шынайы құрамын емес, кездейсоқ

құрамын құраса, анализ нәтижесі өз құндылығын жояды. Фундаменталдық В.Ф. Гиллебранд, Г.Э. Лендаль және тағы басқалардың «Бейорганикалық анализ бойынша практикалық басшылығында» анализденетін заттың сынамасын таңдау, кей жағдайда анализ операциясына қарағанда маңызды болып табылады деп тұжырымдаған. Мысалы, бастапқы шикізат компоненттері жөнінде қате немесе толық емес мәлімет берілсе, сынаманы таңдау кезінде пайда болған қателер нәтижесінде технологиялық үдеріс кезінде кедергілер туғызуы мүмкін.

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

1.3. Сынаманы ыдырату (ажырату), еріту

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

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

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

Еріту кезінде сирегірек қышқылдардың тотықсыздандырғыштық қасиеттерін де қолданады. Бұндай жағдай, яғни тұз (хлорлы сутек) қышқылын қолдану пиролюзитті (MnO_2) және тағы басқа да тотыққан кендерді ерітуде қолданылады. Бұнда пиролюзиттің нақты үлгісін тұз (хлорсутек) қышқылымен бос хлордың бөлінуі тоқтағанша өңдейді. Сынаманың құрамында табиғи органикалық қосылыстардың болуы бейорганикалық анализдің жүруін қиындатады. Органикалық заттар анықталатын элементтермен комплекстер түзуі мүмкін, бұндай комплекстер тұнбаның түзілуіне кедергі келтіреді немесе басқа да аналитикалық операциялардың тиімділігін төмендетеді. Сонымен, анализді жүргізу үшін әдетте сынаманың органикалық бөлігін толық бұзу қажет болады. Бұзуды «құрғақ» немесе «ылғалды» әдістермен жүзеге асырады. «Құрғақ» әдіске сынаманы от жалынында, муфелді пеште, түтіккі пеште құрыштап қыздыру, оттек ағынында немесе

«жарылғышта» өртеу жатады. Ылғалды әдіс бойынша өртеу кезінде сынаманы ұзақ уақыт бойы концентрлі азот қышқылымен немесе азот қышқылы мен күкірт қышқылының қоспаларымен, кейде тотықтырғыш (хлорат, перманганат және тағы басқалар) қоса отырып өңдейді.

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

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

1.4. Бөлу және концентрлеу

Анализденетін сынамада анықталатын компонентпен қатар бөгде немесе кедергі жасайтын заттар болады, олар қажетті элементті тікелей анықтауда қиындық туғызады.

Егер ерітіндіден бірнеше компонентті анықтау керек болса, онда аналитикалық міндеттің орындалуы да қиындай түседі. Анализденетін компонентті күрделі қоспалардан бөліп алу үшін әртүрлі бөлу әдістерін қолданады. Бөлу әдісін анықталатын қосылыс пен кедергі келтіретін элементтердің физика-химиялық қасиеттеріне байланысты таңдайды. Тәжірибеде бөлудің химиялық, физика-химиялық және физикалық әдістері қолданылады. Бөлудің химиялық әдістері заттардың ерігіштіктерінің әртүрлі болуына және тұнба алу реакциялары мен аз еритін қосылыстардың еруіне негізделген. Кедергі келтіретін компоненттерді қолайлы лигандпен берік комплексті қосылысқа айналдыру арқылы олардың әсерін бүркемелеу өте тиімді тәсіл болып табылады. Бұл кезде анықталатын компонент комплекс түзбейді немесе комплекс түзілген жағдайдың өзінде оның тұрақтылығы өте төмен болады. Мысалы, темір (III) әдетте фторидпен жиі бүркемеленеді.

Тәжірибеде бөлудің экстракция, ионды алмасу, хроматография, электрохимиялық процестер және т.б. сияқты тәсілдері кеңінен қолданылады.

Бөлу әдісін микроөлшерлерді концентрлеуде де қолданады. Осы кезде алынған концентраттағы анықталатын компоненттің құрамы бірнеше рет артады, сөйтіп анықтау шегі айтарлықтай төмендейді.

1.5. Сандық өлшемдер

Сандық өлшемдерде аналитикалық сигналдың қанықтығын анықтайды, яғни анализденетін компоненттің құрамына немесе мөлшеріне байланысты болатын қасиетінің сандық мәні өлшенеді. Гравиметриялық анализде аналитикалық сигналдың қанықтығы ретінде кептірілген немесе құрышталған тұнбаның массасы алынады, ал титриметрияда – реакцияға жұмсалған ерітіндінің көлемі, фотометрияда – ерітінді түсінің қанықтығы (оптикалық тығыздық) және тағы басқалар алынады. Сандық өлшем нәтижелері бойынша

сынамадағы анықталатын элементтің құрамын байланыс теңдеуін қолданып есептейді. Байланыс теңдеуі аналитикалық сигналдың қанықтығы (өлшенетін шама) мен анализденетін компоненттің құрамы немесе саны арасындағы сандық байланысты көрсетеді:

$$P=f(c)$$

P – аналитикалық сигналдың қанықтығы; c – концентрация. Функционалдық байланыстың түрі аналитикалық сигналдың ерекшеліктерімен анықталады. Байланыс түзу сызықты, логарифмдік және т.б. болуы мүмкін. Байланыс теңдеуі ретінде теориялық негізі бар қатынастарды да, сонымен қатар сигнал қанықтығы мен концентрация арасындағы эмпирикалық жолмен табылған қатынастарды да қолдануға болады.

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

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

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