

# Аналитикалық химия. (ОЗХТ)

## Сандық талдау әдістері.

### Дәрістер № 4.

1. Комплексті қосылыстар ерітінділердіндегі иондық тепе-теңдіктер.
2. Комплекстену функциясы.
3. Комплексті қосылыстарды талдауда қолдану.

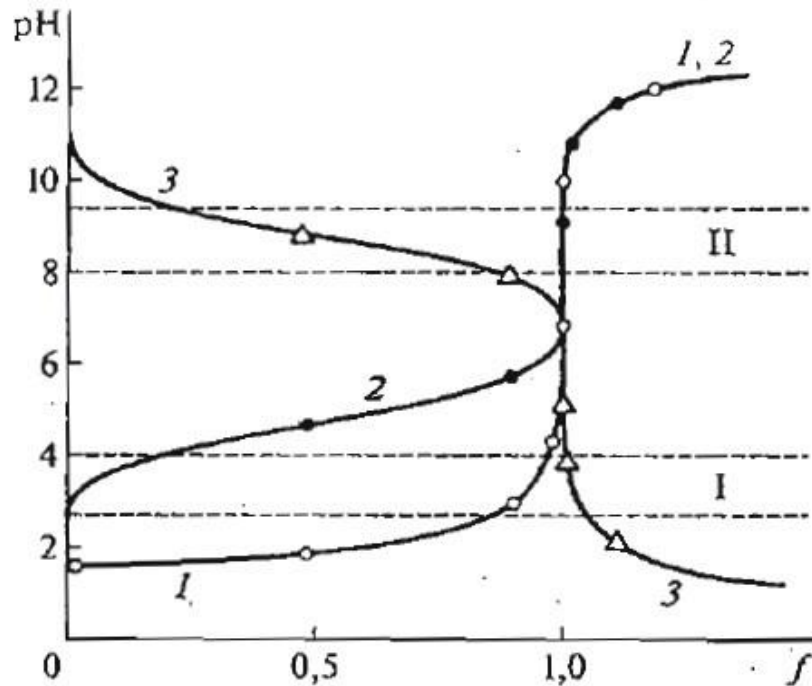
## Индикаторларға қойылатын талаптар:

- Индикатордың жарық жұту қабілеті жоғары болуы шарт, тіпті индикатор ерітіндіде аз мөлшерде болса да оның түсінің бояуын адамның көзі ажырата алуы керек.
- Түстердің өзгеруі қанық болуы керек.
- Түсі ауысу аралығы мейлінше қысқа, тар болуы шарт.

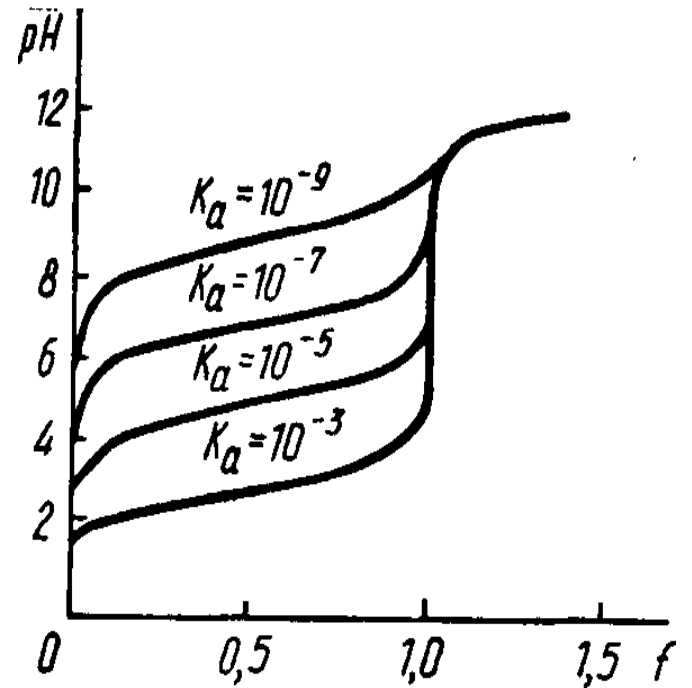
## Индикаторларды титрлеуге таңдау:

1. Индикатордың түсі ауысу аймағы ( $\Delta pH$ ) және титрлеу көрсеткіші ( $pT$ ) титрлеу секірісі орын алатын аймаққа тұспа-тұс сәйкес келуі керек.
2. Титрлеудің секіріс аймағының шекарасы белгіленген дәлдікпен анықталады ( $\pm 0.01\%$ ;  $\pm 0.1$ ;  $\pm 1\%$ )

# Титрлеу қисықтары

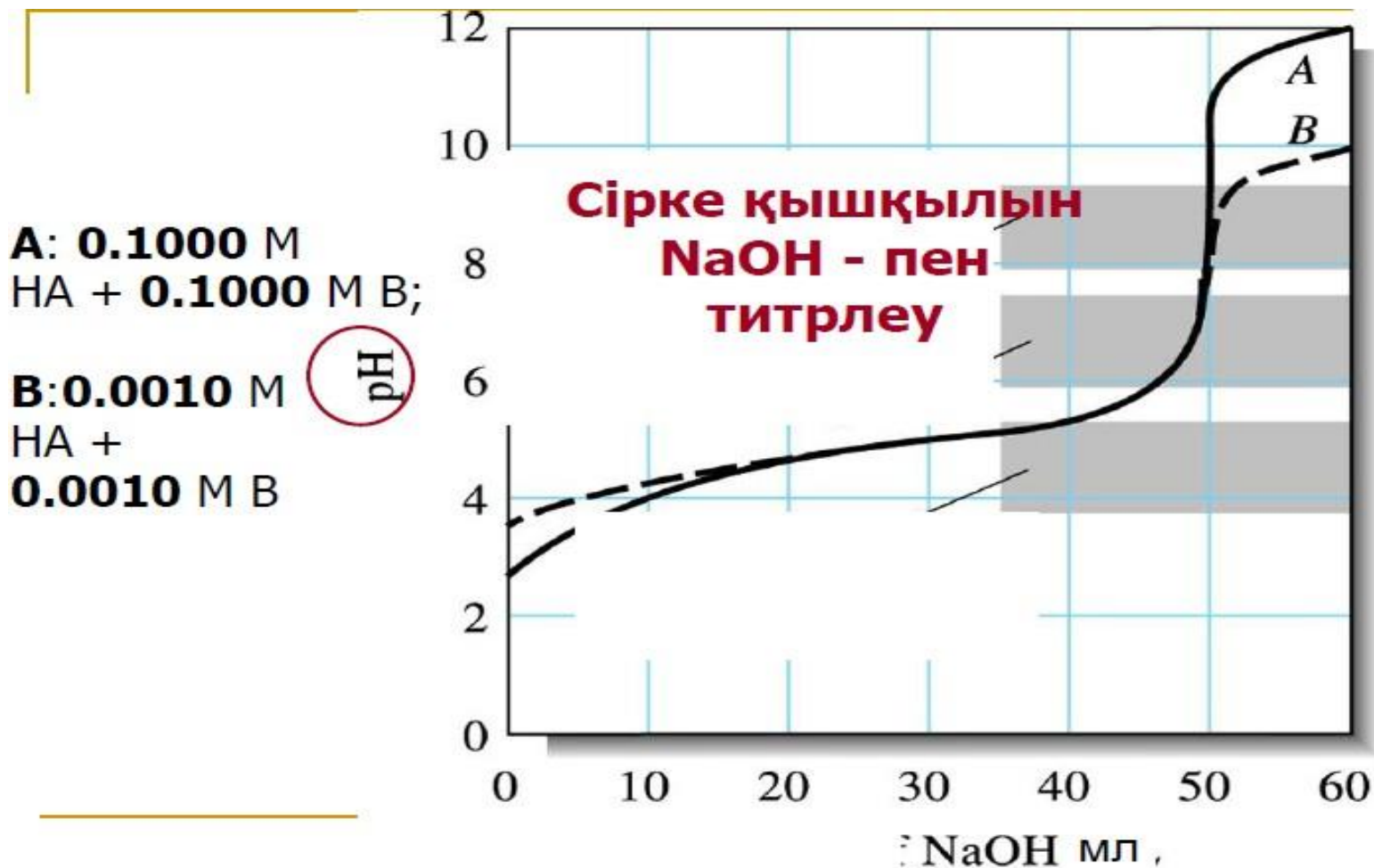


- 1 - 0,1M HCl + 0,1M NaOH
- 2 - 0,1M CH<sub>3</sub>COOH + 0,1M NaOH
- 3 - 0,1M NH<sub>3</sub> + 0,1M HCl



Титрлеу секірісі шамасына қышқыл күшінің әсері

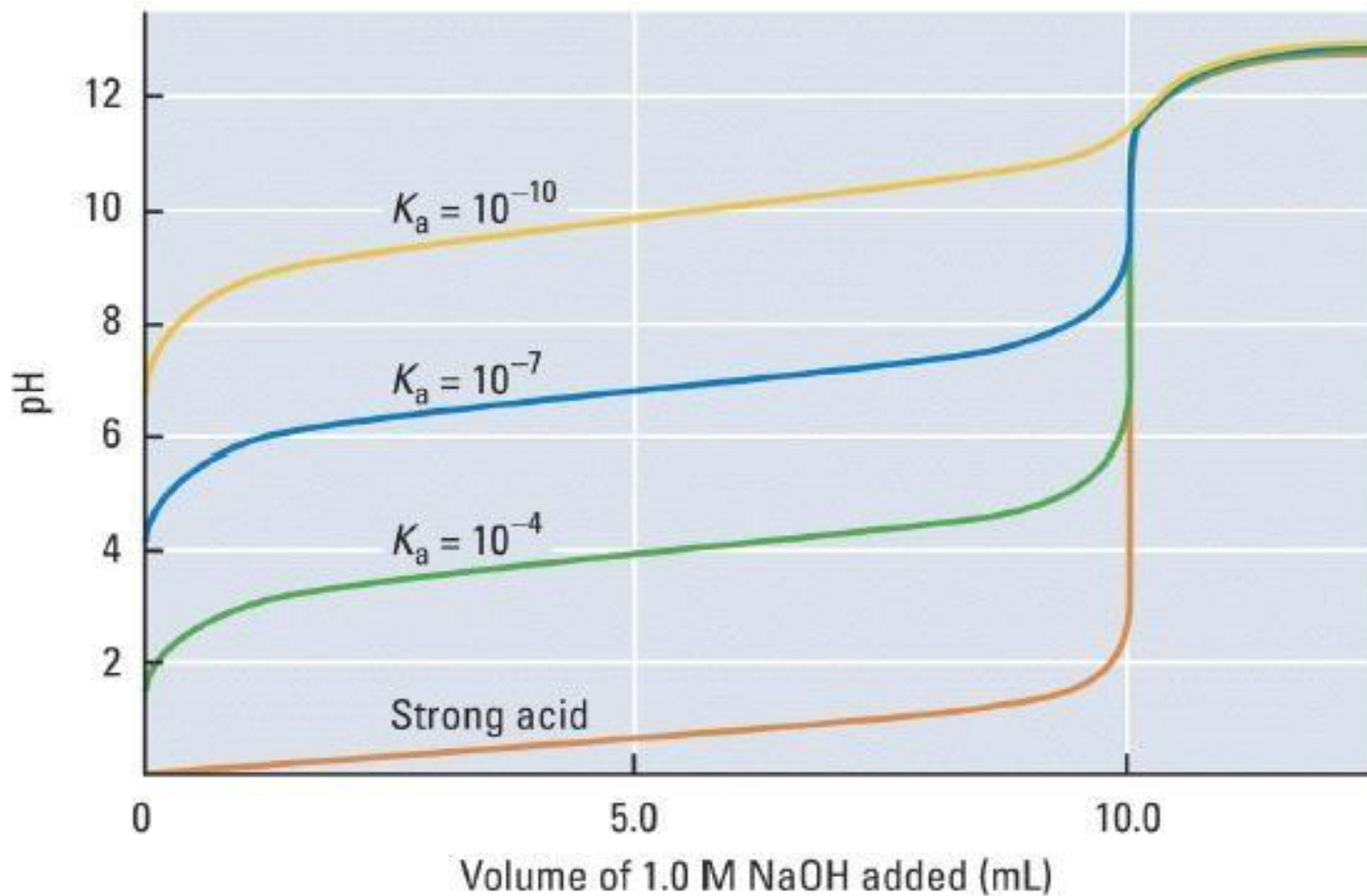
# Титрлеу секірісі шамасына әрекеттесуші заттар концентрациясының әсері



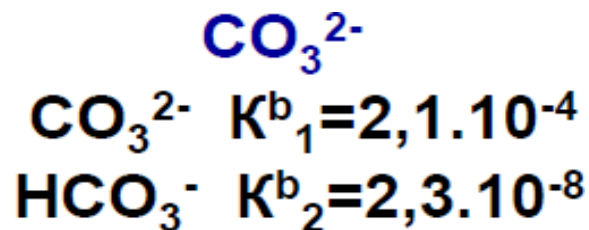
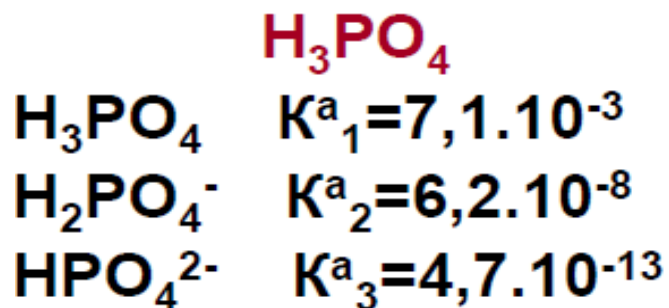
## Титрлеу секірісі шамасына әсер ететін факторлар

- **анықталатын заттың диссоциациялану (қышқылдық, негіздік) константасы:**  $K_{\text{дисс.}} < 5 \cdot 10^{-8}$  болғанда қышқылдар мен негіздер үшін титрлеу секірісі болмайды. Мысалы,  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$ ),  $\text{NH}_4^+$  ( $K_a = 6 \cdot 10^{-10}$ ),  $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$  ( $K_b = 2 \cdot 10^{-10}$ ),  $\text{C}_5\text{H}_5\text{N}$  ( $K_b = 2 \cdot 10^{-9}$ ) және т.б.
- **титрант пен анықталатын заттың концентрациясы:**
  - 1) күшті протолиттер үшін  $C < 10^{-4}$  моль/л болғанда, ал әлсіз протолиттерде  $C < 10^{-2}$  моль/л болғанда оларды титрлеу тәжірибе жүзінде мүмкін емес.
- **температура;**
- **ерітіндінің иондық күші.**

# Титрлеу қисығының секірісіне қышқыл күшінің әсері.



## Көпнегізді қышқылдар мен негіздерді сатылай титрлеу.



### *Сатылай титрлену шарттары:*

- 1)  $K_{a(1)}, K_{a(2)} \dots K_{a(n)}$  мәндері  $K_{a(n)} \cdot C_{HA} \geq 1 \cdot 10^{-8}$  шартына сәйкес болуы керек;
- 2) екі константаның бір-бірінен мына қатынасқа  $(K_{a(1)}/K_{a(2)}) \geq 1 \cdot 10^4$  сәйкес болатындай айырмашылығы болуы керек;

## 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 0,1M HCl

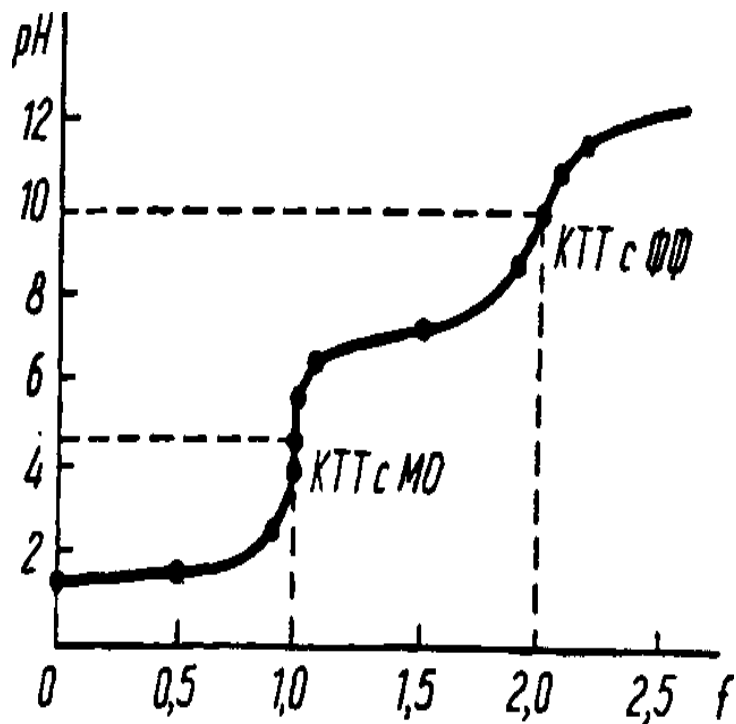
- **Титрлеуге дейін: 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>.** CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> + H<sub>2</sub>O ↔ HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> + OH<sup>-</sup> ;
- $[OH^-] = \sqrt{C^0_{Na_2CO_3} \cdot K_{b(1)}} = \sqrt{0.1 \cdot 2 \cdot 10^{-4}} = 5 \cdot 10^{-3} M$ ;  $[H^+] = 10^{-14} / [OH^-]$ ;  
**pH=11.66.**
- **1 экв. нүктеге дейін: буф. HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> / CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> ;**  $[H^+] = K_{a(2)} \cdot \frac{C_{HCO_3^-}}{C_{CO_3^{2-}}}$ ;  $C_{HCO_3^-} = \frac{C_{HCl} \cdot V_{HCl}}{(V^0_{Na_2CO_3} + V_{HCl})}$ ;  $C_{CO_3^{2-}}^* = (C^0_{CO_3^{2-}} \cdot V^0_{CO_3^{2-}} - C_{HCl} \cdot V_{HCl}) / (V^0_{CO_3^{2-}} + V_{HCl})$ ;
- **1 экв. нүктеде: NaHCO<sub>3</sub> ,**  $[H^+] \cong \sqrt{K_{a(1)} \cdot K_{a(2)}} = \sqrt{5 \cdot 10^{-7} \cdot 5 \cdot 10^{-11}} =$   
 $= 5 \cdot 10^{-9} M$ .  $[H^+] = 5 \cdot 10^{-9} M$ . **pH=8.34.**
- **2 экв. нүктеге дейін: буфер H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> / HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> ;**  $[H^+] = K_{a(1)} \cdot \frac{C_{H_2CO_3}}{C_{HCO_3^-}}$ ;
- **2 экв. нүктеде: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> ;**  $[H^+] \cong \sqrt{K_{a(1)} \cdot C_{H_2CO_3}}$ ; **pH=3.89.**
- **2 экв. нүктеден кейін: H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + HCl ;**  $[H^+] = C^*_{HCl}$ .
- 1 экв. нүктеде: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + HCl → NaHCO<sub>3</sub> + NaCl
- 2 экв. нүктеде: Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2HCl → H<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + 2NaCl



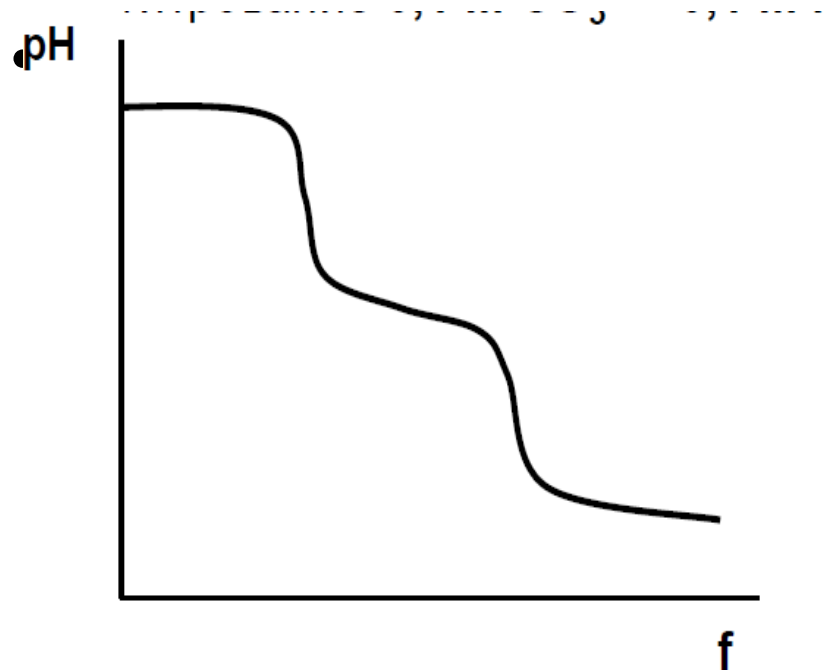
# 0,1M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>+ 0,1M HCl

V <sub>NaOH</sub> , мл	[H <sup>+</sup> ], М	pH	[OH <sup>-</sup> ], М
0,00	2·10 <sup>-12</sup>	<b>11,66</b>	5·10 <sup>-3</sup>
5,00	5·10 <sup>-11</sup>	10.30	2·10 <sup>-4</sup>
9,00	4.5·10 <sup>-10</sup>	9.30	2·10 <sup>-5</sup>
10,00	5·10 <sup>-9</sup>	<b>8.34</b>	-
11,00	5.6·10 <sup>-8</sup>	7.30	-
15.00	5·10 <sup>-7</sup>	6.30	-
19.00	4.5·10 <sup>-6</sup>	5.30	-
19.90	5·10 <sup>-5</sup>	4.30	-
20.00	1.3·10 <sup>-4</sup>	<b>3.89</b>	-
20.10	-	3.48	-
21.00	3.2·10 <sup>-3</sup>	2.50	-
22.00	-	2.20	-
25.00	-	1.85	-
30.00	-	<b>1.60</b>	-

## Көп негізді қышқылдар мен негіздерді титрлеу.



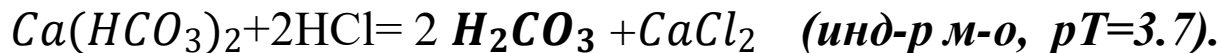
0,1M  $\text{H}_2\text{SO}_3$  ерітіндісін 0,1M  $\text{NaOH}$  ерітіндісімен титрлеу қисығы



0,1M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ерітіндісін 0,1M  $\text{HCl}$  ерітіндісімен титрлеу қисығы

## Қышқыл-негіздік титрлеуді практикада қолдану.

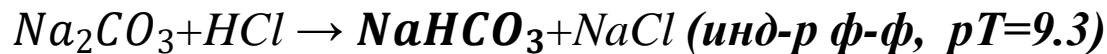
1. Судың карбонатты (уақытша) кермектілігін ( $K_{\text{карб.}}$ ) анықтау.



2. Карбонатты қоспаларды анықтау.

1)  $\text{NaOH}$  және  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  қоспасын талдау.

1 экв.нүкте:  $\text{NaOH} + \text{HCl} = \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$ ;



2 экв.нүкте:  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} \quad (\text{инд-р м-о, } pT=3.7).$

2)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  және  $\text{NaHCO}_3$  қоспасын талдау.

1 экв.нүкте:  $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{NaHCO}_3 + \text{NaCl} \quad (\text{инд-р ф-ф, } pT=9.3)$

2 экв.нүкте:  $\text{NaHCO}_3 + \text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 + \text{NaCl} \quad (\text{инд-р м-о, } pT=3.7).$

3) Винклер әдісі.

3. Фосфатты қоспаларды анықтау: ( $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4$ ;  $\text{H}_3\text{PO}_4 + \text{NaH}_2\text{PO}_4$  т. б.)

1 экв.нүкте:  $\text{H}_2\text{SO}_4 + 2\text{NaOH} = \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$

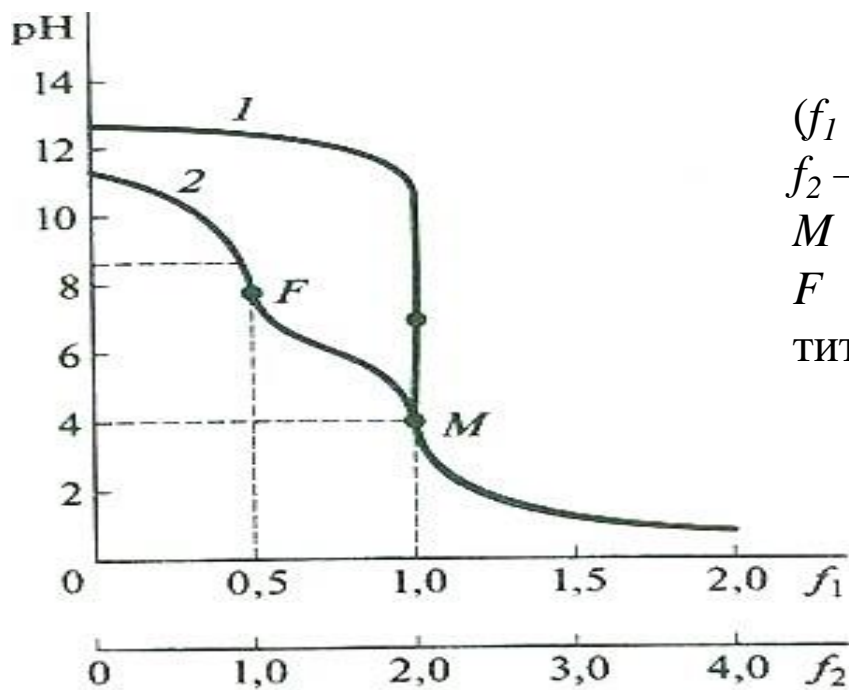


2 экв.нүкте:  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 + \text{NaOH} = \text{Na}_2\text{HPO}_4 + \text{H}_2\text{O} \quad (\text{инд-р: т-ф, } pT=9.6).$

4. Борды анықтау.  $\text{H}_3\text{BO}_3$  ( $K_{a(1)}=6.10^{-10}$ ) + маннит, глицерин  $\rightarrow$  маннитбор қышқылы  $K_a=5 \cdot 10^{-6}$ ).

5. Аммоний тұздарын және органикалық азотты анықтау. (СОӨЖ).

# Иондар қоспасын екі индикатор қолданып титрлеу (Уордер әдісі)

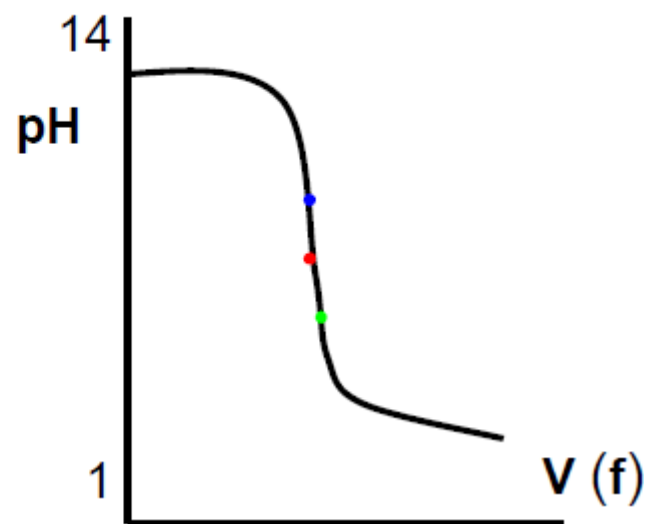
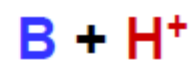
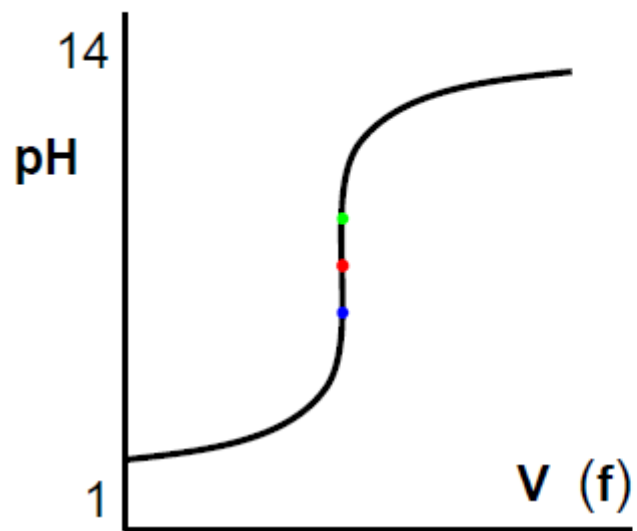
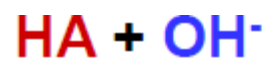


( $f_1$  – NaOH ерітіндісінің титрлену дәрежесі;  
 $f_2$  –  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  ерітіндісінің титрлену дәрежесі;  
 $M$  – метилді қызғылт сары индикаторымен,  
 $F$  – фенолфталеин индикаторымен  
титрлеудің соңғы нүктесі)

HCl ерітіндісімен NaOH (1) және  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  (2)  
ерітінділерін титрлеу қисықтары

## Индикаторлық қателіктер

Титрленетін зат -титрант	Титрлеуді аяқтау жағдайлары	Қателікті тудыратын компонент, таңбасы
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{HA} + \text{OH}^-$	$pT < pH_{\text{ЭКВ.Н.}}$	$\text{H}_3\text{O}^+$ «-» $\text{HA}$ «-»
$\text{H}_3\text{O}^+ + \text{OH}^-$ $\text{HA} + \text{OH}^-$	$pT > pH_{\text{ЭКВ.Н.}}$	$\text{OH}^-$ «+» $\text{OH}^-$ «+»
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{B}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$pT > pH_{\text{ЭКВ.Н.}}$	$\text{OH}^-$ «-» $\text{B}^-$ «-»
$\text{OH}^- + \text{H}_3\text{O}^+$ $\text{B}^- + \text{H}_3\text{O}^+$	$pT < pH_{\text{ЭКВ.Н.}}$	$\text{H}_3\text{O}^+$ «+» $\text{H}_3\text{O}^+$ «+»



## Индикаторлық қателіктерді есептеу

Водородная *Сутектік*

$$\text{ИҚ} = 10^{-\text{pT}} \cdot (V_0 + V_T) / C_0 V_0$$

Гидроксидная *Гидроксидтік*

$$\text{ИҚ} = 10^{(\text{pT}-14)} \cdot (V_0 + V_T) / C_0 V_0$$

*Қышқылдық*

$$\text{ИҚ} = 10^{(\text{pK}-\text{pT})} \cdot (V_0 + V_T) / V_0$$

*Негіздік*

$$\text{ИҚ} = 10^{(\text{pK}+\text{pT}-14)} \cdot (V_0 + V_T) / V_0$$

# Титриметрлеудің бүгінгі күнгі мәселелері

## Рутинді (жапшай) автоматтандырылған талдау

- металлургия
- тағамдық өнеркәсіп

## Күрделі жүйелердегі құрамдастарды анықтау

- табиғи қосылыстардағы топтар (ДНК)
- жасанды полимерлердің құрамы
- табиғи нысандарды талдау

## Биохимия

## Стандартты үлгілерді жасау

## Күрделі жүйелердің қасиеттерін анықтау

- тепе-теңдік константалары



## Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия (Оқулық). Алматы, 2011-474 б.
2. Мендалиева Д.К. Аналитикалық химиядан есептер мен жаттығулар жинағы. Алматы, 2003-217б
3. Исмаилова А., Злобина Е., Долгова Н. Аналитикалық химия пәні бойынша зертханалық жұмыстардың әдістемелік нұсқаулары және тапсырмалары. 2012ж.-102 б.
4. Арғымбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Оқу құралы. 2018.- 198 б.
5. Жебентяев А.И., Жерносек А.К., Талуть И.Е. Аналитическая химия. Химические методы анализа: учебн пособие. - Минск; М.: Новое знание, 2011.- 541б.
6. Бадавамова Г.Л., Мендалиева Д.К., Минажева Г.С. және т.б. Аналитикалық химиядан тест тапсырмалары. Алматы, 2006. - 178 б.
7. Кристиан Г. Аналитическая химия. Лучший зарубеж. учебник. Т.1,2. М.: Бином, 2009, 623 с.
8. МООК. Минажева Г.С. Аналитикалық химия.
9. Л.К. Кудреева, Ә.Қ. Тоқтабаева «Сапалық талдаудың теориялық негіздері оқу құралы», – Алматы: Қазақ университеті 2017. ISBN 978-601-04-2161-5 С.198