

R.Ə.ƏLİYEVƏ, S.R.HACIYEVƏ

NÜMUNƏNİN ÇƏKİSİNİN GÖTÜRÜLMƏSİ VƏ ANALİZİ

*Azərbaycan Respublikası Təhsil
Nazirliyi Elmi-Metodik Şurası
«Kimya və kimya texnologiyası»
bölməsinin 69 sayılı 06.04.2009 il
tarixli protokolu ilə dərslik kimi
təsdiq edilmişdir.*

Bakı – «Elm» – 2009

543
264

Elmi redaktoru: *k.e.d., prof. S.R.Hacıyeva*

Rəyçilər: *k.e.n., dos. Ə.Q.Babayev*
k.e.n., dos. Ə.A.Məlikov

R.Ə.Əliyeva, S.R.Hacıyeva. Nümunənin çəkisinin götürülməsi və analizi. Bakı: «Elm», 2009. – 116 s.

ISBN 978-9952-453-17-1

Kitab ali məktəblərin kimya, biologiya, kimya-biologiya, geologiya fakültələrinin tələbələri, habelə kimya, kimya-biologiya fakültələrinin magistr və aspirantları üçün nəzərdə tutulmuşdur. Ondan həmçinin analiz laboratoriyalarında işləyən mütəxəssislər də istifadə edə bilər.

Ə $\frac{1707000000}{655(07) - 2009}$



© «Elm» nəşriyyatı, 2009

Ön söz

Bir çox elmlərin inkişafı kimyəvi analizəin səviyyəsindən, laboratoriyaların metodlarla, cihazlarla və reaktivlərlə təchiz olunmasından asılıdır.

Kimyəvi analizəin elmi əsası olan analitik kimya yüz illərlə kimyanın bir hissəsi, bəzən isə əsas hissəsi olmuşdur. Son zamanlar bu elm əhəmiyyətli dərəcədə dəyişmiş, onun imkanları artmış, əhatə etdiyi sahələr genişlənməmişdir.

Dərsliyin hazırlanması zamanı myəlliflər elmi analitik kimyanın müasir səviyyəsində yaxınlaşmağa cəhd etmişlər və praktiki kimyəvi analiz üçün ayrı-ayrı istiqamətlərin və metodların nisbi əhəmiyyətinə diqqət yetirmişlər.

Təqdim olunan dərslik üç fəsildən ibarətdir. Nümunənin analizə hazırlanması adlanan birinci fəsildə nümunənin götürülməsi, saxlanması, ilkin hazırlığına dair məsələlər nəzərdən keçirilib. Analiz olunan nümunənin müxtəlif üsullarla məhlulda keçirilmə yolları və bu zaman nöqsanların aradan qaldırılma üsulları haqqında danışılıb.

İkinci fəsildə təyinatın düzgünlüyünə təsir edən faktorların açıqlanmasına həsr olunub. Burada analizəin gedişi zamanı maddə itkisi, çiklənmə mənbələri, məhlulda tarazlığın yaranması ilə əlaqəli səhvlər, alınmış məhlulun təyinat üçün yararlı olmasına və standart maddələrin köməyilə metodların düzgünlüyünə nəzarət üsulları daxil edilib.

Üçüncü fəsil konkret obyektlərin analizinə həsr olunub. Konkret obyektin analizi – murəkkəb, bir çox analiz metodlarının üstün cəhətlərini və məhdudluqlarını bilməyi tələb edən məsələdir. Fəsildə

metal və ərintilərin təmiz maddələrin, mineral xammalın, ətraf mühit obyektlərinin, üzvi və bioloji obyektlərin analizinə dair mühüm məlumatlar verilmişdir.

Dərslük əsasən kimya fakültəsinin analitik kimya kafedrasında ixtisaslaşan magistrələr, aspirantlar, elmi işçilər və analitik kimya ilə maraqlanan oxucu kütləsi üçün nəzərdə tutulmuşdur.

I FƏSİL

Nümunənin analizə hazırlanması

Bu kitabda biz nümunənin götürülməsi, analizə hazırlanması, saxlanması və analizinə dair məsələləri nəzərdən keçirəcəyik. Analiz olunan nümunənin müxtəlif üsullarla məhlula keçirilmə yolları və bu zaman nöqşanların aradan qaldırılması yollarını nəzərdən keçirəcəyik.

Nümunənin götürülməsi

Nümunənin götürülməsi metodu ən azı 2 əsas tələbata cavab verməlidir: götürülən maddənin miqdarı analiz üçün yetərli olmalıdır və nümunə analiz olunan materialın tərkibini tam əhatə etməlidir.

Qeyri-heterogen sistemlərdən nümunə götürən zaman bərk komponentin çökməsinin qarşısını əl və ya mexaniki qarışdırma yolu ilə almaq lazımdır. Nümunə materialın tərkibini tam əhatə etməsi üçün maddənin analiz üçün tələb olunan miqdarından artıq götürülməlidir. Xüsusən analitik nümunənin götürülməsi zamanı növbəti mərhələlərdə homogenləşmənin zəif getməsinə nəzarət etmək lazımdır.

Yalnız çöküntü səthindəki məhlulu analiz etmək üçün homogenləşməyə ehtiyac yoxdur və bundan qaçmaq daha yaxşı olardı. Belə ki, daha çox 2 fazanı mümkün qədər tez ayırmaq lazımdır. Əks təqdirdə analizin nəticələri düzgün olmaz.

Aerozollardan və havadakı tozdan nümunə aşağıdakı qaydada götürülür: hava axını müəyyən uducu mayedən və ya xüsusi filtdən (məs: milliməsəmə) keçirilir. Axırda maddə itkisi və ya fraksiyası ilə qarşılaşmamaq mümkün deyil. Kiçik dənəciklərdən, müxtəlif və eynicinsli bərk materiallardan götürülən nümunə miqdarı və onun xırdalanması metodları göstərilir. Nümunə götürülməsi metodları Layti və Xarris tərəfindən ətraflı öyrənilmişdir. Nümunə düzgün götürüləndə onun qeyri-bircinsliliyi ilə əlaqədar olan səhv təyinatın səhvindən kiçik olmalıdır. Homogenliyə nəzarət təkcə bir neçə asılı olmayan səhvlərlə əlaqədar olmayıb, başqa səhv mənbələri ilə də əlaqədardır. Homogenliyi yoxlamaq üçün Fişer kriteriyasından istifadə olunur. Yoxlamanın mahiyyəti bundan ibarətdir: eyni 1 nümunədən götürülmüş 1 neçə alikvot hissənin (məs: 20) səpələnməsi az müşahidə edilən müəyyən 1 metodla ölçüb, sonra isə bu alikvot hissədən birini paralel ölçmələrdə təyin edirlər.

2 ölçmə seriyaları dispersiyası aşağıdakı kimi hesablanır:

$$F = \frac{S_1^2}{S_2^2}$$

-haradaki S_1^2 bir neçə alikvot nümunə hissələrindən aparılmış ölçmə nəticələrinin dispersiyası, S_2^2 isə seçilmiş bir alikvot hissə üçün ölçmələrin nəticələrinin dispersiyasıdır. Əgər homogenlik idealdırsa, $F=1$ -dir. Qeyri-bircinsliyin artması ilə F artır. Bu yoxlamayı həmçinin qatılığı müxtəlif olan bir neçə elementlə də aparmaq məqsədə uyğundur.

Nümunənin götürülməsi və hazırlanması ölçmələrə əsasən aparılır. Məsələn, toxumun ölçüsünü 100 mm-ə yaxınlaşdırmaq məqsədilə istifadə olunan 4 mərhələli xırdalanma filizindən fasiləsiz olaraq nümunəni götürülməsi və hazırlanması sistemini nəzərdən keçirək. Filiz, şlak və kömür nümunələri üçün toxumun diametri d və lazım olan miqdarda nümunə arasındakı nisbət $Q:Q=kd^2$ kimidir. Burada k -tərkibdən asılı olaraq 0,25-22 arasında dəyişən mütənəsblik əmsəlidir. Analizin şəraitindən və verilən tələblərdən asılı olaraq nümunənin götürülməsi metodikaları müxtəlifdir.

Nümunələrin maye və ya bərk halda, toxumlar və ya tozlar şəklində fasilələrlə əllə götürülməsindən başqa, fasiləli yaxud fasiləsiz mexaniki götürülmə də mümkündür. Bunlardan sonuncusu istehsalat texnologiyası nəzərət zamanı çox vacibdir. Bəzən nümunələrin fasiləsiz götürülməsi fasiləli yaxud fasiləsiz avtomatik analiz sisteminin tərkib hissəsi olur. Böyük ölçülü bərk obyektlərdən (metal lövhələr, plastik kütlə hissələri) nümunə götürülməsi zamanı onları hər hansı üsulla kiçik hissələrə bölmək olar.

Nümunənin təyin olunan elementlə, və ya təyinatı mane olan maddə ilə çirkli olmaması vacibdir. Əksər hallarda nümunə götürücülərin materialı ilə çirklənmə təhlükəsi olur. Adətən nümunənin üst qatı çirklənməyə məruz qalır. Məlumdur ki, bitki nümunəsi toz, gübrə və yaxud ona fışqırdılmış məhlul ilə çirklənə bilər. Belə hallarda nümunəni su ilə yumaq lazımdır. Bu bəzi elementlərin itkisinə səbəb olur, lakin təyinatın səhvinin azalmasına gətirib çıxarır. Yüksək təmiz maddələrin və yarımkeçiricilərin monokristallarının analizi zamanı nümunənin səthini çirklənmədən və oksid təbəqəsindən təmizləmək üçün onları ehtiyatla turşu ilə işləməklə təmizləyirlər.

Nümunənin saxlanması

Nümunənin qablaşdırılması və saxlanması elə olmalıdır ki, o, analizin nəticələrinə xələl gətirən hər hansı təsirlərə (onlarda dəyişiklik yarada bilər) məruz qalmasın. Məhlulda bu dəyişiklik sonuncu tarazlıq halını dəyişə bilər. Analizin gedişinə xələl gətirmədən çöküntünün əmələ gəlməsinin və qabın divarlarında sorbsiyasına səbəb olmanın qarşısını almaq üçün məhlulu turşulaşdırmaq və ya ona kompleksəmələgətirici maddə əlavə etmək lazımdır. Dərinliklərdən çıxarılmış sudan nümunə götürülən zaman CO_2 -nin çıxması, O_2 -nin həll olması nəticəsində $\text{Fe}(\text{OH})_3$, CaCO_3 yaranmasının və çökmənin qarşısını almaq lazımdır. Belə hallarda nümunəni xüsusi nümunə götürücü ilə götürmək lazımdır. Əgər bioloji materiallar (qan, parça, sidik), və ya tez korlanan məhsullar o dəqiqə analiz edilmirlərsə, onda onları soyuducuda saxlamaq lazımdır.

Əgər nümunələr rütubətə qarşı həssasdırlarsa, oksidləşməyə məruz qalırlarsa (məs: sulfidlərin mineralı), onda onların tərkibi havada qaldıqda dəyişir. Belə nümunələri germetik bağlı konteynerlərdə saxlamaq lazımdır. Nümunə saxlandığı qabın, eləcə də konteynerin materialından da çirklənə bilər. Eyni zamanda atmosfer tozunu da (əsasən sənaye rayonlarında üstünlük təşkil edən) unutmaq lazımdır. Əgər metal tozunun nümunələrini plastik kütlədən hazırlanmış qablarda saxlasaq onda onun tərkibində xlorun və stibiumun miqdarı artır. Kağıza bükülmüş bitki nümunələrində isə borun miqdarı artır.

Nümunənin ilkin hazırlığı

Bəzi nümunələri əvvəlcədən qurutmaq lazımdır, çünki yüksək nəmliyə malik nümunələri ölçmək olmur. Məs: qalıqdan nümunə götürən zaman xırdalanmadan əvvəl onun nəmini yox etmək lazımdır. Həmin əməliyyatı bitki nümunələrində də aparmaq lazımdır. Nümunəni aşağı temperaturda (80⁰ C) uzun müddət qurutmaq yaxşıdır.

Bitki nümunələrini həvəngdəstədə və ya kürəli dəyirməndə xırdalayır. Bu zaman nümunəni çirkləndirməmək üçün müəyyən qaydalara riayət etmək lazımdır, çünki nümunədə makroelementlərin qatılığı çox aşağıdır. Bu məsələni aşağıdakı qaydada həll edirlər. Bitki nümunələrini dəyirməndə xırdalaya-raq xırdalanmanın müddətini qısaldırlar.

Metal nümunələrini müxtəlif mexaniki emal yolu ilə alırlar. Əgər nümunə qırıntı şəklindədirsə, onu xırdalamağa ehtiyac yoxdur. Son zamanlarda metal-ların lazer emalından istifadə olunur.

Əgər filizlər, dağ süxurları, torpaq və kömür analiz edilərsə, onda nümunənin ölçüsü 100 mkm-dən çox olmamalıdır. Böyük hissələrdən ibarət nümunələri xırdalamaq üçün vallı xırdalayıcı, həlqəli və kürəli dəyirmanlardan istifadə olunur. Emalın effektivini yoxlamaq üçün nümunəni uyğun ölçülü ələkdən keçirirlər. Kifayət qədər xırda olmayan materialı yenidən xırdalayır, çünki iri hissəciklər reaktivlə qarşılıqlı təsirdə ola bilər (xüsusilə o faktı nəzərə almaq lazımdır ki, bərk materiallar kimyəvi davamlı maddələrin sırasına daxildir). Xırdalanmanı həmçinin farfor, korund, bordan hazırlanmış həvəngdəstələrdə də aparırlar: bu zaman nümunənin çirklənməsi və təyin olunan maddənin divarlarda sorbsiyası nəti-

cəsində itkisi ehtimalı demək olar ki, aradan qalxır. Bərk və yumşaq plastik kütlələri, yeyinti məhsullarını və bioloji materialları xırdalamaq lazım olmur. Əgər xırdalamaq vacibdirsə, onları quru buz və ya maye azotun temperaturuna kimi soyudurlar, bu zaman nümunə kövrək olur və asan toza çevrilir.

Tərkibində üzvi maddələri saxlayan nümunələrin ilkin emalı

Bir çox bioloji materiallar, yeyinti məhsulları, bitkilər, üzvi reaktivlər və ya tullantı materialları çoxlu miqdarda üzvi maddələr saxlayır. Belə maddələri əvvəlcədən emal etmədən analizi aparmaq mümkün deyil. Belə ki,

a) təyin olunan element üzvi turşularla və ya digər liqandlarla kompleks birləşmə əmələ gətirir

b) nümunənin öz rəngi fotometrik analizə mane olur (qanın, onun turşularının analizində)

v) analiz zamanı köpük, emulsiya və ya çöküntü olmamalıdır

q) təyin olunan element həll olmayan şəkildə olur.

Bir çox hallarda üzvi maddələr analizin gedişinə mane olur. Bu maddələrin kənar edilməsi nümunənin təbiətindən asılı olur. Eyni zamanda təyin olunan komponentin və analiz üçün götürülən nümunənin miqdarından asılı olur. Üzvi maddələrin kənar edilməsi və həll edilməsi aşağıdakı üsullarla həyata keçirilir:

a) nümunənin əlavə emal olunması tələb olunur. Analizi birbaşa məhlulda (məhlullar üçün) və ya

nümunənin həll olmasından sonra buxarlandırmaqla (bir çox hallarda müəyyən miqdarda əlavələr etməklə)

b) turşu və ya əsaslarla qaynatmaqla üzvi maddələrin parçalanmasına və ya müəyyən miqdar üzvi maddələrinin parçalamaqla

v) nümunənin yaş halda parçalamaqla

q) yandırmaqla.

Əlavə işləmələr aparılmadan təyinat

Fotometrik analiz metodunda nümunənin əlavə işlənməsi bir çox hallarda tələb olunur. Ancaq kənarçıxmalar da mövcuddur. Belə ki, qurğuşunun fotometrik analizi zamanı onu kollektor üzərində çökdürürlər və fosfatlar şəklində molibden göyü ilə monoxlorsirkə turşusu ilə qanın plazmasından yenidən çökdürürlər. Bioloji materialların tədqiqi zamanı zülalların denaturasiyasında parçalanma məhsulu mineral turşular və ya trixlorasetat turşusu ilə işlənir. Qeyd etmək lazımdır ki, bu proses nümunənin əlavə işlənməsi kimi deyil, mane olan komponentlərin ayrılması kimi göstərilməlidir. Qırmızı çaxırın analizi zamanı sianid turşusunun qalıqları əmələ gəlir (bu heksasianoferrat çaxırın rənglənməsi üçün əlavə edilməsindən asılıdır). Bunu kənarlaşdırmaq üçün nümunə qaynadılır.

Buxarlandırmadan sonra aparılan təyinat

Bir çox hallarda təyinata mane olan komponentlər nümunənin buxarlandırılması ilə həyata

keçirilir. Lakin bu əməliyyat əlavə olunan maddələrlə aparılır, nümunədə olan uçucu maddələrin itirilməsinin qarşısı alınsın. Misal üçün bir çox metal qarışıqlarının üzvi həlledicilərdə (xlороform və s.) təyini zamanı həlledici turşəng turşusunun iştirakı ilə buxarlandırılır. Qırmızı çaxırda nitrit və nitratların təyini zamanı 10 sm³ nümunə quru kütlə alınana qədər buxarlandırılır. Sonra onun üzərinə aktiv kömür, NaCl və buzlu CH₃COOH əlavə edilir, sonra təyinatı difenilamin vasitəsilə həyata keçirilir. Aktiv kömür itkisinin qarşısını almaq və rəngli birləşmələrin udulması üçün əlavə edilir. Buxarlanma o zaman həyata keçirilir ki, alınan qrup kütlə yuxarıda göstəriləndiyi kimi az olsun. Bir çox hallarda quru kütləni yaş üsulla parçalayırlar.

Təyinata mane olan komponentləri bəzi hallarda nümunəni buxarlandırmaqla kənar etmək olar. Adətən, uçucu maddələrin itkisinə yol verməmək üçün bu əməliyyatı əlavələrin iştirakında keçirirlər. Məsələn, metal qarışıqlarının müxtəlif üzvi həlledicilərdə (xlороform, karbon 4-xlorid, etilasetat, amil spirti) təyini zamanı, həlledicini turşəng turşusu iştirakında buxarlandırırırlar. Qırmızı çaxırda nitrit və nitratların tərkibini təyin etmək üçün 10 sm³ nümunəyə aktiv kömür, buzlu sirkə turşusu əlavə edib quruyana qədər buxarlandırırırlar, sonra isə difenilaminlə təyinat aparılır. Aktiv kömür itkisinin qarşısını almaq üçün deyil, quru qalıqı təşkil edən rəngli birləşmələri bağlamaq üçün əlavə edirlər.

Buxarlandırmanı ancaq elə nümunələrə tətbiq etmək olar ki, hansıların quru qalıqı olduqca azdır, yuxarıda göstərilən nümunələrdəki kimi. Bəzən quru qalıqı közərdirlər, yaş üsulla parçalayırlar və ya əridirlər. Tərkibində böyük miqdarda üzvi birləşmələr

olan nümunələrdə uçucu maddələrin təyini əlavəsiz aparılır ki, təyinata mane olan uçucu birləşmələr kənar olsun.

Turşu və ya əsaslarla qaynadılaraq komplekslərin parçalanması, üzvi birləşmələrin parçalanması

Bir sıra hallarda bu metod məsələnin uğurlu həllinə gətirir. Məsələn, qanda mis və ya dəmirin tərkibinin təyini üçün turşu ilə qaynatmaq kifayətdir. Sənaye axıntılarında fosfatların təyini zamanı üzvi birləşmələri qələvi mühitdə $K_2S_2O_8$ -ilə oksidləşdirirlər. Sidikdə uranı(VI) təyin edərkən uranil-ionunun üzvi liqandlarla komplekslərini dağıtmaq üçün nümunəni nitrat turşusu ilə qaynadırlar; belə işlənmədən sonra uranı dibutilfosfat turşusu ilə ekstraksiya edirlər. Qaynatma ekstraksiya zamanı fazaların ayrılmasına maneçilik törədən emulsiyanın əmələ gəlməsinin qarşısını alır.

Nümunənin yaş üsulla parçalanması

Bu metodda çox vaxt nümunələr analiz üçün yararlı hala gətirilir. Nümunənin təbiətindən asılı olaraq parçalanma reaksiyası kimi oksidləşmə-reduksiya, etirifikasiya, hidroliz, deoilrasiya, nitrilləşməni göstərmək olar. Uyğun reagentlər kimi mineral turşular, oksidləşdiricilər, reduksiyaedicilər və onların qarışıqlarını göstərmək olar. Aşağıda parçalanma metodu haqqında geniş məlumat verilmişdir.

Əsas reagentlərin mexanizminə baxaq. H_2SO_4 dehidratlaşdırıcı agent və oksidləşdirici kimi çıxış edir, ($H_2SO_4 - H_2O + SO_2 + O$). Yüksək qaynamasına görə onu digər turşulara əlavə etdikdə onların gücünü artırır.

İstifadənin bir variantı da başqa reagentin əlavə edilməsindən sonra da H_2SO_4 istehsalını davam etdirməkdir. Turşunun çatışmazlığını və ya artığını yüksək qaynama temperaturuna görə kənarlaşdırmaq olmur. Əgər nümunədə çətin həll olan sulfatlar əmələ gətirən ionlar (Pb^{2+} , Ba^{2+} , Ca^{2+} böyük miqdarı) varsa, onda nümunənin əlavə emalına ehtiyac var.

HNO_3 asanlıqla oksidləşmə, etirifikasiya və ya aromatik həтта alifatik birləşmələrlə nitrollaşma reaksiyalarına daxil olur. O adətən H_2SO_4 və ya $HClO_4$ ilə birlikdə qarışıqda istifadə olunur. Bəzən HNO_3 -ün nitrolaşma reaksiyasına daxil olması davamlı birləşmələr əmələ gəlməsinə görə çatışmamazlıq hesab olunur. Belə olduqda nümunəni HNO_3 və ya H_2SO_4 ilə əvvəlcədən emal edirlər. $HClO_4$ tək və ya digər turşularla (H_2SO_4 , HNO_3) birlikdə istifadə olunur. Əsas müsbət cəhət üzvi birləşmələrə qarşı yüksək oksidləşdirici xassə göstərməsidir. $HClO_4$ ilə işlədikdə təhlükəsizlik qaydalarına riayət etmək lazımdır, belə ki, bu turşu asanlıqla parçalanır.

H_2O_2 əsas etibarilə oksidləşmə-hidrolitik reaksiyalara gətirib çıxarır. H_2O_2 təsiri ilə $C=C$ əlaqəsi olan birləşmələr asan hidroliz edən üçlü spirtə keçir. Həmin anda H_2SO_4 -ün əlavə edilməsi əks prosesə, spirtin dehidratasiyası və $C=C$ əlaqəsinin yaranmasına gətirib çıxarır. Ona görə H_2O_2 -nin əlavə edilməsi közərdilmədən sonra olsa yaxşı olar. H_2O_2 və H_2SO_4 qarışığı güclü oksidləşdirici xassələrə malik olur. HNO_3 ilə qarışıqda NO_2 qrupunun akseptor

xassəsindən istifadə olunur. Nümunənin yaş üsulla parçalanmasında həmçinin müxtəlif turşu və digər sıra reagent qarışığından istifadə olunur.

Müxtəlif maye nümunələrinin, mürəbbənin, ətin, unun, yağın analizində $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ qarışığından geniş istifadə olunur. Parçalanma müəyyən miqdar bərk və ya maye nümunəni filtr kağızında kolbaya əlavə etməklə aparılır.

Bitki nümunəsinin yaş üsulla parçalanması qurudulduqdan və xırdalandıqdan sonra $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$, $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4$ və ya $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4$ qarışıqları ilə aparılır. Ən axırda $\text{HNO}_3:\text{HClO}_4$ qarışığından istifadə olunur. Nümunə bu qarışıqda qaranlıqda saxlanılır və bir gün sonra qızdırılır. Bitki nümunələrinin və yeyinti məhsullarının analizində də H_2O_2 və H_2SO_4 qarışığından istifadə olunur. Bu qarışığın təsirindən başqa qarışıqların təsir edə bilmədiyi piridin parçalanır.

Bioloji nümunələrin tədqiqi zamanı bərabər sayda HNO_3 , $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$, HClO_4 (tək və ya digər turşularla qarışıqda) lazım olur. Nümunənin miqdarı çox az olduqda, HNO_3 çox zaman aşağı temperaturda reaksiyanın tez getməsinə təmin edir.

Müəlliflər təklif edirlər ki, sonda yaş üsulla parçalanma metodu ilə qarışıq yeyinti məhsulları közərdilsin. Axırncı mərhələdə nümunəni $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ qarışığında həll etmək lazımdır. Bəzi hallarda KMnO_4 -in istifadəsi əlverişlidir. Bu uçucu cüvəni mürəbbədə, sidikdə təyin etmək üçün standart metoddur. Həll olmuş qumun maddələri də KMnO_4 -parçalayır.

Torpağı tədqiq edən zaman H_2O_2 və $\text{Fe}(\text{OH})_3$ qarışığı ilə oksidləşmə geniş istifadə olunur. OH^- qrupunun olması katalitik effekt göstərir.

Azotun oksidlərini torpaq nümunələrində üzvi maddələri parçalamaq üçün oksidləşdirici kimi istifadə edirlər: nümunəni kolbada turşu qarışığı ilə işləyirlər və alınmış çöküntüdə $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4$ qarışığı ilə çıxan qazabənzər azot oksidlərini keçirirlər. Belə parçalanma zamanı əmələ gələn sarı rəngli nitrobirləşmələri dağıtmaq üçün Pirson $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ məhlulu ilə SO_3 buxarları əmələ gələcə kimi buxarlandırmaq təklif olunur.

Pirson həmçinin ilk növbədə yağın analizi üçün "soyuq" oksidləşmə təklif edir. Nümunəni 310-350° C-də az miqdarda H_2SO_4 saxlayan HNO_3 -lə buxarlandırırlar.

Son zamanlar üzvi birləşmələri, məsələn, karboksimetilsellulozanı uyğun nisbətdə H_2O_2 , H_2SO_4 və HNO_3 qarışığı ilə parçalayırlar. Nümunənin mexaniki itkisinin qarşısını almaq üçün onları parçalamazdan əvvəl, əgər mümkünsə ya buxarlandırırlar, ya da qızdırırlar (məs: yağlar).

Çox miqdarda zülal saxlayan mayələrin (qan, süd) köpüklənməsinin qarşısını almaq üçün isə bunun qarşısını alan maddələri, məsələn: silikon yağları və ya spirtlər əlavə edirlər. Yaş üsulla parçalanma tərkibində böyük miqdarda üzvi maddələr olan nümunələr üçün böyük əhəmiyyət kəsb edir. Yaş üsulla parçalanmada maddənin qabın divarında qalmaq qorxusu yoxdur. Ancaq metodun çatışmayan cəhətləri də var. Belə ki, birincisi, metod nümunənin böyük miqdarı ilə işləməyə imkan vermir, ikincisi isə parçalanma prosesi daimi nəzarət tələb edir.

Uçucu birləşmələrin itkisinə və məhlula düşən qarışıqlar ilə çirklənməsinə diqqət etmək lazımdır. Uçuculuqla əlaqədar itkidən fərqli olaraq nümunənin çirklənməsi ciddi problemlər yarada bilər. Uçucu

birləşmələrin itkisi bir çox səbəblərlə əlaqəlidir. Başlıcası bu itkilər parçalanma üçün istifadə olunan reaktivin və nümunənin təbiəti ilə əlaqədardır. Məsələn: neft məhsullarında Ni, Cu, V və Fe təyini zamanı bu metalların porfinləri ilə kompleksləri uçucudur. Bir çox metalların xloridləri aşağı qaynama temperaturuna (Cr, Zn, Sb, Cd, Ga, Hg, Sn, V) malik olduğuna görə HCl və NH_4Cl ilə nümunəni qaynadan zaman itki ola bilər. Həmçinin Hg, Se və As birləşmələri uçucudur.

Parçalanma üçün uyğun reagentlər və uyğun reaksiya şəraiti seçərək itkinin qarşısını almaq olar. Aşağı qaynama temperaturuna malik birləşmələrdə uçuculuğun qarşısını almaq üçün əks soyuduculardan istifadə olunur.

Qapalı qabda nitrat turşusu (və ya turşu qarışığı) ilə qızdırılma itkinin qarşısını tam almış olur və nümunənin tez parçalanmasına gətirib çıxarır. Çoxdan məlum olan məşhur variantdan biri müdafiə təbəqəsinə yerləşdirilmiş şüşə ampulada qızdırılmadır. Ancaq belə ampulaları açmaq çox çətin və qorxuludur, belə ki, qazabənzər məhlullar onun daxilində parçalanır və açıqda xaricə maddə sıçraya bilər.

Quru közərdilmə

Nümunənin hazırlanması aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir:

- a) nəmliyin kənarlaşdırılması
- b) termiki parçalanma və ya oksidləşmə məhsulları (onlar qaz fazada sonradan oksidləşə bilərlər) daxil olmaqla uçucu birləşmələrin kənarlaşdırılması

v) üzvi maddənin tam parçalanmasına kimi uçucu olmayan qalığın oksidləşməyə davamı

Praktikada emal prosesini ayrı-ayrı mərhələlərə bölmək lazım gəlmir və nümunənin görünüşündən asılı olaraq ayrıca mərhələlərin mənası dəyişilir. Əgər ki, bu proseslər ayrılıqda həyata keçirilirsə, onda birinci 2 mərhələni maddə itkisindən qaçmaq üçün aşağı temperaturda aparmaq lazımdır. Məsələn: axar suların nümunələrini rotorlu buxarlandırıcıda, qanı isə onda olan ağır metalların təyini üçün vakuumlu quruducu şkafda 30° C-də qızdırmaqla aparılır. Ümumi üsul plitkada və ya infraqırmızı lampa altında qurutmadır. Nümunəni qapalı qabda, qaz axınında və ya açıq qabda közərtmək olar.

Qapalı qabda közərdilmə

Üzvi birləşmələrin analizində Qenepel və Şeneger tərəfindən praktikaya daxil olmuş O_2 cərəyanı ilə nümunənin yandırılması metodu çoxdan istifadə olunur. Yandırılma adətən Pt katalizatorlarında başlayır. Çətin oksidləşən nümunələrə (halogenli birləşmələrə, bəzi bioloji materiallara, plastik kütləyə) yanmaya şərait yaradan maddələr, məsələn: şəkər, Na_2O_2 , karbohidrogenlər əlavə edilir. Təyin olunan komponent kolbada yerləşən maye (qələvi məhlulu, turşu, distillə suyu) tərəfindən udulur.

Metodun üstünlükləri texniki həyata keçmənin sadəliyi, itkinin olmaması və aşağı temperaturda emal daxildir. Ancaq bu metodun mühüm çatışmazlığı vardır: stexiometrik oksidləşmə üçün kifayət qədər O_2 olmadığına görə bu metod ancaq az miqdar nümunələrə tətbiq edilir. Qapalı qabda közərdilmə

təyin olunan komponentin qatılığı aşağı olduqda tətbiq edilir. Əgər təyin edilən elementin qatılığı çox az olarsa, o zaman oksigen bombasında yandırılma metodundan istifadə etmək məsləhətdir. Belə ki, oksigenin təzyiqi otaq temperaturunda 40 atm-ə (4 MPa) qədər arta bilər və buna görə də nümunənin kütləsi daha çox ola bilər (1-4 q). Yandırılma elektrik qığılcımı və ya spiralla qızdırılmaqla aparılır. Prosesin sürətini yanmanı sürətləndirən və ya yavaşdan maddələr (məsələn, NH_4NO_3 və ya SiO_2) əlavə etməklə tənzimləmək olar. Metod flüorun plastik kütlələrdə (1 M NaOH), civəni düyüdə (1 M HNO_3) və qalayın qida məhsullarında təyini zamanı istifadə edilir.

Qaz axınında yandırılma

Bu metod əsasən uçucu elementlər və ya uçucu birləşmələr əmələ gətirən elementlərə tətbiq edilir. Təcrübə O_2 cərəyanında 900-1400°C qızdırma havada və ya yandırılma üçün kvarts borusunda keçirilir. Təyin olunan element saxlayan yanma məhsulları xüsusi uducular tərəfindən (adətən maye) udulur.

Bu metodun müasir variantı – atomar oksigendə aşağı temperaturda közərdilmədir. Oksigeni 100-1000 Pa təzyiqdə yuxarı tezlikli (mikrodalğalar) şüalanma həyəcanlandırır. Bu zaman daha güclü oksidləşdirici-atomar oksigen əmələ gəlir. Axırının yaşama müddəti az olduğundan nümunə şüalanma sahəsində yerləşməlidir. Oksidləşmə temperaturu 100-200° C təşkil edir, uçucu elementlərin. (Se, As, Hg) itkisinə səbəb olur. Metod çətin yanan materiallar (plastik kütlə, şlam, his) üçün yararlıdır. O_2 -nin aşağı təzyiqinə görə aşağı temperaturu közərdilmə yavaş gedir,

ancaq buna baxmayaraq davam etmə müddəti 1 saatdan artıq olmur.

Açıq qabda közərdilmə

Üzvi maddələri kənarlaşdırmaq üçün ən qədim və sadə üsuldür. Adətən bu metod filizləri, dağ süxurları və ya təyinata mane olan maddələri kənarlaşdırmaq məqsədilə üzvi mənşəli nümunələrin analizində istifadə olunur. Məsələn: flotosion yağların qalıqlarının kənarlaşdırılmasında konsentrat filizlərinin təyini üçün nümunəni əvvəlcə 500°C qızdırmaq lazımdır. Qeyri-üzvi mənşəli nümunəni qızdıran zaman bir qisim elementlərin (Hg, Ge, Se) itkisi baş verir. Belə ki, mineralı təşkil edən maddələr itkinin qarşısını alan təbii əlavəedicilərdir. Adətən közərdilməni aşağıdakı kimi aparırlar. Nümunəni qabın (yandırılma üçün stəkan və ya puta) üstünə nazik qat çəkirlər və əvvəlcə qurudurlar, (plitka, infraqırmızı lampa altında, qaz lampasında, vakuum-eksikatorunda) sonra temperaturu yavaş-yavaş artıraraq qızdırırlar. Bunu ən yaxşısı mufel peçində etməkdir, çünki burada temperaturu tənzimləmək olar. Nümunə mümkün qədər alışmamalıdır, yoxsa itki baş verə bilər. Nümunəni əvvəlcə 300°C -ə kimi, sonra isə şərait seçilir, $450\text{-}500^{\circ}\text{C}$ -ə kimi qızdırırlar. Nümunənin və təyin olunan elementin təbiətinə uyğun olaraq optimal şərait seçilir. Ola bilər ki, qızdırılma daha yuxarı temperatura kimi aparılsın. Bu metodla bir çox nümunələri də yandırmaq olar. Yandırılma metodunun çatışmamazlığı artıq söylədiyimiz kimi itkidir.

Uçucu birləşmələrin mümkünlüyünü əvvəlcədən qiymətləndirmək üçün aşağıdakıları bilmək lazımdır:

a) təyin olunan element nümunədə uçucu birləşmə kimi ola bilərmə (tetraetilqurğuşun, civənin demək olar ki, bütün birləşmələri)

b) qeyri-üzvi birləşmələrlə reaksiya zamanı uçucu birləşmələr əmələ gələ bilərmə

v) üzvi maddələrlə reaksiya zamanı uçucu birləşmələr əmələ gələ bilərmə (qurğuşun polivinilxloriddə $PbCl_2$ -yə çevrilə bilər).

Əlavəedicilərin iştirakında közərdilmə

Közərdilməni adətən müxtəlif əlavəedicilərin iştirakında aparırlar:

a) oksidləşməyə kömək edən

b) uçucu maddələrin itkisinin qarşısını almalıdır

Putanın materialından, təyin olunan elementin xassəsindən və nümunənin təbiətindən asılı olaraq müxtəlif kimyəvi təbiətli əlavəedicilərin seçimi çox genişdir. Oksidləşməyə kömək edən mühüm əlavəedicilərdən biri azot turşusu və onun duzlarıdır, məsələn: $Mg(NO_3)$. Azot turşusunu əsasən bitkilərin və bioloji nümunələrin analizində istifadə edirlər, onu közərdilmiş qalığı oksidləşdirmək üçün yandırılmanın axırında əlavə edirlər. Bu metoda oksidləşdirici əritməni də göstərmək olar, məsələn: Na_2O_2 və ya $Na_2O_2 + NaClO_4 + NaNO_3$ qarışığı iştirakında 300-400° C bir neçə dəqiqəyə başa çatan Parra bombasında oksidləşmədir. Bu üsulu polietilenin, heyvan qanının, buğda ununun və başqa nümunələrin analizində istifadə etmək olar. Bu metod əlverişlidir, ona görə ki, ərinti qələvi alındığından uçucu elementlər (Sb, As)

itkiyə getmir. Metodun çatışmayan cəhəti ərimə üçün qarışığın artığının böyük miqdarı ilə (20 dəfə çox) çirklənmə təhlükəsidir.

Əlavəedicilərin digər qrupuna aşağı qaynama temperaturu maddələr daxildir. Onlar kimyəvi təbiətinə və durulaşdırıcı təsirinə görə maddələrin puta materialları tərəfindən tutulmasının qarşısını alır.

Əlavəedici kimi adətən H_2SO_4 istifadə edilir; o, uçucu üzvi birləşmələri parçalayır və xloridləri sulfatlara çevirir. Müxtəlif əsasi birləşmələri (qələvi və qələvi torpaq materiallarının hidrokisidləri, karbonatlar, asetatlar) anionlar əlaqələndirir. Məsələn, flüoridlərin qida məhsullarında analizində nümunəni $Ca(OH)_2$ ilə birlikdə qızdırırlar; bitkilərin analizi zamanı nümunəni əvvəlcə maqnezium asetat məhlulu ilə doyduurlar, sonra isə yandırılırlar.

Bitki nümunələrində saxlanılan bor həтта qurudulma zamanı da itə bilər. Ona görə də qurutmazdan əvvəl nümunə $NaOH$ məhlulundan keçirilir. Kömürdə germaniumun təyini zamanı nümunəni közərtmədən qabaq CaO ilə qarışdırırlar.

Əlavəedicilərə başqa bir misal kimi əsasən borun təyininə istifadə edilən Eşka qarışığını ($MgO+Na_2CO_3$) göstərmək olar.

Yuxarıda göstərilən misallar onu göstərir ki, közərdilmə zamanı əlavəedicilərin daxil edilməsi bir çox hallarda əhəmiyyətli, lakin əlavəedici kimi istifadə olunan reaktivin təmizliyinə nəzarət etmək lazımdır.

Dağ süxurlarının və filizlərin parçalanması

Bu halda parçalanma metodu nümunənin təbiəti və eləcə də təyin edilən elementin xassələri və qatılığı ilə əlaqədardır. Ayrıca mineralların parçalanması üçün nəzərdə tutulan metodikalar geoloji obyektlərin və ya nümunələrin analizi üçün həmişə yararlı deyil. Nümunənin bütün komponentlərinin həll olması imkan dairəsində miqdarı olmalıdır.

Üsulun seçilməsi zamanı itkiyə tələb olunan birləşmələrin, eləcə də çətin həll olan birləşmələrin yaranmasına diqqət etmək lazımdır, alınmış məhlul gələcək analitik reaksiyaya yararlı olmalıdır. Belə ki, hətta parçalanmanı, platin puta olmadan qələvilərlə əritməni həyata keçirmək mümkün olsa da əgər silisium sonrakı təyinatlara mane olursa (məsələn, volframın ditiolla təyini zamanı və ya ekstraksiya zamanı silisiumun emulsiya əmələ gətirdiyi bütün hallarda), SiO_2 -ni kənarlaşdırmaq məsləhətdir.

Müxtəlif analitik üsullar arasında nümunədə müxtəlif oksidləşmə dərəcəsində olan elementləri və ya müxtəlif birləşmələrin hər hansı eyni formada təyininə imkan verən faza analizi metodu xüsusi yer tutur.

Faza analizinin əsas problemi seçici həllolmədir. Aşağıda bir parçalanma və əsas parçalanma reaksiyası üçün nəzərdə tutulan əsas reagent qruplarına baxacağıq.

Bu reagentlər az miqdarda qabın materialını həll edir, ona görə də bu və ya digər metodikada fikir vermək lazımdır ki, hansı materialdan istifadə etmək lazımdır ki, qabı zədələməsin və nümunənin çirklənməsinin qarşısını alsın.

Nümunənin turşularla emalı

Turşu emalı nümunənin tam həll olmasına gətirib çıxarır. Silikat saxlamayan minerallar (karbonatlar, turşularda həll olan sulfidlər və s.) istisnaqlıq təşkil edir. Lakin onlar təmiz halda az rast gəlinir. Turşularla emal seçici həll olmanı təmin edir; həlledicinin seçilməsi nümunənin tərkibindən, təyin olunan komponentin kimyəvi xassələrindən və qatılığından, mövcudolma formasından asılıdır.

Oksidləşdirici olmayan turşularla parçalanma əsasən elementin oksidləşmə dərəcəsinə dəyişir. Lakin bəzi elementlərin oksidləşmə dərəcəsi o zaman dəyişə bilər ki, kompleksmələğətirici liqand olan turşu anionu sistemdə oksidləşmə–reduksiya potensiyası alınır dəyişir. Məsələn, turşularla emal zamanı dağ filizlərində uranın oksidləşmə dərəcəsinə müəyyən etmək prinsipinə mümkün deyil. Belə ki, dəmir(II)-dəmir(III) sistemində turşu anionunun növündən asılı olaraq ya oksidləşdirici, ya da reduksiyaedici ola bilər.

Çox vaxt parçalanmanı hər hansı bir turşu ilə yox turşu qarışığı və ya müxtəlif əlavəedicilərlə birlikdə turşu ilə aparırlar. Parçalamaq üçün çox vaxt HCl-dən istifadə olunur. O, bir çox maddələri effektiv həll edən güclü turşudur. Bir sıra metal ionu ilə anion komplekslər verir, çox az sayda ionlar ilə həll olmayan çöküntülər verir. Turşu artığını buxarlandırmaqla kənarlaşdırmaq olar. HCl tərkibində zəif polimerləşmiş halda silisiumu olan təbii və süni silikatları da (ortit, sement və s.) həll edir.

HCl ilə parçalanmanın çatışmazlığı ondan ibarətdir ki, metal sırasının xloridləri (Ga, As, Sb, Sn, Se, Hg) uçucudurlar. Onları tutmaq üçün xüsusi

qaydalar lazımdır, bir çox materiallar (SiO_2 , pirit, silikatların bir çox növü boksitlər, metalların oksidləri) mövcuddur ki, onlara HCl ya az, ya da heç təsir etmir. HCl çox vaxt H_2O_2 ilə birlikdə istifadə olunur, belə ki, H_2O_2 -nin əlavə edilməsi ilə güclü oksidləşdirici - atomar xlor əmələ gəlir. HNO_3 çox vaxt HCl ilə 1:3 nisbətində istifadə olunur (çar arağı). Həmçinin onun HCl ilə qarışığı başqa nisbətlərdə tətbiq olunur. HNO_3 -ün digər turşular (H_2SO_4 , H_3PO_4 , HClO_4) ilə də qarışığı istifadə olunur.

Çar arağından əmələ gələn HNO_3 və NOCl parçalanmasından əmələ gələn oksidlər güclü oksidləşdiricilərdir. Dağ suxurlarının sulfidlərini həll etmək üçün HNO_3 daha əhəmiyyətlidir.

Uyğun emaldan sonra H_3PO_4 nümunəni parçalamaq üçün çox effektiv reagent ola bilər. H_3PO_4 qızdırılması (300°C) çox aktiv parçalayıcı reagent olan fosfor turşusunun əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır. H_3PO_4 dəmir filizlərinin və boksitlərin parçalanması üçün istifadə olunur. HF adətən digər turşularla çox vaxt kükürd və ya azotla birlikdə istifadə olunur. N turşusunu sulfidləri və aşağı oksidləşmə dərəcəsində olan metal ionlarını oksidləşdirmək üçün əlavə edirlər. Sulfat turşusunu və ya hər hansı digər turşunu, həmçinin qarışığın qaynama temperaturunu artırmaq və yaxud $\text{SiO}_2 + 6\text{HF} = \text{H}_2\text{SiF}_6 + 2\text{H}_2\text{O}$ reaksiyasının tam getməsi məqsədilə suyun udulması üçün istifadə etmək olar. Əks halda nümunənin parçalanmasından qabaq turşu yüksək t° -da uçacaq (HF-un qaynama temperaturu $106-112^\circ\text{C}$ -dir).

Digər reaksiya hadisələri zamanı mineral turşu iştirakında parçalanma donur. Çox zaman nümunəni HF ilə işləyirlər və uzun müddət saxlayırlar və ancaq bundan sonra qızdırırlar. Qızdırılmanı əvvəlcə HF-in

miqdarını artır-a-artıra aparırlar. Onun bir hissəsi uçduqda isə başqa turşu əlavə edirlər.

HF ilə parçalanma – silikatların kristallik qəfəsini dağıtmaq üçün yeganə mümkün metoddur, lakin o bir çox çətinliklərlə bağlıdır. Başqa mineral turşularla reaksiyanı şüşə qabda aparmaq mümkün olduğu halda HF-la ancaq onun təsirinə davamlı olan platindən və ya plastik kütlədən hazırlanan qablarda işləmək olar.

Bir sıra elementlərin (Ga, B, V, Se) floridləri uçucudur, bundan başqa bəzi elementlər (Zr, Th, Ga, Ln) qələvi metalların iştirakında davamlı və çətin həll olan komplekslər əmələ gətirir. Belə hallarda digər turşuları, əsasən də H_2SO_4 və ya $HClO_4$ əlavə etmək əhəmiyyətlidir.

Flüoridlərin mikromiqdarda qalıqları elementlərin sonrakı təyininə mane ola bilər. Bu təsiri Al^{3+} və ya Be^{2+} iştirakında H_3BO_3 ilə qızdırmaqla aradan qaldırmaq olar.

Üzvi və qeyri-üzvi nümunələrin parçalanmasında şüşə, kömür üzərinə qoyulmuş bombadan istifadə etmək olar. O $200^{\circ}C$ -yə kimi qızdırılmaya dözdür. Parçalanma üçün HF, HCl, HNO_3 və ya bu turşuların qarışığından istifadə olunur. Temperaturun artması ilə reagentin oksidləşmə qabiliyyəti artır və parçalanma prosesi də uyğun olaraq tezləşir. Təcrübə göstərir ki, qabın tez-tez çalxalanması nümunənin tam parçalanmasına gətirib çıxarır.

Dağ saxurlarının parçalanması üçün başqa turşuların qarışıqlarından da istifadə olunur, lakin biz bunlara ayrıca baxacağıq.

Cədvəl 1-də misal kimi bir sıra üsullar göstərilmişdir.

Müxtəlif filizlərin turşularla parçalanması üçün reagentlər

Analiz olunan nümunə	Təyin olunan element	Parçalanma
Silikatlar	Bütün mik roelementlər	HF+H ₂ SO ₄
Xrom filizi	Eyni	H ₂ SO ₄ +HCl+NaCl ²
Sirkon	>>	HF+H ₂ SO ₄ , KHF ₂ ilə sonrakı əridilmə
Maqnetit	Ge	H ₃ PO ₄ +KMnO ₄
Sfalerit	Tl, Co, Ni	HCl+HNO ₃
Tetraedrit	Fe	H ₂ SO ₄ +(NH ₄) ₂ SO ₄
Falers	As	HNO ₃ , sonra H ₂ SO ₄
Şpinel	Bütün mik roelementlər	H ₂ SO ₄ +(NH ₄) ₂ SO ₄
Piroxlor	Eyni	H ₂ SO ₄ +(NH ₄) ₂ SO ₄
Pirit	>>	HCl+HNO ₃
Monasit	Ln	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂
Manqan filizləri (pirolüsit və s.)	Bütün mik ro elementlər	HCl; qalığı ayrıca emal edirlər
Flüorit	Eyni	
Civə filizləri	Eyni	H ₂ SO ₄ ;HCl (qalığın parçalan)
Boksitlər	>>	HCl+HNO ₃ +H ₂ SO ₄
Sulfid filizləri	Cu	H ₂ SO ₄ +HCl+HNO ₃ H ₃ PO ₄ +HCl

Əgər analiz yüksək dəqiqlik tələb etmərsə, onda əsas tələb parçalanmanın kifayət qədər tezliyi və sadəliyidir. Bu metodlar geolji nümunələr haqqında tez məlumat almaq üçün lazımdır.

Əritmə

Əritmə əsasən turşularda həll olmayan nümunələrin parçalanması üçün tətbiq olunur. Belə parçalanma zamanı baş verən reaksiyalara Lyisin turşu-əsas nəzəriyyəsinə əsasən baxılır. Əritmənin prinsipi belədir: turşu təbiətli nümunələri parçalamaq üçün əsasi reagentlər və əksinə əsasi təbiətli nümunələri parçalamaq üçün turşu reagentlər lazımdır. Əritmə temperaturu (və ya zəif qızdırılma tətbiq edilsə, qızma) 500-1000°C intervalındadır. Yüksək temperatur heterogen reaksiyaları tezləşdirir. Uğurlu seçilmiş metodikada parçalanma bir neçə dəqiqəyə başa çatır. Çətin parçalanan mineralların əriməsi 1-2 saata aparılır.

Əritmə üsullarını parçalanma üçün istifadə olunan reagentlərin kimyəvi təsiri və onların oksidləşdirici xassələrinə uyğun olaraq bir neçə qrupa bölmək olar:

a) əsasi ərimə (qələvi metalların karbonatları, qələvilər)

b) turşu ərimə (qələvi metalların pirosulfatları və ya hidrosulfatları KHF_2 , B_2O_3)

v) oksidləşdirici ərimə (Na_2O , qələvi metalların nitratlarının, qələvi metalların karbonatları ilə qarışığı və ya qələvilərlə)

q) reduksiyaedici ərimə (PbO , KCN-in Na_2CO_3 və ya bura ilə qarışığı)

d) digər üsullar ($\text{K}_2\text{CO}_3+\text{S}$, $\text{Na}_2\text{S}+\text{S}$)

Turşularda həllolma aparılan şüşə qab əritmə üçün yararlı deyil, belə ki, emal yüksək temperaturda gedir və əmələ gələn ərintilər korroziya xassələrinə malikdir. Cədvəl 2-də tez-tez istifadə olunan reagentlərlə işləmək üçün hansı materialların lazım olması haqqında məlumat verilmişdir.

Əritmənin temperaturu və davamlılığı təkcə reagentin ərimə temperaturundan yox, həm də parçalanan birləşmənin tərkibindən də asılıdır. Bir neçə oksidin (dəmir oksidin, xromun, titanın, korundun, odadavamlı materialların) və silikatların (sirkon, turmalin) parçalanması temperaturda və uzun müddət davam edir. Eyni zamanda çirklənməni və korroziyanı azaltmaq üçün əritməni daha aşağı temperaturda aparırlar. Bu məqsədlə qarışığın ərimə temperaturunu aşağı salmaq üçün ərintiyə flüs maddəsi əlavə edirlər.

Biz burada flüs kimi istifadə olunan bəzi birləşmələrin ərimə temperaturuna baxacağıq; NaOH 328°C, KOH 360°C, Na₂CO₃ 850°C, K₂CO₃ 984°C, NaKCO₃ 500°C. Ərimə zamanı puta materialının korroziyasını Trofima və Busev ətraflı şəkildə öyrənilər.

Cədvəl 2.

Əritmə zamanı istifadə olunan materiallar.

Əritmə üçün reagentlər (qarışıqlar)	Əritmə temperaturu °C	Putə düzələn materiallar
Qələvi metalların karbonatları	500-1000	platin, sirkon, qrafit (şüşə kömür)
Qələvilər Na ₂ CO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇	400-500	Dəmir, nikel, gümüş, sirkon
B ₂ O ₃	800-1200	Platin
K ₂ S ₂ O ₇ , (KHSO ₄)	600	Platin
KHF ₂	500	Farfor, platin (şüşə)
Qələvi metalların karbonatları + S	700-800	Platin, farfor
Qələvi metalların karbonatları+ +CaO(MgO)	300-400	Farfor, platin

Aşağıdakı metod yaxşı məlumdur; ərimə temperaturundan aşağı temperaturda qızdırılma (məsələn, $\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{MgO}(\text{CaO}, \text{ZnO})$ və ya Na_2O_2 ilə). Qızdırılma zamanı qızmanın davamlılığı artır. Belə ki, t° -un azalması ilə bərk fazalı heterogen reaksiyaların sürəti əhəmiyyətli dərəcədə azalır.

Parçalanma şəraiti digər faktlarla yanaşı nümunənin həcmindən də asılıdır. Əgər nümunə kifayət qədər homogen, metodun həssaslığı yüksəkdirsə, bir qədər nümunə götürmək lazımdır.

Nümunənin miqdarı 1-2 q, əritmə üçün qarışığın miqdarı isə 10-15q-dan artıq olmamalıdır. Sonuncu məhdudiyyət ərimə üçün putanın ölçüsündən və məhlulun həcmindən asılıdır.

Putanın materialını ərintinin kimyəvi və korroziya xassələrini bilərək seçmək lazımdır (Cədvəl 2-də verilmişdir). Mümkün qədər nümunələrin tərkibini də nəzərə almaq lazımdır.

Nümunəni həll olan hala salmaq üçün əritməni həyata keçirirlər. Ancaq həllolma həmişə axıra kimi olmur. Əgər parçalanmadan sonra sistemdə həll olmayan birləşmələr əmələ gətirən kation və anionlar iştirak edirsə, onda ərintini həll etmək cəhdi əvvəl parçalanan birləşmənin əmələgəlməsinə gətirib çıxaracaq. Belə hallarda su ilə çıxarılma aparırlar.

(Məsələn, Na_2CO_3 ilə ərintidən sonra SO_4^{2-} ionunu su ilə çıxarırlar və beləliklə BaCO_3 -dan ayırırlar).

Filizlərin və dağ süxurlarının əritmə yolu ilə parçalanması üçün mühüm reagentlər

Analiz olunan Nümunə	Reagent	Qeyd
Silikatlar	NaOH+Na ₂ O ₂ Na ₂ CO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇ LiBO ₂ (H ₃ BO ₃ +LiF) KHF ₂	
Çətinparçalanan silikatlar		
Oksid filizləri (Al, Fe, Ti, Cr)	Na ₂ CO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇ ;B ₂ O ₃ Na ₂ CO ₃ +H ₃ BO ₃	Əridilmə
Sirkon, turmalin, berill xromit oksidi	Na ₂ CO ₃ +MgO	
Aliminum və dəmirin filizləri	KHSO ₄ (və ya K ₂ S ₂ O ₇)	
Oksid filizləri	Na ₂ CO ₃ +Zn Na ₂ O ₂	
Filizlərin bütün növləri	CaO+KMnO ₄	Əridilmə Ta təyində
Molibdenit silikatı	Na ₂ O ₂	Re təyində
Platin filizlərinin konsentrasi	Na ₂ CO ₃ +NaNO ₃	
Sb filizi, pirit	KOH+NaNO ₃	
Xromit	Na ₂ CO ₃ ; (NaPO ₃) _n	
Boritlər	NaCN	
Kassiterit	Na ₂ CO ₃ +Na ₂ B ₄ O ₇ + +Pb ₃ O ₄ + üzvi reduk siyaedici	
Sulfid filizləri		Au, Ag təyində qurğuşun, putada təyin olunan elementləri alırlar

Parçalanmanın digər üsulları

Nümunənin parçalanması üçün yuxarıda deyilən metodlardan başqa metodlar da var. Onlar daha universal, bəzi hallarda daha sadə və ya daha effektivdir.

İonitlərin köməyi ilə parçalanma. Bu üsul çətin həll olan maddələrin, məsələn, apatitlərin, boritlər və ya gipsin analizində istifadə olunur. Bu çətin həll olan birləşmənin tərkibinə daxil olan kation və anionları parçalamağa imkan verir: ionlardan biri ionit fazası, digəri isə məhlula keçir.

Qaz cərəyanında parçalanma. Belə parçalanma üsulunda eyni zamanda həm nümunənin parçalanması, həm də komponentlərin parçalanması həyata keçir, yanma temperaturunda ($600-1300^{\circ}\text{C}$) təyin olunan komponent uçucu birləşmə əmələ gətirir. O_2 cərəyanında və ya havada qızdırılma zamanı civəni və sulfiddəki kükürdü təyin etmək olar, hətta molibdenitin analizində Mo-i Re-dan ayırmaq olur.

SnO_2 , TiO_2 , Ta_2O_5 saxlayan oksid filizlərini H_2 cərəyanında qızdırmaq lazımdır. Aşağı qaynama temperaturu metalları (Zn, Cd, Pb) N_2 cərəyanında buxarlandırmaq olar. S, As, Sb, Sn, Hg, Bi və Se təyininə ən ümumi üsul qazabənzər xlor ilə xlorlaşdırma, BaSO_4 -ün parçalanmasında və uçucu xloridlər əmələ gətirən V və Mo təyininə HCl və ya Fe və Al lantanoidlərdən kənarlaşdırılmasında CCl_4 -ün istifadə olunmasıdır.

Piroliz və hidropiroliz. Bu metod ilk növbədə flüoridlərin təyində istifadə olunur. Nümunəni silikatların ləğvi üçün əlavəedicilərlə (WO_3 , UO_3 , Pb_2O_3) ilə qarışdırırlar və su hamamında və ya nəm havada $1200^\circ C$ -yə kimi qızdırırlar, bu zaman əmələ gələn HF su ilə udulur və F^- fotometrik və ya titrimetrik təyin edilir.

Metalların, ərintilərin və bəzi metal birləşmələrini həllolması

Bütün analiz olunan nümunələrin bir hissəsini, metallurgiya istehsalı məhsulları radiotexniki materiallar və yarımqeçiricilər təşkil edir. Bu nümunələrin analizə hazırlanması zamanı təyin olunan komponentin məhlul halına keçirilməsinə xüsusi diqqət yetirmək lazımdır.

Metalların analizində əritmə dağ saxurlarının analizindəki kimi bir o qədər də rol oynamır. Metalların təyində əsas parçalanma metodu müxtəlif turşularda və ya turşu qarışığında həllolmadır.

Həmçinin elektrokimyəvi metodlar, bəzi hallarda isə qaz axınının qızdırılma metodlarında da istifadə edilir. Oksidləşdirici olan bu və ya digər metalın turşuda həll edilməsi Me-in elektrokimyəvi gərginlik sırasında yerləşməsindən asılıdır. Göstərilmişdir ki, H^+ ionu ilə oksidləşmə o halda baş verir ki, sistemin normal potensialı M/M^+ sisteminin potensialından, H_2/H^+ -dən daha mənfidir (qələvi metallardan tutmuş qurğuşun da daxil olmaqla). Ərintilər üçün elektrokimyəvi yaxınlaşmalar daha çətindir: daha müsbət potensiallı metallar məhlula keçə bilirlər.

Məsələn, maqnezium ərintilərinin analizində HCl misin məhlulə keçirilməsi üçün yararlıdır.

Həllolma zamanı təkcə elektrokimyəvi gərginlik sırası yox, həm də turşu anionunun kompleks-əmələgətirici xassəsi də rol oynayır. Kompleks əmələgətirmə təkcə tarazlığa təsir etmir, həm də həllolmanın sürətini artırır və hidroliz və polimerləşmənin qarşısını alır. Bu nöqtəyi nəzərdən HF-un davamlı flüorid kompleksləri əmələ gətirdiyinə görə Nb və Ta-ın həll edilməsi üçün istifadə etmək əlverişlidir. Alüminum ərintilərində Ti-ın təyini üçün HCl-a H_2SO_4 əlavə etmək əlverişlidir. Bəzi hallarda metalın həll edilməsi üçün oksidləşmə yox, reduksiya lazımdır. Məsələn Zn qırıntıları iştirakında CeO_2 -nin H_2SO_4 -də həll edilməsi; iş ondadır ki, Ce^{3+} -i Ce^{4+} -dən fərdi olaraq daha böyük qatılıqlı və daha davamlı formada almaq olar.

Ferritlərin reduksiyasını hidrogen cərəyanında aparırlar; bu üsul nümunənin H_2SO_4 -də həll edilməsindən qabaq silisiumun təyində istifadə olunur.

Çox vaxt elektrokimyəvi həllolmadan istifadə olunur. Belə ki, çox vaxt Si-u Al-da təyin edirlər: analiz olunan nümunə bu zaman anod olur; elektrolit kimi isə 2,5 M HNO_3 -dən istifadə edilir.

Metalların və ərintilərin həll edilməsinin bəzi məlum metodları cədvəl 4-də sadalanıb.

Bu metodların sadalanması onu göstərir ki, parçalanma üsulunun seçilməsi təkcə analiz olunan nümunənin təbiətindən deyil, həm də analizin gedişindən asılıdır. Bu sual konkret təyin olunan metodikalarla bağlıdır.

Metalların və ərintilərin həlledilməsi metodları

Reagent	Metal (ərinti)	Təyin olunan elementlər
H ₃ BO ₃ +HF+HNO ₃	Sn və Pb ərintisi	Al, Ag, As, Au, Bi, Cd
Na ₂ O ₂ , NaKCO ₃	Ferratitan, ferraxrom, ferromanqan, ferrosilisiyum	
HCl+Br ₂	Pb, Sb, Cu, maqnezium və onun ərin-tisi	
NaOH məhlulu	Al, Mg, Si, Polad	
Çar arağı	Cu, Ni, Pt ərintisi	
HCl+H ₂ O ₂	W və Pb ərintisi, Al xromlu polad	
HClO ₄	Al ərintisi, Mg ərintisi	As, Cr, Cu, Zr, Co, Al, Fe, Be
H ₂ SO ₄ +HNO ₃ +H ₃ PO ₄	Al ərintisi	
Nb		
HK+HNO ₃	Miş-metallik, ferritlər	Mu, Cr, B
HCl	Mo	P
H ₂ SO ₄ +HCl+HNO ₃	Nb, Ta, W	Co, Ni, Cr, Cu
HF	Au	Mn
HNO ₃	Cd, Cd, Se	Mn
HNO ₃ və ya H ₂ SO ₄ +Br ₂		

Faza analizi

Faza analizi praktiki cəhətdən çox əhəmiyyətlidir. Bərk nümunənin analizi zamanı seçici həllolmanı aydınlaşdırması və təyin olunan elementin müxtəlif formalarının ayrılması hallarını nəzərdən keçirəcəyik. Bir çox hallarda həllolma özü-özlüyündə seçici olmur, təyinat isə seçici olur. Nümunə kimi MnO_2 -nin $Mn(II)$ iştirakı ilə manqanlı filizlərdə turşəng turşusunda həllolması yolu ilə və oksalat turşusunun artığının və ya $Fe(III)$ ionunun iştirakı ilə $Fe(II)$ -nin dağ suxurlarında təyininə əsaslanır.

Faza analizi birinci növbədə aşağıdakı tədqiqatlarda mühüm rol oynayır:

1. Torpaq
2. minerallar və onlardan hazırlanan məhsullar
3. metallurgiya

Torpaqdan nümunə çəkisinin götürülməsi və analizə hazırlanması

Torpaqda müxtəlif həll olan birləşmələrin qatılığının təyini aktual məsələlərdən biridir. Belə ki, bu ionların məhluldakı qatılığı bu və ya hər hansı bir kənd təsərrüfatı məhsullarını yetişdirmək üçün vacibdir. Belə ki, bu ionların torpaqda çatışmaması və ya artığı bitki üçün zərərli olur, məsələn, Al-un artıq miqdarı bitkiləri və mikroorqanizmləri zəhərləyir.

Analizin məqsədindən asılı olaraq təyin olunan komponentlər aşağıdakı kimi bölünürlər:

a) torpaqda kationların dəyişməsi. Bu cür təyinat nümunə çəkisini NH_4Cl , ammonium asetat və ya KCl -la qarışdırmaqla əldə edilir.

b) torpaqda olan mikroelementlərin (hərəkətli) bitkilər tərəfindən udulması.

Çox əhəmiyyətli mikroelementlərdən biri bordur. Boru təyin etmək üçün nümunə qaynar suda həll edilir. Mn, Mo, Cu, Co və Zn təyin etmək üçün analiz olunan nümunə durulaşdırılmış mineral turşularda (0,5M aşağı) və yaxud natrium asetat və ya ammonium asetat da həll edilir. Belə olduğu halda pH 3,7-4,7 (zəif turşu) olur.

v) gübrələrin tərkibinə əlavə olunan elementi, adətən, torpağın tərkibində asan həll olan fosfatların miqdarını bilmək vacibdir. Bunları təyin etmək üçün bir çox həllediciləri götürmək mümkündür. O cümlədən, 0,2 M HCl, 0,5M CH₃COOH, 0,001M H₂SO₄, pH=23 olan limon turşusunun məhlulu karbonatlı torpaqların tədqiqi zamanı 1%-li (NH₄)₂CO₃ məhlulundan istifadə edilir. Bitkilər tərəfindən asanlıqla qəbul edilən qidalandırıcı maddələrin məhlula keçirilməsi üçün adətən elektrolit filtrləşmə metodundan istifadə edilir. Bu metod kationların desorbsiya sürətinin ölçülməsinə, fosfatların və karbonatların həll olmasının ölçülməsinə imkan yaradır.

Filizlərin və onların çevrilmə məhsullarının analizi

Filizlərdə və dağ süxurlarında onların optimal texnologiyada işlənməsi və məhsullarında ayrı-ayrı elementlərin hansı oksidləşmə dərəcəsinə və hansı kimyəvi formulada olmasını öyrənmək vacibdir. Bu əsasən filizlərin zənginləşdirilməsində (flotasiya, gravitasiya, ayrılması və s.) və ya hidrometeroloji işlənməsində (boksitlərin parçalanması) əhəmiyyət-

lidir. Bu məqsədlə termiki və rentgen quruluş analizi çoxdan istifadə edilir. Axırncı illərdə dəmir minerallarının öyrənilməsi üçün Messbauer spektroskopiyasından istifadə edilir.

Bu metodlar mineralların tədqiqi üçün mütləq lazım olur, lakin biz burada seçici həlləlməyə əsaslanan metodlara baxacağıq. Faza analizinin nəzəri əsaslarına Fillipovanın işlərində rast gəlinir. Qısa şəkildə bu aşağıdakı kimidir. Seçici həlləlmə zamanı ya bir, ya da bütün minerallar biri müstəsna olmaqla həll edilir. Bu əməliyyat yeni bərk fazanın alınması ilə başa çata bilər və bu prosesdə baxılan mineralın kation və anionu iştirak edə bilər. (məsələn, CaSO_4 - Na_2CO_3 -da həll etməklə məhlulda keçən SO_4^{2-} aniona görə):

a) yeni həll olmayan birləşmənin ayrılması (yuxarıda göstərilən nümunə),

b) həll olan kationlu və anionlu komplekslərin əmələ gəlməsi,

v) elementlərin oksidləşmə dərəcələrinin dəyişməsi ilə (məsələn, sulfidlərin oksidləşməsi).

Kompleks əmələgəlmə zamanı ayrılma şəraitini aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$\frac{K_1(\text{tar})}{K_2(\text{tar})} = \frac{K_A(\text{dav})K_A(\text{h/o})}{K_B(\text{dav})K_B(\text{h/o})}$$

K_1 (həlləlmə) – əmələ gələn A və B ionlarının həll olması

K_2 (davamlılıq) – kompleksin tərkibinə daxil olan A və B tərkibli mineralların davamlılıq sabiti

Nümunədə olan kənar maddələr ikinci prosesdə iştirak edə bilər. Belə olduğu halda analizin nəticələri düz-

gün olmur (məsələn, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -də Zn^{2+} – in sorbsiyası).

Həllolma əsasən bir çox faktorlardan da asılı olur. Bunlar temperatur, reagentin qatılığı, maddənin hissəciklərinin ölçüsü bərk və faza həcmələrinin nisbəti, parçalanmanın müddəti və s. Bu metodda baxılan təyinatların aparılması bir çox hallarda reaksiyanın aparılma şəraitindən asılı olur.

Faza analizinin dəqiqliyi adətən elementlərin ümumi miqdarının təyini metodlarına nisbətən aşağıdır. Digər tərəfdən metodun dəqiqliyini yoxlamaq bir o qədər də asan deyil. Bu metod vasitəsilə əlavə etmə metodunu işləmək qeyri-mümkündür və minerallar özlərini eyni cür aparırlar. Göstərilən bu çətinliklərə baxmayaraq faza analizini keçirməmək mümkün deyil. Hazırkı vaxtda geniş istifadə olunan bir sıra metodlar vardır ki, bunlar da cədvəl 5-də verilmişdir.

Cədvəl 5

Mineralların faza analizinin bir sıra nümunələri

Həll olan minerallar	Həll olmayan minerallar	Reagent
Anqlezit Qurğuşun mineralı PbS istisna olmaqla Qalenit (PbS)	Serussit (PbCO_3) Qalenit (PbS)	Cl^- EDTA
Uranın(VI) birləşmələri Qalayın kolloid mineralı Molibden mineralı (MoS ₂ istisna olmaqla) Silikatlar	Xalkopirit (CuFeS_2) Uranın (IV) birləşmələri Kassiterit (SnO_2) Molibdenit (MoS_2) Kvars	Fe^{3+} CO_3^{2-} anioit (inert atmosferdə) qatı H_2SO_4 qatı HCl $\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$

Metallurgiyada faza analizi

Metallurgiya və onunla bağlı olan emal sənayesi üçün qoşulma analizi ilk növbədə vacibdir, lakin məsələn, metal oksidlərinin təyini və miqdarının tapılmasına da böyük diqqət yetirilir. Cədvəl 6-da metallurgiyada faza analizinin istifadə olunmasına aid bir neçə nümunə verilmişdir.

Cədvəl 6.

Metallurgiyada faza analizinin, istifadə olunmasına aid bir neçə nümunə

Təyin olunan komponent	Analiz edilən nümunə	Emal edilmə qaydası
Al ₂ O ₃	Metallik Al	CaCl ₂ +NH ₄ Cl
C (qrafit)	Çuqun	Məhlulu
Tl sulfid	Metallik Te	Anod oksid-mə
Tl		AgNO ₃ məhlu- lu
Oksidlərin, nitridlərin və karbidlərin qoşulması	TIS	ilə qaynatma (TIS həll olur)
	Xrom, Al, Fe saxlayan ərintilər	Tl etanolda
Mn	Mn filizlərinin emalından sonra əmələ gələn şlak	Br ₂ +CH ₃ OH (və ya asetat turşunun efirləri)
	Ti filizlərinin emalından sonra əmələ gələn şlak	CuSO ₄ (Mn həll olur)
Ti(II)+Ti(III)		Fe ³⁺ ionu metallik Fe-un CuSO ₄ -də həll olmasından sonra həll olmuş
	Flor saxlayan şlak	CH ₃ COOH
CaF ₂		CaF ₂ həll olmur

Metallurgiyada faza analizinin bir vacib xüsusiyyəti var. Çox vaxt ərinti halında olan maddənin tərkibini bilmək lazımdır. Lakin soyuma prosesi zamanı maddə şəraitindən asılı olaraq bu və ya digər dərəcədə müxtəlif növ çevrilmələrə məruz qalır. Nəticədə analitik göstəricilər çox vaxt təkcə bərk halda nümunəyə aid olur, ən yaxşı halda biz bərkimə zamanı baş verən prosesləri öyrənib ekstrapolyasiya yolu ilə ərintinin tərkibini müəyyən edə bilərik.

Başqa bir çətinlik (dağ süxurlarının və filizlərin analizində meydana çıxan) həll olma zamanı oksidləşmə – reduksiya prosesləri ilə əlaqədardır ki, bu da nümunənin tərkibini dəyişə bilər. Bu problem tərkibində bir neçə müxtəlif metallar və onların oksidlərini saxlayan sistemlərin öyrənilməsi zamanı xüsusilə çətinləşir. Nernst potensialına əsasən Filippov müxtəlif metal cütləri üçün metalların hansı nisbətində oksidləşmə-reduksiya prosesini getmədiyini öyrənmişdir: Fe-Cu cütü üçün bu 10^{-26} , Fe-Cd üçün 10^{-2} , Sn-Gr üçün 10^{-16} və Sn-Pb üçün 10^{-3} . Metalların yol verilə bilən qatılıq nisbətlərində kompleks-əmələgətirici reagentlərdən uğurla istifadə etmək olar.

II FƏSİL

Təyinatın düzgünlüyünə təsir edən faktorlar.

Bu fəsildə biz aşağıdakı məsələlər müzakirə olunacaq:

- 1) analizin gedişi zamanı maddə itkisi
- 2) çirklənmələr
- 3) məhlulda tarazlığın yaranması ilə əlaqəli səhvlər
- 4) alınmış məhlulun təyinat üçün yararlı olmasına nəzarət
- 5) standart maddələrin köməyi ilə metodların düzgünlüyünə nəzarət.

Analizin gedişi zamanı maddə itkisi.

Maddə itkisi aşağıdakı səbəblərdən baş verə bilər:

- a) metodikanın təsviri dəqiq verilmədikdə;
- b) verilmiş maddələrin analizi üçün metodun tətbiqinin mümkünlüyü yoxlanılmadıqda;
- v) analizin gedişi zamanı səhvlər buraxıldıqda;

İtki analizin istənilən mərhələsində baş verə bilər: nümunənin seçilməsi, saxlanması və ya hazırlanması zamanı, təyin olunan komponentin məhlula keçirilməsi və bununla əlaqəli əməliyyatlarda, komponentlərin ayrılması zamanı. Standart məhlulların saxlanması ilə əlaqəli olan itkiləri biz ayrılıqda nəzərdən keçirəcəyik.

Nümunənin seçilməsi və hazırlanması zamanı baş verən itkilər. Təyin olunan komponent nümunəsinin

seçilməsi zamanı itki ancaq o zaman baş verə bilər ki, analiz olunan maddə bircinsli deyil, məsələn, bir neçə fazadan (toz, aerosol) ibarətdir və ya təyin olunan komponent nümunənin həcmində bərabər paylanmayıb (müxtəlif bitki hissəcikləri, bərabər olmayan təbiət birləşmələri). Birinci halda itki onunla əlaqədar olur ki, toz və ya aerosol nümunə seçici vasitəsilə tam tutulmur. İkinci halda isə seçilmiş alikvot hissə nümunənin orta tərkibinə uyğun gəlmişə bilər.

Analoji səhvlər havanın analizi zamanı da baş verə bilər, əgər nümunənin seçmə qurğusu kiçik hissəcikləri tutmağa qadir deyilsə və ya təyin olunan qazvari komponent uducu maye vasitəsilə tam absorbsiya olunmur.

Nümunənin hazırlanması və həll edilməsi (parçalanması) zamanı baş verən itkilər. Belə səhvlərə nəzarət etmək olduqca çətinidir. Bu mərhələdə nümunənin təyinatdan əvvəl qızdırılması ilə əlaqəli olan itkilər baş verə bilər. Yaxşı məlumdur ki, məsələn, civənin təyini zamanı nümunəni qızdırmaq olmaz, çünki civənin birləşmələri uçucudurlar; germaniumun təyini zamanı isə kömür nümunələrinin germaniumu saxlayan əlavələr daxil edilməmiş qızdırmaq olmaz. Bu səbəbdən nümunələrin quru közərdilməsi və ya közərdilməsi ehtiyatla aparılmalıdır.

İtki ancaq bəzi birləşmələrin uçuculuğu ilə deyil, həm də qabın hazırlandığı maddənin tərkibinə mikroelementlərin daxil olması ilə də ola bilər (məsələn, qurğuşun həll olmayan silikatlar əmələ gətirir). Belə halların qarşısını almaq üçün məsləhət görülən əlavələri həmişə istifadə etmək olmur. Məsələn, üzvi birləşmələrin parçalanması zamanı əlavə kimi NaCl təklif olunur, lakin xlorid ionlarının

iştirakında farforda silikatların kristal qəfəsindəki rəbitələr zəifləyir, bu da metal ionlarının ora daxil olmasını asanlaşdırır. Metal qablarda işləyərkən belə itkilər əsasən reduksiya və ərintilərin alınması hesabına baş verir.

Analoji hallar parçalanma zamanı da baş verir (həm platin tiqlə, həm də nikelli gümüş və ya dəmir tiqlərdə qələvi əridildikdə də).

Bəzi hallarda parçalanma həll olmayan birləşmələrin əmələ gəlməsilə müşayiət olunur, onları qabdan tamamilə yumaq mümkün olmur və mexaniki kənar etmək çətinidir. Məsələn, fosfatlardan əmələ gələn polifosfatlar üç və dörd valentli metod kationları ilə çətin həll olan birləşmələr verirlər; sulfat filizlərin emalı zamanı oksidləşdirici qarışıq vasitəsilə həll olmayan sulfatlar ($PbSO_4$, $BaSO_4$) əmələ gələ bilər. Belə həll olmayan birləşmələrin əmələ gəlməsi bəzi dağ süxurlarının qələvi ilə işlənməsi zamanı toriumun itkisinə gətirib çıxarır.

Çox vaxt dağ süxurlarının analizi zamanı nümunənin tam parçalanmasına ehtiyac olmur. Məsələn, uranın təyində nümunənin sulfat turşusu və hidrogen peroksid qarışığında qaynadılması kifayətdir.

Bəzi elementlərin məhlulda qaynadılmasını da ehtiyatla aparmaq lazımdır. Məlumdur ki, selen məhlullarının HCl və ya H_2SO_4 turşusunda qaynadılması zamanı daha çox itki baş verir. HF ilə qaynadılma da eyni səbəbdən ziyanlıdır. Biz vanadiumun təyini zamanı baş verən itkilərin nəticələrin qabardılmasına səbəb olduğunu müşahidə etmişik, bu itkilər VOF_3 -ün ($VOCl_3$) qaynama temperaturunun $130^\circ C$ olduğundan baş verir.

Mərhələli analizləri yerinə yetirərkən məhlulları adətən su hamamında deyil, plitkada və ya qum hamamında qurudurlar, çünki bu işi tezləşdirir. Lakin bu zaman məhlulun çox qızmasına imkan verilməməlidir, yoxsa bəzi birləşmələrin uçması və ya həll olmayan polimerlər əmələ gəlməsi baş verə bilər (məs, çox yüklü metal ionları üçün).

Parçalanma zamanı itkilər. Çökmədə olduğu kimi ekstraksiyalı parçalanmada da səhvlərin çoxu pH-ın düzgün seçilməməsi səbəbindən baş verir.

Çökmə zamanı metal hidrosidlərində sorbsiya və ya qoşa çökmənin baş verə bilməsi məhlulun pH-ı (pOH) ilə müəyyən olunur. pH-ın təsiri həm miqdarı, həm də vəsfi fərqlərdə özünü göstərir.

Çöküntünün əmələ gəlməsi zamanı mövcud olan tarazlıq sistemə müəyyən miqdar çöküntü əlavə etdikdə dəyişə bilər. Bəzən çöküntüyə keçən bəzi ionlar yenidən qismən həll olurlar. Lakin daha çox məhluldakı ionlar çöküntü tərəfindən sorbsiya olunur. Belə hallarda, itkinin qarşısını almaq üçün çöküntünü təkcə yumaq kifayət deyil; onu həll edib yenidən çökdürmək lazımdır. Bu zaman bütün qaydalara riayət etmək lazımdır. Məsələn, Ca^{2+} -un $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -dən bilavasitə filtirləməklə ayrılması həm analizin sürətlə aparılmasına imkan verir, həm də əgər silikat turşusu varsa, vacibdir, çünki əks təqdirdə CaSiO_3 çökə bilər.

Çox ehtimal ki, məhlulun bəzi komponentləri çöküntü əmələ gəlməmiş arzu olunmayan ion formalarına keçirlər. Bu, polimerləşən kompleks-əmələgətirici maddələrin (məs: asanlıqla hidroliz və polimerləşməyə uğrayan çox yüklü Zr(IV), Nb(V), Sn(IV) ionlar), çox nüvəli hidrokso komplekslərin (məs, Ti və Hf) olması ilə əlaqədardır. Düzdür, bu

halda çöküntü və maye faza arasındakı paylanma haqqındakı məlumatlar doğru olmayacaq. Səhvlər həmçinin elementin oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsilə də olur, çünki eyni bir elementin xassəsi müxtəlif oksidləşmə dərəcəsində müxtəlifdir. Məs, $\text{NaOH} + \text{Na}_2\text{O}_2$ ilə birlikdə əridilərkən dəmir Fe(II) halında ola bilər və qələvi ilə ya tam neytral, ya da qüvvətli qələvi məhlulda çökdürüldükdə dəmir qismən məhlulda saxlanılır. Burdan çıxan səhvlər Fe(OH)_3 -ün oksidləşmədən sonra qismən çökməsindən artıdır. Digər misal: Mn^{2+} Mg^{2+} kimi hidrokşidlə çökdürüldükdə $\text{pH} < 9$ -da məhlulda qalır. Lakin Mn^{2+} -in oksidləşməsinin qarşısı alınmasa, Mn(OH)_3 -ün çökməsinə görə itki baş verə bilər.

Ekstraksiya zamanı itkilər məhlulun pH -nın uyğunsuzluğu və kompleksmələgətirici birləşmələrin iştirakında olur. Qeyd etmək lazımdır ki, reaqentlərin natamam təmizliyinə görə onlar yararsız olur. Məsələn, dialkilfosfor turşusunda mono- və pirofosfat turşuların efir qarışıqlarının olması səhvlərə gətirir, çünki bu qarışıqlar elementləri başqa mexanizmlə və digər paylanma əmsalı ilə ekstraksiya edirlər. Digər reaqentlərə trifenilmetanın törəmələrinin adını çəkmək olar; oksidləşmə parçalanması nəticəsində onlar ya faza sərhəddində çöküntü verir (məsələn, malaxit yaşılı ilə qallium), ya da ekstraksiyanı pisləşdirir.

Yuxarıda deyildiyi kimi bəzi sistemlərdə səhvlər soekstraksiya ilə şərtlənə bilər; bu hadisə Alimarin və Zolotov tərəfindən yaxşı öyrənilib.

Ekstraksiya zamanı itkilər ayrılan fazaların sərhəddində emulsiyanın əmələ gəlməsilə əlaqəli ola bilər, çünki ekstraksiya olunan ionun bir qismi çöküntüyə keçə bilər. Məsələn, toriumun 10 mkg/sm^3 qatılıqlı məhluldan dibutilfosfat turşusu ilə

ekstraksiyası zamanı toriumun bir qismi çöküntüyə keçir. İtki həmçinin fazaların pis ayrılması zamanı da baş verir.

Digər ayrılma metodları tətbiq olunarkən başqa tip səhvlər olur; belə ki, məsələn, ion mübadilə metodu ilə ayrılma zamanı ionitin pis hazırlanması və ya elyuirləşmə əyrisində zonaların ayrılması ilə şərtlənə bilər.

Analizin gedişi zamanı baş verən çirklənmələr.

Analizin gedişində nümunə ya təyin olunan komponentlə, ya da hər hansı bir mane olan elementlə çirklənə bilər (məsələn, əgər qab kifayət qədər yaxşı yuyulmayıbsa, turşu qalıqları məhlulun pH-nı dəyişə bilər; pas hissəcikləri nümunəyə dəmir ayrıldıqdan sonra keçə bilər və s).

Çirklənmənin nə dərəcədə ziyanlı olduğunu və onun aradan qaldırılmasının nə dərəcədə çətin olması iki faktordan asılıdır.

Birincisi, həll olunan məsələ nə dərəcədə mürəkkəbdir və ya təyin olunan komponent hansı qatılıqda olmalıdır. Yüksək təmiz maddələrin (məsələn, radiotexniki materialların) və ya tərkibində təyin olunan komponentlərin çox kiçik miqdarları olan nümunələrin çirklənməsinin qarşısını almaq olduqca çətinidir.

İkincisi, təyin olunan komponentin laboratoriyada «qatılığı» (iştirakı) necədir. Rенийun təyini zamanı çirklənməyə qarşı heç bir tədbir görülməsə də olar, çünki bu hadisə Fe-un mikromiqdarlarının təyini zamanı qarşısı alınmazdır.

Çirklənmə ancaq analiz mərhələsində deyil, həm də onu müşayət edən mərhələlərdə, həmçinin istehsalat və texniki sınaqlar prosesində də mümkündür.

Biz aşağıdakı mərhələlərdə çirklənməni nəzərdən keçirəcəyik:

a) nümunənin seçilməsi, hazırlanması və saxlanması zamanı çirklənmə

b) şəxsi təyinat.

Nümunənin seçilməsi, hazırlanması və saxlanmasında çirklənmələr

Nümunənin seçilməsi və hazırlanmasında çirklənməyə əsasən homogenləşməli və ya xırdalanmalı nümunələr məruz qalır. Bitki nümunələri əsasən toz və tozlanan maddələrlə çirklənir; çirklənməni maddəni yumaqla kənar etmək olur, lakin bu həmişə kifayət etmir.

Xırdalanma və ya toz halına salınma zamanı çirklənmə mənbəyi, təbii ki, qurğu materialdır. Bitki nümunələrini əsasən həvəngdəstdə; dağ süxurlarını diskli və ya kürəvari dəyirmanlarda xırdalayırırlar; metal nümunələri adətən kəpəy şəklində alırlar. Bu əməliyyatlarda nümunələr Cr, Mn, Ni və ya Fe ilə çirklənə bilər. Filiz və mineral nümunələr üçün səhvlər eyni qurğunun müxtəlif tərkibli nümunələrin emalı üçün işlənməsindən ola bilər, çünki bu qurğu əvvəlki xırdalanmadan sonra təmiz yuyulmaya bilər. Buna görə də nümunələrin və «kor» təcrübələrin emalını növbələşdirmək məsləhət olunur. Yüksək təmiz maddələri aqat və ya farfor həvəngdəstlərdə xırdalayırırlar.

Fon çirklənmənin ölçüsünü vaxt aşırı kor təcrübədə yoxlamaq məsləhətdir.

Bərk nümunələrin çirklənməsi onların saxlanması vaxtı da baş verir. Buna maraqlı misal – «Apollon-11» nümunələrin saxlandığı bağlamadan indium və gümüş vasitəsilə çirklənmədir. Daha prozaik misallar çəkək. Bitki nümunələrini qəhvəyi bağlamada 15 həftə saxladıqda onların tərkibindəki bor $3,5 \cdot 10^{-40}\%$ -dən $31 \cdot 10^{-40}\%$ -dək artır, çünki bu kağızın tərkibində uçucu bor var. Bəzi plastmaslar tərkibində müxtəlif metallar saxlayırlar – onların alınması zamanı istifadə olunan katalizatorları, plastifikatorları və s. Nümunələr həmçinin polistirolun və rezin tıxacların hazırlanmasında istifadə olunan sinklə də çirklənə bilər.

Belə çirklənmə barədə məlumatı qabaqcadan əldə etmək mümkün olmadığına görə, analizi aparmazdan əvvəl nümunənin çirklənmə ehtimalını qiymətləndirmək lazımdır. Nümunə məhlullarını şüşə və ya plastmas qablarda saxlamaq olar. Hər iki halda qabın materialından, məhlulun tərkibindən, təyin olunan komponentin təbiətindən və saxlanma müddətindən asılı olan çirklənməyə fikir vermək lazımdır.

Belə bir fikir geniş yayılıb ki, şüşə qablardan məhlulları çirkləndirən maddələr daha çox yuyulur, nəinki plastmaslardan. Lakin bu məsələ ilə məşğul olan müəlliflərin fikri belə dəqiqləşməyib. Yuxarıda qeyd olunduğu kimi bəzi plastmaslarda metal birləşmələri var. Müəlliflər qeyd edir ki, yüksək sıxlıqlı polietilendə Zn və Cd-un böyük miqdarları yol verilməzdir; qabların tıxaclarını bərkidən yapışqan lent nümunəni Cr, Mo, Pb və ya Cu ilə (lentin növündən asılı olaraq) çirkləndirə bilər. Bankaların bağlandığı bakelit qapaqlar öz tərkibində bioloji materialların analizində vacib olan bir çox elementləri

(Cu, Mn, Fe, Zn) saxlayır. Qeyd etmək lazımdır ki, qabların üzərindəki etiketlərdə yazmaq üçün istifadə olunan maddələr, öz tərkibində Cu və Zn saxlayırlar.

Çirklənmə dərəcəsi məhlulun pH-dan asılıdır. Hər halda şüşə qablar üçün pH-7 daha əlverişlidir; daha turş və ya qələvi mühitdə şüşənin tərkibindəki komponentlərin yuyulması artır. Lakin məhluldan maddə itkisi pH-ın o hissəsində baş verir ki, orda metal ionlarının hidrolizi baş versin, buna görə də məhlulları turşulaşdırmaq məsləhət görülür.

Bu yolla bu iki şərti eyni zamanda yerinə yetirmək nadir hallarda mümkün olub. Öz tərkibində üzvi turşu və ya digər kompleks əmələgətirici maddələr saxlayan maye bioloji turşular və ya qida məhsulları qabın hazırlandığı maddəsinin həll olmasına gətirib çıxarır.

Çirklənmə ilə əlaqəli olan səhvin öoçüsünü kontrol təcrübə və real nümunə olan təcrübələr qoymaqla müəyyən etmək olar.

Təyinat zamanı baş verən çirklənmə

Təyinatın yerinə yetirilməsi zamanı analitik əməliyyat üçün istifadə olunan qab, reaqentlər, ətraf mühit (atmosfer, iş avadanlığı) çirklənmə mənbəyi ola bilər.

Analitik əməliyyat üçün nəzərdə tutulmuş qab qarşılıqlı təsirdə olan maddələrdən və fiziki şəraitdən asılı olaraq ciddi çirklənmə mənbəyi ola bilər. Tərkibində çox miqdar üzvi maddə saxlayan numunələri (bitkilər, kömür, plastmas) közərdəndə peç və ya digər qızdırma qurğusu çirklənmə mənbəyi ola bilər. Qlazur təbəqəsilə örtülməmiş və ya zədələnmiş metal və farfor tiqellərdən istifadə etmək

olmaz. Farfor və platin tiqellər ancaq çöküntülərin közərdilməsi üçün yararlıdır, yüksək təmiz maddələrin analizi üçün yararlıdır, yüksək təmiz maddələrin analizi üçün isə ancaq kvars qablar yararlıdır.

Çirklənmə təhlükəsi nümunələri (bitkiləri) yandırarkən artır, çünki bu zaman qab məhlul və ya ərinti ilə yüksək temperaturda kontaktda olur. Dağ nümunələrinin analizi zamanı platin qab tərkibində pirosulfat saxlayan ərintinin təsirinə məruz qalır. Nümunənin belə emalından sonra niobiumu rodanidlə birlikdə təyin etmək olmaz, çünki platinin iştirakı təyinatı maneçilik edir, baxmayaraq ki, ədəbiyyatda bunun tamam əksi söylənir.

Borun mikromiqdarlarının təyini zamanı şüşə qablar işlənməməlidir; bizim verilənlərə görə adicə məhlulu cəmi bir dəfə şüşə çubuqla qarışdırsa qəyinatın nəticələri səhv olacaq.

Çirklənmə mənbəyi laborator qablar olan hadisələr Robertson tərəfindən dəqiq təsvir olunub. Belə ki, Robertson qeyd edir ki, sürətli süzmə üçün yararlı olan «Millipor» süzgeclərin tərkibində çoxlu xrom və sink var.

Yüksək təmiz maddələrin tədqiqi üçün kvars, teflon və polietilen qablar məsləhət olunur. Əgər təyinat şüşə qabda aparılırsa, çirklənməni azaltmaq üçün qabı ardıcıl olaraq qələvi və turşu ilə yuyaraq «qocaldırlar».

Mikroelementlərin təyini zamanı ən çox çətinlik reaktivin tərkibində qatışıqlar olduqda meydana çıxır. Bu ilk növbədə təyin olunan maddəyə nisbətən çox götürülən reaktivlərə aiddir (parçalanma üçün istifadə olunan turşu və qələvilər, pərdələyici agentlər, bufer məhlullar). A.Ü.T kvalifikasiyalı maddələrlə mikroelementlər təyin olunarsa bu maddələri təmiz saymaq

olmaz. Məsələn, NH_4Cl -da ağır metalların maksimal tərkibi VNR standartlarına görə $10 \cdot 10^{-4}\%$, dəmirin HClO_4 -də tərkibi isə $2 \cdot 10^{-4}\%$ -dən çox olmur; «Merk» firmasının kataloqlarına görə isə həmin tərkiblər uyğun olaraq $6 \cdot 10^{-4}\%$ və $2 \cdot 10^{-4}\%$ -dir, yəni fərq elə də böyük deyil.

Çox təəssüf ki, təcrübədə bir çox reaktivlər bu tələblərə cavab vermir. Buna görə reaktivləri işlətməzdən əvvəl onların təmizliyini yoxlamaq lazımdır. Bu məqsədlə reaktivlərin hamısından əlavə edərək kor təcrübə qoymaq olar. Əgər çirklənmə nəticəsində təyinatın səhvi yol veriləndən yüksək olarsa, onda hər reaktiv ayrılıqda öyrənilməlidir, axırını mərhələdən başlayaraq.

Əgər qatışıqlar təyinata maneçilik edən həddədirsə, onda

- a) səhvi çıxaraq və ya «kor» təcrübə qoymaqla kompensasiya etmək;
- b) tədqiq olunan nümunənin miqdarını artırmaq;
- v) reaktivi daha təmizi ilə əvəz etmək;
- q) reaktivləri təmizləmək olar.

Səhvlərin kompensasiyası. Bu variantı dolayı təyinatın analoji variantı kimi nəzərdən keçirmək olar, çünki hər iki halda nəticə iki qiymət fərqi görə hesablanır. Əsas şərt qatışıqların udma intensivliyi təyin olunan komponentin udma intensivliyi ilə müqaisə oluna biləcək qiymətdə olmamalıdır. Son nəticədə çirklənmənin yol verilən qiyməti təyinatın səhvi və qatışıqların iştirakına görə olan səpilmə ilə təyin olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, çirklənmə ilə şərtlənən səhv təyinatın ümumi səhvinin yarısından çox olmamalıdır.

Analiz üçün götürülmüş nümunənin miqdarının artırılması bəzi hallarda çirklənmə ilə bağlı olan səhvi azaltmağa imkan verir. Bu ancaq o vaxt düzgündür ki, digər reagentlərin miqdarı ya dəyişmir, ya da çox az dəyişir. Bu üsul həmişə yararlı olmur, çünki bəzi əməliyyatların (kəzərtmə, çökdürmə) yerinə yetirilməsi praktiki mümkün deyil və ya çox çətindir.

Bir çox firmalar yüksək təmiz reaktivlər buraxır, məsələn, «Merk» firmasının “çox təmiz” və “soyuzximeksport”-un “xüsusi təmiz”. Lakin onların tərkibində qatışıqların tərkibi kifayət qədər aşağı deyil, həmçinin bu reaktivlər ümumi təyinat üçündür, konkret obyektlər üçün deyil. Bu reaktivləri ancaq o zaman almaq olar ki, onlar təyinatın dəqiqliyini artırsın.

Reaktivlərin təmizlənməsi tez-tez lazım olur, lakin bunu laboratoriyada etmək çətindir. Məsələn, parçalanma üçün ancaq bərk halda yararlı olan KOH-ı məhlulda təmizləmək olmaz, eynilə qatı turşuları duru məhlullarda təmizləmək olmaz.

Reaktivlərin təbiəti və fiziki halından asılı olaraq aşağıdakı təmizlənmə üsulları istifadə olunur.

Perekristallaşdırma (və ya sublimasiya). Bu təmizlənmə üsulu həm qeyri-üzvi, həm də üzvi birləşmələrə tətbiq oluna bilər. Əgər qatışıq bütün kristallik şəbəkə boyu bərabər paylanıbsa, onda aralıq təmizləmə mərhələsi olan ekstraksiya, aktiv kömürlə sorbsiya işləyə bilər. Sorbsiya aktiv kömürdə, silikageldə, molekulyar ələklərdə, kollektor çöküntülərdə və s. aparılır. İon mübadiləsi turşu və qarışıqların, anion komplekslər əmələ gətirən metalların ayrılması üçün yararlıdır ($[FeCl_4]^-$, $[ZnCl_4]^-$). Ekstraksiya təkcə ilkin maddələrin deyil, həm də bufer və pərdələyici agentlərin (məsələn, ditizonun təyini zamanı)

təmizlənməsində istifadə olunur. Distillə həlledicilərin və bəzi qeyri-üzvi turşuların təyini üçün yararlıdır. Ən çox izotermiki distillə əlverişlidir, çünki bu zaman çirklənmə ehtimalı azdır. Lakin bu metodun çatışmayan cəhəti var: Təmizlənmədən sonra reaqentlərin məhlulu ilkin məhluldan duru olur. Distillə HCl və NH_4OH -ın təmizlənməsi üçün geniş tətbiq olunur.

İş avadanlığı ilə əlaqəli olan çirklənmə. Çirklənmə mənbəyi kimi:

- a) laboratoriyada hava;
- b) şərait və avadanlıq;
- v) kimyaçı analitik özü (əlləri, paltarları və s.) ola bilər.

Havada toz və qazvari maddələrin olması əsasən laboratoriyanın yerləşdiyi yerdən asılıdır. Aydın ki, filiz emalı müəssisəsində yerləşən laboratoriyada bəzi metalların təyini aparmaq çətin olar. Eyni dərəcədə nəqliyyatın hərəkəti intensiv olan yerlərin yaxınlığındakı laboratoriyalarda qurğusunun təyini nəticələri sözsüz ki, olduğundan yüksək olar. Bu cür çirklənmələr nəticəsində yaranan səhvləri aradan qaldırmaq üçün laboratoriyaları küləklərin istiqamətini nəzərə alaraq hermetik binaların tikilməsi, havanın filtrasiyası həyata keçirilməlidir, bəzi hallarda isə laboratoriyanın yerini dəyişmək daha effektivdir.

Mikroelementlərin adi təyini zamanı atmosferin çirklənməsini nəzərə almamaq olar. Lakin bəzi ehtiyat qaydalarına riayət etmək lazımdır, məsələn, təmiz qabı ya qapaq altında saxlamaq, ya da su ilə doldurmaq lazımdır. Tozla çirklənmənin qarşısını almaq üçün çox vaxt tələb olunan əməliyyatları həyata keçirmək lazım gəlir, məsələn, qapalı qabda quruyana qədər buxarlandırmaq. Lazım gəldikdə

bütün analitik əməliyyatları izolə olunmuş kamerada həyata keçirirlər.

Çirklənmə mənbəyi kimi laboratoriyanın havası, tavanı, paslanan metallik cihazlar, çiraqların metallik hissələri, dəmir dayaqqlar və sorucu şkaflar ola bilər. Təcrübədə bu cür çirklənmə halları turşularla çox işlədikdə (filiz və metalların turşularla parçalanması, bioloji materialların yaş parçalanması) baş verə bilər. Bu zaman lazımi ehtiyat tədbirləri – rəngləmə və ya metallik hissələrin dəyişilməsidir.

Yüksək təmiz maddələrlə işləyən laboratoriyalarda metallik avadanlıq (su keçirən kranlar, dayaqqlar) olmamalıdır; əgər praktikada bunu etmək mümkün deyilsə metallik hissələri rezin və ya plastmasla örtmək lazımdır. Analizi yerinə yetirən kimyaçının paltarı, metallik həlqələr, saat (xrom), sink saxlayan mazlar, kosmetika və hətta, qələmlərin içindəki pasta da çirklənmə mənbəyi ola bilər.

Qatılığın düzgün olmayan hallar ilə ələqəli səhvlər.

Məhlulun qatılığını əsasən dərəcəli qrafik qurmaq üçün istifadə olunan standart məhlullarda bilmək vacibdir, lakin reaktivin də qatılığını bilmək vacibdir. Bəzi standart məhlulları hazırlayarkən ilk növbədə onların tərkibinin etiketdəki tərkib ilə üst-üstə düşdüyünü yoxlamaq lazımdır. Fərq əsasən aşağıdakı hallarda müşahidə olunur:

a) Kristalhidratlarda və hiqroskopik maddələrdə suyun miqdarı nəzəridən fərqlənə bilər;

b) Əsasi xassəli birləşmələr havadakı CO₂-ni birləşdirir.

v) üzvi boyalarda əsas maddənin tərkibi uzun tərkibi dəyişdikcə dəyişə bilər, halbuki axırncılar təyinatla mane olmur;

q) mineral turşular üçün, ilk növbədə HCl üçün fərqlər elə də böyük olmur, lakin məhlulda turşunun qatılığını dəqiq saxlamaq lazım gəlsə, nəticə səhv olur.

Reaqentin tərkibinin dəqiq tapılmaması ilə əlaqəli olan səhvlər.

Biz yuxarıda reaktivlərdə qarışıqların olması ilə əlaqəli olan səhvlərlə tanış olmuşduq. Bu, əsasən üzvi boyalara aiddir (kəbud səhvləri nəzərə almasaq); əgər preparatın əsasını qatışıqlar təşkil edir. Bu qatışıqlar inert olduqda onların iştirakı reaqentin qatılığına təsir edir və bu təsiri nəzərə almaq olur (dərəcəli qrafikdə və digər üsullarla qatılığını təyin edirlər). Lakin bəzən reaqent aşağı keyfiyyətli və uzun müddət saxladıqda parçalandığına görə analiz üçün yararlız olur.

Yaxşı məlumdur ki, ditizonun parçalanma məhsulları analiz zamanı səhvlərə səbəb olur, buna görə də reaqentin məhlulunu NH_4OH -la yumaq lazım olur. Analitik praktikada tərkibində reaqentin istifadəsinə maneçilik törədən, üzvi fazada çöküntülərin əmələ gəlməsinə, spektrin dəyişməsinə, Ber qanununun kənarçıxmalarına, selektivliyinin aşağı düşməsinə səbəb olan reaktivlər (3,3-diaminobenzidin, malaxit yaşılı, arsenazo III) rast gəlinir. Müəyyən olunub ki, di-n-butilfosfat turşusunun 50%-i mono-butil fosfat turşusudur.

Qarışıqların varlığını xromatografik, kağızda elektroforezlə və digər üsullarla (məsələn, xromotrop

turşusunun bisazotörəmələrinin təmizliyini yoxlamaq üçün naziklay xromatoqrafiya ilə; di-2-heksilfosfat turşusunda qarışıqların varlığını isə hidrolizdən sonra potensiomətrik titrləmə metodu ilə müəyyən edirlər) təyin edirlər. Lakin bu, xüsusi yoxlama, yaxşı işlənmiş tədqiqat metodların olmasını tələb edir. Deməli, biz reaktivi kənar iona qarşı olan münasibətinə əsasən qiymətləndirməliyik (bu məqsədlə udma spektri və optiki sıxlığın qiyməti öyrənilir). Ekstraksiyon fotometrik metodlarda III fazanın əmələgəlmə ehtimalını nəzərə almaq lazımdır (çöküntü, emulsiya, bərk ərp).

Əgər reaqentin keyfiyyəti çox aşağı olsa, onu təmizləmək (perekristallaşdırma, ekstraksiya, distillə) olar, lakin bu həmişə effektiv olmur.

Məhlulda tarazlığın dəyişməsi ilə əlaqəli olan səhvlər

Məhlulda tarazlığın dəyişməsinə əsasən pH-ın düzgün seçilməməsi, oksidləşmə-reduksiya potensialının dəyişməsi, kompleksəmələgəlmə reaksiyaları, polimerləşmə prosesləri olur. Sözsüz, bütün bu səbəblər bir-birilə ələqəlidir, lakin sadəlik üçün biz onları ayrılıqda nəzərdən keçirəcəyik.

pH-ın dəqiq olmaması bütün səhvlərə, o cümlədən çökmə zamanı arzu olunmaz çökməyə, ekstraksiyaya, ion mübadiləsinin seçiciliyinin və effektivliyinin aşağı düşməsinə, təyin olunan maddə ilə reaqentin birləşməsinin aşağı çıxımla alınmasına səbəbdir. pH-ın uyğun olmayan qiyməti həmçinin hidroliz və polimerləşməyə, bəzən isə oksidləşmə-reduksiya potensialının dəyişməsinə də gətirib çıxarır.

Lazım olan pH-ın alınması üçün bufer məhlullardan istifadə olunur. Onlar haqqında məlumat monoqrafiya və spravoçniklərdə verilir.

Lakin təcrübə göstərir ki, ədəbiyyatda təsvir olunan bufer qarışıqlar həmişə yararlı olmur. Məsələn: pH-ı 2 olan HCl və KCl qarışığı kifayət olan bufer tutumuna malik olmur; lantanoidlərin təyini üçün nəzərdə tutulan, pH-ı 3 olan $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONH}_4$ qarışığı da, kiçik tutumuna görə yaramır. Tutumun aşağı olmasına səbəb bufer məhlulların aşağı qatılıqlı olmasıdır. Lakin qatılığı həmişə artırmaq olmur, çünki bufer sisteminə daxil olan anion eyni zamanda kompleksmələğətirici xassəyə də malikdir. Belə ki, yuxarıda təsvir olunan misalda (lantanoidlərin arsenazo III ilə təyini) bufer məhlulunun qatılığının artırılması təyin olunan elementin pərdələnməsinə səbəb olur. Eyni çətinliklər fosfatlı bufer məhlullardan istifadə etdikdə də meydana çıxır.

“Bufer məhlulsuz işləmək olarmı?” sualının cavabı pH-dan asılılıq əyrisindən asılıdır. Məsələn, UO_2^{2+} -in arsenazo III ilə təyini zamanı məhlulun optiki sıxlığı pH 1,8-3,0 intervalında sabitdir, buna görə də problemin əlverişli həlli – analiz olunan məhlulun neytrallaşması və HCl-un hesablanmış miqdarının əlavə edilməsidir. Eyni əməliyyat lantanoidlərin təyinində də yetirilir – məhlulu fenoltaleinə görə neytrallaşdırırlar və pH 2,5 alınana qədər turşu əlavə edirlər. Apardığımız təcrübələr göstərdi ki, pH-ın qiymətini $\pm 0,05$ həddində saxlamaq olar.

pH-a nəzarət etmək üçün universal indikator kağızından, daha mürəkkəb hallarda isə pH-metrdə ölçmələr lazım olur.

Oksidləşmə-reduksiya potensialının dəyişməsi sistemdə səhvlərə gətirib çıxarır, çünki dəyişkən valentli elementlərin ionları təyinat üçün uyğun olmayan oksidləşmə halına keçə bilər və ya reaqentin parçalanması baş verə bilər.

Qələvi mühitdə metal ionları aşağı oksidləşmə-reduksiya potensialına malikdirlər, buna görə də Mn(II) və Fe(II) Fe(III)-ə və Mn(III)-ə kimi havanın oksigeni ilə oksidləşir. Mn^{2+} ionları məhlulda reduksiyaedici (məsələn, NH_2OH) iştirakında mövcud olur. Tarazlığın sürüşməsinə təkcə OH^- ionları deyil, həm də digər liqandlar da köməklik edir. Belə ki, Fe^{3+}/Fe^{2+} sistemində potensial F^- və ya $H_2PO_4^-$ iştirakında azalır, UO_2^{2+} ionu isə reduksiya olunur. Mn saxlayan məhlula NO_3^- əlavə olunarsa, Mn^{2+} qismən Mn^{3+} -ə kimi oksidləşir.

Bəzi hallarda həlledici və ekstragentlər reduksiyaedicilərin qarışığını saxlayır; məsələn, spirtlər aldehidlərin qarışığını saxlaya bilər. Belə qarışıqlar metal ionlarını yüksək oksidləşmə dərəcəsinə qədər reduksiya edir və təyinatın nəticələri düzgün olmur.

Elementin qatılığı az olduqca və verilmiş oksidləşmə-reduksiya sistemində (sistemə təkcə təyin olunan element deyil, həm də məhlulda iştirak edən digər ionlar da daxildir) potensiallar fərqi böyük olduqca onun müəyyən oksidləşmə halını saxlamaq çətinidir. Bir çox hallarda yeganə çıxış yolu – oksidləşdirici və ya reduksiyaedicinin artığını əlavə etməkdir. Əgər onu sonradan kənar etmək lazımdırsa, kənaretmə üsulu elə seçilir ki, nəzərdən keçirilən elementin oksidləşmə halı dəyişməsin.

Nümunələrin parçalanması zamanı ən çox Na_2O_2 və H_2O_2 istifadə olunur. Lakin H_2O_2 təyinata mane

ola bilər, məsələn: azoboyaları rəngsizləşdirir, bundan başqa o, turş məhlulun tam quruyana qədər buxarlandırılması zamanı da tam yox olmur.

Yuxarıda qeyd olunduğu kimi kompleks-əmələgəlmə reaksiyalarını sistemin oksidləşmə-reduksiya potensialını dəyişən və ya bəzi bufer məhlulların anionları iştirak edə bilər. Reaqentlərin tərkibində olan bəzi qarışıqlar, məsələn, dibutilfosfat turşusundakı tam təmiz olmayan mono- və pirofosfat turşusunun efir qarışıqları pərdələyici təsir göstərə bilər. Səhvlər həmçinin analiz olunan nümunənin tərkibinə daxil olan kompleksəmələgətirici maddələrlə (fosfatlar, flüoridlər, üzvi turşular) əlaqəli ola bilər.

Belə effektləri standart məhlulların və ya daha dəqiq daxili standart metodu ilə müəyyən etmək olar.

Maneçilik təsiri həmçinin çoxnüvəli və ya qarışıq komplekslərin əmələ gəlməsi ilə də əlaqəli ola bilər. Çox nüvəli komplekslərə alüminiumun iştirakında əmələ gələn və tərkibində Mo^{5+} və Al^{3+} saxlayan rodanit komplekslərin və ya halogenli komplekslərə soekstraksiyaya səbəb olan çoxnüvəli kompleksləri misal göstərmək olar. Bu proseslərlə əlaqəli olan səhvləri spektrin görünüşünə görə müəyyən etmək olar, lakin onları ion halları arasındakı fərqə görə daxili standart metodu ilə kompensasiya etmək olmur.

Buna görə də çalışmaq lazımdır ki, analiz olunan məhlulun tərkibi yaxşı öyrənilsin və əlverişli şəraiti seçməklə bu tip səhvləri aradan qaldırsınlar.

Qarışıq komplekslər eyni liqandların adi komplekslərindən daha böyük davamlığa malikdirlər. Nəticədə, digər şəraitdə reaqentlə rəngli komplekslər verməyən ionlar burda maneçi təsir göstərir. Məsələn, UO_2^{2+} -in təbii sulara morin vasitəsilə təyini zamanı

Fe-morin-humin turşulu müxtəlifliqandlı kompleks əmələ gəlir, digər halda isə Ca^{2+} -arsenazo III-HPO_4^{2-} kompleksi əmələ gəlir. Müxtəlifliqandlı kompleksin əmələ gəlməsi eyni zamanda təyin olunan elementin udma qabiliyyətinə də təsir edir.

Kompleksəmələgəlmə proseslərinin arasında hidroliz və polimerləşməni xüsusi qeyd etmək lazımdır. Arzu olunmayan proseslər arasında çox nüvəli hidrokso komplekslərin əmələ gəlməsini misal göstərmək olar.

Bu hadisələr pis nəticələrə səbəb olur, çünki onlar nümunənin saxlanması, analiz prosesində, standart məhlulların hazırlanması və saxlanması zamanı çirklənməyə gətirir.

Məlumdur ki, OH^- ionları daha davamlı komplekslər əmələ gətirən liqandlara aiddir. İlk yaxınlaşmada kompleksəmələgəlməyə meyl kationun yükü və ya oksidləşmə dərəcəsi ilə mütənasibdir. Qələvi metalların hətta pH 13-də M^+ aq şəklində mövcud olduğu halda Zr(IV) qüvvətli turşu məhlullarında da ZrO^{2+} şəklində olur və polimerləşə bilər. Yüksək oksidləşmə dərəcəli metallar da okso-anionlar əmələ gətirir, lakin onlar suda həll olur, məsələn, MnO_4^- . Ümumi qaydadan kənar çıxma ion radiusu elementin koordinasiya ədədi və digər faktorlarla əlaqəli olur. Məsələn, Th və Zr dövrü sistemin eyni qrupunda yerləşir, lakin Th zəif turş mühitdə Th^{+4} şəklində mövcud olur.

Hidroliz faktiki mərhələli prosesdir; o, kation komplekslərin əmələ gəlməsindən polimer hidroksidlərin çökməsinə qədər bütün mərhələləri özündə saxlayır. Aralıq mərhələlərdə çox nüvəli komplekslər məhlulda mövcud olur.

Metal ionların hidroliz sabitlərini bilərək OH^- (pH)-ın qatılığında müxtəlif ion formalarının qatılıqlarını hesablamaq olar. Ədəbiyyatda ayrı-ayrı formaların mol hissələrin pH-dan asılılıq ayrılıqları verilib.

Əgər məhlulda bir neçə elementin çox yüklü ionları iştirak edirsə, onda individual ionların xassələrindən asılı olaraq qarışıq polimer formalar, məsələn, daxili sferasında müxtəlif metal ionları saxlayan hidrokso komplekslər əmələ gəlir. Turş mühitdə təyinata mane olan heteropoliturşular əmələ gələ bilər, lakin bu az saylı ionlarda (VO_3^- , WO_4^{2-} , MnO_3^{2-} , HPO_4^{2-}) mümkündür.

Hidroliz çox vaxt aşağıdakı səhvlərə gətirir.

Qabın divarlarında sorbsiya nəticəsində, çox durulaşdırılmış məhlullarda (psevdokolloid hallar) və kolloid hissəciklər üzərində sorbsiya nəticəsində itkilər baş verir.

Məhlulun "qocalması" zamanı və ya pH-ın uyğun olmayan qiymətində OH^- ionların pərdələyici təsiri ilə təyin olunan elementin real qatılığı azalır. Babko qeyd edir ki, Zr (IV) məhlulunu 0,5 M HCl-da 10 sut. saxladıqda, polimerləşmə nəticəsində Zr-un alizarinlə kompleksinin optiki sıxlığı 20% azalır. Bir çox tədqiqatçılar müşahidə etdilər ki, uzun müddət saxlanan standart məhlullar istifadə olunduqda itkilər baş verir və nəticəyə gəldilər ki, itkilərin əsas səbəbi uyğun olmayan mühit və ilk növbədə pH-ın qiymətindən asılıdır. Digər faktor, qabın hazırlandığı materialdır. Göstərilib ki, hidrokso komplekslər praktiki istənilən səthdə sorbsiya edir.

Filizlərin hidrometallurji emalından sonra su, sidik, məhlul nümunələrinin saxlanması zamanı belə

itkilər baş verir. pH-in artmasına səbəb olan proseslər (CO_2 -nin buxarlanması, moçevinanın parçalanması), hidrolizin mərhələli reaksiyaları çox yavaş gedir, bunun qarşısını almaq üçün nümunənin məhlulunu turşulaşdırmaq və ya nümunəni soyuducuda saxlamaq lazımdır.

Durulaşdırılmış məhlullarda ionlar bir qayda olaraq monomer halda mövcud olur. Müəyyən olunub ki, duru məhlullardan qabın divarlarında sorbsiya olunan maddənin miqdarı qatı məhlullarından yüksəkdir, lakin duru məhlullarda polimerləşmənin qarşısını almaq daha asandır.

Əgər hidrokso- və çoxnüvəlikomplekslər artıq əmələ gəlibsə, onları qaynatmaqla parçalamaq olmur, çünki o, əksinə, hidrolizə gətirir.

Hidrolizin qarşısını almaq və ionun ilkin halını qismən bərpa etməyin üç üsulu var: məhlulu turşulaşdırmaq, əlavə kompleksəmələgətirici agentini daxil etmək, müxtəlif mərkəzi ionlara çox nüvəli hidrokso komplekslər əmələ gətirən digər metal ionunu daxil etmək.

Məhlul əvvəlcədən lazım olan turşuluğa qədər turşulaşdırıla bilər. Lazımi turşuluğu isə tarazlıq sabitlərindən, ya da müxtəlif ion formalarının pH-dan asılılıq diaqramından hesablamaq olar (Məsələn: Fe^{3+} -i 0,05M HCl qatılıqlı məhlulda saxlamaq olar, Nb^{5+} -u isə ancaq 10 M HCl-da). Əgər məhlulu hər hansı bir səbəbdən həmin dəqiqə deyil, bir az sonra turşulaşdırırlarsa, turşulaşdırılmış məhlulu qızdırmaqla depolimerləşməni (adətən yavaş gedir) sürətləndirmək olar.

Standart məhlulları hazırlayarkən turşuluq optimal ola bilər, lakin sonrakı əməliyyatları çox turş məhlullarda aparmaq çətindir. Bundan başqa bəzi

metal ionlarının (Ta^{5+} , Sn^{4+} , Sb^{5+}) davamlı məhlullarını yüksək turşuluqda hazırlamaq olmur.

Buna görə də ionların reaksiya qabiliyyətinə digər üsullarla təsir edirlər: hidrolizin qarşısını alan, lakin praktiki olaraq fotometrik reagentlə kompleksin əmələ gəlməsinə mane olmayan əlavə kompleks-əmələgətirici anionlar daxil edirlər.

Elə reagentlər seçilir ki, metallarla kompleks əmələgətirmək qabiliyyətinə malik olsun. Məsələn, $Sn(IV)$ polimerləşmənin qarşısını almaq üçün məhlula Cl^- ($SnCl_6^-$ əmələ gəlir); $Sb(V)$, $Ti(IV)$ və $Zr(IV)$ məhlullarına SO_4^{2-} (sulfat kompleksləri), $Nb(V)$ və $Ta(V)$ məhlullarına isə çaxır turşusu əlavə olunur. Bu zaman hidrosokompleksləri (çöküntüləri də) digər liqandlarla komplekslərə keçirmək üçün məhlulları qızdırmaq xeyirlidir.

Standart məhlul və reagent məhlullarında dəyişiklikləri aradan qaldırmaq üçün digər metal ionlarının iştirakı ilə çoxnüvəli kompleksləri əmələ gətirmək lazımdır. Bu üsul məsələni asanlıqla həll etsə də çox geniş istifadə olunmur. Yuxarıda qeyd olunan «individual xassələrin itkiləri» misallarında fərqli olaraq kompleksəmələgəlmənin bu reaksiyası kontrol olunur və onda təyinata mane olmayan element iştirak edir. TiO^{2+} məhlulunun hazırlanması zamanı belə «ziyansız» kation Al^{3+} olur; çoxnüvəli kompleksin sonrakı parçalanması (fotometrik reagentin özü ilə də mümkündür) nəticəsində TiO^{2+} -in monomer formasını alırlar. $Ta(V)$ məhlullarının stabilləşməsi üçün ZrO^{2+} -i, $Sb(V)$ -un məhlullarının stabilləşməsi üçün isə $As(V)$ -i məsləhət görürlər. Burada təsvir olunan üsulların ən sadə metodikası

təyinatın xassələrini nəzərə alaraq eksperimental seçirlər.

Kationun monomer formada, daha dəqiq desək həm standart, həm də analiz olunan məhlulda eyni formada mövcud olması – metodun dəqiqliyinin əsas şərtidir. Əgər bu şərt yerinə yetirilməsə, kənarçıxmanı daxili standart metodu ilə kompensasiya etmək və həmişə tanımaq olmur. Buna görə də metodika ciddi hazırlanmalı və dəqiq yerinə yetirilməlidir.

Sonda fotomerləşmə üçün götürülən məhlulların durulaşdırılması ilə əlaqəli olan səhvləri nəzərdən keçirək.

İndi də ədəbiyyatda rast gəlmək olur ki, tarazlığı müəyyən edən qatılıq əvəzinə reaqentlərin stexiometrik qiymətləri (məsələn: «reaqentin beşqat artığı kifayətdir») verilir. Belə qiymətlər qeyri-müəyyəndir; yaxşı halda demək olar ki, belə nisbətdə lazımi həssaslıq ancaq davamlı komplekslər üçün alınır.

Babko və Pilipenkonun fikrincə durulaşma zamanı reaqentin qatılığının dəyişməsi optiki sıxlığın dəyişməsinə səbəb olur, hansı ki, aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$\Delta A = K(n-1)/xc$$

burada c -metal ionunun qatılığı, K -kompleksin dissosiasiya sabiti, x - reaqentin artıq miqdarı, n -onun durulaşma dərəcəsidir.

Alınan məhlulun təyinat üçün yararlı olmasına nəzarət.

Analiz olunan məhlulun təyinat üçün yararlı olmasının tədqiqi metodikanın hazırlanmasının əsasını təşkil edir. Bu zaman faktiki aşağıdakı sualları müəyyən edirlər:

a) Təyin olunan elementin kompleksinin optiki sıxlığı ilə dərəcəli qrafik qurularkən alınan qiymətlər arasında fərq varmı?

b) məhlulda təyinata mane olan kənar rəngli birləşmələr iştirak edirmi?

Birinci suala dəqiq cavabı daxili standart metodu ilə almaq olar. Əgər analiz olunan məhlula təyin olunan komponentin məlum miqdarını əlavə etsək və bu qarışıqla təyinat aparsaq, onda iki qiymət arasındakı fərq (alınan nəticədən komponentin əlavə olunan miqdarı çıxılır) dərəcəli qrafikdəki qiyməti verir. Əgər digər qiymət alınarsa (adətən kiçik) bu o deməkdir ki,

a) məhlulda pərdələyici kimi təsir edən maddə var (o, məhlula reaktivlərlə düşə bilər, və ya ilkin emaldan);

b) pH təyinat üçün optimal deyil;

v) sistemin oksidləşmə-reduksiya potensialı dəyişib (tərkibi, dəyişkən valenili ionlar və oksidləşə, reduksiya oluna bilən reagentlər üçün)

q) çoxnüvəli komplekslər və ya müxtəlif mərkəzi atomlar saxlayan komplekslər əmələ gəlir; təyin olunan reagentlə və hər hansı digər anionla qarışıq kompleks verir və bu kompleks spesifik udmaya malikdir.

Sözsüz, ölçmə nəticəsində bilmək olmur kənarçıxmanın səbəbi yuxarıda sadalananlardan hansıdır,

lakin o, göstərir ki, kənarçıxma var və onu yox etmək lazımdır.

Əlbəttə daxili standartlar metodu qarışıqların müəyyən edilməsi üçün əlverişli deyil. Onların iştirakı məhlulun spektri çəkilərkən müəyyən olunur, maneçilik təsiri çox böyük olsa, gözlə də görmək olar.

Əgər registrasiya edən spektrofotometr varsa, onda spektrin çəkilməsi nəzarət üsullarından biri ola bilər. Belə nəzarət misalı kimi UO_2^{2+} -in arsenazo III ilə təyini zamanı Fe^{3+} -in maneçi təsirinin üzə çıxmasıdır. Fe^{3+} -in kiçik miqdarları da təyinatə mane olur. Fe^{2+} isə böyük miqdarlarda mane olmadığına görə Fe^{3+} -i askorbin turşusu ilə reduksiya edirlər. Lakin dəmirin böyük miqdarlarında udmanın bir qədər artması müşahidə olunur, hansı ki, zaman keçdikcə dəyişir. Bu onunla əlaqədardır ki, Fe^{2+} - Fe^{3+} sisteminin oksidləşmə-reduksiya potensialı askorbin turşusu – dehidroaskorbin turşusu sisteminin iştirakı və arsenazo III-ün Fe^{3+} ilə kompleksəmələgəlməsi nəticəsində kiçilir. Bu zaman Fe^{2+} arsenazo III-dəki azorabitəni reduksiya edir, əmələ gələn Fe^{3+} isə arsenazo III ilə reaksiyaya girir. Spektr çəkilməsəydi bu səhv üzə çıxmazdı.

Bu misaldan görünür ki, rəng mane olan ionların təsiri ilə zaman keçdikcə dəyişə bilər. Mərhələli analizlər zamanı çox vaxt getdiyinə görə qabaqcadan rəngin vaxt keçdikcə dəyişib-dəyişmədiyini müəyyən etmək lazımdır.

Bəzi səhvləri təyinatı müxtəlif alikvot hissələrlə apardıqda müəyyən etmək olar. Çox ehtimal ki, əgər pərdələyici effekt müşahidə olunursa, optiki sıxlığın iki qiyməti alikvotun miqdarına mütənasib

olmayacaq; az nümunə üçün optiki sıxlıq yüksək olacaq. Əgər mane olan komponent Ber qanununa tabe olmayan az davamlı komplekslər əmələ gətirərsə, bu təsir də kiçik alikvotda elə də bilinməz.

Yuxarıda deyilənləri ümumiləşdirərək demək olar ki, burda təsvir olunan sadə nəzarət metodları dəqiqliklə müəyyən edə bilər ki, hazırlanan məhlul təyinat üçün yararlıdır və mane olan təsiri müəyyən etməyə kömək edir. Buna görə də bu metodların analitik praktikada işlənməsi vacibdir.

Standart nümunələrin köməylə metodun düzgünlüyünə nəzarət

Əgər tədqiqatlar analitik metodun işlənilib hazırlanması məqsədilə keçirilirsə, aydın olmayan momentlər qalır, hansıları ki, yuxarıda təsvir olunan metodlarla (daxili standart metodu, spektrin yazılması) çox böyük çətinliklə, bəzən isə heç açıqlamaq mümkün olmur. Məsələn, nümunənin tam olmadığı parçalanma metodunun yararlığını yoxlamaq üçün tərkibində təyin olunan elementin məlum miqdarı olan analoji məhluldan istifadə olunur. Süni qarışıqların hazırlanması zamanı təyinatın dəqiqliyinə təsir edən komponentlərin miqdarını nəzərə almaq olmur (məsələn, qida maddələrində və bioloji materiallarda tərkibi dəqiq məlum olmayan üzvi maddələr).

Son on illikdə istehsalatın bütün sahələrində analiz olunan maddələrin böyük miqdarı üçün standart nümunələr hazırlanır. Belə standart nümunələrin bəziləri yaxşıca seçilmiş, işlənilib hazırlanmış və analiz olunmuş təbii maddələr (filiz və

dağ süxurların nümunələri) və ya sənaye məhsullarıdır (yüksək təmiz radiotexniki materiallar)

Nümunələrin digər qrupu – təbii materiallardan (məsələn, sidik, qan, bitki) və məlum miqdar mikroelementlərdən hazırlanan süni qarışıqlardır.

İlk tanınmış standart nümunələrə qrafit və diabazin G-1 və W-1 nümunələri göstərmək olar (ABŞ-ın Geoloji xidməti tərəfindən alınıb). Hal hazırda standartlar bir çox milli və beynəlxalq təşkilatlar (Atom enerjisi üzrə beynəlxalq təşkilat, ABŞ-ın Milli standartlar bürosu, SEV-in nəzdində geoloji standartlar üzrə komissiya və s.), tədqiqat institutları və firmaları tərəfindən hazırlanır. Belə iş Macarıstanda da həyata keçirilir (Macarıstan dövlət geologiya institutu, Qara metallurqiyanın tədqiqat institutu, Əlvan metallurqiyanın tədqiqat institutu, Dağ sənayesinin tədqiqat institutu)

Standart nümunələrə həsr olunan nəşrlər yığılmış təcrübə haqqında geniş məlumat verir. Təbii nümunələr üçün dəqiq qiymətlər bu nümunələrin bir çox laboratoriyalarında analiz nəticəsində əlavə olunub, qeyd edək ki, müxtəlif analizlərin nəticələri həmişə uyğun gəlmir. Çox vaxt rəsmi qəbul olunan anlayışlar dəqiqləşənə qədər illər keçir. Bu çox vaxt analizin düzgünlüyünə dəqiq əminliyin olmadığına görə baş verir. Abb laboratoriya işinin effektivliyini sübut etməyə çalışırdı; o bu laboratoriyaları bir çox standartların analizinə görə təsnifatlandırır.

Bütün çətinliklərə baxmayaraq sertifikatları hazırlanmış standart nümunələr mikroelementlərin təyininə istifadə oluna bilər. Lakin qeyd olunmalıdır ki, təyinatın yüksək dəqiqliklə yerinə yetirilməsi hətta beynəlxalq ad qazanmış laboratoriyalarda da qarantıya vermir.

Standart maddələri almaq çətin və onlar olduqca baha olduğuna görə mərhələli təyinatın nəzarəti üçün ayrı-ayrı müəssisələrin standart nümunələri işləmir. Əgər onları çoxlu analiz ediblərsə, ayrı-ayrı nümunələr uzun müddət nəzarətdə işləyə bilər.

Təyinata verilən tələblərdən asılı olaraq nəzarət müxtəlif səviyyələrdə aparıla bilər: öz nömrəsi olan dövrü analiz nümunəsindən hər nümunə mərhələsinə daxil edilməsinə qədər. Axırncı çox nadir hallarda özünü doğruldur, həm də təkcə iqtisadi səbəblərə görə deyil, həmçinin ona görə ki, bunlar işin mexaniki yerinə yetirilməsinə gətirib çıxarır.

III FƏSİL

Konkret obyektlərin analizi

Konkret obyektin analizi-mürəkkəb, bir çox analiz metodlarının üstün cəhətlərini və məhdudiyətlərini bilməyi tələb edən məsələdir. Real obyektlərin analizinin çətinliyi ilk növbədə onların təbiətinin və tərkibinin müxtəlif olması ilə əlaqədardır. Analiz obyektlərinin aqreqat halına görə, kimyəvi təbiətinə görə (qeyri-üzvi, üzvi, bioloji), mənşəyinə görə bir neçə təsnifatı mövcuddur. Analitik həmçinin obyektin təbiətdə yayılma dərəcəsi və yaxud onun vacibliyi ilə əlaqədar olan təsnifatla da rastlaşa bilər. Aşağıda metal və ərintilərin, təmiz maddələrin, mineral xammalın, ətraf mühit obyektlərinin, üzvi və bioloji obyektlərin analizi nəzərdən keçiriləcək.

Analizin əsas məqsədləri və planlaşdırılması

Analiz metodunu və sxemini seçərkən ilk növbədə analizin məqsədi nəzərə alınmalıdır: 1) tam yaxud qismən analiz aparılır; 2) əsas və əlavə komponentlər, yaxud izlər təyin edilir; 3) destruktiv yoxsa qeyri-destruktiv analiz aparılır; 4) nümunələrin sayı nə qədərdir və analizi təkrar etmək imkanı varmı (birdəfəlik yaxud seriyalı tədqiqatlar; avtomatlaşdırılmış analiz); 5) tələb olunan dəqiqlik nə qədərdir (yarımmiqdari təyinatlar və dəqiq analiz); 6) nəzərdə tutulan vaxt sərfi (birdəfəli, seriyalı, ekspress analiz); 7) analizin gözlənilən qiyməti. Bundan başqa,

nümunənin fiziki və kimyəvi xassələrini bilmək, imkan daxilində ona mane olan komponentlərin olub-olmamasını qiymətləndirmək lazımdır. Məsələn, əgər təyin olunan komponentlərin miqdarı faizin yüzdə birləri qədərdirsə, onda bir qayda olaraq, qravimetrik və titrimetrik metodlara baxmayaraq, diqqəti daha həssas metodlarda cəmləşdirmək olar. Təyin olunan komponentin miqdarı az olduqda onun hətta çox kiçik itkilərinin belə (qoşaçökmə və uçuculuq hesabına) qarşısını almaq və reagentlərdən çirklənməni minimuma endirmək lazımdır. Əgər əsas komponent təyin olunursa, bu bir o qədər də vacib deyil, bu halda klassik metodlardan da istifadə etmək olar.

Tələb olunan dəqiqlik məsələnin qoyuluşu ilə müvafiq olmalıdır. Nəticələrin sonradan istifadəsi zamanı lazım olan dəqiqlikdən artıq dəqiqliyə nail olmağa çalışmaq mənasızdır. Sərf olunmuş vaxt ilə analizin əldə edilmiş dəqiqliyi arasında asılılıq həmişə xətti deyil, təyinatın xətasını 2%-dən 0,2%-ə qədər azaltmaq üçün zamanın 20 dəfə artması tələb oluna bilər. Analizin müddəti və qiyməti onun effektivliyini və rentabelliyini müəyyən edir.

Analizin planlaşdırılmasına analitik kimyanın ümumi məsələlərinə və verilmiş tip maddələrin analizinə dair ədəbiyyat təhlilindən başlamaq çox faydalıdır. Sonra kimyaçı maraqlandıran birləşmələrə və elementlərə dair ədəbiyyata və dövrü ədəbiyyata müraciət etmək lazımdır. Sistemləşdirilmiş ədəbiyyat məlumatlarının əsasında, analizin konkret məqsədini və şərtlərini nəzərə almaqla məsələnin həlli yollarını müəyyən edirlər.

Tələb olunarsa, planlaşdırma prosesində ən perspektiv variantlar kimi seçilmiş variantların

yoxlanılmasını aparırlar. Əlavə informasiyadan istifadə etməklə (məsələn, təyinatda mane olan elementlərin olmaması haqqında) analizin gedişini sadələşdirirlər.

Vəsfi və yarımmiqdari analiz

Analizin birinci mərhələsində nümunənin ümumi tərkibi haqqında məlumatı onun mənşəyini nəzərdən keçirməklə əldə etmək olar. Tərkib haqqında etibarlı informasiya əldə etmək üçün tam və ya qismən vəsfi analiz aparmaq lazımdır. Nümunənin tərkibi haqqında informasiya analiz metodu seçildikdən əvvəl əldə edilməlidir.

Vəsfi təyinat miqdarı təyinatdan yalnız dəqiqlik dərəcəsi, az informasiya tutumu və iş metodikaları ilə fərqlənir. Komponentin vəsfi təyini zamanı yalnız «hə» ya da «yox» cavabını almaq lazımdır, bu zaman alınmış informasiyanın miqdarı minimaldır.

Adətən vəsfi analiz zamanı üç məsələ həll olunur: 1) nümunənin tam tərkibinin təyini; 2) nümunədə qarışıqların təyini; 3) hər hansı komponentin olub-olmamasının təyini. Bu məsələlərdən hər birinə ayrı-ayrılıqda yanaşmaq lazımdır. Bəzi hallarda fiziki metodlarla nümunə əvvəlcədən işlənmədən analiz oluna bilər. Məsələn, atom-emission və yaxud radioaktivləşmə metodları ilə mineralın tərkibinə daxil olan elementlərin əksər hissəsi haqqında məlumat əldə etmək olar. Lakin, belə birbaşa metodların bir sıra çatışmayan cəhətləri var. Bu cəhətlərin əsasları komponentlərin qarşılıqlı təsiri və təyinat aparılan siqnalların üst-üstə düşməsidir. Buna görə də çox vaxt sırf kimyəvi analiz metodlarından

istifadə edirlər, ya da kimyəvi və fiziki metodları kombine edirlər. Bu zaman kimyəvi metodlarla mane olan komponentləri ayırırlar (yaxud da təyin olunan komponentləri qatılaşıdırırlar), sonra isə fiziki metodla təyinat aparırlar. Analiz olunan obyektin xarici xarakteristikalarını, məsələn, rəngi, iyi, uçuculuğu, kövrəkliyi və digər xassələrini nəzərə almamaq olmaz. Maddələrin təyini, xüsusilə də təmizliyinin yoxlanması üçün, fiziki sabitlərinə (və ya parçalanma) temperaturu, yaxud da mayelər üçün-sıxlığı, qaynama və donma temperaturu, sınma göstəricisi təyin olunur.

Vəsfî analizin bir çox metod və üsulları heç bir çətinlik çəkmədən, məsələn, müqayisə üsulu ilə tapılmış komponentin miqdarı haqqında yarımmiqdari informasiya əldə etməyə imkan verir. Yarımmiqdari nəticələrə nisbi standart kənar çıxması $s_r=0,20$ olan nəticələr aiddir. Bəzən buna nisbətən az dəqiq informasiya da faydalı ola bilər: məsələn, komponentin əsas tərkib hissəsinə (əsas komponentə), əlavə hissəyə (əlavə komponent), izlərə (və həmçinin təyin olunma sərhəddindən aşağı) nisbəti. Bilavasitə yarımmiqdari məlumatları yüksək seçiciliyə malik analiz metodlarının, məsələn, atom-emission, ya da kütlə-spektrometrik metodun köməyi ilə almaq olar.

Analitik kimyanın mühüm bölməsi vəsfî faza analizi - heteroqen sistemin ayrı-ayrı fazaların ayrılması və identifikasiyasıdır. Faza analizində tədqiqat obyektləri metallar, ərintilər, minerallar, filizlərdir. Faza analizinin köməyi ilə metallarda qeyri-metallik hissəciklərin (oksidlər, sulfidlər, nitridlər, karbidlər) tərkibini təyin edir, çox fazalı ərintilərdə legirleyici elementlərin paylanmasını öyrənirlər. Əksər hallarda minerallar daxil olmalar

şəklində qarışıqlar saxlayır və eyni zamanda heterogen sistem kimi filizlərin faza tərkibini təşkil edir. Filizin qiymətli komponentlərinin boş süxurdan ayrılmasının rasionallıq texnoloji prosesinin işlənməsi üçün və konsentratın sonradan işlənməsi üçün filizin mineral tərkibini bilmək lazımdır.

Faza analizinin əsas məsələsi fazaların ayrılmasından ibarətdir; belə ayrılmanın fiziki və kimyəvi metodları mövcuddur. Fiziki metodların əsasını fazaların maqnit və elektrik xassələri, bir də sıxlıq təşkil edir. Məsələn, xırdalanmadan sonra taxıl nümunəsini müvafiq sıxlıqlı mayelərdən, məsələn, K_2HgI_4 və ya $BaHgI_4$ -dən istifadə edərək sıxlığına görə ayırmaq olar. Xüsusi flotoreagentlər, səthi aktiv maddələrin köməyi ilə flotasiyon ayrılmadan istifadə edirlər.

Selektiv həllolmanın termodinamikasına, ya da kinetikasına əsaslanan fazaların kimyəvi ayrılma metodları böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. Ayrılan fazaların xüsusi seçilmiş reagentlərin (həllədicilərin) təsirinə qarşı termodinamik davamlılığı hətta sıx birləşmiş mineral hissəciklərin ayrılmasını təmin edir. Kinetik selektiv fazaların elektrokimyəvi ayrılma üsulunda özünü göstərir. Bu üsul elektrokimyəvi proseslərin kinetikasına əsaslanır (polyarlaşma, passivləşmə, transpassivləşmə). Məsələn, ərintinin anod həll olmasında elektrodun elə polyarlaşmasına nail olmaq olar ki, bu polyarlaşma bir fazanın həll olmasına və digərinin passivləşməsinə səbəb olsun.

Ayrıılma həm də ayrı-ayrı fazaların həllədicisi ilə qarşılıqlı təsiri zamanı həllolma reaksiyalarının sürətinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Məsələn, çuqunda və ya poladda karbidlərin duru turşularda həllətmə ilə

təyini zamanı. Ayırmadan sonra əksər hallarda ayrı-ayrı fazaları mikrokimyəvi metodla analiz edirlər.

Metallar və ərintilər

Metallar və ərintilər hər şeydən əvvəl qara və əlvan metallurjiyanın və nadir metal sənayesinin materialları olub maşınqayırma, elektrotexnika və bir çox digər sahələrdə vacib rol oynayır.

Metal və ərintilərin analizinin məqsədləri müxtəlifdir: qarışıqların və legirleyici əlavələrin təyini, qazəmələgətirici qarışıqların təyini, faza və lokal analiz. Bəzən nümunədə yalnız komponentlərin ümumi miqdarını deyil, həm də onların sahəyə və dərinliyə görə paylanmasını da bilmək lazımdır.

Ərintinin həll edilməsi üçün üsulun seçilməsi və kationların ardıcıl müəyyən edilməsi ərintinin tipi ilə təyin edilir.

Alüminium ərintiləri. Ərintinin kiçik hissəsi (toz yonqarları) sınaq şüşəsinə yerləşdirilir, bir neçə damcı 30%-li NaOH məhlulu əlavə edilir. Əgər ərinti alüminium saxlayırsa, az bir zamandan sonra çoxlu qaz qabarcıqları ayrılmağa başlayır. Bu reaksiya ancaq alüminium ərintiləri üçün xarakterikdir.

Maqnezium ərintiləri. Ərintinin kiçik hissəsi H_2SO_4 ilə turşulaşdırmaqla 3%-li dəmir(III) sulfat məhlulunun 2 damcısı ilə işlənir. Əgər ərinti maqnezium saxlayırsa, tezliklə qaz ayrılmağa başlayır və 2-5 dəqiqə sonra dəmir(III) sulfid əsasında parlaq-ağ çöküntü əmələ gəlir.

Dəmir ərintiləri. Ərinti hissəsi 2-3 damcı qatı HCl-da qızdırılmaqla işlənir, 6 M HNO₃ və 10%-li NH₄SCN məhlulunun damcıları əlavə edilir. Parlaq-qırmızı rəng dəmirin iştirakını müəyyən edir.

Əlvan metalların ərintiləri. Əlvan metalların ilk əvvəl mis (bürünc, tunc), qalay və qurğuşun (bobbitt), qalay, arsen, qurğuşun ərintilərinə bölünür.

Ərintinin bir neçə dənəcikləri 2-3 damcı qatı HNO₃ ilə qızdırılır. Əgər məhlul göy rəngə boyanarsa, analiz olunan ərinti özünü bürünc və ya tunc kimi təqdim edir. Yoxlama üçün məhlul damcısına 2-3 damcı 25%-li NH₃ məhlulu əlavə edilir. Göy rəngin əmələ gəlməsi misin iştirakını göstərir. Əgər nitrat turşusu ilə təsir zamanı ağ çöküntü ayrılırsa, ərinti qalay və ya arsen saxlaya bilər. Çöküntü ayrılaraq sentrafuqalaşdırılır, filtrat damcısına 2-3 damcı su və 1-2 damcı 2M H₂SO₄ əlavə edilir. Çoxlu miqdar ağ çöküntünün əmələ gəlməsi qurğuşunun iştirakını göstərir.

Alüminium ərintilərinin analizi. Ərintinin yonqarları və tozu sınaq şüşəsində 30%-li NaOH-ın 10 damcısı əlavə edərək soyutmaqla həll edilir, sonra isə ehtiyatla su hamamında qızdırılır. Kalsiumun çökməsi üçün 2-3 damcı doymuş Na₂CO₃ məhlulu əlavə edilir.

Çöküntünün analizi. Çöküntü (hidroksidlər və əsasi karbonatlar və ya Cu, Fe, Mn, Ni, Ca, Mg karbonatları) sentrafuqalaşdırmaqla ayrılır, su ilə yuyulur və 10-15 damcı HNO₃-də (1:1) həll edilir. Alınmış məhlulun ayrıca hissəsində mis(II) (qatı NH₃ və ya K₄Fe (CN)₆ və NH₃ ilə reaksiyada), dəmir(III) (NH₄SCN ilə reaksiyada), manqan(II) (NaBiO₃ və ya PbO₂ ilə reaksiyada) və nikel(II) (dimetilqlioksimlə

reaksiyada) müəyyən edilir. Artıq qalmış məhlula natrium və ya ammonium sulfid məhlulu əlavə edilir, çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla Cu, Fe, Mn və Ni sulfidləri ayrılır və atılır ; filtratda kalsium (gips əmələ gəlmə reaksiyası ilə) və maqnezium (8-oksixinolin ilə reaksiyada) müəyyən olunur. Cu(II), Fe(III), Mn(III) və Ni(II) ionlarını kağız xromotoqrafiyası metodu ilə müəyyən etmək əlverişlidir.

Qələvi məhlulunun analizi. Məhlulda Al(OH)_4^- -dən başqa Zn(OH)_4^{2-} və Sn(OH)_4^{2-} ola bilər. Məhlul kationlar qarışığının turşu-əsas sxemi üzrə analiz edilir.

Maqnezium ərintilərin analizi. Ərinti tozu və ya yonqarı sınaq şüşəsindəki HCl (1:1) ilə həll edilir. Qazın ayrılması başa çatdıqdan sonra misin həll olması üçün 1-2 damcı qatı HNO_3 əlavə edilir, tam həll olana və azot-oksidin ayrılması dayanana qədər qızdırılır, 1-2 ml su ilə durulaşdırılır. Silikat turşusu qalığı atılır.

Maqnezium ərintiləri adətən 7%-ə qədər Al, 3%-ə qədər Zn, həmçinin bir neçə on faizə qədər Fe, Mn, Cu və Si saxlayır. Fe, Mn və Cu-in müəyyən edilməsi üçün alüminium ərintisinin analizində göstərilən reaksiyalardan istifadə etmək olar. Al(III) və Zn(II) ionlarını turşu-əsas sxemi üzrə kationları ayırdıqdan sonra təyin etmək olar.

Dəmir ərintilərin analizi. Polad və çuqunda adətən Mn, Ni, Co, Cu, Al və nadir metallar Ti, V, Mo, W təyin olunur. Göstərilən elementlərin miqdarı böyük

deyil, ona görə də məhlul hazırlamaq üçün nümunənin az miqdarını götürmək olmaz.

Ərinti qum hamamında qızdırılmaqla H_2SO_4 -də (1:5) həll edilir. Əgər qeyri-metalların (C, P, Si, S) təyini tələb olunmursa, qara çöküntünü (qrafit, silisium, karbidlər) atmaq olar. Hidrogenin ayrılması təmiz qurtardıqdan sonra qatı HNO_3 əlavə edilir və qara nöqtə (karbidlər) itənə qədər qızdırılır. Çöküntülü məhlul sınaq şüşəsinə keçirilir və sentrafuqalaşdırılmaqla volframat turşusu çöküntüsü ayrılır.

Çöküntünün analizi. Çöküntü isti su ilə yuyulur, yuyulmuş çöküntüyə 1-2 damcı qatı HCl və metallik sink parçası və ya 2-3 damcı qalay(II) xlorid məhlulu əlavə edilir. Volframat göyünün əmələ gəlməsi volframın iştirakını göstərir.

Məhlulun analizi. Volframat turşusu çöküntüsü ayrıldıqdan sonra məhlul Fe ionlarından başqa həmçinin Mn, Cr, Ni, Co, Al, Cu, Ti, Mo və V saxlaya bilər. Məhlula çox ehtiyatla Na_2S və ya $(NH_4)_2S$ əlavə edilir, qızdırılır və sentrafuqalaşdırılmaqla mis və molibden sulfidlərinin çöküntüləri ayrılır. Çöküntü 3-5 damcı 6M HNO_3 -də həll edilir və məhlul farfor kasada 2-5 damcı 4M H_2SO_4 ilə qum hamamında ağ buxarlar əmələ gələnə kimi buxarlandırılır. Soyudularaq sınaq şüşəsinə keçirilir, su ilə durulaşdırılır və məhlulun ayrı hissəsində mis(II) (qatı NH_3 -lə reaksiyada) və molibden(VI) (qalay(II) xlorid və NH_4SCN -lə damcı reaksiyasında) müəyyən edilir.

Mis və molibden sulfidləri ayrıldıqdan sonra məhlul 2 damcı 6M HNO_3 və 4 damcı 4M H_2SO_4 ilə turşulaşdırılır, qum hamamında ağ buxarların əmələ gəlməsinə qədər buxarlandırılır, soyutduqdan sonra

sınaq şüşəsinə keçirilir, 5-10 damcı su ilə durulaşdırılır. Alınmış məhlula qələvi reaksiyasına qədər və 4-5 damcı artıq 30%-li NaOH məhlulu əlavə edilərək qızdırılır, çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır. VO_3^- və $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ saxlayan sentrafuqata pH 3-5 alınana kimi 4M HCl əlavə edilir və məhlulun ayrıca hissəsində vanadium(V) (H_2O_2 ilə reaksiyada) və alüminium(III) (hidroksid əmələ gəlməsi reaksiyası, ya da alizarin və ya alüminon ilə reaksiyada) müəyyən edilir.

Ti, Mn, Cr, Ni, Co və Fe saxlayan çöküntü 10 damcı 4M H_2SO_4 -də həll edilir ($\text{MnO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ həll olması üçün bir neçə KNO_2 kristallarının əlavə edilməsi tələb olunur). Məhlulun ayrıca hissəsindən götürməklə titan(IV) (fosfat turşusu iştirakında H_2O_2 ilə reaksiyada), manqan(II) (NaBiO_3 və ya PbO_2 ilə reaksiyada), xrom(III) (xrom peroksokompleksinin əmələ gəlməsi reaksiyası ilə), kobalt(II) (NaF iştirakında NH_4SCN ilə reaksiyada) müəyyən edilir.

Əlvan metalların ərintilərinin analizi. Mis ərintiləri.

Misin əsas ərintiləri - bürünc (misin sinklə ərintisi) və tuncdur (misin qalayla ərintisi). Onları $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ ilə damcı reaksiyasının köməyi ilə fərqləndirmək olar. Ərinti dənəcikləri bir neçə damcı HNO_3 -də (1:1) həll edilir, üzərinə bərk CH_3COONa və $(\text{NH}_4)_2\text{Hg}(\text{SCN})_4$ məhlulu əlavə edilir. Əgər ərinti bürüncdürsə, $\text{CuZnHg}(\text{SCN})_4$ -ün izomorf kristallarından ibarət tünd bənövşəyi çöküntü əmələ gəlir. Tunc olduqda yəni sinkin az miqdarında $\text{CuHg}(\text{SCN})_4$ -dən ibarət yaşıl çöküntü əmələ gəlir.

Bürüncdə Sn, Pb, Fe, Mn, Al (cəmi 6 %-ə qədər), tuncda isə - Zn, Al, Fe, Ni (cəmi 10 %-ə qədər) qarışığı saxlanıla bilər.

Ərintinin yonqarları və ya tozu farfor kasada 10 damcı 6M HNO_3 porsiyalarla əlavə edilərək, qum hamamında qızdırılmaqla həll edilir. Qazın ayrılması qurtarana yaxın 20-25 damcı qatı HNO_3 əlavə edilir və ərinti həll olana kimi qızdırılır. Əgər ərinti Sb, Sn və ya bu metallardan birini saxlayırsa, əmələ gələn ağ çöküntü sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır və isti NH_4Cl məhlulu ilə yuyulur.

Çöküntünün analizi. Çöküntü bir neçə damcı qatı HCl ilə qızdırılmaqla həll edilir və məhlulun ayrıca hissəsində stibium (1-(2-piridilazo) naftol və ya lüminessent reaksiyada) və qalay(III) (qalay (IV) qalay (II)-yə metallik dəmir və ya maqneziumla reduksiya olunduqdan sonra civə (II) xloridlə) müəyyən edilir.

Məhlulun analizi. Ərintinin nitrat turşulu məhlulu çöküntü ayrıldıqdan sonra farfor kasada qum hamamında buxarlandırılır, 2-3 damcı H_2SO_4 (1:1) əlavə edilir, ağ buxar əmələ gələnə qədər buxarlandırılır, soyudulur, ehtiyatla 20-30 damcı su əlavə edilir və sınaq şüşəsinə keçirilir. Əgər ağ çöküntü alınarsa, o sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır, $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ -də həll edilir və KI və ya $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ilə reaksiyada qurğuşunun iştirakı müəyyənləşdirilir. Qurğuşun sulfat çöküntüsü ayrıldıqlan sonra məhlul Cu(II) -dən başqa Cd(II) , Al(III) , Zn(II) , Mn(II) , Fe(III) , və Ni(II) saxlaya bilər. Məhlulun ayrıca hissəsində dəmir(III) (NH_4SCN -lə reaksiyada) və manqan(II) (NaBiO_3 və ya PbO_2 ilə reaksiyada) müəyyən edilir. Digər kationların təyini reaksiyaları turşu-əsas və ya hidrogensulfid sxemi üzrə analitik qruplara ayrıldıqdan sonra icra edilir.

Qalay və qurğuşun ərintiləri. Ərinti yonqarları və ya tozu farfor kasada 10-15 damcı 6M HNO₃ ilə qum hamamında qızdırılmaqla həll edilir. Şiddətli qaz ayrıldıqdan sonra 5 damcı su, 5 damcı NH₄NO₃ məhlulu əlavə edilir və təmiz həll olana qədər qızdırılır. Əgər qalay və stibium turşuları əsasında çöküntü əmələ gələrsə, o sentrafuqalaşdırılmaqla ayrılır və misin ərintisində göstərilən kimi analiz olunur. Sentrafuqata 10 damcı 4M H₂SO₄ əlavə edilir, qurğuşun sulfat çöküntüsü ayrılır, o ammonium asetatda həll edilir və qurğuşunun iştirakı KI və ya K₂Cr₂O₇ ilə reaksiyada müəyyənləşdirilir.

PbSO₄ çöküntüsü ayrıldıqdan sonra məhlul Zn (II), Fe(III), Cu(II), Cd(II) ionları saxlaya bilər. Dəmir(III) (NH₄SCN –lə reaksiyada) və misin (qatı NH₃ ilə reaksiyada) kəsrli təyinatından kationlar turşu-əsas sxemi üzrə analitik qruplara ayrılır və sink(II), kadmium(II) müəyyənləşdirilir.

Analizin gedişində alınmış nəticələri yoxlamaq üçün Zn(II), Cd(II), Fe(III) və Cu(II) ionlarını xromatoqrafik müəyyənləşdirmək olar.

Metal və ərintilərin analizi zamanı çoxelementli analiz aparmağa imkan verən atom-emission metod böyük praktiki əhəmiyyətə malikdir. EHM ilə uyğunlaşan güclü kvantometrlərin istifadəsi analizin sürətini xeyli artırmışdır və eyni zamanda 20 və daha artıq element təyin etməyə imkan vermişdir. Bundan başqa atom-absorbsion, rentqenflüoressent, fotometrik, bunlara nisbətən bir qədər az elektrokimyəvi analiz metodları yayılmışdır.

10-50% və daha az miqdarda qarışıqların təyini zamanı qatılaşdırma metodları və onların təyinat metodları ilə müxtəlif kombinasiyaları istifadə olunur. Reagentlərin istifadəsi tələb olunmayan qatılaşdırma

metodları, məsələn, buxarlanma və sublimə daha əlverişlidir. Məsələn, stibiumda mikroqarışıqlar (Ag, Al, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Zn) əvvəlcədən əsas komponenti uçucu stibium 3-xlorid şəklində ayırmaqla 10^{-6} - $10^{-5}\%$ təyinat sərhəddi ilə təyin edilir. Bunun üçün nümunəni kvars qayıqçığa yerləşdirirlər, onun dibinə əvvəlcədən spektral təmiz qrafit tozu tökülür. Nümunə olan qayıqçıqı kvars sobaya yerləşdirirlər və 300°C -də quru HCl-dan keçirirlər. Qarışıqlar qrafit tozu ilə adsorbsiya olunur, alınmış konsentrasi atom-emission metodla analiz edirlər.

Metal və ərintilərin analizində mikroqarışıqların ən geniş yayılmış qatılmaşdırma metodları ekstraksiya, sorbsiya və qoşaçökmədir. Məsələn, leqirlənmiş poladlarda 10^{-7} - 10^{-5} təyinat sərhəddi ilə Bi, Cd, Cu, Pb, Sb, Sn, Zn olmasının kimyəvi-atom-emission analizi aparılmışdır. Nümunənin həll edilməsindən sonra qarışıqları metilizobutylketonla ekstraksiya edirlər; ekstraktı qrafit kollektorda buxarlandırdıqdan sonra göstərilmiş metodla analiz edirlər. Karbonlu poladda Ce, La və Pr-un təyini üçün nümunənin həll olmasından sonra qarışıqları aniondəyişdiricidə xlorid kompleksləri şəklində sorbsiya edirlər. Sorbenti çıxarır, qurudur, sellüloza ilə qarışdırıb, presləyirlər və alınmış həbi rentgenflüoresns analiz metodu ilə analiz edirlər, bu metodun təyinat sərhəddi 10^{-3} - $10^{-2}\%$ -dir.

Yüksəktəmiz maddələr

Xüsusi təmiz maddələrə ehtiyac çox böyükdür. Bu əsasən atom sənayesinə aiddir. Burada təmiz urana, toriuma, berilliuma, qrafitə, sirkoniuma, niobioma, natriuma və s. ehtiyac var. Bundan da təmiz maddələr, element və birləşmələr, fərdi halda $A^{II}B^{VI}$ və $A^{III}B^V$ şəklində silisium, germanium, kükürd, selen, qallium, indium, arsen, stibium, kadmium, bir çox köməkçi materiallar: turşular, qələvilər, duzlar və s. elektrotexnika və elektronikada tələb olunur. Lazerlərin, lüminoforların, sintilyasiya materiallarının hazırlanması üçün də yüksək təmiz maddələr tələb olunur. Kimya sənayesinin maddələrinin və materiallarının təmizliyinə tələblər artmışdır. Yüksək həssas və kifayət qədər etibarlı analiz metodları olmadan bu vacib xalq-təsərrüfatı problemlərini həll etmək mümkün deyil. Hal-hazırda lif optikasında istifadə olunan xüsusi təmiz şüşələrdə qarışıqların təyini üçün metodların işlənməsi çox vacibdir. İşıqaparıcıların keyfiyyəti mikroelementlərin miqdarından asılıdır, bu miqdar 10^{-9} - $10^{-7}\%$ ola bilər.

Prinsip etibarilə, hər bir təbii maddədə və ya sənaye materialında təbiətdə olan bütün elementlər var, lakin onların miqdarları müxtəlifdir. Yer qabığının 98,6%-ni təşkil edən 8 element (O, Si, Al, Fe, Ca, Mg, Na və K) ən böyük ehtimalla hər yerdə olur. Bu zaman təbiətdə geniş yayılmış elementlər 10^7 - $10^{-90}\%$ -dən aşağı olduqda onları təyin etmək mümkün deyil, çünki onlar suda, reaktivlərdə, qabların materiallarında və s. olur.

Təmiz və xüsusi təmiz maddə anlayışı ciddi müəyyən edilməmişdir. Xüsusi təmiz maddə dedikdə sonrakı təmizləmə prosesləri nəticəsində xassələri

demək olar ki, dəyişməyən maddələr nəzərdə tutulur. Belə nəticələri yalnız bəzi materiallar üçün əldə etmək olur.

Dərindən təmizləmə çox vaxt maddələrin unikal xassələrinin üzə çıxmasına səbəb olur. Məsələn, uzun zamandır bərk və kövrək metal kimi tanınan berilliumun, zonalı əritmə üsulu ilə təmizləndikdən sonra asan döyülən, dartılan, plastik metal olduğu üzə çıxdı. Titan, sirkonium, volframın plastikliyi də metalın təmizlik dərəcəsi artdıqca artır. Çox təmiz materiallar adətən bahalı olur və onların əldə oluna bilən miqdarı kiçik olur.

Təmiz maddələrin analizi zamanı: 1) maddənin həm çox kiçik qatılıqlarının, həm də kiçik mütləq miqdarlarının təyini; 2) bəzən nümunənin kiçik miqdarlarının, həm də çox kiçik miqdarda qarışıq saxlayan miqdarlarının; 3) qarışıqların həcmi və səthi qatılıqlarını fərqləndirmək üçün üsulların tapılması; 4) mikroqarışıqların analizi; 5) əsas komponentlərin miqdarlarının stexiometriyadan çox kiçik kənarçıxmalarının təyini, məsələn, $A^{II}B^{VI}$ və $A^{III}B^V$ tipli yarımkəsiricilərdə. Nəzərə alınmalıdır ki, birləşmələrin əksəriyyəti qeyri-stexiometrik tərkibə malikdir və bəzən əhəmiyyətli stexiometriyadan kənarçıxmalar bərk maddələrin xassələrinə, fərdi halda desək yarımkəçiricilərin xassələrinə təsir göstərir. Məsələnə həll etmək üçün presizion analitik kimyadan istifadə edirlər, bunun əsas metodlarından biri yüksək dəqiqliyə malik kulonometriyadır.

A komponentinin izlərini təyin etmək üçün lazım olan nümunənin minimal miqdarı m_{\min}

$$m_{\min} = \frac{100}{G_A} n_{c_{\min}} \cdot P = \frac{100}{G_A} n_{c_a} V$$

təşkil edir. Burada G_{A-A} komponentinin nisbi miqdarı; n - nümunələrin miqdarı; $c_{\min. p}$ - təyin olunma sərhəddi; c_a - təyin edilən qatılığın aşağı sərhəddi; V - məhlulun həcmidir (bəzən tənlikdə alınana nisbətən nümunənin daha böyük ölçüsü və ya məhlulun daha böyük həcmi tələb olunur).

Təmiz maddələrdə qarışıqların təyini üçün yüksək selektiv metodlardan istifadə etmək olar, burada təyin olunma sərhəddinin aşağı olması vacibdir. Ən həssas metodlara radioaktivləşmə metodları aiddir. Yüksək tezlikli plazmanın istifadəsinə əsaslanan atom spektroskopiyaya metodları da böyük əhəmiyyətə malikdir. Elektrotermik atomlaşma mənbəyinə malik atom-absorbsion metod aşağı təyin olunma sərhəddi ilə xarakterizə olunur. Lazer spektroskopiyaya metodları ilə bəzi qarışıqları tək atomlar səviyyəsində təyin etmək mümkündür.

Bir çox instrumental analiz metodlarının kiçik icazə qabiliyyəti, əsas komponentlərin analitik siqnala təsiri, analiz olunan bərk nümunələrin homogen olmaması, standart nümunələrin olmaması - bütün bunlar mikroqarışıqların əvvəlcədən, bəzən çox-mərhələli ayrılması və qatılıdırılmasını tələb edir. Qatılma nəticəsində matrisanın aradan qaldırılması təyinat zamanı dərəcələməni xeyli asanlaşdırır və vahid əsasda unifikasiya olunmuş müqayisə nümunələrindən istifadə etməyə imkan verir.

Ekstraksiyon ayırma və qatılıdırma zamanı effektiv üsul makrokomponentlər sulu məhlulda qaldıqda təyin olunan mikrokomponentlərin ekstraktsiyasıdır. Bu məqsəd üçün ən çox xelatlardan ekstraksiyasından istifadə olunur. Bir tsikldə ayrılan təyin olunan mikrokomponentlərin sayını artırmaq üçün xelatəmələgətirici reagentlər qarışığından və (və ya) üzvi

reaktənlər (tərkibində oksigen olan polyar və ya qeyri-polyar) qarışığından istifadə etmək olar. Məsələn, qələvi metalların halogenidlərini analiz etmək üçün tərkibində natrium dietilditiokarbaminat, kupferon, trietilfosfinoksid, xloroform daxil olan ekstraksiya sistemindən istifadə edirlər. Bu da 20 elementin eyni zamanda təyininə imkan vermişdir.

Təmiz maddələrin analizi zamanı sorbsion qatılaşıdırmadan, məsələn, aktiv kömürdə sorbsiyadan, iondəyişdirici sorbentlərdə kompleksmələgəlmədən və qeyri-üzvi və üzvi kollektorda mikroqarışıqların qoşa çökməsindən də istifadə edirlər.

Təmiz maddələrlə iş zamanı müxtəlif çirklənmə mənbələrinə fikir vermək və analitik tsikldə itkilərə ciddi nəzarət etmək lazımdır. Tyolqun fikrinə görə sisteməlik səhvləri aradan qaldırmaq üçün nümunənin parçalanması, qatılaşıdırma və ən yaxşı bir qapalı sistemdə təyinat, bütün bu proseslərin zaman və məkan daxilində birləşdirilməsidir. Bu halda bütün əməliyyatların aparılması zamanı mikroqarışıqların itkisi minimaldır. Məsələn, mikroqarışıqların qatılaşıdırılması zamanı metroloji xarakteristikaları yaxşılaşdırmaq üçün matrisanın çıxarılmasını maye və qaz fazalı avtoklavlarda aparırlar.

Ətraf mühitdən çirklənmənin qarşısını almaq üçün, bundan başqa nümunənin işlənməsi və hazırlanması prosesini də xüsusi təmiz yerdə və xüsusi təmiz iş yerlərində aparmaq lazımdır, bunlar filtrlənmiş laminar hava axınları ilə aerasiya olunur. Məsələn, laboratoriyaların havasının dərinədən tozsuzlaşdırılması alüminium, dəmir, silisium kimi elementlərin təyində təyinat sərhəddini ən azı iki tərtib azaltmağa imkan verir. Aşağı təyinat sərhədlərinə nail olmaq üçün təmiz reaktivlərdən, atmosfərə

qarışıq buraxmayan cihazlardan, indifferent materiallardan, sintetik kvarsdan və flüoroplastdan hazırlanmış qablardan istifadə etmək lazımdır. Nəzarət təcrübəsinin aparılması xaricdən çirklənmə, uçuculuq və mikrokomponentlərin tam çıxarılmaması ilə əlaqədar sisteməlik səhvi aradan qaldırır.

Ətraf mühit obyektləri

Atmosferin, təbii suların, torpaqların kimyəvi tərkibi yalnız təbii deyil, həm də antropogen amillərin təsiri altında formalaşır və fərdi halda çirklənmələrin daxil olması və onlarla bağlı olan kimyəvi çevrilmələrlə əlaqədardır. Biosferə atılan tullantılar çox vaxt onun təbii özünütəmizləmə imkanlarından çox olur və ona gətirib çıxarır ki, torpaqlarda, təbii sulara, havanın yerə yaxın təbəqəsində, flora və faunada toksik elementlərin – As, Cd, Hg, Pb, Se və s. miqdarının artmasına səbəb olur. Çirklənmələr əldə edilən təbii sərvətlərin və sənaye istehsalı məhsullarının natamam və qeyri-rasional istifadəsinin və əsasən də texnologiyanın qeyri-mükəmməlliyinin nəticəsidir. Məsələn, bir çox kimya istehsal sahələri zərərli maye və qaz tullantıları buraxır. Havanın qurğuşunla çirklənmə mənbələri, xüsusilə şəhərdə, benzinə əlavə olunan tetraetilqurğuşundur. Neft məhsulları, yuyucu maddələr, pestisidlər, gübrələr və onların parçalanma məhsulları xüsusi narahatçılıq törədir.

Havanın analizi

Havada çirkləndirici komponentlər qaz (NO , NO_2 , CO , SO_2 və s.), buxar (qaynama temperaturları $230\text{-}250\text{ }^\circ\text{C}$ qədər olan üzvi maddələr) və aerozollar (duman, toz, tüstü) şəklində ola bilər. Bəzən eyni maddə eyni zamanda həm buxar, həm də aerozol ola bilər. Mənbələr tərəfindən qaz şəklində verilən qarışıqlar aerozol hissəcəklərə çevrilir. Aerozolların formalaşmasında inisiator rolunu günəş işığı oynayır. Məsələn, fotokimyəvi çevrilmələr üsulu ilə kükürd dioksid sulfat turşusuna və sulfatlara çevrilir. Əvvəlcədən üzvi birləşmələr və azot oksidləri (NO və NO_2) ilə çirklənmiş atmosferdə tərkibində azot olan üzvi birləşmələr əmələ gəlir. Bunların arasında – peroksiasetilnitrat - $\text{CH}_3\text{CO-OONO}_2$ - ilk dəfə Los-Ancelesdə müəyyən edilmiş birləşməni qeyd edək. O yüksək toksikliyi ilə fərqlənir və çox davamlıdır. Tərkibində azot olan bütün oksid birləşmələri aqressiv və toksikdir.

Kimya sənayesinin atmosfer tullantılarının tərkibinə əsasən aşağıdakı komponentlər daxildir: NO , NO_2 , NH_3 , HCl , Cl_2 , SO_2 , P_2O_5 , HF , gübrələrin tozu, CO , H_2S , Hg , CH_3OH , C_2H_2 , dudu, CS_2 , CH_3COH , CH_3COOH və b. Hava hövzəsinin çirklənməsini azaltmaq üçün yanacaqın tam yanmasına şərait yaradılmalıdır. Bu məqsədlə yanacaq yüksək temperaturda yandırılır. Sobadan çıxan çirkli hava yenidən sobaya verilərsə bu havanın çirklənməsini azaldar. Havada olan qaz qarışıqları müxtəlif kimyəvi metodlarla təyin oluna bilər.

Orqanometrik metod insan tərəfindən qaz qatışıqlarının iyinə və rənginə görə təyin olmasına əsaslanır. Bu metod qatışıqların tərkibi haqqında

təxmini təsəvvür yaradır. Hidrogen-sulfid, xlor, ammoniyak, kükürd-4-oksidi, fosfor oksidləri, karbohidrogenlər və çoxlu üzvi maddələr (efir, spirt, sirkə turşusu, qarışıq turşusu, merkaptanlar, aminlər və b.) xarakterik iyə malikdir. Flüor, xlor, azot 4-oksidi xarakterik rəngə malikdirlər.

Reaktiv kağızlar. Reaktiv kağızları hazırlamaq üçün müvafiq kimyəvi reagentin məhlulu süzgəç kağızına hopdurulur. Belə reaktiv kağızlar atmosferdə qazların təyin olunmasında indikator kimi müvəffəqiyyətlə tətbiq olunur.

Maye və məsaməli uducuların köməyi ilə indikasiya. Analiz olunan hava reaktivlərlə işlənmiş xüsusi maye ilə doldurulmuş qabdan və ya bərk uducular təbəqəsindən (pəmza, silikagel) buraxılır. Rəng dəyişməsinin və bulantının müşahidə olunması havada qatışıqın olmasını göstərir. Havada olan qatışıqların miqdarını da təyin etmək olar.

Qravimetrik metod kimyəvi reaksiya aparmaqla qazın tərkib hissəsinin çöküntü şəklində ayrılmasına əsaslanır. Çöküntü süzülüb ayrılır, yuyulur, qurudulur və közərdilir. Alınan kütləyə görə analiz olunan hava nümunəsində qatışıqın miqdarı təyin edilir. Məsələn, bu üsulla havada olan CO_2 , SO_2 , NO_2 və b. qazların miqdarını təyin etmək olar.

Titrimetrik metod. Burada neytrallaşma, oksidləşmə-reduksiya, çökdürmə və kompleksmələgəlmə reaksiyalarından istifadə olunur. Məsələn, havada olan karbon qazını təyin etmək üçün analiz olunan hava nümunəsi titri və həcmi məlum olan NaOH məhlulundan buraxılır. Sonra məhlul qatılığı dəqiq olan xlorid turşusu məhlulu ilə titrlənir. Karbon qazının miqdarı reaksiyaya daxil olmuş qələvinin

miqdarına görə müəyyən edilir. Bunun əsasında havada olan karbon qazının miqdarı hesablanır.

Havadan nümunə 20-30 dəq. müddətində götürülməlidir. Çirkləndirici mənbədən 3 km aralı havadan nümunə götürmək Rixterin maye uducusu (model 7 R) köməyilə 4-5 dəqiqə müddətində yerinə yetirilir. Burada aspirasiya sürəti 20 dm³/dəq. olmalıdır.

Çirkləndirici mənbədən 10 km məsafədə yerləşən atmosfer havasından 2-3 dəqiqə müddətində nümunə götürmək üçün Rixterin uducu cihazının 10R modeli tətbiq olunur. Aspirasiya sürəti 50 l/dəq. olmalıdır.

Tədqiq olunan maddə nümunədə elə miqdarda olmalıdır ki, verilmiş metodla onu təyin etmək mümkün olsun. Analiz üçün lazım nümunənin həcmi verilmiş formulla hesablanır:

$$V = \frac{aV_0}{c_0V_1}$$

burada, V_0 -normal atmosfer təzyiqində, 0°C havanın həcmi, m³; a - verilmiş metodun həssaslığı olub standart şkalanın birinci sınaq şüşəsindəki maddənin miqdarına uyğun gəlir, mq; V – nümunənin ümumi həcmi, ml; V_1 - analiz üçün götürülmüş nümunənin həcmi, ml; c_0 - analiz olunan maddənin yol verilə bilən qatılıq həddinin $\frac{1}{2}$ – dir, mq/m³.

V_0 Boyl-Mariot və Gey-Lyüssak qanununa əsasən hesablanır:

$$V_0 = \frac{V_t \cdot 273 \cdot P}{(273 + t) \cdot 760}$$

burada, V_t - tədqiq olunan havanın həcmi, l ; P - nümünə götürülən zamanda barometrik təzyiq, Pa; t - nümünə götürülən zamanda havanın temperaturudur, °C.

Havadan nümunələrin götürülməsi vacib mərhələlərdən biridir. Belə ki, dəqiq yerinə yetirilmiş analizin nəticələri nümünə düzgün götürülmədikdə mənasını itirir. Qaz və buxar şəklində qarışıqları maye uducu məhlullar və ya sorbentlər – kremnezem, aktivləşmiş kömür, polimer sorbentlər və s. üzərində, o cümlədən, inert daşıyıcılar və ya maye hərəkətsiz faza üzərinə yığırlar. Havadan maddələrin aerosol şəklində çıxarılması üçün nazik lifli materialdan hazırlanmış filtrlərdən istifadə olunur. Nümünə götürdükdə təyin olunan maddələr mayeuducu sistemdə həll olur və ya uducu məhlulun komponentləri ilə kimyəvi reaksiyaya daxil olur. Uducu məhlul kimi distillə suyundan, turşulardan, üzvi həlledicilərdən, spirtlərdən, qarışıq məhlullardan istifadə olunur.

Havada zərərli maddələrin qatılığı az və təyinat metodunun həssaslığı aşağı olduqda maddələri havanın böyük həcmi qatılaşıdırmaq tələb olunur. Onları maye mühitlərə götürmək çətindir, çünki mayələr uçucudur və təyin olunan maddənin itkisi baş verir. Bunun üçün bərk sorbentlərdən istifadə olunur. Onları müxtəlif quruluşlu xüsusi borulara yerləşdirirlər. Maddələri həm tərپənməz, həm də «qaynayan» sorbent təbəqəsində tuturlar. Nümunənin «qaynayan» təbəqədə götürülməsi zamanı sorbent kimi adətən kremnezemdən istifadə olunur, çünki

onun dənələri kifayət qədər mexaniki davamlılığa malikdir. Tərpənməz təbəqədə tutulma zamanı – aktiv kömür, kremnezem, polimer sorbentlər, sintetik molekulyar ələklər (seolitlər), xromotoqrafik kolonkalar üçün dolduruculardan istifadə olunur. Bundan başqa məsaməsiz sorbentlər - kalium-karbonat, mis sulfat, kalsium xlorid və s. də istifadə olunur. Belə sorbentlərdən istifadənin üstünlüyü desorbsiyanın sadəliyi, həmçinin sorbent və onun səthində sorbsiya olunmuş maddələrin eyni zamanda məhlula keçirilməsidir.

Havadan qarışıqların tez və effektiv götürülməsi üçün plyonkalı sorbentlərdən istifadə olunur. Onlar plyonka əmələgətirən məhlulla işlənmiş, dənəciklərin ölçüsü 3-5 mm olan şüşə qırıntılarından ibarətdir. Üzərinə gümüş çəkilmiş şüşə kürəciklər, qızıl məftil və ya lövhə, yaxud da üzərinə qızıl təbəqəsi çəkilmiş daşıyıcı üzərində civə buxarlarının havadan sorbsiyası geniş yayılmışdır. Dimetil civənin sorbsiyası gümüş və platin çəkilmiş şüşə kürəciklər üzərində gedir. Bərk sorbentlər bu və ya digər maddələri seçici çıxarır. Məsələn, seolitlər havadan müxtəlif karbohidrogenləri seçici tutur. Kalium-hidroksid fenolu və formaldehidi tutur, epixlorhidrini isə buraxır.

Havada aerosol şəklində olan maddələrin qatılaşdırılması üçün adətən filtrləmədən istifadə olunur. Atmosfer aerosollarının analizi zamanı havanı «Vatman», «Millipor», «Tayo» filtirlərindən, lifli şüşədən, qrafit materiallarından, müxtəlif ölçülü filtrləyici parçadan keçirirlər. Məsələn, lifli filtrləyici materialdan hazırlanmış, incə dispers aktiv kömürlə doyurulmuş filtrlər aerosolları: alifatik spirtlərin (metil spirtindən başqa), karbon turşularının (qarışqa turşusundan başqa), qarışqa turşusunun, etilen-

qlikolun, kaprolaktamın amidlərinin və s. buxarlarını yaxşı tutmaq qabiliyyətinə malikdir. Aerosol filtrləri aerodispers sistemlərin analizi üçün lazım olan bütün tələblərə cavab verir; onlardan böyük həcmdə hava (10000-15000 m³-ə qədər) keçirmək olur, bu da analiz üçün kifayət qədər maddə toplamağa imkan verir.

Qatılaşdırılmış maddələrin bilavasitə bərk sorbent üzərində analizi üçün çoxelementli metodlar - rentgen-flüoressent spektroskopiya, neytron-aktivləşmə analizi geniş istifadə olunur. Bu metodlarla bir filtrdə eyni zamanda 40-a qədər element təyin olunmuşdur.

Çox zaman bərk sorbentlərdən və ya filtrlərdən mikrokomponentlərin çıxarılması tələb olunur, çünki komponentləri bilavasitə sorbentlərdə və filtrlərdə təyin etməyə imkan verən metodlar çox azdır. Maddələrin əsas ayrılma üsulları həllediciləri ekstraksiya, termodesorbisiya, tarazlıq buxar fazası üsuludur. Maddələri müxtəlif instrumental metodlarla təyin edirlər: xromatoqrafik, atom emission və atom-absorbsion, elektrokimyəvi, kütlə-spektrometrik və xromato - kütlə-spektrometrik.

Atmosferin çirklənməsinə stasionar marşrut və yerdəyişən postlarda nəzarət edirlər. Stasionar postlar sisteməlik müşahidələrin aparılması üçündür və havadan nümunələrin götürülməsi üçün və sonrakı analiz üçün müvafiq cihazlarla və zərərli qarışıqların miqdarını kəsilməz qeyd etmək üçün qaz analizatorları ilə təchiz olunmuşdur. Yerdəyişən postlar bilavasitə tullantıların təsir göstərdiyi yerlərdə bir dəfə müşahidələr aparmaq üçündür.

Təbii və tullantı suların analizi

Ətraf mühit obyektlərinin xüsusilə də suyun vacib xüsusiyyəti odur ki, onlar çox komponentlidirlər. Təbii və tullantı sularında böyük miqdarda təbii və texnogen mənşəli müxtəlif qeyri-üzvi, üzvi, üzvi-mineral maddələr vardır. Məsələn, Rusiyanın təbii sularında mindən çox, əsasən üzvi komponent normalaşdırılır. Suda bu maddələr həm həqiqi məhlul şəklində, həm də kolloid halda suspenziya və emulsiya şəklində olur. Eyni elementin bu və ya digər formalarının toksikliyi müxtəlif olduğundan (komplekslərin tərkibinin, elementin oksidləşmə dərəcələrinin müxtəlif olması və s.) maddələrin ümumi miqdarını təyin etməklə yanaşı, maddə analizi aparmaq lazımdır. Təbii sularda ağır metallarının halının və onların hərəkətliyinin öyrənilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edir. Neft məhsulları, torpaqların desorbsiyası hesabına əkin sahələrindən axan sularla birlikdə gələn pestisidlər, məişət tullantı sularında və müxtəlif istehsalat tullantılarında olan fenollar su anbarları üçün böyük təhlükə törədir.

Su nümunəsinin götürülmə üsulları analitikin qarşısına qoyulan məqsəddən asılıdır. Suyun saxlanması üçün bor-silikat şüşəsindən (pireks) və ya polietiləndən hazırlanmış qablardan istifadə etmək lazımdır.

Suyun keyfiyyətini əvvəlcədən ümumi göstəricilər adlanan göstəricilərə: rənginə, şəffaflığına, iyinə, köpüklüyyəsinə, turşuluğuna və qələviliyyəsinə, karbonun, azotun, bəzən kükürdün ümumi miqdarına, oksigenin kimyəvi (OKS) və biokimyəvi (OBS) sərfinə, kobud dispers fazanın həcminə əsasən qiymətləndirirlər.

Üzvi birləşmədə olan karbonun ümumi miqdarının təyini avtomatik analizatorlardan istifadə etməklə aparmaq olar. Karbondan başqa Keldal metodu ilə azotun ümumi miqdarını (ümumi azotu) və üzvi birləşmələrin azotunun miqdarını təyin edirlər; kükürdün ümumi miqdarını təyin etmək üçün əvvəlcə onu sulfat ionlarına qədər oksidləşdirirlər, sonra isə qravimetrik və ya titrimetrik metodlarla onların miqdarını təyin edir. Suda anionların təyini üçün daha çox ionometriya və ion xromatoqrafiyası üsullarından istifadə edirlər. Ağır metalları (Pb, Cu, Cd, Zn, Ni) atom-absorbsion spektroskopiyaya və fotometriya metodları ilə təyin edirlər.

Təbii və tullantı sularında mikroelementlərin miqdarının təyini üçün onları əvvəlcədən qatılaşdırırlar və buxarlanmanın müxtəlif variantlarından, ekstraksiyadan, sorbsion metodlar dan (xüsusilə iondəyişmə membranları və kompleksmələgətirici sorbentlərin tətbiq olunduğu metodlardan) və qoşaçökmədən istifadə etməklə ayırırlar. Elektrokimyəvi, çökmə və flotasiya metodları nisbətən az istifadə olunur.

Suları dörd mühüm qrupa ayırmaq olar: içməli sular, təbii sular, sənaye suları və çirkab suları.

İçməli suların yararlılığı müxtəlif analizlər aparmaqla müəyyən edilir. Təbii sular heç bir vaxt təmiz olmur. Onların tərkibində həmişə müxtəlif qatışıqlar olur. Bəzən bu qatışıqların miqdarı o qədər çox olur ki, təbii sulardan sənaye məqsədləri üçün istifadə etmək mümkün olmur. Təbii suların sənaye üçün yararlı olmasını müəyyən etmək üçün onların xassələrini təyin etmək vacibdir.

Quru qalıq. Suda həll olan və 100-200°C temperaturda uçucu olmayan üzvi və qeyri-üzvi

maddələrin ümumi miqdarı quru qalıqla xarakterizə olunur. Quru qalıq mq/l-ə ifadə olunur və çay sularının əksəriyyəti üçün bu 100-600 mq/l-dir.

Suyun codluğu. Cod sulardan sənayedə istifadə edildikdə buxar qazanlarının divarlarında ərp əmələ gəlir. Bu da sənaye aparatlarında istilikkeçirməni azaldır və sərf olunan yanacağın miqdarını 25-40% artırır. Müəyyən edilmişdir ki, 1 mm ərp təbəqəsi 20 mm metal təbəqəsinin qalınlığı qədər müqavimət yaradır.

Suyun codluğu onda olan maqnezium və kalsium ionlarının miqdarı ilə xarakterizə olunur. Suda bu ionların qatılıqları cəmi ümumi codluq adlanır. Bundan başqa karbonatlı və karbonatsız codluq da vardır.

Karbonatlı codluq suda kalsium və maqnezium bikarbonatların və karbonatların olması ilə əlaqədardır. Suyu qaynatdıqda bikarbonatlı codluq azalır:



Kalsium və maqnezium hidrokarbonatların suda olması müvəqqəti codluq yaradır. Karbonatsız codluq suda aşağıdakı duzların olması ilə əlaqədardır: CaCl_2 , CaSO_4 , CaSiO_3 , $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, MgCl_2 , MgSO_4 , $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$. Bu duzlar olan suyu qaynatdıqda codluq azalmır. Elə buna görə də bu tip codluq daimi codluq adlanır.

Codluq mq-ekv/l-lə ölçülür, $1 \text{ mq-ekv/l} = 20,04 \text{ mq/l}$ kalsium ionları və ya $12,16 \text{ mq/l}$ maqnezium ionları, məsələn, suda $150,3 \text{ mq/l}$ kalsium və $30,4 \text{ mq/l}$

maqnezium ionları vardır. Suyun ümumi codluğunu hesablayın:

$$C_{\text{um}} = \frac{150,3}{20,04} + \frac{30,4}{12,16} = 7,5 + 2,5 = 10\text{mq} - \text{ekv/l}$$

Suyun codluğunu kompleksonometrik üsulla da təyin edirlər.

Suyun duzluluğu suda NaCl, KCl, CaCl₂, MgCl₂ duzlarının olması ilə əlaqədardır. Onların suda miqdarı mq/l-lə ölçülür. Xloridlər bütün sulara vardır. Dəniz sularında onların miqdarı 3%-ə çatır. Duzluluq korroziya proseslərini sürətləndirir.

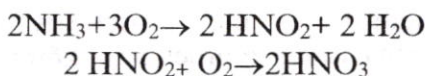
Bromidlər və yodidlər buruq sularını xarakterizə edir.

Sulfatlardan suların tərkibində olanları natrium, kalsium və maqnezium sulfatlarıdır. Suların tərkibində sulfatların miqdarı 100 mq/l və daha çox olarsa, belə suların metalları və metal konstruksiyalarını korroziyaya uğratması çoxalır.

Silikatlar suda olduqda onlar detalın səthində ərp təbəqəsinin sıxlığını artırır.

Boratlara (Na₂B₄O₇, (NH₄)₂B₄O₇) bir sıra buruq sularında rast gəlmək olur.

Azotlu birləşmələr –NH₃, HNO₃, HNO₂, H₂N-NH₂ və b. müxtəlif mənbələrdən çaylara, göllərə və başqa su hövzələrinə daxil olur. Aqrokimyəvi qaydalara əməl edilmədikdə su hövzələrinin azotlu gübrələrlə çirklənməsi baş verir və olduqca təhlükə törədir. Bütün zülalların və azotlu təbii birləşmələrin suda parçalanmasından ammoniyak alınır. Sonuncu mikroorqanizimlərin və oksigenin təsiri altında nitrit və nitrat turşularına qədər oksidləşir:



Nitritlər və nitratlar su hövzələrində yığılaraq bütün canlılar üçün böyük təhlükə törədir. Nitrit və nitrat ionlarının bitki hüceyrələrində toplanması artıq çoxlu eksperiment və faktlarla təsdiq edilmişdir.

Üzvi maddə qruplarını ayırmaq üçün ekstraksiya, sorbsiya, qovma və s. istifadə olunur. Onların identifikasiya və miqdarı təyini üçün xromatoqrafiyanın bütün növlərindən, fotometriya- dan və lüminessensiyadan istifadə olunur. Məsələn, kimyəvi xassələrinə görə üç əsas qrupda təsnif olunan pestisidlərin (xlorüzvi, fosforüzvi pestisidlər və sim-triazin herbisidləri) təyini üçün qaz-maye və nazik təbəqəli xromatoqrafiya metodlarından istifadə olunur. Aminləri fotometrik metodla təyin edirlər.

Su hövzələrinin sularında neft məhsullarının maksimal yol verilən qatılığının mövcud norması 0,3-0,5 mq/l-dir; suların analizi zamanı neft məhsulları dedikdə heksanda həll olan qeyri-polyar və az polyar birləşmələrin cəmi, yəni alifatik, alitsiklik və aromatik karbohidrogenlərin cəmi nəzərdə tutulur. Neft məhsullarının təyində arbitraj metodlar kimi qravimetrik, qaz-xromatoqrafik və İQ-spektroskopiya metodları qəbul olunmuşdur.

Çay və göl sularının keyfiyyətinə nəzarət etmək üçün avtomatlaşmış stansiyalar yaradılmışdır. Üzvi maddələrin təyini üçün qaz xromatoqrafiyasının kütləspektrometriya və ya İQ-spektroskopiya metodları ilə birləşməsindən və nəticələrin EHM-in köməyi ilə işlənməsindən istifadə olunur.

Son zamanlar dəniz suyunun komponentlərinin təyini distansion analiz metodları ilə aparılır.

Məsələn, flüorid ionunu ion-selektiv elektrodun istifadəsinə əsaslanmış ötürücülərin köməyi ilə təyin edirlər; su anbarlarında qumin və fulvoturşuların cəmini təyyarələrdə quraşdırılmış spektrometrlərin köməyi ilə təyin etmək olar.

Torpaqların analizi.

Torpağın kimyəvi analizinin əsas məqsədi kənd təsərrüfatının nəzəri və praktik məsələlərini həll etməkdən ibarətdir. Torpağın kimyəvi xarakteristika-sının öyrənilməsi aqrotexnik tədbirlərin hazırlanmasında böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Torpaqda radionuklidlərin, pestisidlərin, herbisidlərin və s. zəhərli maddələrin olmasının müəyyən edilməsi ətraf mühitin mühafizəsi nöqtəyi nəzərdən də böyük əhəmiyyətə malikdir.

Elementlərin ümumi miqdarının bütün təyinat metodları nümunənin əvvəlcədən turşularla (H_2SO_4 , HNO_3 , $HClO_4$, HCl , HF) və ya qələvilərlə parçalanmasına və sonradan elementlərin məhlulda kimyəvi və instrumental metodlarla təyininə əsaslanır. Məsələn, nümunədə azotun ümumi miqdarını Keldal metodu ilə təyin edirlər. Son zamanlar nümunənin oksigen axınında katalizator üzərində yandırılması üçün borusu olan avtomatik analizatorlardan və komponentlərin xromatoqrafik metodla təyindən istifadə edirlər. Bu da eyni nümunədə karbon, hidrogen və azotu təyin etməyə imkan verir.

Mikroelementlərin təyində əvvəl adətən onların qatılaşdırılması və ayrılması aparılır. Bunun üçün müxtəlif metodlar - əsasən sorbsion və ekstraksiyon

metodlar, bəzən də elektrokimyəvi metodlar və qoşaçökmə tətbiq olunur.

Torpaqların maddə və molekulyar analizi – torpağın kütləsini müəyyən edən fərdi üzvi, mineral və üzvi – mineral maddələrin identifikasiyası və miqdarı təyini ən vacibdir. Məsələn, əsas biogen elementlər azot, fosfor və kükürd torpaqlarda müxtəlif üzvi və qeyri - üzvi birləşmələr şəklində olur, bu zaman onlar müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində olur.

Torpaqların tərkibinə daxil olan üzvi maddələrin sayı çox böyükdür, ayrı-ayrı birləşmələrin və ya birləşmə qruplarının miqdarı isə bir neçə faizdən daha kiçik miqdarlara qədər dəyişir. Spesifik üzvi birləşmələri fərqləndirirlər. Bunlar turş xassəli yüksəkmolekullu birləşmələrdir. Onlara qumus turşuları və qumusolunmuş maddələr daxildir. Qumus turşuları torpaqlardan 0,1-0,5 M qələvi məhlulları ilə (adətən NaOH-la) ekstraksiya olunur, sonra isə həllolmasına görə humin, himatomelan turşularına və fulvo-turşulara ayrılır.

Əsas mənbəyi bitki və heyvan qalıqları olan qeyri-spesifik üzvi birləşmələrə liqnin, flavonoidlər və aşılayıcı maddələr, pigmentlər, lipidlər, karbohidratlar və azotlu birləşmələr: zülallar, polipeptidlər, amin-turşular, aminoşəkərlər, nuklein turşuları və onların törəmələri, xlorofil, aminlər və s. daxildir. Qeyri-spesifik üzvi birləşmələrə yalnız o komponentlər daxildir ki, onlar torpaqda sərbəst halda və ya bitki və ya heyvan məşəli mürəkkəb birləşmələrin tərkibinə daxil olsun, lakin qumus turşularının tərkibinə daxil olmasın.

Termiki analiz metodları qumus turşularının element tərkibi haqqında məlumat almağa imkan verir. Element tərkibinə görə yalnız qumus tur-

şularının quruluşu, tipi və yaxud alifatik və tsiklik komponentlərinin nisbəti haqqında ümumi təsəvvür əldə etmək olar.

Torpaqların üzvi komponentlərinin molekulyar və quruluş-grup analizini molekulyar absorbsion spektroskopiya, xromatoqrafiya, kütlə-spektrometriya, NMR metodları ilə aparırlar. Qumus turşularının molekul kütlələrini optiki metodlarla və gel-filtrləmə ilə təyin edirlər; molekulların ölçüsü və forması haqqında məlumatı elektron mikroskopiya metodları ilə almaq olar. Qumus turşularının identifikasiyası üçün adətən bir neçə kimyəvi və fiziki göstəricinin eyni zamanda təyininə istifadə olunur. Daha mühüm və vacib göstəricilərə qumus turşularının element tərkibi, birləşmələrin növləri, məsələn, N, P, S, kondensləşmə dərəcəsi və optiki xassələri aiddir.

Torpaq məhlullarının tam analizi ionların və birləşmələrin aktivliklərinin təyininə və onların məhlulda mövcud olduğu bütün formaların nəzərə alınmasına əsaslanır. Torpaq məhlulu - təbii şəraitdə torpağın maye fazasıdır. Su, duru duz və turşu məhlulları müəyyən dərəcədə torpaq məhlullarına bənzəyir. Torpaq məhlullarda ən vacib biokimyəvi proseslər həyata keçirilir; bitki və mikroorqanizmlər onlara lazım olan maddələri əsasən torpaq məhlulundan alır. Məsələn, torpaq məhlulunun turşuluğunun artması bitkilərə mənfi təsir göstərə bilər, çünki bu bitkilər üçün toksik olan ionların qatılığının artmasına, bitkilərin qida elementlərini əldə etməsinin çətinləşməsinə və s. səbəb olur. Torpaq məhlullarında qələvi və qələvi-torpaq elementlərinin qatılığını alov fotometriyası, çoxlu sayda elementlərin təyini üçün

atom-absorbsion spektroskopiya metodundan istifadə edirlər.

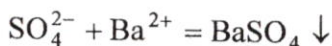
Torpaqların kimyəvi tərkibinə oksidləşmə-reduksiya prosesləri böyük təsir göstərir. Yüksək oksidləşmə dərəcəli element birləşmələrinin toplanmasına səbəb çox yüksək potensiallar kimi intensiv gedən reduksiya reaksiyaları zamanı yaranan çox kiçik potensiallar da əlverişsiz şərait yaradır və becərilən əksər bitkilərin məhsuldarlığını azaldır. Torpaqlarda gedən oksidləşmə-reduksiya proseslərinə adətən iki üsulla nəzarət edirlər: potesiometrik metodla oksidləşmə-reduksiya potensialının birbaşa təyini və elementləri müxtəlif oksidləşmə dərəcələrində olan birləşmələrin müxtəlif formalarının qatılığının kimyəvi və instrumental metodlarla təyini

Torpaqların ümumi qələviliyini (HCO_3^- -nin miqdarı) titrimetrik üsulla təyin edirlər. Tədqiq olunan torpaqdan duzlar su ilə ekstraksiya olunur və 0,01 N H_2SO_4 ilə titrlənir. İndikator kimi metiloranjdan istifadə olunur. Ümumi qələvilik aşağıdakı formullarla hesablanır:

$$\omega = 0,00061 \cdot V \cdot K \cdot 20,$$
$$x = \frac{\omega \cdot 1000}{61} = 0.2 \cdot V \cdot K_{\text{ek}, \text{HCO}_3^-}$$

burada, ω - təyin olunan maddənin kütlə payı %; x -100 q torpaqda təyin olunan maddənin miqdarı, mq/ekv; V -25 sm^3 su ekstraktına sərf olunmuş 0,01 N H_2SO_4 məhlulunun həcmi; K - H_2SO_4 məhlulu titrinin düzəliş əmsəlidir.

Torpaqda sulfat ionunun təyini çökmə reaksiyasına əsaslanır.



SO_4^{2-} ionunun miqdarı aşağıdakı tənliklə hesablanır:

$$\omega = m \cdot 0.414 \cdot 10 \cdot K_{\text{H}_2\text{O}}$$

burada, m - BaSO_4 çöküntüsünün kütləsi, q ; 0,414- BaSO_4 görə hesablama faktorudur; ω - SO_4^{2-} ionunun kütlə payı %; $K_{\text{H}_2\text{O}}$ - quru torpağa görə hesablanmış əmsəldir.

100 q torpaqda olan SO_4^{2-} ionunun miqdarını mq/ekv -lə aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$x = \frac{\omega \cdot 1000}{48.03}$$

Təbii mühitin vəziyyəti və çirklənmə dərəcəsinə müşahidə və nəzarətin ümumdövlət sistemi mövcuddur. Ümumi nəzarət sisteminin bir hissəsi torpaq monitorinqidir. O yerüstü müşahidələrə və aerokosmik metodların köməyi ilə torpaqların və torpaq örtüyünün vəziyyətinə nəzarəti həyata keçirir.

Üzvi və bioloji obyektlər

Bu obyektlər qrupu çoxsaylı və müxtəlifdir: yeni üzvi və elementüzvi birləşmələr, bioloji aktiv və əczaçılıq preparatları, polimerlər və onların əsasında materiallar, neft emalı və qaz emalı sənayesinin məhsulları, qida məhsulları, heyvanlar üçün yemlər, bitki və heyvan toxumları, tibbi və kriminalistik obyektlər bura daxildir. Bu hələ qrupun obyektlərinin tam siyahısı deyil. Bu obyektlərin kimyəvi analizi iqtisadi, texnoloji, sosial və elmi məsələlərin həlli üçün vacibdir. Burada analitik kimyanın əsas məsələsi analiz olunan nümunədə təmiz halda və ya qarışıqlar şəklində olan maddələrin identifikasiyası və miqdarı təyiniyədir.

Üzvi birləşmələrin analizində karbona, hidrogenə, oksigenə, azota, kükürdə və halogenlərə görə element analizi öz əhəmiyyətini itirmişdir. Hal-hazırda element analizi əsasən avtomatik analizatorlardan istifadə etməklə aparılır. Belə avtomatik analizatorlar maddənin çox kiçik çəkili nümunələrindən (0,1-0,3 q) istifadə etməyə və 8-10 dəqiqə ərzində elementlərin faizlə miqdarı haqqında nəticələr almağa imkan verir. Analizin müxtəlif elektrokimyəvi, spektrofotometrik, xromatoqrafik və digər instrumental üsullarla həyata keçirirlər. Nümunəni parçalamadan element analizi metodları, məsələn, rentgen-fluoresent metod işlənmişdir.

Lakin əsas rolu molekulyar və quruluş-qrup analizi oynayır. Bu halda daha geniş istifadə olunan metod qaz xromatoqrafiyasıdır. Bu metodun müxtəlif variantları, o cümlədən reaksiyon qaz xromatoqrafiyası geniş yayılmışdır. Qaz xromatoqrafiyasının köməyi ilə ayrılması, identifikasiyası və miqdarı təyini mümkün

olan maddələrin hamısını saymaq çox çətinidir: bu karbohidrogen qarışığı, uçucu yağ turşuları, spirtlər, efirlər, aldehidlər, ketonlar və digər mürəkkəb birləşmələrdir. Məsələn, qaz xromatoqrafiyası qida məhsullarında iylərin komponentlərini identifikasiya etməyə imkan verir.

Zülalların, peptidlərin və bir çox digər maddələrin analizi zamanı maye xromatoqrafiyasının müxtəlif növləri böyük əhəmiyyətə malikdir. Onların arasında yüksək effektiv maye xromatoqrafiya, gelkeçirici və iondəyişdirici xromatoqrafiya birinci yerdədir.

Üzvi birləşmələrin mürəkkəb qarışıqlarının analizi zamanı nazik təbəqə xromatoqrafiyasından geniş istifadə olunur. Ayrılmış maddələrin miqdarı təyini ya bilavasitə xromatoqramda lüminessensiya və densitometriya metodları ilə, ya da dolay yolla sorbent təbəqəsindən analiz olunan maddə saxlayan ləkə elyuirə olunduqdan sonra aparılırlar.

Spektroskopik analiz metodları ən çox yayılmış və ən geniş tətbiq olunan metodlardan biri olub, üzvi maddənin ən vacib xassələri haqqında tam məlumat almağa imkan verir. Onlar 30-40%-dən 10⁻⁵% -ə qədər maddələrin miqdarını təyin etməyə imkan verir. Fotometrik metodlara misal üçün pektin maddələrinin, fenol birləşmələrinin, vitaminlərin, şəkər, nişasta və unun rəngliliyinin, yağların oksidləşmə dərəcəsinin təyini üçün istifadə edirlər. Lüminessensiyada daha çox vitaminlərin, zülalların, yağların, karbohidrogenlərin, dərman preparatlarının identifikasiyası və miqdarı təyini, bundan başqa unun növünün və ondan olan qarışıqların təyini, toxumların bitmə qabiliyyətinə nəzarət üçün istifadə olunur.

İQ - spektroskopiya və NMR spektroskopiyası hər şeydən əvvəl maddələrin quruluşu haqqında

kifayət qədər tam məlumat əldə etməyə imkan verir. Bundan başqa İQ-spektroskopiya pestisidlərin, vitaminlərin, qida boyalarının və digər maddələrin təyini üçün tətbiq olunur. NMR-in impuls metodu əsasında kənd təsərrüfatı bitkilərində, kakao məhsullarında və qənnadı məmulatlarında nəmin və lipidlərin miqdarının təyini üçün ekspress, nümunəni dağıtmadan analiz metodikası işlənmişdir.

Bioloji obyektlərin analizi üçün ferment elektrodlarının tətbiqi xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Onların köməyi ilə qlükoza, aminturşular, süd turşusu və bəzi digər maddələri təyin etmək mümkündür. Digər elektrokimyəvi analiz metodları arasında voltamperometrik analiz metodları, xüsusilə də polyaroqrafiya getdikcə daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Polyaroqrafik analizdən zülallar, aminturşular, karbohidratlar, vitaminlər kimi bioloji aktiv maddələrin təyini üçün istifadə olunur.

Bir çox bioloji obyektlər bir qayda olaraq müxtəlif təbiətli birləşmələr kompleksindən ibarətdir. Analitik metodların ayrı-ayrılıqda istifadəsi, ayrı-ayrı komponentlərin tərkibini və quruluşunu tam xarakterizə etməyə imkan vermir.

Yaxın keçmişdə qida məhsullarının keyfiyyətinin qiymətləndirilməsində orqanoleptik analizə xüsusi əhəmiyyət verilirdi. Şübhəsiz ki, qidanın dadı və digər keyfiyyətləri böyük əhəmiyyətə malikdir. Lakin yaxşı məlumdur ki, zərərli, toksiki maddələri köməyi ilə qida məhsullarına yaxşı orqanoleptik xassələr vermək mümkündür. Yalnız kimyəvi analiz həm qida məhsullarının keyfiyyətinə tam nəzarət etməyə, həm də onlarda zərərli, toksiki komponentlərin olmadığını müəyyən etməyə imkan verir.

Müasir klinik laboratoriyalar əsasən fermentlərin, qanın, sidiyin, toxuma kəsiklərinin analizi üçün avtomatik cihazlarla təchiz olunmuşdur. Tibbi diaqnostikada immunoferment analiz metodları xüsusi yer tutur.

Üzvi birləşmələrin analitik kimyasında funksional analiz və ya quruluş-qrup analizi metodları geniş tətbiq olunur. Onun məqsədi analiz olunan nümunədə və ya onun ayrı-ayrı komponentlərində müxtəlif funksional qrupların vəsfi və miqdarı təyindir. Funksional analiz metodları xüsusilə müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində və yeni sintez olunmuş birləşmələrin tədqiqi zamanı çox vacib əhəmiyyətə malikdir. Funksional qrupların identifikasiyasını UB - və İQ - spektroskopiya, NMR, qaz xromatografiyası, elektrokimyəvi metodlar vasitəsilə həyata keçirirlər. Çox vaxt funksional qrupu bilavasitə təyin etmək mümkün olmur. Onda analizdən əvvəl onu kimyəvi reaksiya vasitəsilə analiz üçün daha əlverişli olan formaya keçirirlər. Məsələn, diazonium duzlarının azoboyalar əmələ gəlməsi ilə gedən əvəz-olunma reaksiyaları fenollarının kiçik miqdarlarının təyini üçün ən geniş tətbiq olunan metodlardan birinin əsasını təşkil edir.

Azoboyaların maksimal işıqudması spektrin görünən sahəsində yerləşir; onlar üçün yüksək molyar udma əmsalları xarakterikdir, bu da fenolların miqdarını yüksək etibarlılıqla təyin etməyə imkan verir.

Əksər hallarda hidrosil qruplu birləşmələrin miqdarı qaz xromatografik təyini üçün onları sadə və mürəkkəb efirlərə çevirirlər.

Bioloji obyektlərdə mineral maddələrin (makro- və mikroelementlərin) təyini çətin məsələdir. Mineral

maddələr müxtəlif biokimyəvi proseslərdə iştirak edərək vacib fizioloji rol oynayırlar. Bitki və heyvanların həyatı üçün əhəmiyyətli olan mineral maddələrin çatışmazlığı və ya artıqlığı ağır xəstəliklərə səbəb ola bilər. Ətraf mühitə antropogen təsirlər heyvanların orqan və toxumalarında, bitkilərdə toksik mikroelementlərin (As, Be, Bi, Hg, Pb, Sb, Se, Sn, Te) toplanmasına və nəticədə bu xammaldan alınan qida məhsullarının çirklənməsinə səbəb olur. Buna görə də onların tərkibinə çox ciddi nəzarət olunur. Sənaye istehsalının üzvi obyektlərində də toksiki elementlərin miqdarına nəzarət edilir. Üzvi və bioloji obyektlərdə elementləri təyin etdikdə onları minerallaşdırmaq zərurəti yaranır. Bu materialların minerallaşması yaş və quru üsulla həyata keçirilir. Yaş minerallaşma – nümunənin turşu və oksidləşdirici məhlulları ilə işlənməsi, quru minerallaşma isə havada və ya oksigen atmosferində yandırılmasıdır. Mikrodalğalı sobada parçalanmadan və elektrik boşalmalarından da istifadə olunur.

Yaş minerallaşmanı ultrasəs tətbiq etməklə aparırlar, bu həll olma prosesini sürətləndirir və mikroelementlərin itkisini azaldır. Quru minerallaşmanın üstünlükləri istifadənin sadəliyidir. Lakin onun çatışmayan cəhətləri də aydın görünür: mikroelementlərin itkisi baş verə bilər və proses çox uzunmüddətlidir. Yaş minerallaşma zamanı mikroelement itkisi çox azalır, lakin reagentlərin böyük miqdarından istifadə etdikdə nümunənin çirklənməsi ehtimalı artır. Bəzən avtoklavlarda təzyiq altında yaş minerallaşma aparmaq əlverişlidir, bu itkiləri minimuma endirməyə, reagent sərfini azaltmağa, parçalanma prosesini sürətləndirməyə imkan verir. Bundan başqa avtoklavlarda atmosfer təzyiqində

çətin olan və ya həll olmayan materialları minerallaşdırmaq mümkündür.

Quru və yaş minerallaşma metodları ilə mikroelementlərin qatılaştırılması da aparılır. Bundan başqa mikroelementlərin qatılaştırılması üçün ekstraksiya, sorbsiya, elektrolitik ayrılmadan istifadə olunur. Məsələn, südün analizi zamanı mikroelementlərin qatılaştırılması üçün iondəyişdirici membrandan istifadə olunmuşdur. Süddə radioyodun seriyalı ekspres təyini zamanı 37%-li formaldehid məhlulu ilə qarışdırılmış süd nümunəsini əvvəlcədən alamin-336-nın toluolda 10%-li məhlulunda yodun 0,1 M məhlulu ilə işlənmiş penopoliuretan silindrdən keçirirlər. Sonra sorbenti γ -spektrometrləşdirirlər.

ӘДӘБИҮҮАТ

1. Долежал Я., Повондра П., Шульцек З. Методы разложения горных пород и минералов. – М.: Мир, 1968.
2. Перегуд Е.А., Гарнет К.В. Химический анализ воздуха промышленных предприятий. Л.: Химия, 1973.
3. Джеффри П. Химические методы анализа горных пород – М.: Мир, 1973.
4. Пахомова К.С., Пенсионерова В.М. Методы химического анализа минерального сырья. Вып. 7. – М.: Госгеолтехиздат, 1963.
5. Барышников И.Ф. (ред.) Пробоотбирание и анализ благородных металлов. – М.: Металлургия, 1968.
6. Алимарин И.П. полупроводниковых материалов. – М.: Наука, 1968.
7. Золотов Ю.А. Журн. анал. хим., 27, 1118 (1972).
8. Игнатенко А.В., Пастухова И.В., Петров К.А., Смелов В.С., Чаузов В.А., Шмидт В.С. Журн. анал. хим., 37, 744 (1982).
9. Бабко А.К., Плипенко А.Т. Фотометрический анализ. – М.: 1971.
10. Лонцих С.В. Сидоровский А.И., Заковырин О.М. Журн. анал. хим., 34, 2453 (1979).

MÜNDƏRİCAT

Ön söz.....	3
1.Nümunənin analizə hazırlanması.....	5
Nümunənin götürülməsi.....	5
Nümunənin saxlanması.....	8
Nümunənin ilkin hazırlığı.....	9
Tərkibində üzvi maddələri saxlayan nümunələrin ilkin emalı.....	10
Əlavə işləmələr aparılmadan təyinat.....	11
Buxarlandırmadan sonra aparılan təyinat.....	11
Turşu və ya əsaslarla qaynadılaraq komplekslərin parçalanması, üzvi birləşmələrin parçalanması.....	13
Nümunənin yaş üsulla parçalanması.....	13
Quru közərdilmə.....	17
Qapalı qabda közərdilmə.....	18
Qaz axınında yandırılma.....	19
Açıq qabda közərdilmə.....	20
Əlavəedicilərin iştirakında közərdilmə.....	21
Dağ süxurlarının və filizlərin parçalanması.....	23
Nümunənin turşularla emalı.....	24
Əritmə.....	28
Parçalanmanın digər üsulları.....	32
Metalların, ərintilərin və bəzi metal birləşmələrinin həll olması.....	33
Faza analizi.....	36
Torpaqdan nümunə çəkisinin götürülməsi və analizə hazırlanması.....	36
Filizlərin və onların çevrilmə məhsullarının analizi.....	37
Metallurgiyada faza analizi.....	40

2. Təyinatın düzgünlüyünə təsir edən faktorlar.....	42
Analizin gedişi zamanı maddə itkisi.....	42
Analizin gedişi zamanı baş verən çirklənmələr...	47
Nümunənin seçilməsi, hazırlanması və saxlanması çirklənmələr.....	48
Təyinat zamanı baş verən çirklənmə.....	50
Qatılığın düzgün olmayan hallar ilə əlaqəli səhvlər.....	55
Reaqentin tərkibinin dəqiq tapılmaması ilə əlaqəli olan səhvlər.....	56
Məhlulda tarazlığın dəyişməsi ilə əlaqəli olan səhvlər.....	57
Alınan məhlulun təyinat üçün yararlı olmasına nəzarət.....	66
Standart nümunələrin köməyi ilə metodun düzgünlüyünə nəzarət.....	68
3. Konkret obyektlərin analizi.....	71
Analizin əsas məqsədləri və planlaşdırılması.....	71
Vəsfı və yarımmiqdarı analiz.....	73
Metallar və ərintilər.....	76
Yüksəktəmiz maddələr.....	84
Ətraf mühit obyektləri.....	88
Havanın analizi.....	89
Təbii və tullantı suların analizi.....	95
Torpaqların analizi.....	100
Üzvi və bioloji obyektlər.....	105
Ədəbiyyat.....	111

R.Ə.Əliyeva, S.R.Hacıyeva

Nümunənin çəkisinin götürülməsi və analizi

Bakı - «Elm» - 2009

«Elm» Redaksiya-Nəşriyyat və Poliqrafiya Mərkəzi

Direktor: Ş.Alışanlı

Formatı 84x108 1/32.
Həcmi 7,25 ç.v. Sifariş № 76
Tiraj 300.
Qiyməti müqavilə ilə.

«Elm» RNPM-nin mətbəəsində çap edilmişdir.
(Bakı, İstiqlaliyyət, 8)