



# ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

**Дәріс тақырыбы: ИНСТРУМЕНТАЛДЫ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ. ЖАЛПЫ СИПАТТАМАСЫ. ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ. ПОТЕНЦИОМЕТРЛІК ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ.**

Минажева Гүлшарат Салауатқызы – педагогика ғылымдарының докторы,  
химия ғылымдарының кандидаты,  
АКХжСЭТ кафедрасының қауымдастырылған профессоры



**Сурет-1. Талдау әдістерінің алынатын аналитикалық сигналға байланысты жіктелуі**

Кез келген талдау әдісінде аналитикалық сигнал алынады және ол өлшенеді.

Аналитикалық сигнал – бұл заттың химиялық немесе физикалық қасиеттерінің пайда болуы және байқалуы.

Талдауда қолданылатын әдістерді аналитикалық сигналдың түріне байланысты:

- 1) ХИМИЯЛЫҚ (химиялық реакцияларға негізделген);
- 2) ФИЗИКА-ХИМИЯЛЫҚ (химиялық немесе электрохимиялық реакциялардың жүруі нәтижесінде заттардың физикалық қасиеттерінің өзгеруін анықтауға негізделген);
- 3) ФИЗИКАЛЫҚ (анықталатын заттың физикалық қасиеттерінің өзгеруін тікелей анықтауға негізделген, көп жағдайда химиялық реакция жүргізілмейді) деп бөледі.

Физика-химиялық әдістерде аналитикалық сигнал сыртқы валенттік электрондардың қатысуымен пайда болады және ол заттың табиғаты мен концентрациясына байланысты. Мысалы, оны Нернст теңдігінен байқауға болады:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Физика-химиялық әдісте аналитикалық сигнал заттың энергиямен (электр энергиясы, электромагниттік сәуле және т.б.) әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады.

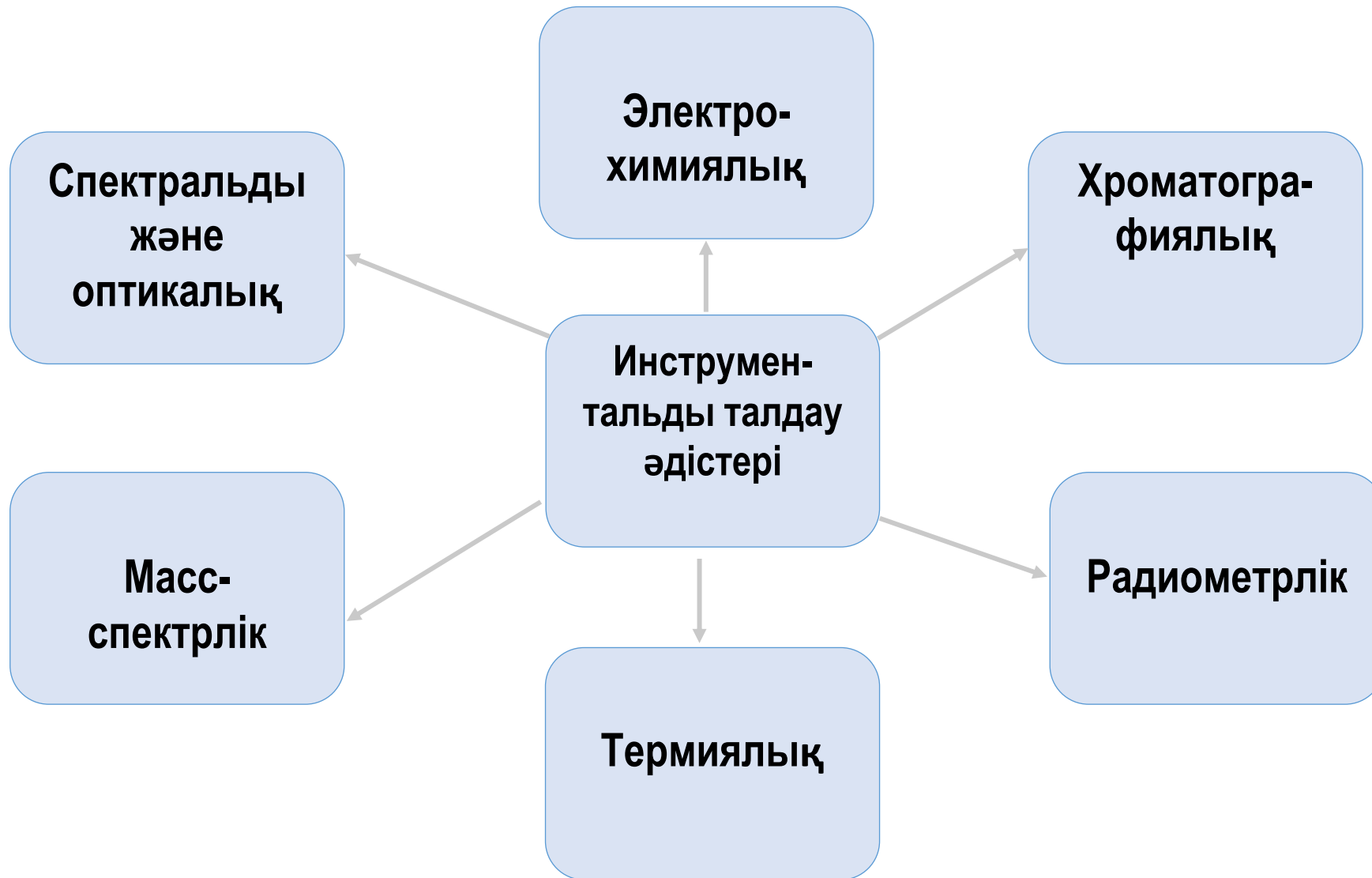
Физикалық әдістерде - аналитикалық сигнал ішкі электрондардың немесе атом ядроларының қатысуымен пайда болады.

Химиялық талдау әдістерін – классикалық әдістер дейді.

Физикалық және физика-химиялық талдау әдістерінің арасына дәл шекара қойылмайды. Оларды біріктіріп инструментальды (құралдық) әдістер деп те атайды.

Биологиялық - микроорганизмдердің даму қарқындылығын әр түрлі факторларға (амин қышқылының, ферменттің, витаминнің, сүт қышқылының және т.б. мөлшеріне, ортаның лайлануына) байланысты анықтау.

Гибридті – бөлу және анықтау әдістерін біріктіріп қолданатын, *мысалы* ГХ-МС әдісі.



Сурет-2. Инструментальды (физикалық, физика-химиялық) талдау әдістерінің жалпы сипаттамасы

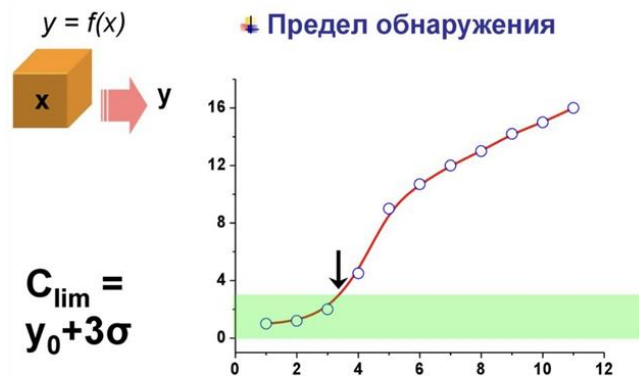
1. **Электрохимиялық әдістер** – электродта немесе электрод аралық кеңістікте жүретін электрохимиялық процестерге негізделген. Аналитикалық сигнал: *ток күші, электродтық потенциал, электр мөлшері, электр өткізгіштік және т.б.* Бұл әдістер тобына жататын: потенциометрлік, кондуктометрлік, кулонометрлік, вольтамперметрлік әдістер.
2. **Спектралды (оптикалық) талдау әдістері** - заттың электромагниттік сәулеленумен әрекеттесуінен п.б. оптикалық қасиеттерді (*жарық жұту, шығару, шашырауы және т.б.*) өлшеуге негізделген: нефелометрия, турбидиметрия, рефрактометрия, поляриметрия және т.б. ХХ-ғасырдың аяғында магниттік-резонанстық спектроскопияның дамуы нәтижесінде ядролық магниттік резонанс (ЯМР) және электронды парамагниттік резонанс (ЭПР).
3. **Масс-спектрометрлік талдау әдістері** - электр және магнит өрістерінің біріккен әрекеті нәтижесінде иондар ағындарын бөлу арқылы жеке иондалған атомдарды, молекулаларды және радикалдарды анықтауға негізделген.
4. **Хроматографиялық әдістер** - біртекті көпкомпонентті қоспаларды бөлу және талдау үшін сорбцияны динамикалық жағдайда қолдануға негізделген: СХ, ГХ, ГХ-МС және т.б.
5. **Термиялық әдістер** - процестердің жылу әсерлерін өлшеуге негізделген: термогравиметрия, термиялық және дифференциалды термиялық талдау, термометриялық титрлеу, энтальпиметрия, дилатометрия, катарометрия жатады.
6. **Радиометрлік әдістер** - заттардың радиоактивті қасиеттерін өлшеуге негізделген: изотопты сұйылту әдісі, радиоактивті талдау.

**Инструментальды талдау әдістерін** орындалу тәсіліне байланысты екіге бөлінеді:

-**тура** және **жанама** әдістер.

**Тура** өлшеу әдістерінде аналитикалық сигналдың анықталатын заттың табиғатына және оның концентрациясына тәуелділігі қолданылады.

**Жанама** өлшеу әдістеріне аналитикалық реакция кезінде жүйенің физикалық сипаттамаларын өлшеуге негізделген титрлеу әдістері жатады. Мыс: потенциометрия – потенциометрлік титрлеу.



**Инструментальды әдістердің артықшылықтары:**

- анықталатын заттың төменгі анықтау шегі ( $1 - 10^{-9}$  мкг) немесе төменгі шекті концентрациясы ( $10^{-12}$  г/мл дейін);
- жоғары сезімталдық;
- әдістердің жоғары таңдамалылығы (селективтілігі);
- талдаулардың қысқа уақытта және тез орындалуы;
- оларды автоматтандыру және компьютерлендіру мүмкіндігінің болуы.

**Инструментальды әдістердің ерекшеліктері:**

- құрылғы шкаласын эталондар немесе стандартты үлгілер арқылы калибровка жасау;
- міндетті түрде бос сынама қолдану., себебі бұл әдісте заттың өте аз мөлшері анықталады, сондықтан қоспаның әсерін ескеру және шудан тазарту қажет.

**Инструментальды әдістердің кемшіліктері:**

- кей жағдайларда нәтижелердің қайталануы классикалық, яғни химиялық әдістердегіден гөрі төмен;
- анықтау қателері кейде 20%-ға дейінде болуы мүмкін, ал химиялық әдістердің қателігі 0,1 - 0,5%;
- қолданылатын жабдықтың күрделілігі және оның құнының жоғары болуы.



# Электрохимиялық әдістердің жалпы сипаттамасы, оларды жіктеу тәсілдері



**Электрохимия** электр тогының әсерінен жүретін реакцияларды зерттейтін ғылым саласы. Бұндай реакцияларды электрохимиялық реакциялар деп атайды.

## **Электрохимиялық әдістердің артықшылықтары:**

- универсалдылық тән;
- жоғары сезімталдығы мен таңдамалығы жоғары;
- оларды жеңіл автоматтандыруға болады;
- анализ нәтижесін белгілі арақашықтықтан тіркеу мүмкіндігі бар.

## **Электрохимиялық әдістердің басқалардан ерекшелігі:**

- олардың ішінде эталонсыз (кулонометрия);
- көп элементті (вольтамперометрия) әдістері бар.

Электрохимиялық талдау әдістері электрод бетінде немесе электрод аралық кеңістікте жүретін процестерді қолдануға, соларды зерттеуге негізделген. Бұнда, анықталатын компоненттің концентрациясына тәуелді болатын және тікелей өлшеуге болатын электрлік параметрлер (*потенциал, ток күші, кернеу және т.б.*) аналитикалық сигнал бола алады.

Электрохимиялық әдістерді орындалу тәсіліне қарай тура және жанама деп бөледі. **Тура әдістерде** ток күшінің (*потенциалдың және т.б.*) анықталатын компонент концентрациясына тәуелділігін қолданады.

**Жанама әдістерде** ток күшін (*потенциалды және т.б.*) анықталатын компонентті қолайлы титрантпен титрлеу кезіндегі соңғы нүктені табу үшін өлшейді, яғни бұнда өлшенетін параметрдің титранттың көлеміне тәуелділігін қолданады.

Электрохимиялық анықтаулардың кез-келгені үшін электрохимиялық тізбек немесе электрохимиялық ұяшық (электролизер) қажет, оның негізін анықталатын ерітінді құрайды.

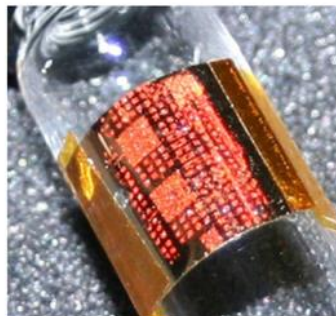
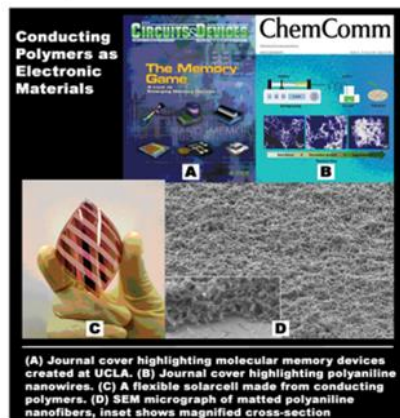
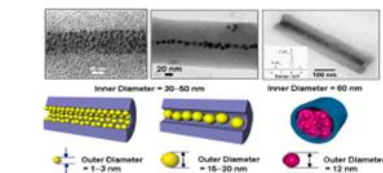
Электрохимиялық реакциялардың жүруі нәтижесінде химиялық энергия электр энергиясына немесе керісінше электр энергиясы химиялық энергияға ауысады.

# ЭЛЕКТРОХИМИЯЛЫҚ ӘДІСТЕРДІҢ ӨЛШЕНЕТІН ПАРАМЕТРЛЕРІНЕ ҚАРАЙ ЖІКТЕЛУІ

ӨЛШЕНЕТІН ПАРАМЕТР (аналитикалық сигнал)	ӨЛШЕУ ЖАҒДАЙЛАРЫ	ӘДІСТІҢ АТАЛУЫ
Электродтық потенциал $E$ , В	$I=0$	Потенциометрия
Ток күші $I$ мкА, мА	$I=f(E)$	Вольтамперометрия
Электр тогының мөлшері $Q$ , Кл	$I=const$ немесе $E=const$	Кулонометрия
Меншікті электр өткізгіштігі $\kappa$ , См.см-1. Кедергінің тікелей өлшенген мәнінен $\kappa$ есептеледі.	$I \sim, 1000\Gamma\upsilon$	Кондуктометрия
Масса $m$ , г	$I=const$ немесе $E=const$	Электрогравиметрия



## Жаңа материалдар



Металдардың электртұндырылуы

Қорғаныс, сәндік және арнайы жабындылар алу



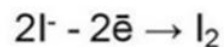
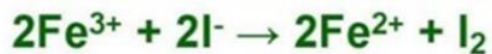
Электрохимиялық әдістерді электр тогы көзінің табиғатына байланысты екі топқа топтастырады:

1) сырттан потенциал берілмейтін, екі электрод пен зерттелетін ерітіндіден тұратын электрохимиялық ұяшықтың потенциалдар айырымын өлшеуге негізделген. Бұл әдістер портенциометрлік деп аталады.

2) сырттан потенциал берілетін, а) ерітіндінің өткізгіштігін – кондуктометрия; б) ерітіндіден өткен электр тогының мөлшерін – кулонометрия; в) ток мөлшерінің берілген потенциалға тәуелділігін – вольтамперометрия; г) электрохимиялық реакция өнімінің массасын өлшеуге негізделген - электрогравиметрия.

Сырттан потенциал берілмейтін әдісте электрохимиялық ұяшық – **гальваникалық элемент (ГЭ)** деп аталады, бұнда химиялық тотығу-тотықсыздану реакциясының жүруі нәтижесінде электр тогы пайда болады.

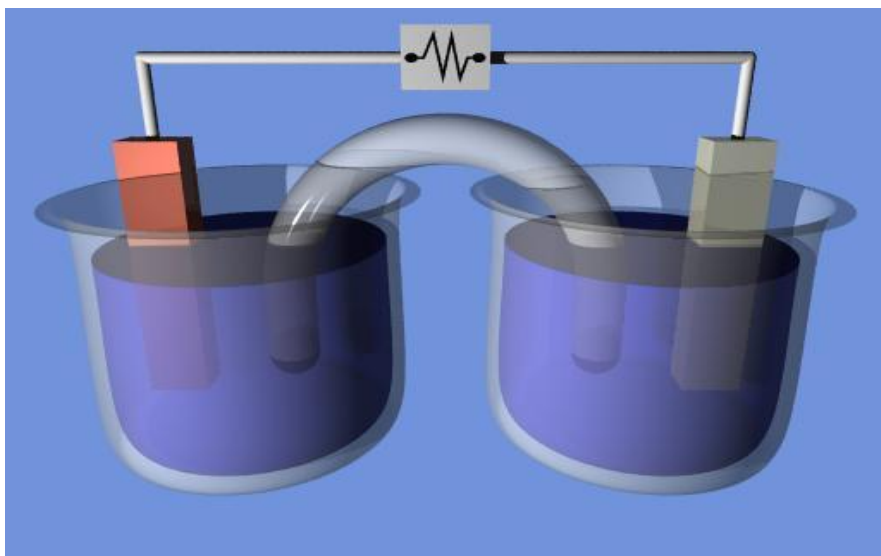
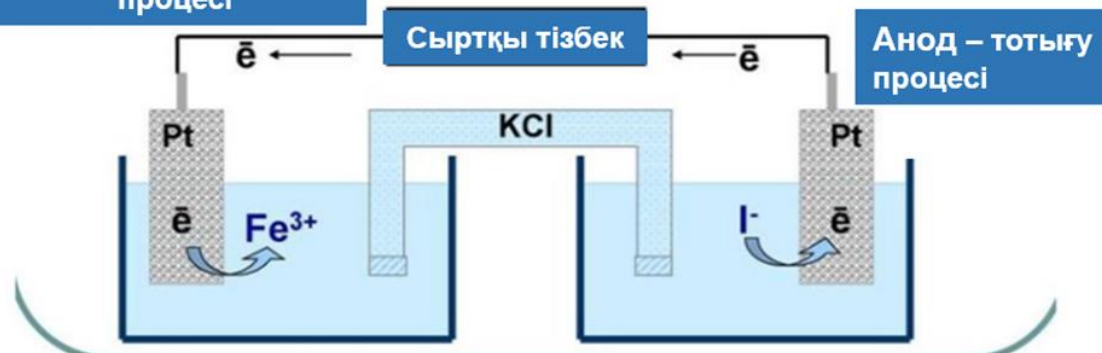
ГЭ-те зерттелетін ерітіндіге екі электродты қолданады: 1) индикаторлық – оның потенциалы заттың концентрациясына тәуелді; 2) салыстырмалы – оның потенциалы тұрақты, сол себепті онымен салыстыра отырып, индикаторлы электродтың потенциалы өлшенеді.



Катод – тотықсыздану процесі

Тотықтырғыш – электрон қосып алады және тотықсызданады

Тотықсыздандырғыш – электрон береді және тотығады



3-сурет

Химиялық энергияның электр энергиясына ауысуы тек қана электрохимиялық жүйеде жүзеге асады.

Электрохимиялық жүйенің мынадай құрамдас бөлшектері болады:

1) электролит – бойынан электр тогын өткізетін ерітінді, электролитте иондар тасымалданады.

2) электродтар – электролит ерітіндісіне батырылған электрон өткізгіштік қабілеті бар металл (*пластинкасы, сымы, сынығы, ұнтағы, монокристалы*). Электродтардағы зарядты (электр тогын)  $\bar{e}$  тасымалдайды және электродтарда электрохимиялық реакциялар жүзеге асады. Сондықтан олар электрохимиялық жүйенің ең маңызды құрамдас бөлшегі.

3) металдық өткізгіш, ол электродтарды бір-бірімен жалғастырып, ток өтуін қамтамасыз етеді. Оны сыртқы тізбек депте атайды.

Кез келген электрохимиялық құрылғы кем дегенде 2 электродтан тұрады және бұл электродтар, электролит ерітіндісіне батырылып, бір-бірімен металдық өткізгішпен жалғастырылады (3-сурет).

**Электрохимиядағы электродтар** – екі (1-реттік және 2-ші реттік) ток өткізгіш денелердің (метал мен электролит) жүйесі.

1-реттік ток өткізгіштер (катионға қатысты қайтымды): металдар, құймалар, металдық өткізгіштігі бар оксидтер, металл емес материалдар (*көмір, графит*) жатады, бұндағы заряд тасымалдаушылар – электрондар.

2-ші реттік ток өткізгіштер (анионға қатысты қайтымды): электролиттер ерітінділері мен құймалар жатады, бұндағы заряд тасымалдағыштар – иондар.

Металл/электролит шекарасында пайда болатын потенциал айырымын, яғни гальвани-потенциалды бір ғана электродтың көмегімен өлшеу мүмкін емес, өйткені ол 2-әртүрлі фазалар: қатты (металл) – сұйық (ерітінді) арасында пайда болады. Гальвани потенциалдар айырымын, салыстырмалы электродпен салыстырып қана, өлшеуге болады.



Салыстырмалы электрод ретінде  $\text{H}^+/\text{H}_2(\text{газ})$  – сутек электродын қолдануды Нернст ұсынған. Бұл электрод *Pt* – пластинкасынан тұрады, ол *Pt* ұнтағымен қапталған, *Pt* – электроды *HCl* немесе *H2SO4* ерітіндісіне батырылады. Осы ерітінді арқылы *H2* газын үлкен қысыммен жібереді. Содан соң осы электродты қолданып гальваникалық элементтің электр қозғаушы күшін – Э.Қ.К. (яғни, потенциалдар айырымын) компенсациялық әдіспен өлшейді.

Әртүрлі электродтардың потенциалдар айырымын табу үшін стандартты жағдайды қолданады. Стандартты жағдайда:  $T = 250\text{C}$  ( $298,15\text{K}$ ), қысым –  $101,325\text{кПа}$  ( $1\text{атм}$ ), иондар концентрациясы –  $1\text{ моль/л}$  болады. Стандартты сутек электроды мен басқа бір электродтың стандартты жағдайда өлшенген потенциалдар айырымы сол электродтың стандартты потенциалы ( $E_0$ ) деп аталады. Сутек электродының стандартты потенциалы шартты түрде 0-ге тең деп алынады. Көп жағдайда  $\text{H}_2$  – электродын қолдану тиімсіз.

Сондықтан кейде каломель электродын  $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2$ , хлорлы күміс электродын  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ ,  $\text{KCl}$  қолданады.



Химиялық реакциялардың жүруі нәтижесінде пайда болған химиялық энергияны **электр энергиясына** айналдыратын электрохимиялық жүйені химиялық ток көзі (ХТК) немесе **гальваникалық элемент** (ГЭ) деп атайды.

Ал, сырттан берілген электр энергиясының әсерінен химиялық өзгерістер жүзеге асатын электрохимиялық жүйені **электролиттік ұяшық** (электролизер) деп атайды. Сызбанұсқа түрінде мынадай болады:

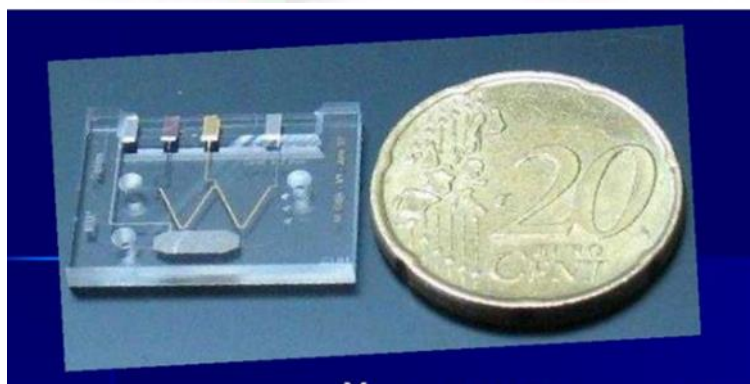
ГЭ

Химиялық энергия  $\rightleftharpoons$  электр энергиясы

Электролизер

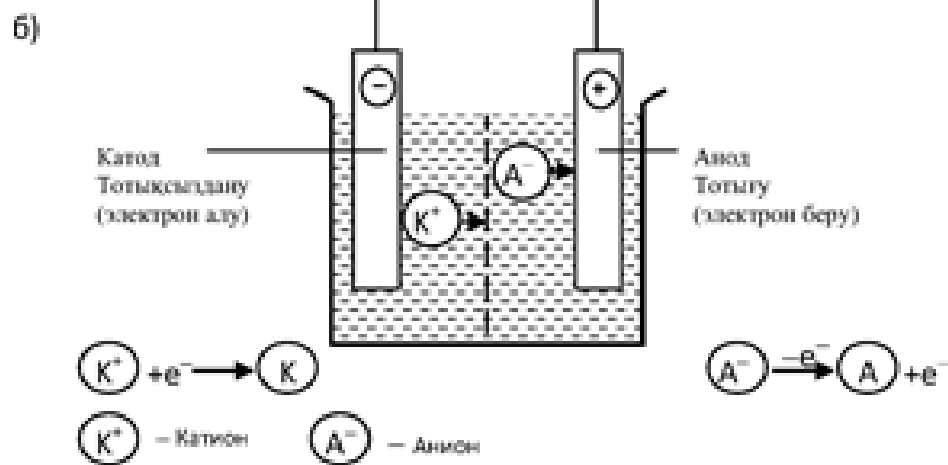
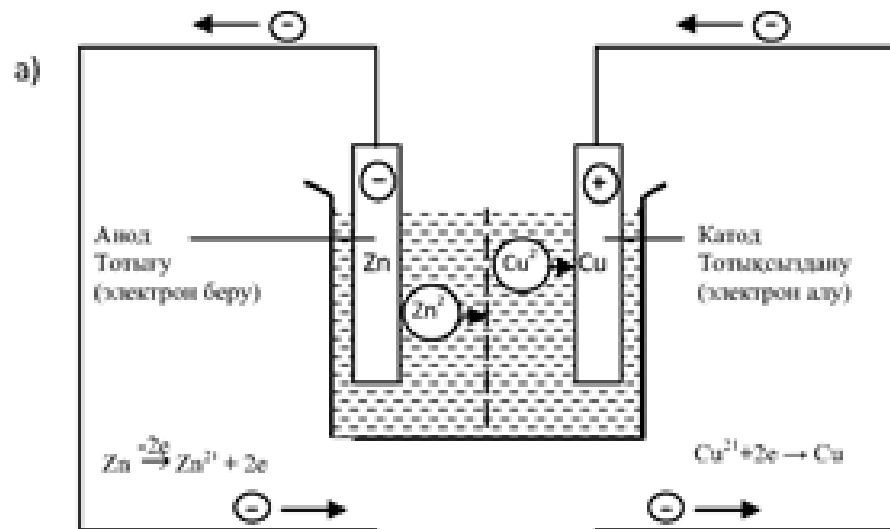
**ГЭ** пен **электролизердің** бір-бірінен принципіалды айырмашылығы:

- 1) ГЭ – бұл электр тогының көзі, ал электролизер – электр тогын қолданушы;
- 2) ГЭ-те химиялық энергия электр энергиясына айналады, электролизерде керісінше.
- 3) ГЭ-те электрохимиялық тотығу және тотықсыздану процестері өздігінен жүреді, электролизерде электрохимиялық тотығу және тотықсыздану процестері тек қана сырттан берілетін электр тогының әсерінен ғана жүреді (өздігінен жүрмейді);
- 4) ГЭ-те теріс зарядталған электрод – анод, оң зарядталған электрод – катод, электролизерде, керісінше, теріс зарядталған – катод, оң зарядталған – анод (4-сурет).



Нидерланды MESA+ нанотехнология институтының ғалымдары адам организміндегі метаболизмнің физика-химиялық процестерін имитирлеуші **миниатюрлі электрохимиялық ұяшықты** жасап шығарған.

Бұл электрохимиялық ұяшықта жаңа малярияға қарсы дәрілік препарат амодиахин сынақтан өткізілді. Сынақ барысында хроматограф пен масс-спектрометр көмегімен дәрілік препарат енгізу нәтижесінде жүрген химиялық өзгерістер қадағаланған.



Сонымен, ГЭ – те:

(+) катодта: тотықсыздану:  $Cu^{2+} + 2\bar{e} \rightarrow Cu^0$

Электролизерде:

(-) катодта: тотықсыздану:  $Na^+ + \bar{e} \rightarrow Na^0$

ГЭ – те:

(-) анодта: тотығу:  $Zn - 2\bar{e} \rightarrow Zn^{2+}$

Электролизерде:

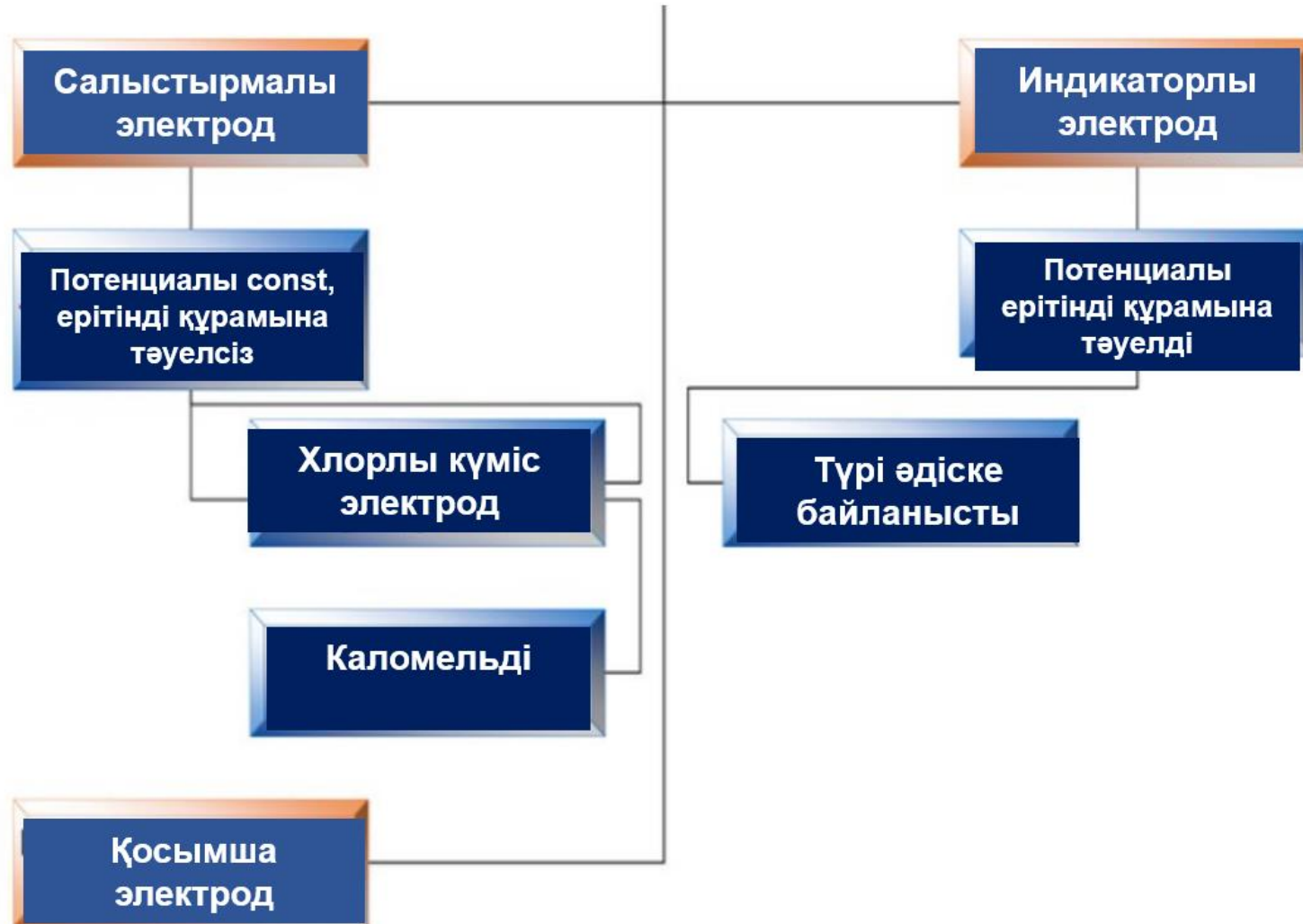
(+) анодта: тотығу:  $2Cl^- - 2\bar{e} \rightarrow Cl_2$

Яғни, ГЭ-пен электролизердің принципіальды айырмашылығы оларда жүретін процестердің бағыттарының қарама-қарсылығында екенін байқауға болады.

#### 4-сурет.

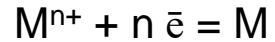
а) гальваникалық элементтің б) электролизердің жұмыс істеу принциптерін салыстырмалы түрде көрсететін сызбанұсқа.

# ЭЛЕКТРОДТАРДЫҢ ТҮРЛЕРІ



## ЭЛЕКТРОДТАРДЫҢ ТҮРЛЕРІ

**1-ші реттік электродтар** – металдан тұратын (катионға қатысты) қайтымды электродтар. Бұндай электродты метал катиондары бар ерітіндіге батырғанда электродты жұп пайда болады:  $M^{n+}/M$



$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg C (M^{n+})$$

### 1-ші реттік электродтардың 3 түрі бар:

а) өз тұзының ерітіндісіне батырылған метал; б) газды электродтар, мысалы сутек электроды.



### Шыны электроды

Бұл алғашқы мембраналық электрод, ерітінді рН өлшеуде кең қолданылады.

#### Артықшылығы:

- Көрсеткіштердің анықталатын ерітіндіде тотықтырғыштың болуына тәуелсіздігі;
- Сутек электродындағыдай деполяризатормен өңдеуді қажет етпеуі;
- Арзандығы;
- Қарапайымдығы.

Оның потенциалы қайтымды,  $H^+$  -ның активтігімен (яғни ерітінді рН) анықталады, ол бөлме температурасында:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \lg a (H_3O^+) = 0,059 \text{ рН}$$

бұндағы,  $E^{\circ} = 0$ ;  $H^+ + \bar{e} = H$  реакциясының  $\bar{e}$  саны 1-ге тең.

в) амальгамды электродтар, яғни метал амальгамасы сол металдың катиондары бар ерітіндіге батырылады. Бұндай электродтардың потенциалы:

$$E = E^{\circ} + 0,059 \lg \frac{a(M^{n+})}{a(M)}$$

$a(M^{n+})$  - метал катионының активтігі;  $a(M)$  – металдың амальгамадағы активтігі.

**2-ші реттік электродтар** – аниондарға сезімтал, яғни анионға қатысты қайтымды.

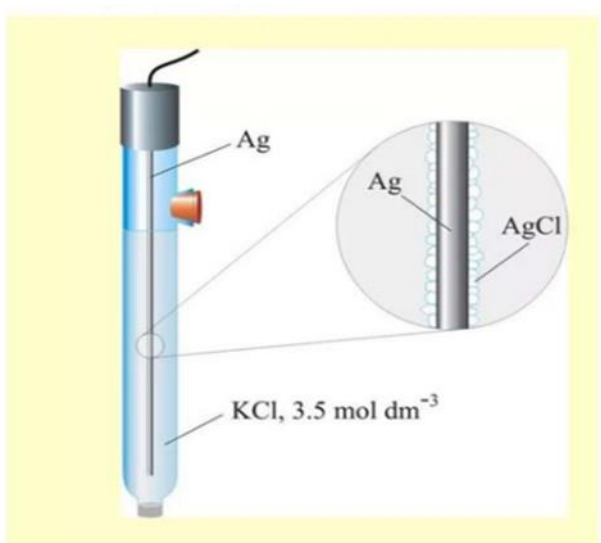
а) металл  $M$ , өзінің нашар еритін тұзымен  $MA$  қапталған, бұндағы  $A^-$  анионына сезімтал. Электродтың потенциалы ( $E$ ),  $E_{K_{MA}}$  мен ерітіндідегі  $[A^-]$  концентрациясына тәуелді.

2-ші реттік электродтарға салыстырмалы электродтар: хлорлы күміс ( $Ag/AgCl, KCl$ ) және каломельді ( $Hg/Hg_2Cl_2$ ) электродтар жатады.

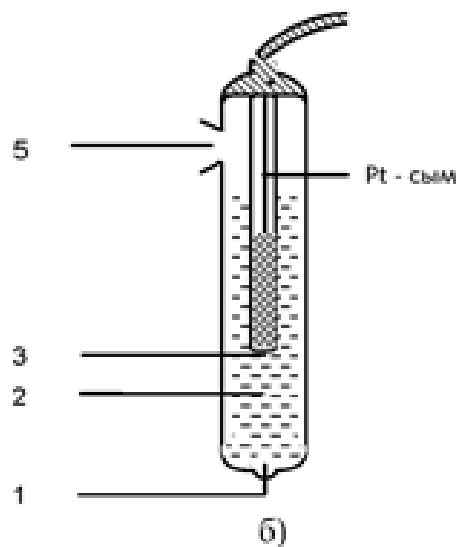
б) Газды электродтар, мысалы хлорлы электрод  $Pt, Cl_2/KCl$ , бұл өте сирек қолданылады.

**3-ші реттік (редокс) электродтар** - редокс жүйеге батырылған металл электродтар; -хингидронды электродтар.

Потенциометриялық әдісте салыстырмалы электрод ретінде хлорлы күміс электродын да қолданады. Хлорлы күміс электроды – бұл күміс сымын электролиз әдісімен алынған хлорлы күміс тұнбасының жұқа қабатымен жауып (қаптап), тұз қышқылының ерітіндісіне салынған электрод (4-сурет).



(a)



(б)

5-сурет. Қосарланған тұзды көпіршелері бар хлорлы күміс (а) және каломельді салыстырмалы электродтар (б): 1 – талданатын ерітіндімен байланысты қамтамасыз ететін асбест талшығы; 2 –  $KCl$  (қаныққан) сыртқы ерітіндісі; 3 – байланысқа арналған кішкентай саңылау; 4 –  $KCl$  (қаныққан) ішкі ерітіндісі,  $AgCl$  (қатты); 5 –  $KCl$  ерітіндісін енгізуге арналған саңылау; 6 –  $Hg_2Cl_2$ ,  $Hg$  және  $KCl$  (қаныққан) қоспаларынан тұратын паста.



Потенциометрлік талдау - ерітіндіге батырылған индикаторлы электродтың электрохимиялық потенциалын өлшеуге негізделген иондардың концентрациясын анықтау әдісі.

Потенциометрия: тура (ионометрия) және жанама (потенциометрлік титрлеу) болып бөлінеді.

Тура потенциометрияда (ионометрияда) индикаторлы электрод ретінде ионселективті электрод алынады. Бұл өте ыңғайлы, қарапайым, экспресті заманауи әдіс. Оны орындау үшін анықталатын ионға сәйкес келетін ионселективті электродтың болуы жеткілікті.

- Ерітіндідегі  $H^+$  ионының дәл концентрациясын анықтауда кең қолданылады.
- Индикаторлы электрод ретінде  $H^+$  ионына селективті шыны электроды қолданылады.
- ЭҚК–ін рН-метр деп аталатын арнайы құрылғымен өлшейді. Ол құрылғының шкаласы ЭҚК–нің орнына рН – ты көрсететіндей етіп калибрленген.



Потенциометриялық титрлеуде индикатор ролін индикаторлы электродтың потенциалы атқарады, сондықтан бұл әдісте 2-ші электрод қажет.

- 1) Индикаторлы электрод – бұл электродтың потенциалы анықтайтын компоненттің концентрациясына тәуелді.
- 2) Салыстырмалы электрод – бұл ерітіндідегі иондарға индифферентті, потенциалы тұрақты электрод.

Потенциометрияда қолданылатын индикаторлы электродтың материалы ерітіндідегі концентрациясын анықтайтын ионның табиғатына байланысты таңдап алынады.

*Мысалы:* аргентометрия әдісімен галогендерді титрлегенде индикаторлы электрод ретінде Ag пластинкасы қолданылады; қышқыл-негіздік титрлеуде –  $H_2$ -ті, хингидрон немесе шыны электродтары қолданылады.

Тотығу-тотықсыздану әдісінде қолданылатын индикаторлы электрод – реакцияға қатысатын компоненттерге инертті және жақсы электрөткізгіштігі болуы керек – ол Pt – электроды.

Потенциометрлік анықтаулар электродтың тепе-теңдік потенциалының анықталатын ионның активті концентрациясына тәуелділігіне негізделген. Анықтаулар үшін индикаторлы электродпен салыстырмалы электродтан тұратын гальваникалық элемент құрастыру қажет. Сонымен қатар индикаторлы электродтың потенциалын өлшеу мүмкіндігі болған дұрыс.

Әдістің негізін – индикаторлы электродтың тепе-теңдік потенциалы мен зерттелетін ерітіндідегі ионның концентрациясы арасындағы байланысты көрсететін Нернст теңдігі құрайды:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3.RT}{nF} .\lg C$$

бұндағы,  $C$  – ерітіндідегі метал ионының концентрациясы, моль/л.

Тұрақты мәндерді орнына қойып, натурал логарифмді ондыққа ауыстырсақ:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} .\lg a$$

Электролиттің төменгі концентрацияларында активтіктің орнына тепе-теңдік концентрациясын қоюға болады:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} .\lg [M^{n+}]$$

### **Ионометриядағы градуирленген график әдісі**

- Бұл әдіс зерттелетін ерітіндідегі ионселективті электродтың потенциалын қосымша электродпен салыстырып өлшеуге негізделген. Анықталатын компонентті график бойынша табады.
- Алдымен ионселективті электрод градуирленеді, сосын анықталатын сынамада өлшеу жүргізіледі.
- Градуирлеу – бұл ионселективті электродтың потенциалын анықталатын ионның белгілі концентрациясы бар стандартты ерітіндіден өлшеу болып табылады.

### **Ионометрияның артықшылықтары**

- Әдіс өте қарапайым, әрі экспресті.
- рН-тың мәнін өлшеуде кең қолданылады. Әдістің дәлдігі ең алдымен потенциалы өлшенетін электродтың типіне байланысты.
- Өлшенетін потенциалдың активтікке байланысты болуын оның артықшылығы, әрі кемшілігі деуге де болады. Бұл ерітіндідегі иондардың активтігін анықтайтын бірден бір әдіс.

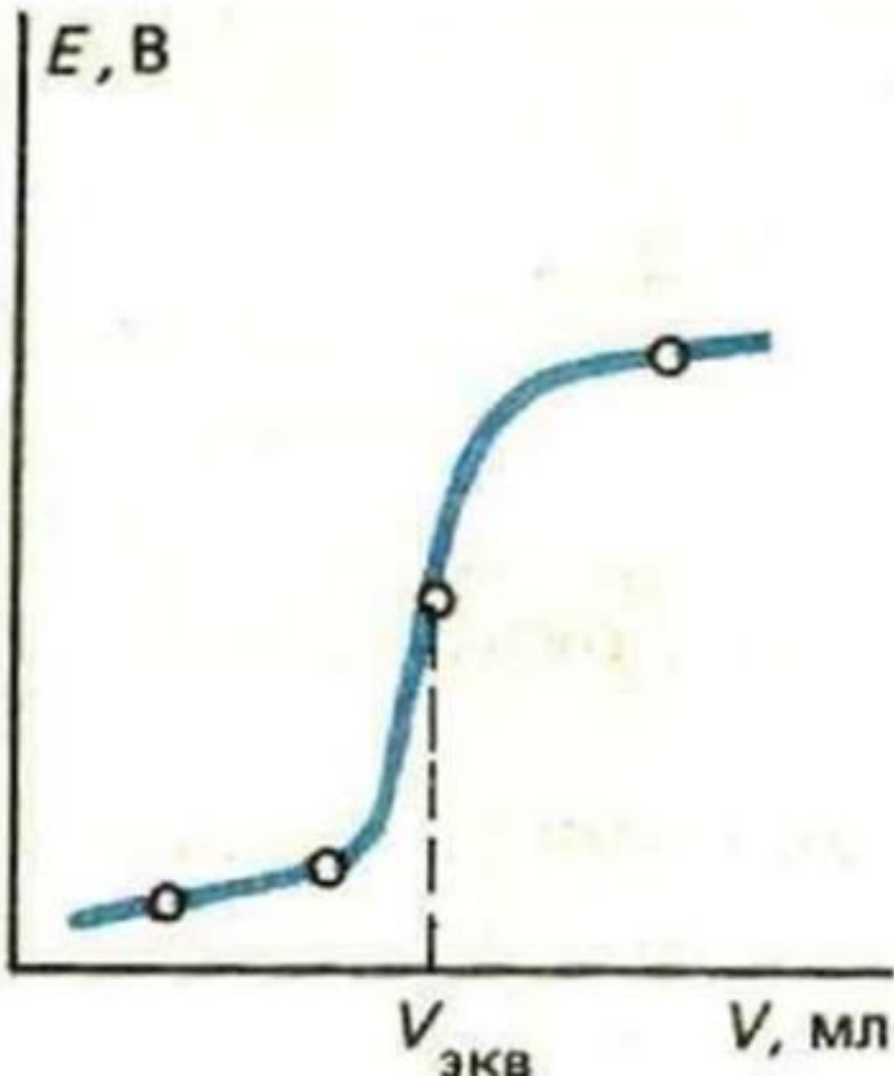
### Ионометрияның кемшілігі

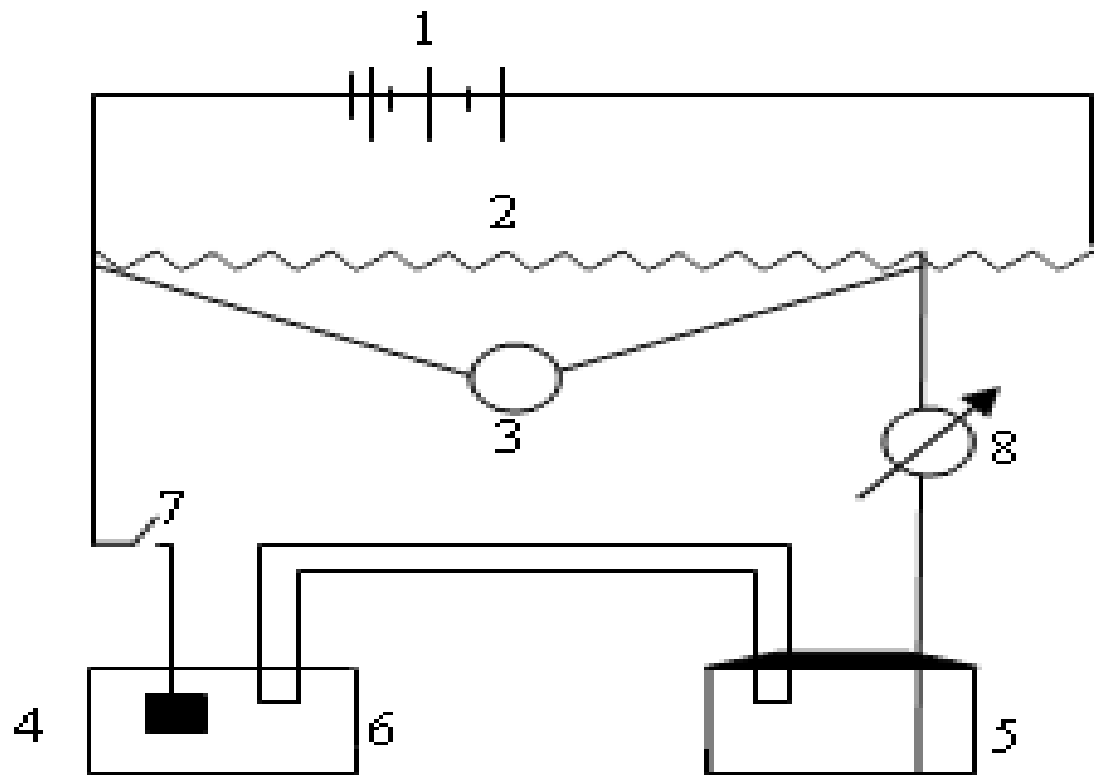
- Ионометрияның қолданылу аумағы өте шектеулі, тек лабораториялық тәжірибе жағдайында ғана.
- Ионселективті электродтардың көбісінің таңдамалылығы (селективтілігі) төмендігімен түсіндіріледі.
- Екіншіден, талдауды жоғары дәлдікте жүргізу мүмкіндігі де төмен.
- Анықтау шегі де тар, 4-6 реттіктен аспайды.

### ПОТЕНЦИОМЕТРЛІК ТИТРЛЕУ

Бұл титрметрлік талдаудың түріне жатады.

- Потенциометрлік титрлеуде анықталатын ерітінді электрохимиялық ұяшықта болады, ол таңдалған титрантпен титрленеді, қосылған титранттың көлеміне байланысты ЭҚК-ның өзгеруі негізінде эквиваленттік нүктені анықтайды.
- Алынған мәліметтер бойынша потенциометрлік титрлеудің қисығын тұрғызады және осы қисықтан эквиваленттік нүктеге сәйкес жұмсалған титранттың көлемін табады.

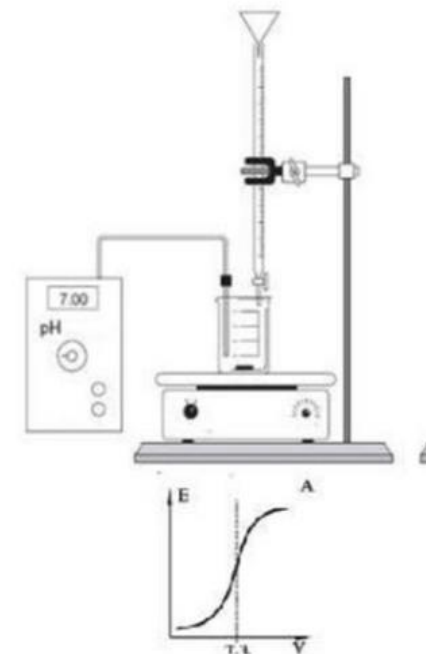
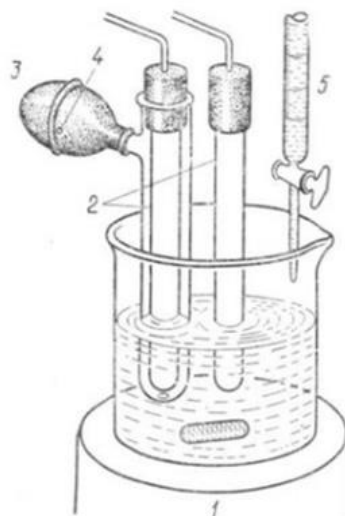




6-сурет.

$$\text{ЭҚК} = E_{\text{инд.эл.}} - E_{\text{сал.эл.}} \text{ немесе } \text{ЭҚК} = E_{\text{сал.эл.}} - E_{\text{инд.эл.}}$$

Электродтың потенциалын өлшейтін системадан ток өтпеуі керек, яғни потенциал компенсациялық әдіспен анықталады. Ток батареядан (1) реостатқа (2) келеді, реостатты қолданып, кернеуді нөлден батареяның ЭҚК-іне сәйкес мәнге дейін өзгертуге болады (6-сурет). Анализдейтін ерітіндіге (6) салынған индикаторлы электродпен (4) салыстырмалы электродтың (5) біреуін реостаттың басына, екіншісін оның жылжытқышына (3) жалғастырады, уақтын-уақтын тізбекті тұйықтап, (7) реостаттың жылжытқышын гальванометр (8) системадан ток өтпегенін көрсететін шамаға қояды. Осы жағдайдағы система ЭҚК-ін вольтметрден өлшейді.



Электродтық потенциал түсінігі метал-ерітінді шекарасындағы **қос электрлік қабаттың** (ҚЭҚ) пайда болуымен байланысты. Электростатикалық тартылыс күшінің (*катиондар (+) мен электрондар (ē) арасындағы*) әсерінен катиондар металдың бетіне жақын орналасады. Осының нәтижесінде **қос электрлік қабат** түзіледі де, электрлік потенциалдар айырымы, яғни гальвани-потенциал пайда болады.

Яғни, өлшенген ЭҚК потенциалы тұрақты (салыстырмалы электрод) электродпен салыстырғандағы индикаторлы электродтың потенциалын көрсетеді. ЭҚК (потенциал айырымын) компенсациялық әдіспен өлшейді. Потенциометрлік титрлеуде ЭҚК-ін реактивтің әрбір көлемін құйған сайын өлшейді.

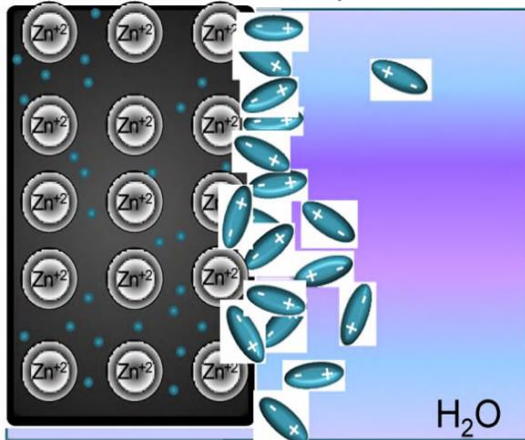
Эквивалентті нүктені E-V немесе  $\Delta E/\Delta V - V$  графиктерін қолдану арқылы табады.

### Двойной электрический слой (ДЭС)

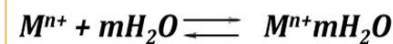
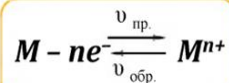
- Механизм образования

$Zn^{2+}$  катион Zn  
 • электрон  
 $H_2O$  ион воды

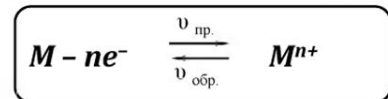
• Сольватация (гидратация) ионов металла



При погружении металла в раствор своей соли на границе раздела металл – раствор протекает следующая реакция:

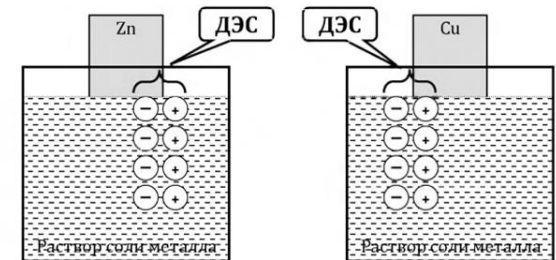


Формирование ДЭС на границе раздела металл – раствор



$v_{пр.} > v_{обр.}$

$v_{пр.} < v_{обр.}$



Активный металл

Малоактивный металл

## **Потенциометрлік титрлеудің артықшылықтары**

Классикалық титрлеумен салыстырғанда мынадай мүмкіндіктері бар:

- Сұйытылған ерітінділерді ( $10^{-6}$  моль/л дейін) талдау;.
- Құрамы күрделі қосылыстарды талдау;
- Лайлы және боялған ерітінділерді титрлеу;
- Процесті автоматтандыру.

Тура потенциометриямен салыстырғандағы артықшылықтары:

- Потенциалды үлкен дәлдікпен өлшеу қажет емес;
- Қарапайым құрылғыларды қолдануға болады;
- Салыстырмалы жоғары дәлдік;
- Анықталатын заттар қатарының кеңірек болуы.

## **Потенциометрлік титрлеудің кемшіліктері**

- Титрант қосылғаннан кейін потенциалдың тұрақтануы барлық жағдайда бірдей тез емес;
- Титрлеу барысында көптеген есептеулердің жүргізілуі.

**«Аналитикалық химия» ЖАОК:**

[https://open.kaznu.kz/courses/course-v1:FCCT+FCCT+2023\\_C2/about](https://open.kaznu.kz/courses/course-v1:FCCT+FCCT+2023_C2/about)

**«Аналитикалық химия» ЖАОК** бойынша видеолекцияларды төмендегі сілтеме бойынша және КазНУ *wifi*-нан тыс қарау ұсынылады:

<https://www.youtube.com/playlist?list=PLrfqWZ315TuWQUcEtXLvMqAGLbEAZ8mmE>

<https://ppt-online.org/732525>

<https://ppt-online.org/732525>





**СҰРАҚТАР ???**