



ХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ

Дәріс тақырыбы: СПЕКТРАЛЬДЫ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ, ЖІКТЕЛУІ. БУГЕР - ЛАМБЕРТ-БЕР ЗАҢЫ, ҚОЛДАНЫЛУ ШАРТТАРЫ.

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

Спектральды талдау әдістері, олардың жіктелуі.

Спектральды талдау әдістері – бұл заттың электромагниттік сәулемен әрекеттесуіне негізделген әдістер. Бұндай әрекеттесудің нәтижесінде жарық шығару, жарықты жұту және жарықты шашырату құбылыстары байқалады. Пайда болған сигналдар зат туралы сапалық және сандық мәліметтер береді. Заттың табиғатына байланысты сапалық мәліметті: сигнал жиілігі береді (*интенсивті* қасиет), ал заттың мөлшеріне байланысты болатын сандық мәліметті – сигналдың қанықтығы береді (*экстенсивті* қасиет).

Спектральды талдау әдістерін мынадай топтарға топтастыруға болады:

- 1) Спектрофотометрия және фотометрия – бұлар қарапайым, сенімді, қымбат құрылғыны қажет етпейтін әдістер;
- 2) Атомды-абсорбциялық спектроскопия;
- 3) Эмиссионды спектральды анализ;
- 4) Жалынның эмиссионды фотометриясы;
- 5) Люминесценция әдісі;
- 6) Рентген-флуоресцентті анализ.

Спектроскопиялық сигналдың қалай пайда болатынын дұрыс түсіну үшін электромагниттік сәуле табиғатын қарастырған жөн.

Электромагниттік толқын табиғаты

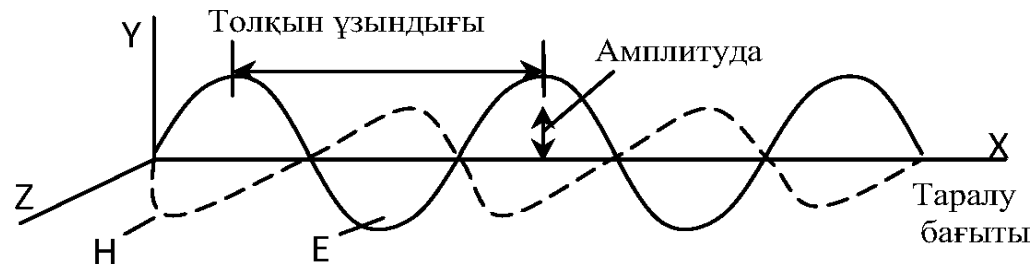
Электромагниттік сәулеленудің екі түрлі табиғаты бар: 1) толқындық; 2) корпускулалық.

Электромагниттік толқын – электрлі және магнитті күштердің әсерінен пайда болады және ол материяның бір түрі болып табылады. Сондықтан ол да басқа кәдімгі қарапайым заттар сияқты материя мен энергияның сақталу заңына бағынады. Материалды дене мен физикалық ауданның бір-бірінен айырмашылықтары да болады.

Әдетте материалды дененің дискретті (корпускулалы) болып, ал физикалық ауданның материясы үздіксіз болатыны белгілі. Ал, белгілі бір жағдайларда материалды дене үздіксіз болып, физикалық ауданның құрылысы – дискретті болуы да мүмкін. Материяның бір түрі екіншісіне ауысады. Мысалы, электрон материясы электромагнитті толқын материясына және керісінше ауысуы мүмкін. Материяның бір қасиеті – қозғалыс, оның өлшем бірлігі энергия. Электромагниттік толқын тербелуінің қозғалысы энергияның бір түрі, оны электромагниттік сәулелену немесе жарық деп атайды.

Материя сияқты энергияның бір түрі оның екінші бір түріне ауыса алады.

Мысалы, электрон энергиясы электромагниттік толқын энергиясына ауыса алады. Электромагниттік толқынның: 1) магниттік (H) және 2) электрлік (E) құрамы болады (1-сурет).



1-сурет. Электромагнитті толқын: H – магнитті құрамы;
E – электрлік құрамы.

Электромагниттік сәулеленудің толқындық қасиеті

Электромагниттік толқынның бірнеше сипаттамасы бар, олар:

Толқын жиілігі: ν – бұл 1 секунд ішіндегі электрлік аудан тербелуінің саны, см^{-1} .

Толқын саны: $\bar{\nu}$ – бұл 1 см-дегі толқындар саны.

Толқын ұзындығы: λ – бұл екі тах-ның бір-бірінен ара қашықтығы.

Амплитуда: a – электрлік аудан векторының максимумды мәні.

Жылдамдық: C_i – сәулеленудің белгілі бір ортада таралу жылдамдығы, оның мәні вакуумда максимумды болады.

$$C = 2,99792 \cdot 10^{10} \text{ см} \cdot \text{C}^{-1} \approx 300000 \text{ км} \cdot \text{C}^{-1}$$

Кез келген басқа ортада $C_i = C/n$ болады, бұндағы n – сыну коэффициенті.

Қанықтық I – бұл дене бұрышының белгілі бір мәніне сәйкес 1 секундтағы сәулелену энергиясы, ол амплитуда квадратына пропорционалды болады. Әдетте практикада қанықтық ретінде құрылғының көрсеткішіне сәйкес аналитикалық сигналдың мәні алынады.

Энергия қуаты P – белгілі бір беттік қабатқа түсетін сәулеленудің 1 секунд ішіндегі энергиясы. Оның орнына көбінесе «қанықтықты» қолданады.

Поляризациялану беті – бұл электрлік аудан тербелетін ХУ кеңістігі. Егер жарық шоғы бірнеше кеңістіктен тұратын болса, оны поляризацияланбаған дейді. Ал егер жарық шоғының барлық электрлік ауданы бір ғана тегіс кеңістікте орналасса, онда оны тегіс поляризацияланған деп атайды. Толқын ұзындығы, толқын жиілігі және сәулелену жылдамдығы арасындағы байланыс мына қатынас арқылы көрсетіледі:

$$\nu = \frac{C_i}{\lambda}$$

Электромагниттік сәулеленудің корпускулалық қасиеті

Сәулелену дискретті бөлшектер шоғынан тұрады (жарық кванты немесе фотон). Фотон жарық жылдамдығы бойынша қозғалады. Ол – материалды бөлшек, өзінің массасы және импульсы болады. Ол өзінің түзу сызықты жолынан ауырлық күшінің әсерінен ауытқиды, бірақ оның басқа материалды денелерден айырмашылығы, ол жарық жылдамдығымен ғана қозғалады. Әрбір фотонның энергиясы болады, ол $E = mc^2 = h\nu$

немесе $E = \frac{hc}{\lambda}$; h – Планк тұрақтысы, оның мәні: $6,624 \cdot 10^{-27} \text{ эрг} \cdot \text{с} = 6,6 \cdot 10^{-34} \text{ Дж} \cdot \text{с} = 4,1 \cdot 10^{-15} \text{ эВ} \cdot \text{с}$.

Кез келген дененің массасы, жылдамдығы және толқын ұзындығы арасында фотондағы сияқты, байланыс болады:

$$E = mv^2 = h\nu = \frac{h\nu}{\lambda} \quad \text{бұндағы: } \nu - \text{дене қозғалысының}$$

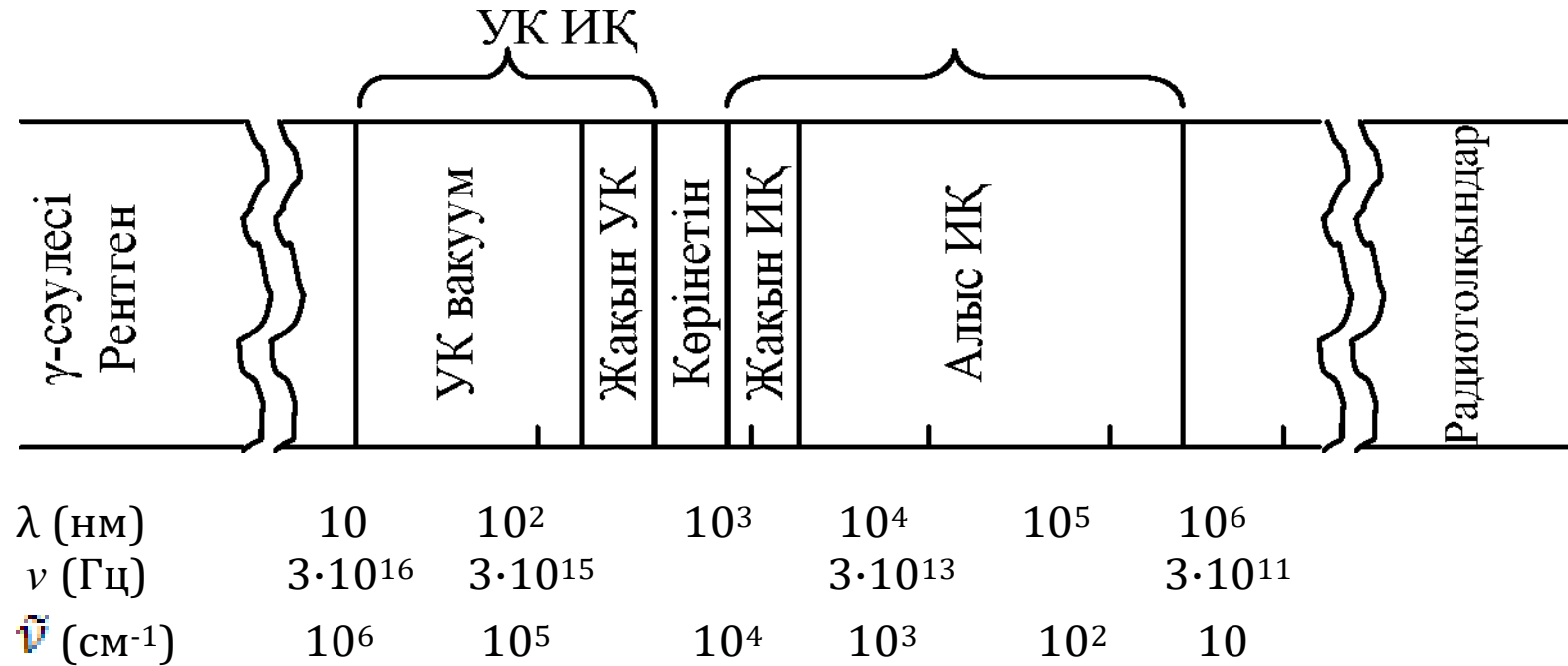
жылдамдығы. Осыдан, $\lambda = \frac{h}{mv^2}$;

Массаға және дене жылдамдығына байланысты бірде толқындық немесе бірде корпускулалық қасиет басым болады.

Масса үлкен болып, жылдамдық аз болғанда материалды дененің толқын ұзындығы өте аз шама болады да, толқындық қасиетті құрылғы көмегімен байқау мүмкін болмайды. Ал жылдамдық мәні жарық жылдамдығына жақын болса және материалды дене массасы өте азғантай болса, (мысалы, электрон немесе позитрон үшін) онда толқындық табиғаты байқалады. Жарық шоғы затпен түгел әрекеттескенде (екі орта шекарасында сыну, беттік қабаттан шағылу, дифракция, шашырау) жарықтың толқындық табиғаты басым болады да, ал жарық шоғы жеке атом немесе молекуламен әрекеттескенде корпускулалық табиғат басым болады.

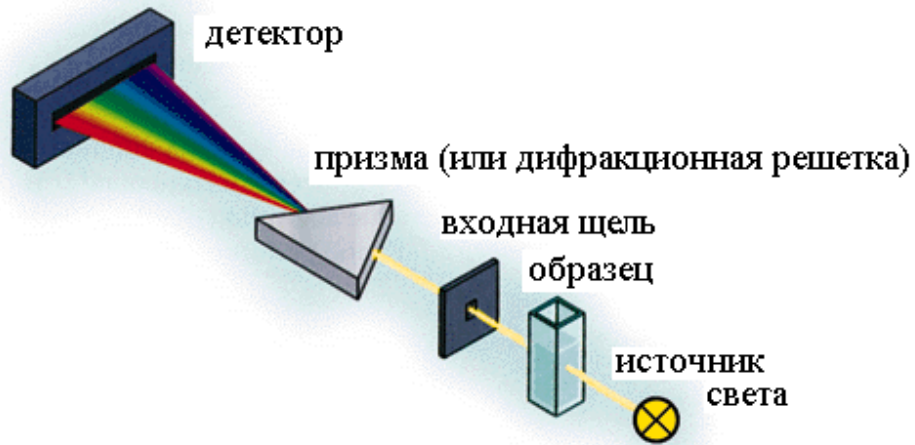
Толқын ұзындықтары немесе толқын жиіліктері әртүрлі электромагниттік сәулелер жиынтығын электромагниттік спектр деп атайды. Жиіліктері бірдей фотондар шоғы – монохроматты, ал әртүрлі жиіліктегі фотондарды – полихроматты дейді. Әдетте қатты қызған денеден тарайтын сәулеленулер полихроматты болады, мысал ретінде күн сәулесін айтуға болады.

Толқын ұзындықтарының шамасына байланысты электромагнитті сәулелерді бірнеше ауданға бөледі (2-сурет): ультракүлгін (УК) аудан – бұл толқын ұзындықтары 10-380 нм. болатын жарық сәулелері; инфрақызыл (ИҚ) – бұл 750-10⁵нм. болатын жарық сәулелері. Көрінетін жарық сәулелері – бұлар анализ әдістерінде жиі қолданылады және тар ауданды алады: 380-750 нм.



2-сурет. Электромагнитті спектр аудандары

Жарық жұтудың негізгі заңы. Бугер-Ламберт-Бер заңынан ауытқу жағдайлары. Аддитивтілік заңы.



Әрбір біртектес система жарықтың белгілі толқын ұзындығын сіңіреді. Яғни ерітінділер әр түсті болғандықтан, жарықты таңдамалы жұтады. Мысалы, ерітінді жасыл түсті болса өз бойынан жасыл жарық спектрін өткізіп, қалған спектрлерді жұтады.

Жарық энергиясының белгілі мөлшерін жұтқан молекула өзінің минималды энергиясы бар негізгі жағдайынан (E_1) жоғарғы энергиялық жағдайына E_2 -ге ауысады.

Система біртектес болса жұтылған энергияның мөлшері энергияны сіңіретін заттың концентрациясына тура пропорционалды болады:

$$M + h\nu = M^*$$

Бұндағы: M^* – жоғарғы энергиялы мөлекула тұрақтылығы $10^{-8} - 10^{-9}$ с;

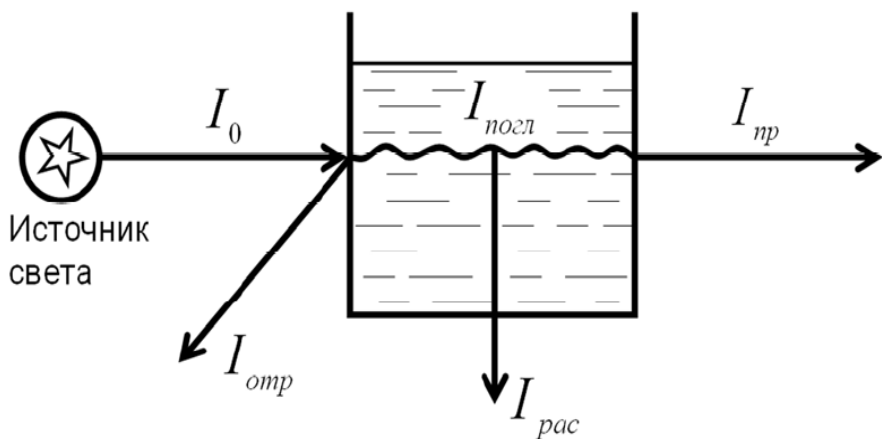
h – Планк тұрақтысы;

ν – жұтылған жарықтың жиілігі;

$\nu = c/\lambda$ – бұндағы c – жарықтың таралу жылдамдығы;

λ – толқын ұзындығы.

M^* – молекуласы өте тұрақсыз және бөлініп шығатын жылудың мөлшері де аз болғандықтан ерітіндіде ешқандай сыртқы өзгеріс байқалмайды.



Сурет 1. Жарықтың ерітіндіден өтуінің тізбегі

I_0 – түсетін жарық шоғының; $I_{шағ}$ – шағылатын; $I_{шаш}$ – шашырайтын/таралатын; $I_{жұт}$ – ерітінді жұтатын; $I_{өтетін}$ – ерітінді қабатынан өтетін жарықтың қанықтығы.

Фотометриялық анализ 2-сатыдан тұрады:

1) Анықтайтын заттың түсті ерітіндісін алу. Ол үшін бейорганикалық немесе органикалық реагентпен комплекс түзу немесе тотығу-тотықсыздану реакциясын (мысалы: $\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$; $\text{Mn(II)} \rightarrow \text{MnO}_4^-$) қолданады.

2) Боялған қосылыс, дәлірек айтқанда боялған ерітінді жұтқан жарықтың мөлшерін өлшеу.

Жұтылатын жарықтың мөлшері боялған ерітіндінің қалыңдығына тікелей байланысты болады.

Интенсивтігі I_0 жарық шоғы боялған ерітіндінің қабатынан өткенде, оның белгілі мөлшері жұтылады, екінші бөлігі шағылады және үшіншісі таралады. Осыған байланысты жарық ерітіндіден әлсіреп өтеді. Өткен жарықтың интенсивтігін I десек, онда $I_0 > I$ болады. Жарықтың жұтылуын салыстырып өлшегенде оның таралатын және шағылатын мөлшерлерін ескермеуге болады. Жарық шоқтарының интенсивтігі арасындағы байланыс Бугер-Ламберт заңымен анықталады. Бұл заң бойынша белгілі заттың біртектес қабаты жарықтың белгілі бөлігін жұтады. Қабаттарының қалыңдығы бірдей заттар жарықтың бірдей үлесін, яғни мөлшерін жұтады. Жұтылған жарықтың үлесі түскен жарықтың интенсивтігіне байланысты емес. Мысалы, төртбұрышты кюветаны тең қабаттарға бөлсек, әр қабат жұтатын жарықтың үлесі бірдей болады.

Жарық бірінші қабаттан өткенде n есе әлсірейді. $\frac{I_0}{I_1} = n$; $I_1 = \frac{I_0}{n}$.

Бірінші қабаттан өткен жарық I_1 екінші қабатқа түседі де, қалыңдығы бірдей болғандықтан, ол да n есе әлсіреп өтеді:

$\frac{I_1}{I_2} = n$; $I_2 = \frac{I_1}{n}$. Енді I_1 орнына оның өз мәнін қойсақ: $I_2 = \frac{I_1}{n} = \frac{I_0}{n^2}$.

Сол сияқты $\frac{I_2}{I_3} = n$; $I_3 = \frac{I_2}{n} = \frac{I_0}{n^3}$.

Қалыңдығы l қабаттан өткен жарықтың I мөлшері: $I = \frac{I_0}{n^l}$; $\frac{I_0}{I} = n^l$; $\frac{I_0}{I}$ қатынасының ондық логарифмі ерітіндінің оптикалық тығыздығы деп аталады, ол $A(D)$ белгіленеді: $A = \lg \frac{I_0}{I} = K_1 \cdot l$. Ламберт-Бугер заңы бойынша жарықтың жұтылған мөлшері боялған ерітіндінің қалыңдығына тікелей байланысты.

Жоғарыда айтылған тәсіл Ламберт-Бугер заңын геометриялық жолмен қорытып шығару әдісі. Математикалық жолмен Ламберт-Бугер заңы экспоненциалды байланысты көрсететін теңдікпен өрнектеледі:

$$I = I_0 \cdot e^{-K_1 l} \quad (14.1)$$

e – натурал логарифмнің негізі;

K_1 – жұтылу коэффициенті;

l – жарық жұтатын қабаттың қалыңдығы;

I/I_0 – қатынасын өткізгіштік деп атайды да T деп белгілейді.

(1) – теңдіктің логарифмді түрін жазсақ: $\ln I = \ln I_0 - K_1 l$. Енді натурал логарифмді ондық логарифмге айналдырсақ: $2,3 \lg I = 2,3 \lg I_0 - K_1 l$.

Осы теңдеуді өзгерте отырып мынадай теңдік алуға болады: $\lg \frac{I_0}{I} = K_1 l = A$.

Сонда $A = K_1 l$. Яғни, $I = I_0 \cdot 10^{-K_1 l}$. Оптикалық тығыздық пен өткізгіштік арасындағы байланыс: $-\lg T = A$. Жарық жұтатын заттың концентрациясы (С) мен оптикалық тығыздықтың (А) арасындағы байланыс Бер заңымен анықталады. Бұл заң бойынша ерітіндінің қалыңдығы тұрақты болса оптикалық тығыздықтың мәні ерітіндінің концентрациясына тура пропорционалды: $\lg \frac{I_0}{I} = A = K_n C$.

Бұндағы, K_n – пропорционалдық коэффициенті; C – анықталатын заттың концентрациясы.

Боялған ерітіндінің бойынан өткен монохроматты жарық шоғының интенсивтігі (I), түскен жарық шоғының интенсивтігі (I_0), боялған қосылыстың концентрациясы (С) және ерітіндінің қалыңдығы (l) арасындағы байланысты жалпы Бугер-Ламберт-Бер заңымен өрнектейді:

$$I = I_0 \cdot 10^{-K \cdot C \cdot l} \quad (14.2)$$

K – жарықжұту коэффициенті. Бұл мән 1) еріген заттың табиғатына; 2) температураға; 3) еріткішке және 4) жарық толқынының ұзындығына байланысты. Егер $C=1$ моль/л; $l=1$ см болса, онда (K) – молярлы жарық жұту коэффициенті деп аталады да, ε деп белгіленеді. Молярлы жарық жұту коэффициенті деп қалыңдығы 1 см кюветадағы 1М ерітіндінің оптикалық тығыздығын айтады, оны ε -деп белгілейді. ε - ерітіндінің қалыңдығы мен концентрациясына тәуелді емес, ол боялған қосылыстың табиғатын көрсетеді. Бұл кезде $I=I_0 \cdot 10^{-\varepsilon \cdot C \cdot l}$. Жарық жұтудың негізгі заңы толық сақталғанда ерітіндінің оптикалық тығыздығы (A) молярлы жарық жұту коэффициентіне, жарық жұтатын заттың концентрациясына және ерітіндінің қалыңдығына тікелей тәуелді:

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l \quad (14.3)$$

Молярлы жарық жұту коэффициентінің теориялық мәні $\varepsilon \approx n \cdot 10^4$. Бугер-Ламберт-Бер заңын қолданып анықтайтын заттың анықталу шегін ($C_{мин}$) табуға болады. (3) – теңдіктен $C_{мин} = \frac{A_{мин}}{\varepsilon \cdot l}$. Егер $l=1$ см болса және $A=0,005$ болса, онда $C_{мин} = \frac{0,005}{(10^4 \cdot 1)} = 5 \cdot 10^{-7}$ моль/л. Егер заттың анықтау шегін одан әрі азайту қажет болса ерітіндінің қалыңдығын көбейту керек.

Бугер-Ламберт-Бер заңы белгілі жағдайда сұйытылған ерітінділер үшін әділетті. Бугер-Ламберт-Бер заңы мына жағдайларда ғана сақталады:

1) ерітіндідегі жарық жұтатын бөлшектердің құрамы тұрақты болуы және өзгермеуі керек. Ол үшін аналитикалық реакцияның химизміне байланысты жүргізу жолын мұқият қадағалау керек;

2) ерітіндіден өтетін жарық шоғының монохроматты және параллельді болуы керек;

3) температура тұрақты болуы керек.

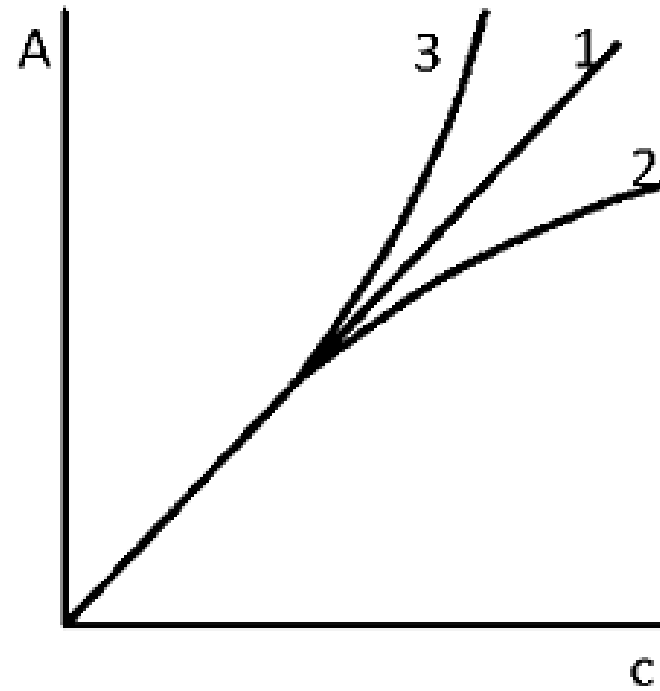
Егер ерітінді Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынбаса, онда заттың анықталуында тұрақты қате пайда болады. Бугер-Ламберт-Бер заңының сақталмауының біріншіде химиялық, екіншіден инструменталдық (құралдық) себептері болады. Анықтайтын затпен химиялық реакция жүргізгенде жарық жұтатын қосылыс түзу реакциясымен қатар (бөгде) реакциялар жүруі мүмкін. Соның нәтижесінде анықталатын зат жарық жұтатын бөлшекке толық айналмайды. Ескеретін бір нәрсе: Бугер-Ламберт-Бер заңы оптикалық тығыздықтың (A) тек жарық жұтатын бөлшектердің концентрациясына тәуелділігін көрсетеді, ал анықталатын ерітіндінің жалпы концентрациясына тәуелді емес. Анализдің дұрыс болуы үшін және қатені азайту мақсатында анықталатын затты түгел жарық жұтатын бояулы қосылысқа айналдыру керек. Бугер-Ламберт-Бер заңының сақталмауының инструментальды себебі: ол жарықтың монохроматты болмауы. Бұған дейін қорытылып шығарылған (14.1-14.3) теңдіктер тек монохроматты жарық үшін қолданылады.

Бугер-Ламберт-Бер заңынан ауытқу жағдайлары

Белгілі бір жағдайларда сұйытылған ерітінділер Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады, мысалы: 1) жарық монохроматты болғанда; 2) жарық жұтатын жүйеде химиялық өзгерістер (әрекеттесулер) болмаған жағдайда; 3) сыну коэффициенті тұрақты болғанда.

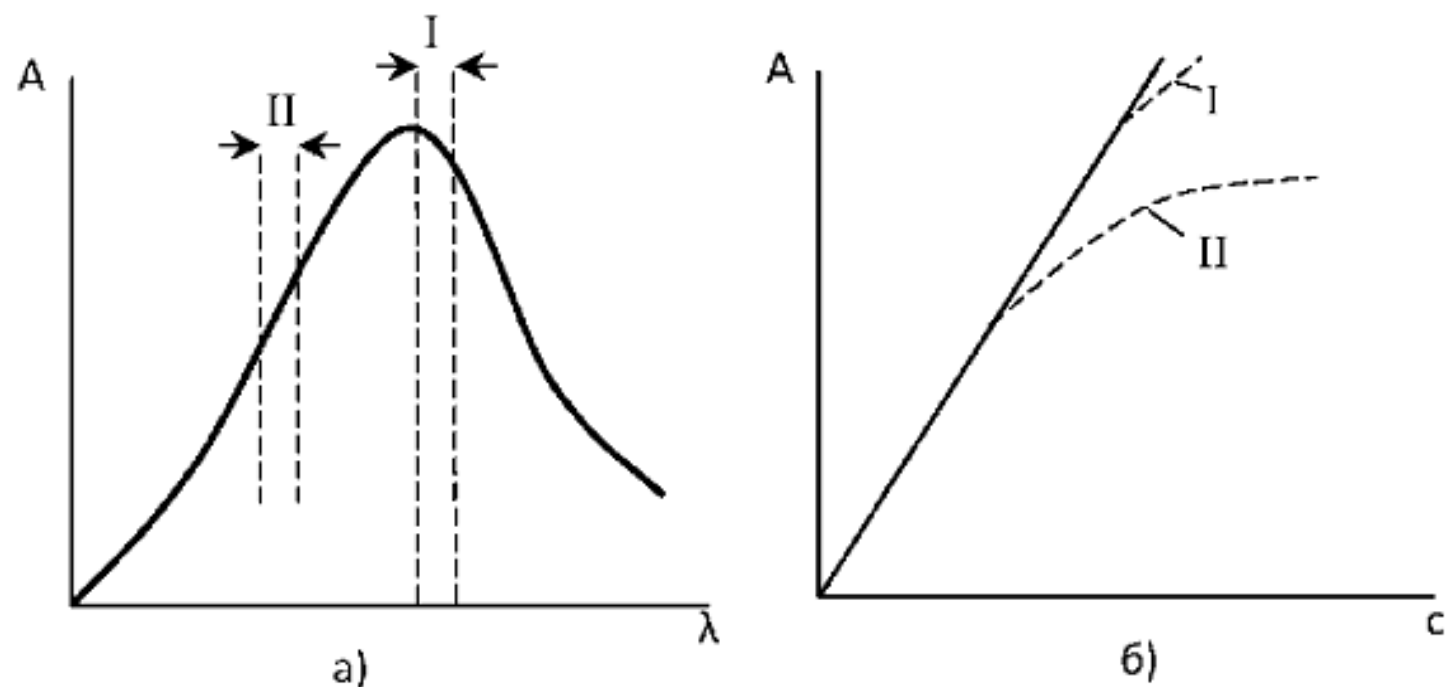
Бұл жағдайлар орындалмағанда молярлы жарық жұту коэффициенті (ε) өзгереді және оптикалық тығыздықтың (A) концентрациямен (C) байланысын көрсететін қисықта түзу сызықты болмайды (14.8-сурет).

Егер ε -нің мәні азайса, онда заңнан теріс ауытқу (2) болады, ал ε мәні көбейсе, онда оң ауытқу (3) болады. Негізгі заңнан ауытқудың себептері: 1) болжанған; 2) шынайы болып бөлінеді. Болжанған себептер, олар жарық шоғының монохроматты болмауынан, яғни а) жарық шашырауынан және б) кездейсоқ сәулелердің түсуінен туындайды. Оларды инструментальды себептер деп атайды. Ал химиялық әрекеттесулер нәтижесінде пайда болатын себептер химиялық деп аталады. Шынайы себептер олар сыну коэффициенттерінің өзгеруінен пайда болады. Жарық шоғының монохроматты болмауы оптикалық құрылғылардың кемшіліктерінен болады. Әр монохроматордың өзінің шектеулі мүмкіндіктері болады. Саңылаулар толқын ұзындығының белгілі интервалын ғана қамтиды.



- 1-сурет. Оптикалық тығыздықтың концентрацияға тәуелділігі:
- 1 – жүйе Бугер – Ламберт – Бер заңына бағынатын жағдайда;
 - 2 – Бугер – Ламберт – Бер заңынан теріс ауытқу жағдайында;
 - 3 – Бугер – Ламберт – Бер заңынан оң ауытқу жағдайында.

2-суретте жарық шоғының монохроматты болмауы нәтижесінде Бугер-Ламберт-Бер заңынан теріс ауытқу жағдайлары (*I, II – қисықтар*) келтірілген. Заттың концентрациясы артқан сайын A_{\max} мәнінен орта мәннің ауытқуы да айтарлықтай болады.



2-сурет. Жарық шоғының монохроматты болмауы нәтижесінде Бугер-Ламберт-Бер заңынан теріс ауытқулар: а) жұту спектрі; б) градуирленген график.

Осы жағдайды ескеріп оптикалық тығыздықты өлшеуді жарықты максимальды жұту ауданында жүргізген жөн. Оптикалық тығыздықтың азаюы кең жолақты спектрде көп байқалмайды, ал тар жолақты да ол қатты байқалады. Яғни кең жолақты спектр беретін ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеу үшін аса монохроматтандырудың қажеттігі жоқ. Бұндай жағдайда абсорбциялық жарықсүзгісі бар фотоэлектроколориметрді (ФЭК) қолдану жеткілікті. Егер анықталатын ерітінді тар жолақты спектр беретін ерітінді болса, онда (мысалы, сирек жер элементтерінің аква-комплекстері) спектрофотометрді (СФ) қолданған жөн.

Шашыраңқы сәуле $I_{\text{шашыр}}$. – ол бөтен сәуле, ол оптикалық құрылғыда линзалар мен айналардың беткі қабатынан жарықтың шағылуы және шашырауы нәтижесінде пайда болады. Шашыраңқы сәуле монохроматордан шығатын жарыққа I_o қабаттасып түседі. $\frac{I_{\text{шашыр}}}{I_o + I_{\text{шашыр}}}$ қатынасын шашыраңқы жарық деңгейі (α) деп атайды.

Оны ескеретін болса, өлшенетін оптикалық тығыздығы: $A' = \lg \frac{I_o + I_{\text{шашыр}}}{I_1 + I_{\text{шашыр}}}$

(негізгі $A = \lg \frac{I_o}{I_1}$). Неғұрлым монохроматор саңылауы кеңірек ашылған

сайын, соғұрлым ерітіндіге шашыраңқы жарық көбірек түседі. Жарық көзінен ерітіндіге түсетін жарық I_o – аз болса немесе салыстырмалы ерітіндінің оптикалық тығыздығы үлкен болса саңылауды кеңірек ашады.

Нақты жағдайда есептелген ε - байқалған (орташа) молярлы жарық жұту коэффициенті деп аталады.

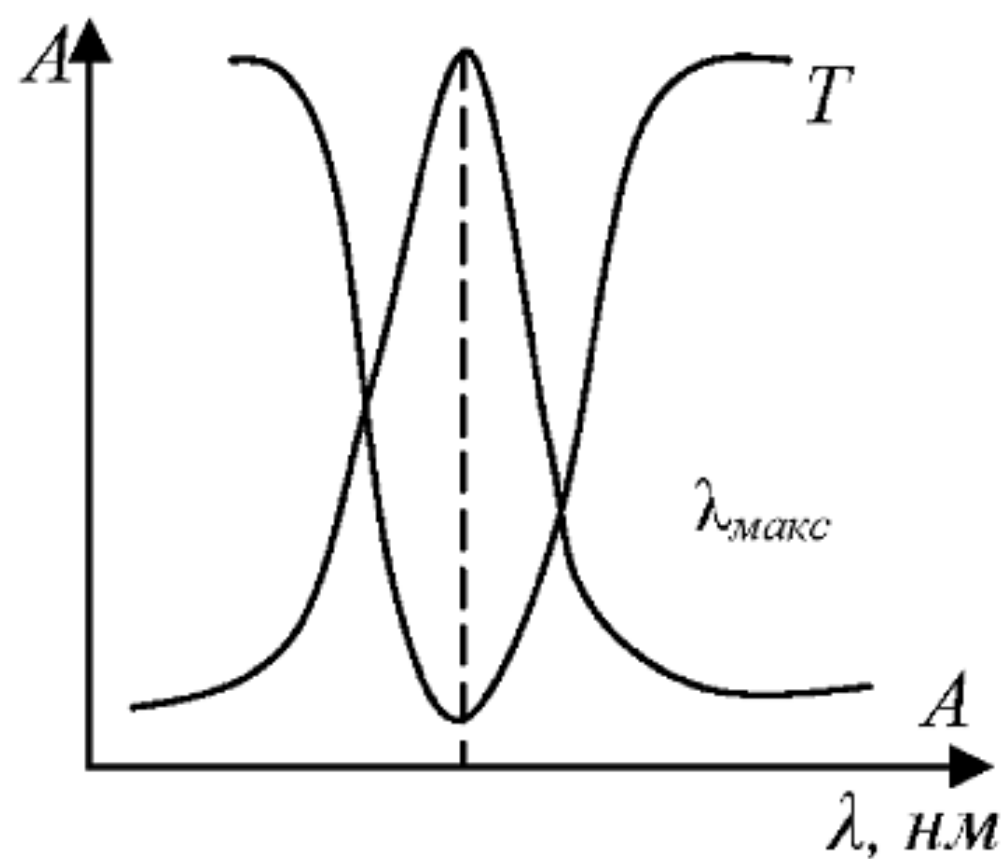
Фотометрлік анықтаулар жүргізу үшін қажет жағдайлар.

Компоненттерді фотометрлік анықтау үшін мына жағдайлар қажет:

- 1) ерітіндідегі түсті (боялған) қосылыстың толық түзілуі;
- 2) негізгі заңнан (Бугер-Ламберт-Бер заңынан) ауытқудың болмауы;
- 3) жоғары дәлдік;
- 4) анализдің сезімталдығы.

Фотометрлік анықтаулар жүргізу үшін ең алдымен:

1. Жарық шоғының белгілі бір толқын ұзындығын таңдап алу қажет. Ол үшін жұту спектрін түсіріп, яғни $A = f(\lambda)$ қисығын тұрғызып, жарықты максимумды жұту ауданын табады. Жұту спектрінің максимумына сәйкес ауданды таңдап алу анықтаудың сезімталдығы мен дәлдігін қамтамасыз етеді (3-сурет).



3-сурет. Жарықты жұту спектрі мен жарықты өткізу қисығы.

Мысалы, $A-\lambda$ – жұту спектрі болса, $T-\lambda$ – жарықсүзгісінің жарықты өткізу қисығы. Екі нүкте бір-біріне дәл болған сайын сезімталдық пен дәлдік толығырақ қамтамасыз етіледі.

2. Әр құрылғының өзінің A - оптикалық тығыздықты анықтау қатесі болады. Осыған байланысты концентрацияны анықтаудың қатесі пайда болады (ΔC). Минималды салыстырмалы қате $\Delta C/C$, бұндағы C – ерітіндідегі анықталатын компоненттің концентрациясы. Ал A - тың мәні 0,1 – 1,0 аралығында болғанда мүмкін болады.

3. Бугер-Ламберт-Бер заңына сәйкес, жарық жұтатын қабаттың қалыңдығын арттыру арқылы анықтау шегін төмендетуге болады. Бірақ $l > 5$ см болғанда жарықтың шашырауының күшеюіне байланысты қате пайда болады. Сондықтан кюветаның қалыңдығы 1 – 5 см аралығында болуы қажет.

4. Фотометриялық реакцияны жүргізу жағдайлары (рН, комплексті қосылыстардың пісіп-жетілу уақыты) толық сақталуы қажет.

5. Анықталатын ерітінді негізгі жарық жұту заңына (Бугер-Ламберт-Бер заңына) бағынуы қажет және бұл ең негізгі қажет жағдай.

Боялған қосылыстың Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынатындығын әртүрлі тәсілдермен анықтайды:

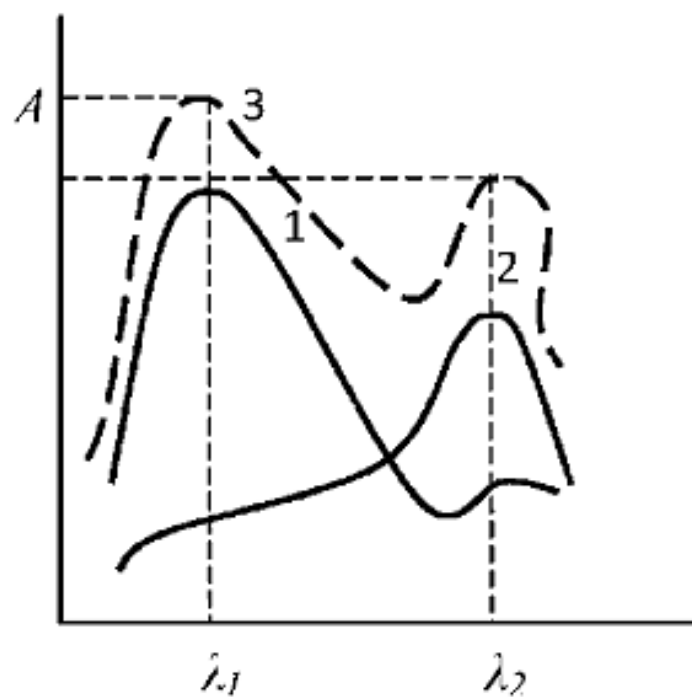
1) $A = f(C)$ байланысының градуирленген графигін λ -ның таңдап алынған мәнінде тұрғызу. Егер ерітінді Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынса, онда бұл $A-C$ қисығы 0-нүктесінен өтетін түзу сызықты береді;

2) $A-\lambda$ – әртүрлі концентрациялы ерітінділерден алу. Егер ерітінді Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынса, онда бірдей пішіндегі бірнеше қисықтар сериясы алынады. Егер максимумдардың барлығы бір нүктеге түссе, онда Бугер-Ламберт-Бер заңының сақталғаны.

Аддитивтілік заңы

Оптикалық тығыздық заттың экстенсивті қасиетіне жатады. Сондықтан зат қоспасының оптикалық тығыздығы оның құрамындағы әр заттың оптикалық тығыздығының қосындысына тең болады. Бұл әрбір зат Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынатын болса және олар өзара химиялық әрекеттеспейтін болса ғана орындалады. Сонымен m – заттарының қоспасы үшін бірдей λ -да $A = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l + \dots + \varepsilon_m C_m l$.

4-суретте екі заттың жеке спектрлері мен олардың қосынды спектрлері берілген. Аддитивтілік принципі аналитикалық химияда кең қолданылады.



4-сурет. Екі компонентті қоспаның жарықты жұту спектрі.
1 – А компонентінің спектрі; 2 – Б компонентінің спектрі; 3 – қосынды
спектр

Фотометриялық анализде қолданылатын, яғни фотометрленентін жүйелерге мыналар жатады:

1. Әртүрлі бейорганикалық тұздардың аква-комплекстері: Co, Cu, Ni, Cr, сирек жер элементтерінің (СЖЭ). Бұлардың бәріде көрінетін жарық толқындарын жұтады. СЖЭ-нің аквакомплекстерінің ерекшеліктері: олардың жұту спектрлері өте тар жолақты. Бұндай қосылыстарды анықтау сезімталдығы өте төмен. Аква комплексстердің жұту коэффициенттері $n \cdot 10^2$ -ден аспайды.

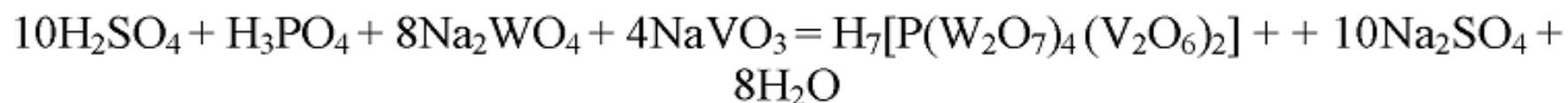
2. Органикалық қосылыстардың қоспасы және олардың изомерлері. Олардың жұту спектрлері УК және ИҚ аудандарында орналасқан. Органикалық қосылыстардың көпшілігінің өздеріне тән жұту спектрлері болады.

3. Кейбір элементтер белгілі бір тотығу дәрежелерінде ашық түсті боялған қосылыстар береді. Мыс, $Mn(II) \rightarrow HMnO_4$ – на дейін тотыққанда, осы қышқылдың ерітіндісі толқын ұзындығы $\lambda=540$ нм жарықты қарқынды түрде жұтады.

4. Комплексті қосылыстар ерітінділері:

1) лигандтары бейорганикалық қосылыстар. Мысалы, ондай лигандтарға: бейорганикалық қышқылдардың аниондары (Cl , J иондары), аммиак, H_2O_2 жатады. Бұндай ерітінділердің молярлы жұту коэффициенті $n \cdot 10^3$ -тен аспайды. Сондықтан металдарды бұндай қосылыстар күйінде анықтаудың сезімталдығы онша үлкен емес.

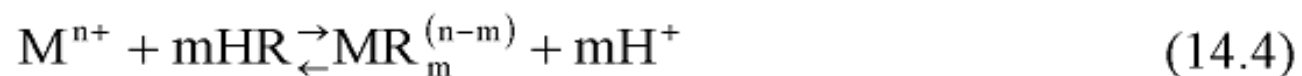
2) Гетерополикосылыстар, оларды S , V , P , As , Ce , Zn -ды анықтауда қолданады. Мысал ретінде келесі реакцияны қарастырсақ:



3) Лигандтары органикалық қосылыстар болатын комплексті қосылыстар. Бұлардың бейорганикалық лигандтарға карағанда жұту қабілеттері жоғарырақ.

Органикалық лигандтар әр түрлі классификацияланады. Мысалы, органикалық лигандтың зарядының типіне байланысты:

а) органикалық лиганд – анион, бұл жалпы формуласы HR болатын органикалық реагенттердің үлкен тобына тән. Бұлар металл катиондарымен әрекеттескенде өздерін қышқылдар сияқты көрсетеді. Олардағы протон металл ионымен алмасады. Реакцияның жалпы теңдеуі:



Бұнда комплексті қосылыс түзілу реакциясының толық жүруі сутек ионының концентрациясына $[H^+]$ – байланысты екенін байқауға болады.

Егер реагент мейлінше күшті қышқыл болса, онда реакция (14.4) қышқылдық ортада толық жүреді. Ал ол керісінше әлсіз қышқыл болса, онда рН мәні жоғары болғанда ғана реакция толық жүреді. Бірақ рН-тың тым жоғары мәнінде гидролиз жүріп, гидрокомплекстер және гидрототықтар түзілуі мүмкін.

б) органикалық лиганд – зарядталмаған молекула. Түзілетін комплекс әдетте катион болады. Бұндай қосылыстың мысалы ретінде темірдің 1,10-фенантролинмен қосылысы ферроинды айтуға болады. Бұндай реагенттердің негіздік қасиеттері болады және сулы ерітіндіде протонданған түрінде RH^+ – жүреді. Реагенттің катионмен әрекеттесуін (14.4) – теңдігімен көрсетуге болады, яғни, тепе-теңдік ауысуы $[H^+]$ -на байланысты болады.

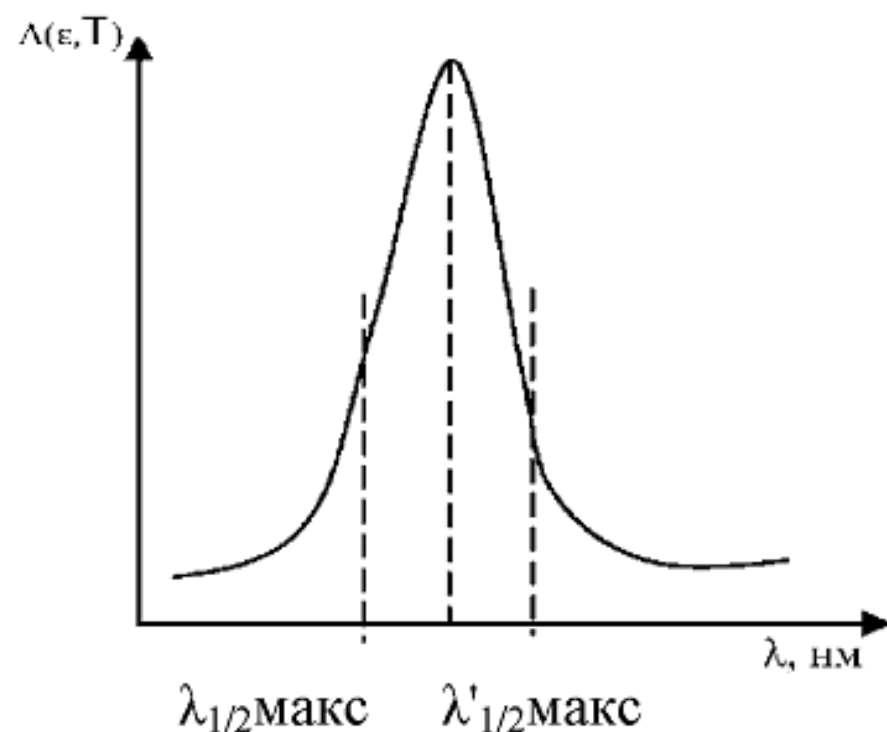
в) органикалық лиганд – катион. Ол метал иондарының анионды типтегі (хлоридті, иодидті) комплекстерімен әрекеттеседі. Түзілетін қосылыс ионды-ассоциаттарға жатады, мысалы: родамин Б.

5. Аралас комплексті қосылыстар – полиядролық комплекстер, олардың құрамына бірнеше метал атомдары және құрамында бірнеше лиганд болатын моноядролық қосылыстар кіреді. Екінші лигандты енгізу нәтижесінде комплекс жаңа қасиеттерге ие болады, яғни түс пайда болады немесе түстің қанықтығы артады, немесе органикалық еріткішпен экстракциялану қабілеті артады. Мысал ретінде $PtAuCl_6$ келтіруге болады.

6. «Күшейткіш реакциялар» нәтижесінде түзілетін қосылыстар. «Күшейткіш реакциялар» – бұлар «эффektivті» молярлы жұту коэффициентін оның теориялық мәніне дейін көтеруге мүмкіншілік беретін реакциялар. Бұлардың мәні мынада: реакция нәтижесінде түзілген қосылыста анықталатын элемент өте төмен стехиометриялық қатынаста болады. Басқа мейлінше сезімтал реакция арқылы осы қосылыста анықталатын элементпен салыстырғанда жоғары стехиометриялық қатынаста болатын басқа элементті анықтайды. Алынған мәліметтерге сүйеніп бірінші элементтің эквивалентті концентрациясын есептеп табады.

7. Анықталатын элемент катализатор ролін атқаратын реакция нәтижесінде түзілген боялған қосылыстар. Бұған негізделген әдістердің сезімталдығы жоғары болады.

Жұту спектрлерінің түрі химиялық байланыс түзуге қатысатын сыртқы орбитальдағы электрондардың жағдайымен анықталады. Сондықтан жұту спектрін – электронды жұту спектрі деп атайды. Электронды жұту спектрі молярлы жұту коэффициенті (ϵ), оптикалық тығыздық (A) немесе өткізгіштікпен (T) жұтылатын жарық толқынының ұзындығы арасындағы байланысты көрсетеді (14.12-сурет).



5-сурет . Жарықтың жұтылу спектрі.

Жарықтың максимальды жұтылуына сәйкес толқын ұзындығы: $\lambda_{\text{макс}}$ деп белгіленеді, соған сәйкес $\epsilon_{\text{макс}}$, $A_{\text{макс}}$. Максимальды оптикалық тығыздықтың жартысына сәйкес толқын ұзындықтары: $\lambda_{1/2\text{макс}}$ және $\lambda'_{1/2\text{макс}}$ – жартылай толқын ұзындықтары деп аталады. $\lambda_{1/2\text{макс}} - \lambda'_{1/2\text{макс}}$ аралығында жарық шоғын ерітінді жақсы жұтады.



СҮРАҚТАР ???