

Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті
Химия және химиялық технология факультеті

Талдау әдісінде аналитикалық белгінің тіркелуі, градуирлеу графигі, әдістердің метрологиялық сипаттамасы. Молекулалы абсорбциялық спектроскопия. Фотометрлік талдау әдісі.

Дәріскер - Исмаилова А.Г.

Аналитикалық белгінің тіркелуі

Зерттеу нәтижесін алу (аналитикалық белгі АБ) үшін міндетті түрде үлгі алу керек және оны алдын -ала дұрыс дайындау қажет. Жоғарыда айтылып кеткендей физика-химиялық талдауда *аналитикалық белгі* болып құрал-жабдық көмегімен өлшенген қосылыстың физикалық параметрі алынады. Үлгінің өлшеніп алынған аналитикалық белгісі - нақты (мәнді), кедергі келтіретін және құрал жабдықтың шуылынан құралған белгілердің жиынтығы.

Мәлімет	Мәлімет мәні	Мәлімет құрамы	Зерттеушінің міндеті
Өлшеу арқылы тіркелген аналитикалық белгі АБ	Қажетті АБ	нақты (мәнді) белгі	Күшейту
	АБ фоны	кедергі келтіретін белгі	Жою
		құрал жабдықтың шуылының белгісі	Төмендету

Нақты (мәнді) белгі – зерттелетін қосылыстың нәтижесі туралы қажетті белгі. Қажет болған жағдайда оның мәнін концентрлеу арқылы күшейтуге болады.

Кедергі келтіретін белгі – бұл еріткіштерден, реактивтерден, үлгі құрамындағы кедергі жасайтын заттардан туындайды. Олар нақты белгімен қабаттасып, бір уақытта алынады. Кедергі келтіретін белгіні жою үшін алдынала бөлу немесе жасыру (кедергі келтіретін ионды басқа формаға ауыстыру) қолданылады.

Құрал-жабдықтың шуылының белгісі – бұл белгінің зерттелетін ерітіндіге еш қатысы жоқ, дегенмен аналитикалық белгі алынуына кедергі келтіруі мүмкін. Олар құрылғының кейбір тораптарының, электр желісінің әсерінен болады. Мүмкіндігінше құрал-жабдықтың шуылының белгісін төмендетуге тырысу керек.

Сонымен бізге керек аналитикалық белгі мына теңдік арқылы орындалады:

Қажетті АБ = Өлшеу арқылы тіркелген аналитикалық белгі АБ - АБ фоны

Шын мәнге жуық аналитикалық белгі алу үшін бірнеше тәсілдер қолданылады. Сондай тәсілдің бірі зерттелетін компонентті алдын-ала бөліп алу.

Кедергі келтіретін белгі төмендету үшін бос үлгі (холостая проба) немесе нольдік ерітінді қолданылады.

Нольдік ерітінді құрамында зерттелетін компоненттен басқа ерітінділер алынады, зерттеу әдістемесіне сәйкес орындалу керек.

○ Аналитикалық белгіні тіркеу барысында физика-химиялық талдау классикалық химиялық әдістермен салыстырмалы мынадай ерекшеліктерге ие:

○ - Эталон қолданып құрал-жабдықтардың шкаласын алдын-ала калибрлеу керек. Эталон дегеніміз нақты құрамы бар (стандарттар) белгілі үлгілер. Талдаудың химиялық әдістері эталонсыз әдістер, үлгі құрамындағы компонент тікелей анықталады.

○ - Қоспалардың әсерін жою үшін міндетті түрде нольдік ерітіндінің қолданылуы.

○ - Міндетті түрде нәтижені бұрмалайтын шуыл белгісін төмендету.

Кез келген физика-химиялық талдаудың *сандық мәліметі* - аналитикалық белгі (АБ) мен зерттелетін қосылыстың концентрациясы (С) арқылы алынады. Оны мынадай тәуелділік арқылы өрнектей аламыз:

$$I = f(C),$$

бұл жердегі I – АБ мәні;

С – зерттелетін қосылыстың концентрациясы

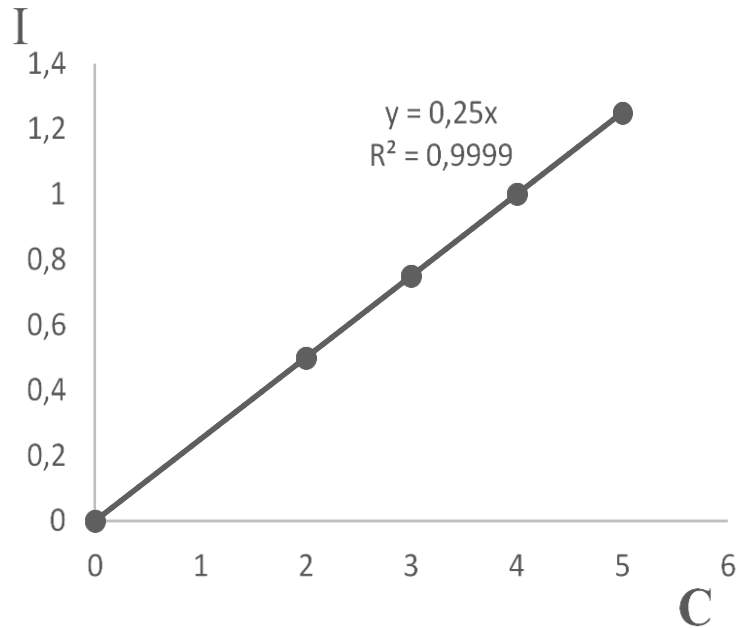
Берілген тәуелділік түзу сызықты, логарифмді бола алады, соның ішінде түзу сызықты тәуелділікті қолданған жөн.

$$\boxed{I = k \cdot C} \quad (1) \quad \text{немесе} \quad \boxed{I = k \cdot C + b} \quad (2)$$

бұл жердегі k – сезімталдық коэффициенті (молярлық қасиетті сипаттайтын тұрақты шама); b – нольдік үлгінің (С=0 тең болған жағдайда) АБ мәні, мәндерді графиктен де табуға болады.

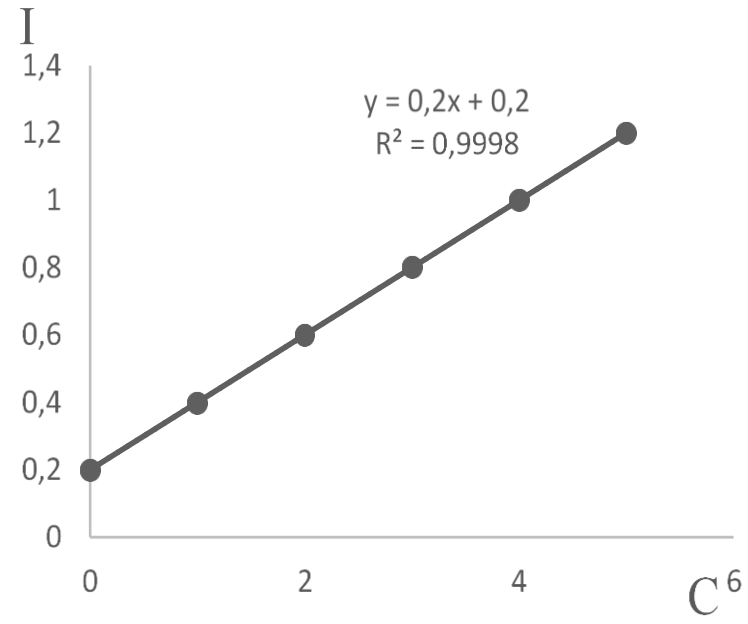
$I = f(C)$ тәуелділіктің графикалық түрі *градуирлеу графигі* деп аталады.

Градуирлеу графигі



$$I = kC$$

График нольден өтеді



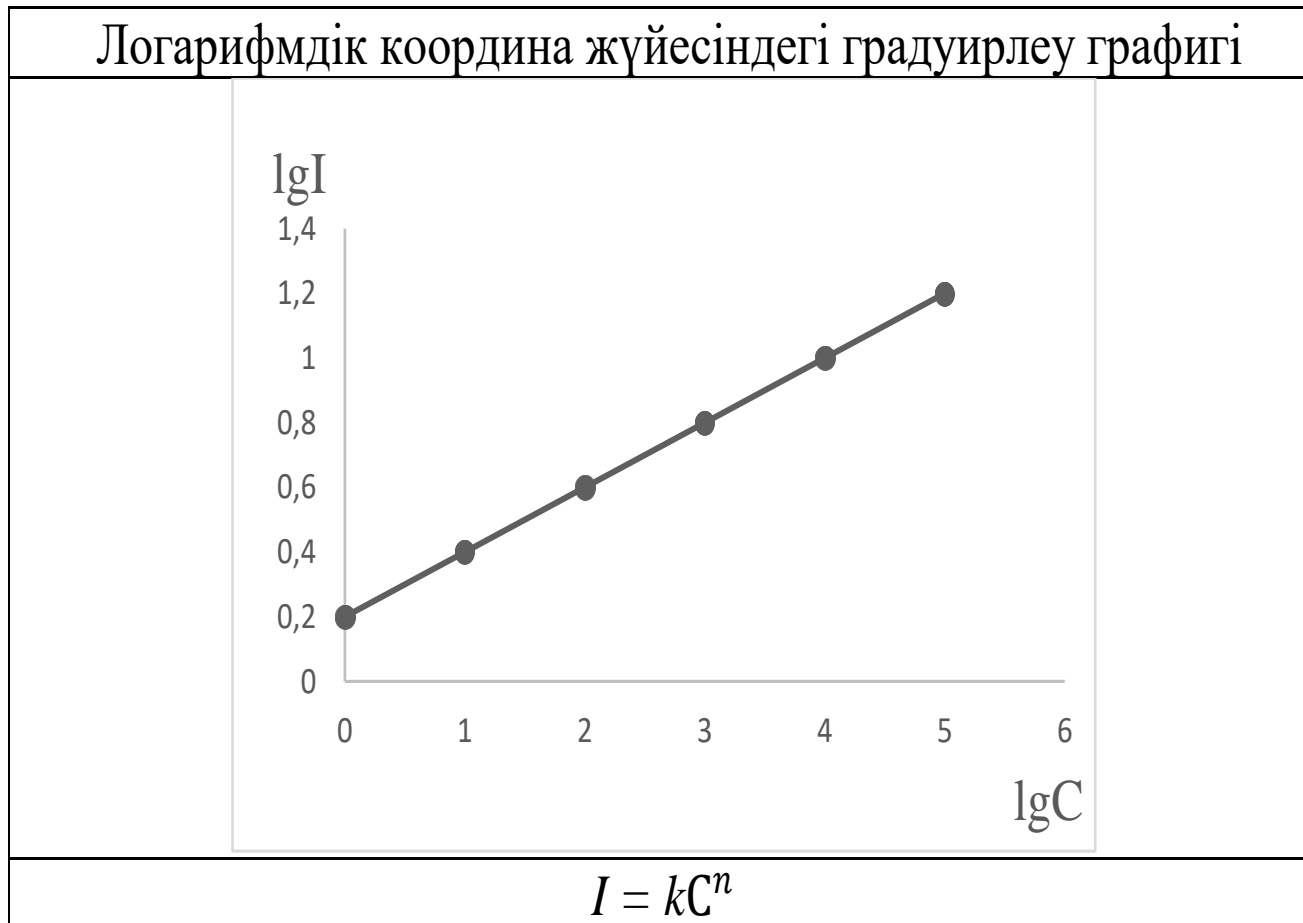
$$I = kC + b$$

Графиктің алғашқы мәні нольден b мәніне өзгеше

Екі жағдайда графиктің еңкею бұрышы сезімталдылық коэффициентін береді:

$$\operatorname{tg} \alpha = k$$

Кей жағдайда $I = f(C)$ тәуелділігі түзу сызықты болмай қалуы мүмкін. Ол кезде түрлендіру арқылы түзу сызықты ету керек. Мысалы, егер теңдік мына түрде болса $I = k C^n$, берілген жүйені логарифмдейміз $\lg I = \lg k + n \lg C$, сосын градуирлеу графигі логарифмдік координа жүйесінде салынады.



АБ қ ұрал жабдықтардың тірке луі арқылы орындалатындықтан физика-химиялық талдау әдістерінің сезімталдылығы химиялық әдістермен салыстырғанда әлдеқайда жоғары.

Әдістің атауы	Сезімталдылық, %
Титриметрия	10^{-1}
Гравиметрия	10^{-2}
Фотометрия	$10^{-3} - 10^{-5}$
Заманауи аспаптық әдістер	10^{-10}

Әдістің сезімталдылығына бірнеше факторлар әсер етеді:

- 1) АБ қарқындылығы
- 2) Құрал-жабдықтағы детектордың қабылдау қабілеттілігі

Анықтау шегі ($C_{min, P}$) – әдістің сенімді ықтималдылығына P сәйкес анықтауға болатын зерттелетін қосылыстың минимальды концентрациясы.

$$C_{min, P} = \frac{I_{min} - \bar{I}_{бос}}{S}$$

Бұл жердегі, $C_{min, P}$ = анықтау шегі

I_{min} = құрал көрсете алатын АБ ең төменгі мәні

$\bar{I}_{бос}$ = орташа нольдік ерітінді көрсететін АБ мәні

S = сезімталдылық коэффициенті

Әдіс түрі	Анықтау шегі, %	Үлгідегі қосылыстың мөлшері, г
Аспаптық әдістерде (қолданылатын құрал жабдықтың түріне қарай)	$10^{-5} - 10^{-10}$	$10^{-6} - 10^{-16}$
Химиялық әдістерде	10^{-3}	$10^{-1} - 10^{-4}$

Молекулалы абсорбциялық талдауды қолданылатын оптикалық диапазон аумағына, өлшенуіне және жарықтың монохроматтануына байланысты мынадай топтарға біріктіреміз:

○ 1. Фотометриялық әдіс – электронды спектрлер нәтижесінде қосылыстың ультракүлгін және көзге көрінетін аумақта жарықтың жұтылу құбылысына негізделеді. Фотометриялық әдіс үш бөлімнен тұрады:

- визуальды колориметрия – зерттелетін ерітінді мен стандартты ерітінді түстері *көзбен* бақылану арқылы салыстырылады;
- фотоколориметрия – *түсті ерітінді* арқылы өткен жарықтың қарқындылығын фотоэлектрлік әдіспен өлшеу.
- спектрофотометрия – ерітінді (*түссіз және түсті*) арқылы өткен *қатаң монохроматталған* жарықтың қарқындылығын фотоэлектрлік әдіспен бақылау.

○ 2 ИҚ спектроскопия – тербелмелі спектрлер арқылы инфрақызыл аумақта жарықтың жұтылуына негізделген.

Бұл әдістер жарықтың жұтылуы нәтижесінде алынған жұтылу спектрлері арқылы орындалады.

Зерттелетін бөлшектің табиғатына қарай жұтылу спектрлер *атомды* (сызықты) және *молекулалы* (жолақты) болады.

Молекулалы спектрлер айналмалы, тербелмелі және электронды болып бөлінеді, яғни молекула энергиясы осылардың қосындысынан тұрады:

$$E = E_{\text{эл}} + E_{\text{терб}} + E_{\text{айн}} \quad \text{және де} \quad E_{\text{эл}} \gg E_{\text{терб}} \gg E_{\text{айн}}$$

Біз үшін электронды спектрлердің маңызы зор. Молекуланың энергиясының өзгерісі барлық $E_{\text{эл}} \gg E_{\text{терб}} \gg E_{\text{айн}}$ ауысулар арқылы орындалатындықтан алынатын электронды спектр кең жолақты болады және зерттелетін қосылыс туралы сапалық (әсіресе органикалық заттар үшін) және дәл сандық мәлімет береді.

Молекулалы жұтылу спектрлерінің түрлері

УК	Көзге көрінетін аумақ	Жақын ИҚ	Орташа ИҚ	Алыс ИҚ	Микро толқындар
Электронды спектрлер					
			Тербелмелі спектрлер		
				Айналмалы спектрлер	

ЖАРЫҚТЫҢ НЕГІЗГІ ЗАҢДЫЛЫҒЫ.

Аналитикалық химияда спектрлер *сапалық және сандық* талдауды мәлімет алуда қолданады. Сапалық мәліметті анықтау үшін тәуелділіктердің абцисса осін пайдаланған жөн. Сандық талдау үшін түзулердің интенсивтілігін пайдаланған жөн, яғни ординаталардың осі. Спектралды түзудің *қарқындылығы* зат концентрациясының функциясы болып табылады, сондықтан *аналитикалық белгі* ретінде қолданылады.

Жұтылу процестерінде (абсорбциялық) әдетте жұтылған фотондар үлесімен байланысты шаманы – *оптикалық тығыздықты* (A немесе D) қолданады.

Аналитикалық тапсырмаларды шешу үшін жарық жұтылуының негізгі заңы (біріккен) Бугер-Ламберт-Бер заңы қолданылады. *Ерітіндімен жұтылған электрмагнитті жарықтың сәулелену мөлшері жұтатын бөлшектердің концентрациясымен қабат қалыңдығына пропорционал:*

$$\lg \frac{I_t}{I_0} = -k \cdot C \cdot l$$

Практикада есептеуге ыңғайлы болу үшін және «—» белгісінен құтылу үшін алым мен бөлімнің орнын ауыстырамыз, сонда:

$$\lg \frac{I_0}{I_t} = k \cdot C \cdot l \text{ немесе } A = k \cdot C \cdot l$$

$\lg \frac{I_0}{I_t}$ - шамасы абсорбция немесе оптикалық тығыздық (**A**) деп аталады.

Оптикалық тығыздыққа қарама-қарсы шама өткізу деп аталады, ол T белгіленеді. Сонымен:

$A = \lg \frac{I_0}{I_t}$	$T = \frac{I_t}{I_0}$
$T = 10^{-A}$	$A = -\lg T$

Жарық жұтылудың негізгі заңы мынадай теңдікпен де өрнектеледі:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kcl}$$

бұл жердегі k коэффициенті зерттеу мақсатына сай түрлі өзгерістерге түседі.

k жұтылу коэффициенті	
молярлы	меншікті
ϵ	\dot{A}
ерітінді концентрациясы - моль/л жұту қабатының қалыңдығы - см	ерітінді концентрациясы – г/100мл жұту қабатының қалыңдығы - см

Жарық жұтылудың негізгі заңы мынадай күйде болады, оның тәуелділігі түзу сызықты:

$$A = \varepsilon \cdot l \cdot C$$

мұндағы ε – жарық жұтылудың молярлы коэффициенті, $\text{дм}^3/(\text{моль} \cdot \text{см})$.

Жарық жұтылудың молярлы коэффициенті – фотометрлік әдістер сезімталдығының өлшемі. ε көп болған сайын әдіс сезімталдығы жоғары және заттың ең кіші концентрациясын анықтауға болады.

Жарық жұтылу молярлы коэффициентінің *ε физикалық мағынасы*: $C = 1$ моль/ дм^3 , ерітінді қабат қалыңдығы $l = 1$ см болған жағдайда $\varepsilon = A$.

ε әсер ететін факторлар:

- заттың табиғаты, хромоформды және ауксохромды топтары ε жоғарылатады;
- еріткіш табиғаты;
- анықталатын ионмен стехиометриялық реакцияға түсетін және түсті қосылыс түзетін фотометрлік реагент-заттың табиғаты;
- реакция орындалатын орта (ерітінді рН-ы);
- λ толқын ұзындығы, $\varepsilon = f(\lambda)$ тәуелділігі Гаусс таралуының қисығы күйінде сипатталады және ерітіндінің жұтылу спектрі деп аталады;
- температура.

Жарық жұтылудың молярлы коэффициенті ерітінді концентрациясы мен жұту қабатының қалыңдығына байланысты болмайды.

Бугер-Ламберт-Бер заңы әмбебап болып табылады. Ол тек фотометриялық әдістер үшін ғана емес, басқа да абсорбциялық спектроскопиялық әдістерге де (атомды-абсорбциялық, инфрақызыл, рентгенді) іске асады. Концентрация мен оптикалық тығыздық арасындағы байланыс тура пропорционал болғандықтан, жарықтың жұтылуын сипаттайтын барлық шамалардың арасында спектрофотометрияда аналитикалық белгі ретінде оптикалық тығыздықты қолдану ыңғайлы болып табылады.

Бугер-Ламберт-Бер заңын қолдану шектеулері, ауытқушылық түрлері

Оптикалық тығыздық пен концентрация арасындағы түзу сызықты тәуелділік белгілі тұрақты қабат қалыңдығында ауытқушылыққа ие болады. Ауытқулардың кейбіреулері фундаментальды сипатқа ие, ал қалғандары – оптикалық тығыздықты өлшеу әдісімен немесе концентрацияның өзгерісі кезіндегі химиялық өзгерістермен байланысты, кейбір жағдайларда осы ауытқулардың себептерін сәйкесінше *аспаптық немесе химиялық* деп атайды.

Ауытқудың химиялық себептері.

Бер заңынан химиялық ауытқу молекулалардың ассоциациялану мен диссоциациялану немесе жұтатын заттың еріткішпен әрекеттесуінің нәтижесінде болуы мүмкін. Қарапайым мысал ретінде калий бихроматының буферленбеген ерітіндісіндегі тепе-теңдік орнауымен көрсетуге болады:



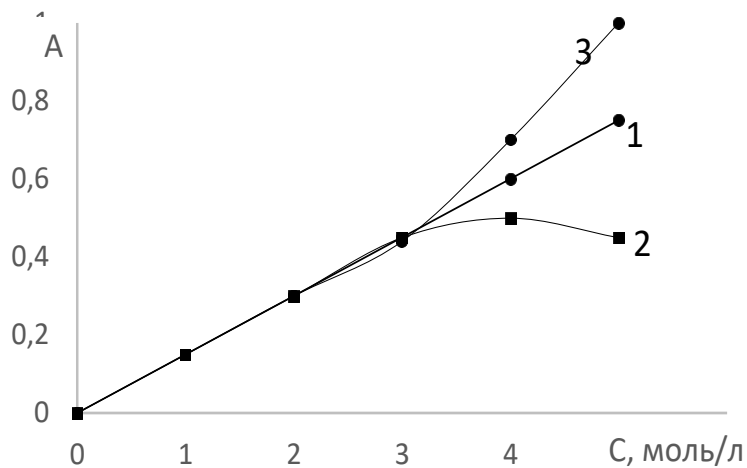
димер

мономер

мономер

Ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшегенде берілген толқын ұзындығының мәнінде бихромат-ион мен хроматтың екі ионды формаларының молярлы жұтылу коэффициенттерінің бір-бірінен айырмашылығы жоғары. Ерітіндінің жалпы жұтылуы димерлі және мономерлі формалар концентрацияларының қатынасына тәуелді болады. Бұл қатынас сұйылту кезінде байқалады, яғни оптикалық тығыздық пен хромның жалпы концентрациясының арасындағы сызықтық тәуелділіктен айтарлықтай ауытқиды.

Дегенмен де оптикалық тығыздық ерітінділердің молярлық концентрациясына пропорционалды болып қалады. Бұл құбылысты аса қышқылды немесе аса сілтілі ортада ерітіндіде басым болып жүретін иондардың жұтылуын өлшеу арқылы оңай дәлелдеуге болады.



2-сурет. Зерттелетін қосылыстың оптикалық тығыздығының ерітінді концентрациясына тәуелділігі 1 – Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынады; 2 – теріс ауытқу; 3 – оң ауытқу.

Осылайша, осы жүйенің Бер заңынан ауытқуы шынайы емес, байқалатын болып табылады, себебі олар химиялық тепе-теңдіктің ығысуы нәтижесінде туындаған ауытқу оң ауытқуды қамтиды.