

Шығыс Қазақстан облысы  
әкімдігінің білім  
басқармасы  
КМКҚ «Геология барлау  
колледжі»



КГКП «Геологоразведочный  
колледж» управления  
образования Восточно-  
Казахстанского областного  
акимата

**1514000 «Экология және жер қойнауын пайдалану  
салаларындағы табиғи ресурстарды тиімді қолдану»  
мамандығына арналған «Физико-химиялық талдау негіздері»  
пәнінен базалық тірек конспектісі**

**Оспанова А. К.**

**1514000 «Экология және жер қойнауын пайдалану  
салаларындағы табиғи ресурстарды тиімді қолдану»  
мамандығына арналған «Физико-химиялық талдау негіздері»  
пәнінен базалық тірек конспектісі**

Колледждің әдістемелік кеңесінде бекітілген

Әзірленген 2011  
(мерзім)

Қайта өңдеген 2017  
(мерзім)

**Семей қаласы, 2017 ж.**

Оспанова А. К. 1514000 «Экология және жер қойнауын пайдалану салаларындағы табиғи ресурстарды тиімді қолдану» мамандығына арналған «Физико-химиялық талдау негіздері» пәнінен базалық тірек конспектісі. – 60 бет.

Базалық тірек конспекті оқу жұмыс бағдарламасына сәйкес 1514000 «Экология және жер қойнауын пайдалану салаларындағы табиғи ресурстарды тиімді қолдану» мамандыққа әзірленген және 2-3 курс студенттеріне арналған. Ол құрамында «Физико-химиялық талдау негіздері» пәні бойынша 2 тараудан тұрады, негізгі теориялық және тәжірибелік материалдар, сондай-ақ, құрамында бақылау сұрақтары мен тапсырмалары бар. Негізгі түсініктердің анықтылығына, олардың ерекшеліктері мен түрлеріне қысқа мерзімде жана ақпараттарды пайдалана отырып студент жауап бере алады және емтиханды сәтті тапсыра алады. Базалық тірек конспектісі студенттерге ғана емес, оқытушыларға да сабаққа дайындалу және оны өткізу кезінде тиімді.

## Мазмұны

Пәннің тақырыптық жоспары.....	4
Тақырып 1. Кіріспе. Талдаудың физикалық-химиялық әдістерінің жіктелуі. Әдістердің метрологиялық сипаттамалары.....	5
I бөлім. Спектрлі (оптикалық) әдістер.	
Тақырып 1.1. Талдаудың спектрлік әдістерінің жалпы қағидалары.....	7
Тақырып 1.2. Атомдық-эмиссиялық спектрлік талдау.....	9
Тақырып 1.3. Атомдық-абсорбциялық спектрлік талдау.....	12
Тақырып 1.4. Рентген-спектрлі және атомдық-флуоресцентті талдау.....	14
Тақырып 1.5. Сіңірудің молекулярлық спектрлері бойынша талдау.....	16
II бөлім. Хроматография әдістерінің теориялық негіздері	
Тақырып 2.1. Хроматография әдістерін шолу.....	21
Тақырып 2.2. Заттарды хроматографиялық бөлуге арналған аппаратура. Газдық хроматография.....	24
Тақырып 2.3. Сұйықтық және жазықтық хроматография.....	26
Тақырып 3.1 Электрохимиялық әдістердің теориялық негіздері. Потенциометрия.....	27
Тақырып 3.2. Кулонометрия. Амперометрия. Кондуктометрия. Электрогравиметрия.....	31
IV бөлім. Талдаудың физикалық әдістері.	
Тақырып 4.1. Радиоактивтілікке негізделген талдау әдістері.....	38
Тақырып 4.2. Заттың магнитті өріспен өзара әрекеттесуіне негізделген әдістер.....	40
V бөлім. Талдаудың биологиялық әдістері.	
Тақырып 5.1. Талдаудың биологиялық әдістері. Аналитикалық индикаторлар.....	46
VI бөлім. . Бөлу мен қойылтудың әдістері.	
Тақырып 6.1. Бөлу мен қойылтудың әдістері. Гибридті және аралас әдістер.....	48
Қолданылған әдебиеттер тізімі.....	50

## Пәннің тақырыптық жоспары.

№ № р/с	Оқытудың күндізгі формасындағы оқу уақытының көлемі (сағат)		
	Бөлімдер мен тақырыптардың атауы	Жоғары деңгей	Орта буын маманы
1	2	3	4
1.	Кіріспе. Талдаудың физикалық-химиялық әдістерінің жіктелуі. Әдістердің метрологиялық сипаттамалары.	2	
	I бөлім. Спектрлі (оптикалық) әдістер.	<b>16</b>	
1	Тақырып 1.1. Талдаудың спектрлік әдістерінің жалпы қағидалары.	4	
2.	Тақырып 1.2. Атомдық-эмиссиялық спектрлік талдау.	2	
3.	Тақырып 1.3. Атомдық-абсорбциялық спектрлік талдау.	2	
4.	Тақырып 1.4. Рентген-спектрлі және атомдық-флуоресцентті талдау.	2	
5.	Тақырып 1.5. Сіңірудің молекулярлық спектрлері бойынша талдау.	6	
	II бөлім. Хроматография әдістерінің теориялық негіздері	<b>6</b>	
1.	Тақырып 2.1. Хроматография әдістерін шолу.	2	
2.	Тақырып 2.2. Заттарды хроматографиялық бөлуге арналған аппаратура. Газдық хроматография.	2	
3.	Тақырып 2.3. Сұйықтық және жазықтық хроматография.	2	
	III бөлім. Талдаудың электрохимиялық әдістері.	<b>3</b>	
1.	Тақырып 3.1 Электрохимиялық әдістердің теориялық негіздері. Потенциометрия.	2	
2.	Тақырып 3.2. Кулонометрия. Амперометрия. Кондуктометрия. Электрогравиметрия.	1	
	IV бөлім. Талдаудың физикалық әдістері.	<b>2</b>	
1	Тақырып 4.1. Радиоактивтілікке негізделген талдау әдістері.	1	
2	Тақырып 4.2. Заттың магнитті өріспен өзара әрекеттесуіне негізделген әдістер.	1	
	V бөлім. Талдаудың биологиялық әдістері.	<b>2</b>	
1.	Тақырып 5.1. Талдаудың биологиялық әдістері. Аналитикалық индикаторлар.	2	
	VI бөлім. Бөлу мен қойытылу әдістері.	<b>2</b>	
1.	Тақырып 6.1. Бөлу мен қойытудың әдістері. Гибридті және аралас әдістер.	2	
	<b>Барлығы:</b>	<b>33</b>	

## **Тақырып1. Кіріспе. Талдаудың физикалық-химиялық әдістерінің жіктелуі. Әдістердің метрологиялық сипаттамалары.**

### **Жоспар:**

1. Кіріспе. Талдаудың физикалық-химиялық әдістерінің жіктелуі.
2. Әдістердің метрологиялық сипаттамалары

#### 1. Кіріспе. Талдаудың физикалық-химиялық әдістерінің жіктелуі.

Физико-химиялық анализ әдістері аналитикалық химияның бір бөлімі. Химиялық анализ әдістерімен қатар бұл әдістер әр түрлі салаларда кеңінен қолданылып жүр. Физико-химиялық анализдің классикалық химиялық анализден айырмашылығы – заттар тек қана белгілі бір реагентпен әрекеттесіп қоймайды, сонымен қатар электр тогымен немесе сәуле түрлерімен де әрекеттеседі. Нәтижесінде заттың немесе ерітіндінің бір физикалық параметрі өзгереді, және де ол өзгеріс зат концентрациясының өзгерісіне пропорционал болады. Тағы бір ерекшелігі – физико-химиялық анализ әдістері көбінесе экспресті әдістерге жатады. Сол себептен, бұл анализді өндірістік бақылауда көп қолданады.

Физико- химиялық анализ үш бөлімнен тұрады:

1. *Электрохимиялық анализ (ЭХА)* – электродтар бетінде немесе электродтар арасында ерітіндіде байқалатын құбылыстарға негізделген анализ.
2. *Спектроскопиялық (оптикалық) анализ* – заттың электромагниттік энергиямен әрекеттесуіне негізделген анализ.
3. *Хроматографиялық анализ* – сорбент бойымен жылжығанда қоспа компоненттерінің әр түрлі сорбциялануына немесе еруіне негізделген бөлу және анализдеу әдістері.

#### 2. Әдістердің метрологиялық сипаттамалары.

##### 1) Негізгі метрологиялық сипаттамалар.

1. Әдістемелер мен талдау нәтижелерінің дұрыстығы.
2. Әдістемелер мен талдау нәтижелерінің жаңғыртылуы мен сәйкестілігі.
3. Өлшеу нәтижелерінің жаңғыртылуын бағалау.
4. Өрескел қателіктерді анықтау және жою.

Талдаудың физикалық-химиялық және физикалық әдістері мыналардың құрамына қатысты кең шектерде элементті сандық анықтау үшін қолданылады:

Негізгі (1-100%), негізгі емес (0,01-1%) қадамды (0,01 %) құрамдас бөліктер.

Талдауды таңдау және сипаттау немесе әдістемелеу кезінде метрологиялық сипаттамалар үлкен маңызға ие: анықталатын құрамдардың аралығы, дұрыстығы, жаңғыртылуы, сәйкестілігі.

Аналитикалық сипаттамалар: сезімталдық коэффициенті, іріктелгіштігі, ұзақтығы, өнімділігі.

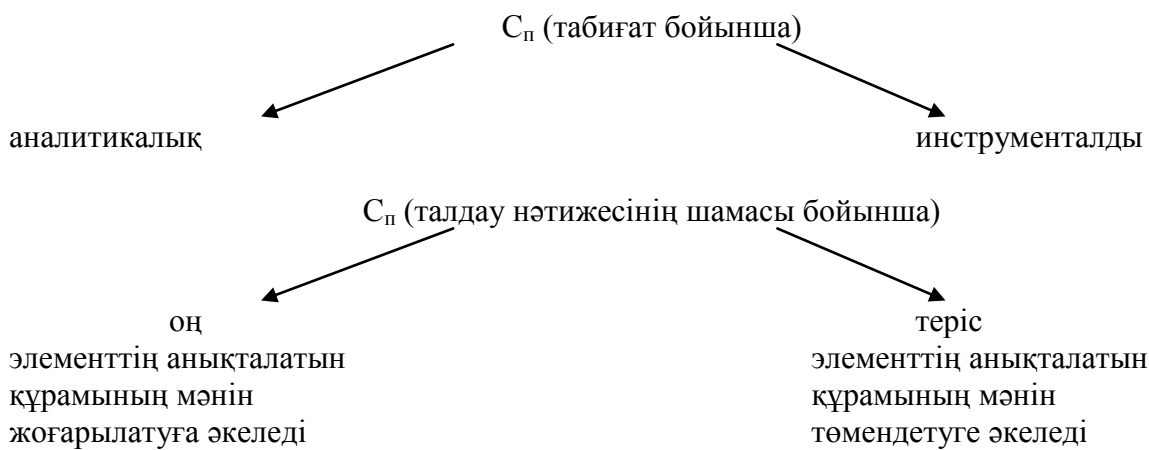
Сонымен қатар элементтердің микроконцентрацияларын сандық анықтаудың міндетті метрологиялық сипаттамалары құрам анықталуының төменгі шегі, анықтаудың шегі – бұл берілген әдістемелен көзделген анықталатын құрамның мандер аймағы.

Төменгі шек – бұл құрамды анықтау аралығын шектейтін, құрам анықтаудың ең кіші мәні.  $C_n$ .  $C_n$  әдетте ... емес, талданатын затта анықталатын құрамдас бөліктің үлес салмағы болып табылады.

Анықтау шегі – бұл берілген әдістеме бойынша сенімді ықтималдығы бар белгілі бір құрамдас бөліктің болуын анықтауға мүмкіндік беретін, ең кіші құрам.

Сенімді ықтималдық – анықтамалардың берілген санында арифметикалық орташа белгілі бір шектерде жататын, жағдайының үлесі.

##### 2) Талдау нәтижелерінің дұрыстығы қателік жүйесінің мәнімен сипатталады.



Талдау әдісі немесе әдістемесі қателік жүйелерінен еркін болғанда, дұрыс нәтиже береді. Қателік жүйелері аналитикалық үрдістің кез келген кезеңінде және түрлі себептер бойынша пайда болуы мүмкін (іріктелген аналитикалық ілме құрамының жеткіліксіз көрнекілігі, фотометриялық өлшеуге аналитикалық ілмені дайындаудың қателігі, таразыны, өлшегіш ыдысты, шкаланы градуस्ताудың қателігі, сәйкес келмейтін градуस्ताушы сынамалардың негізінде градустеуші графикті .... құру).

3. Жаңғыртылуы мен сәйкестігі орташа мәніне қатысты талдаудың қайталанған нәтижелерін тарқатумен анықталады және кездейсоқ қателердің болуына негізделеді.

Сәйкестік экспериментті орындаудың бекітілген шарттарындағы аналитикалық және инструменталды нәтижелердің тарқатылуымен сипатталады.

Жаңғыртылу – осы шарттарды .....

Осы сипаттамалардың арасында байланыс бар, бірақ жаңғыртылу жалпы қабылданған болып табылады.

Аналитикалық және инструменталды кездейсоқ қателердің мәні артқан сайын, соншалықты талдау дәлдігі төмендейді.

Жаңғыртылу стандартты ауытқуының немесе салыстырмалы ауытқудың мәнімен сипатталады.

Кез келген әдіспен заттың химиялық құрамын сандық талдаудың соңғы сатысы өлшеулердің нәтижелерін статистикалық өңдеуі болып табылады, ол өлшеудің қателік жүйелерін бағалауға мүмкіндік береді.

Математикалық статистика тәсілі мүмкіндік береді:

- 1) талдау әдістемесінің негізгі метрологиялық сипаттамаларын есептеуге;
- 2) анықталатын элементтің концентрациясына аналитикалық дабылдың функционалды тәуелділігінің түрін анықтауға; градустеуші графиктің және талдау нәтижелерінің метрологиялық сипаттама параметрлерін есептеуге;
- 3) алынған нәтижелердің жаңғыртылуы мен дұрыстығын бағалауға мүмкіндік беретін, статистикалық өңдеудің нәтижелерін кесте түрінде көрсетуге;
- 4) анықталатын құрамның төменгі шегін, анықтау шегін, сезімталдық коэффициентін бағалауға.

4. а) *Іріктеменің орташасы.*

$x_1, x_2, x_3$  шаманың өлшеу нәтижелерінің  $n$  білдірсін. Олардың ақиқат мәні  $\mu$ . Барлық өлшемдер бір әдіспен және бірдей ұқыптылықпен орындалды деп көзделеді. Мұндай өлшеулер өзара дәл деп аталады.

(1)

б) *бірлік ауықту* – жеке өлшеудің арифметикалық орташадан ауытқуы:

(2)

в) *Дисперсия* – стандартты ауытқу, салыстырмалы стандартты ауытқу.

Орташа мәнге қатысты өлшеу нәтижелерінің таралуын дисперсиямен  $S^2$  :

(3)

Немесе стандартты ауытқумен - S сипаттау қабылданған.

(4)

Ол әдетте өлшеу (талдау) нәтижелерін көрсету кезінде келтіріледі және жаңғыртуды сипаттайды.

Іріктеменің орташасына бөлінген стандартты ауытқу салыстырмалы стандартты ауытқу деп аталады.

$$Sr=S/x \quad (5)$$

5. Q критерий бойынша өрескел қателерді болдырмау.

Өлшеулер саны  $n < 10$  шағын іріктемелер кезінде өрескел қателерді анықтауды Q критерий бойынша түрлендіру шегінің көмегімен бағалаған дұрыс.

Ол үшін мынадай қатынасты құрады:

Мұндағы  $x_1$  - анықтаудың (өлшеудің) күдікті ажыратылатын нәтижесі

$x_2$  -  $x_1$  жуық бір реттік анықтаудың нәтижесі

R – түрлендіру шегі

R –  $x_{\max} - x_{\min}$  - өлшеу қатарының ең үлкен және ең кіші мәндерінің арасындағы айырмашылық.

Есептеліп шыққан мән Q кестелік мәнмен  $Q(p, n_1)$  салыстырылады. Егер  $Q > Q(p, n_1)$  болса, өрескел қателіктің орын алуы дәлелденді.

#### Бақылау сұрақтары:

1. Талдаудың физикалық-химиялық әдістері қалай жіктеледі? Олардың қолдану салалары қандай?

2. «Физикалық-химиялық талдаудың негіздері» пәнінің мақсаттары мен міндеттері қандай?

3. Талдаудың әр әдісі қандай метрологиялық және аналитикалық сипаттамалармен сипатталады?

Сандық талдаудың соңғы сатысы дегеніміз не? Математикалық статистика тәсілдері неге мүмкіндік береді?

### I бөлім. Спектрлі (оптикалық) әдістер.

#### Тақырып 1.1. Талдаудың спектрлік әдістерінің жалпы қағидалары.

##### Жоспар:

1. Спектрдің сипаттамасы.
2. Спектрлік әдістердің жіктелуі.

#### 1. Спектрдің сипаттамасы.

Электромагнитті сәулелерінің барлық жиіліктерінің немесе толқын ұзындықтарының жиыны *электромагниттік спектр* деп аталады. Энергияның сіңірілуі, элементарлық (ядерлі, атомды немесе молекулярлы) жүйе қоздырылып, төменгі энергетикалық деңгейден жоғарыға өткенде болады.

Элементарлы жүйе жоғары энергиялық жағдайдан төменгі энергиялық жағдайға өткенде сіңірілген энергияның бөлігі жарық түрінде сәулеленеді. Электромагнитті сәулеленудің маңызды сипаттамасы болып, оның спектрі табылады.

Толқын ұзындықтарын аймақтарға бөліп қарастырады.

Жиіліктері бірдей фотондар ағынын монохроматты жарық деп, ал жиіліктері әр түрлі фотондар ағынын полихроматты жарық деп атайды.

Жиілігі бірдей фотондар жиынын *спектральды сызық* деп атайды, ал спектральды сызықтар жиынын *спектр* дейді.

Сіңіру кезінде спектрді *абсорбциялық* деп, ал шығарған кезде *эмиссиялық* дейді.

Барлық электрондық ауысуларды аналитикалық химияда пайдалануға болады.



Толқынның қоршаған ортамен әрекеттесуін электрлік және магниттік векторын қолданып қарастыруға болады.

Жарықтың толқындық табиғатынан шығатын сипаттамалары:

1. Толқын ұзындығы – бір толық тербеліс болған уақытта толқынның ара қашықтығы.

2. Жиілік  $\nu$  – бір секундта, электрлік немесе магниттік өріс қанша рет максимум оң мағынасына жететінін көрсетеді.

Электромагниттік сәулеленудің толқын ұзындығы оны жиілігімен мына қатынаспен байланысты:

$$\lambda = c/\nu$$

$c$  – осы ортадағы жарықтың жылдамдығы.

3. Толқын саны  $\bar{\nu}$  - уақыт бірлігіндегі толқын ұзындығының саны.

$$\bar{\nu} = 1/\lambda$$

Жарықтың толқынды және корпускулалы табиғатының аралығындағы байланыс Планк теңдеуімен бейнеленеді:

$$4. \quad \Delta E = h\nu = hc/\lambda = hc\bar{\nu}$$

мұндағы,  $\Delta E = h\nu$  энергиясымен фотонның сіңіру немесе шығару нәтижесіндегі жүйенің элементарлы энергиясының өзгеруі ( $h$ -Планк тұрақтысы).

Спектроскопияда електромагниттік кванттың энергиясының өлшемі үшін жүйеден тыс өлшем бірлігін қолданады- ол электрон – вольт ( $1 \text{ эв} = 1,6022 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$ ).

Сөйтіп, барлық 4 шама –  $E$ ,  $\nu$ ,  $\lambda$ ,  $\bar{\nu}$  - -зара байланыста болады. Әрқайсысын бір електромагниттік сәулелену квант энергиясының сипаттамасы деп қарастыруға болады.

$\nu$  және  $\bar{\nu}$  шамалары  $E$  энергиясына тура пропорционал:

$$E = h \cdot \nu$$

$$E = h \cdot c \cdot \bar{\nu}$$

ал  $\lambda$  шамасы кері пропорционал:

$$E = h \cdot c / \lambda$$

## 2. Спектрлік әдістердің жіктелуі.

**Атомдық-спектроскопиялық әдістер** атомдардың энергетикалық күйінің өзгерісіне негізделген. Атомдық-спектроскопиялық оптикалық және рентгендік болып бөлінеді.

**Оптикалық әдістер** сыртқы электрондар ауысуын пайдаланады. Алдын ала затты атомдарға ыдыратып алу қажет.

а) Атомды-эмиссиялық спектрометрия термиялық қоздырылған атомдардың сәуле шығаруына негізделген.

б) Атомды-флуоресценциялық спектроскопия електромагниттік энергия көзінен қоздыруға ұшыраған атомдардың сәуле шығаруына негізделген.

в) Атомды-абсорбциялық спектроскопия атомдардың жарық сіңіруіне негізделген.

**Рентгендік әдістер** ішкі электрондардың энергетикалық ауысуларына негізделген. Сигналды қабылдау және оны тіркеу тәсіліне байланысты төмендегідей әдістер бар:

- рентгэнэмиссиялық спектроскопия;
- рентгэнфлуоресценциялық спектроскопия;
- рентгенабсорбиялық спектроскопия.

**Молекулалық-спектроскопиялық әдістер**де аналитикалық сигнал молекуладан алынады. Спектрдің пайда болуына байланысты келесі әдістер белгілі:

1) **Абсорбциялық молекулалық спектроскопия.** Бұл әдіс валентті электрондардың ауысуына негізделген, олардың сигналы жарықтың көрінетін және УК аймақтарында пайда болады. Оның екі әдісі белгілі:

а) **спектрофотометрия;**

б) **фотоколориметрия.**

2) **Абсорбциялық молекулалық спектрометрия.** (ИҚ-спектрометрия) тербелмелі ауысуларға негізделген, оның сигналы ИҚ аймақта пайда болады.

- 3) **Люминесценциялық спектроскопия** жарық әсерінен қозған молекулалардың сәуле шығаруына негізделген.
- 4) **Рентгендік спектроскопия**. Молекуланың ішкі электрондары қоздыруға негізделген әдіс.
- 5) **Магниттік резонанстық спектроскопия**- магнит өрісіне енгізілген молекуладан сигнал алуға негізделген.

### Бақылау сұрақтары:

1. Жиіліктің, толқындық санның, толқын ұзындығының өлшем бірліктерін ата.
2. Планк тұрақтысының, жарық жылдамдығының сан мәндерін көрсет.
3. Мына қатарда сәуле энергиясы қалай өзгереді: УК-жарық, көрінетін жарық, ИҚ-жарық, микротолқындық сәулелер?
4. Фотоколориметрия қандай әдістерге жатады?
5. Спектр дегеніміз не? Спектрлердің қандай түрлері бар? Шығару спектрі сіңіру спектрінен немен ерекшеленеді?
6. Сәулеленуді спектрге ажыратудың қандай тәсілдері бар?

## Тақырып 1.2. Атомдық-эмиссиялық спектрлік талдау.

### Жоспар:

1. Атомдық спектроскопия әдістерінің сипаттамасы.
2. Атомды-эмиссионды спектроскопияның негізі.
3. АЭС атомизаторлары

### *1. Атомдық спектроскопия әдістерінің сипаттамасы.*

Атомдық оптикалық спектроскопия әдістері валентті электрондардың Бір энергиялық күйден екінші күйге ауысуына негізделген. Мұндай ауысулар жарықтың УК- және көрінетін аймағында байқалады. Келесі атомдық оптикалық спектроскопия әдістері белгілі: атомдық-эмиссиялық, атомдық-флуоресценциялық, атомдық-абсорбциялық спектроскопия.

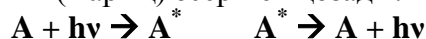
Атомдық-эмиссиялық спектроскопия (АЭС) жоғары температура әсерінен бос атомдар қозады, сонан соң қалыпты күйіне оралғанда жарық шығарады:



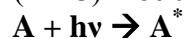
Шыққан жарықтың жиілігі (толқын ұзындығы) сапалық көрсеткіш болады, ал спектр сызықтарының интенсивтілігі зат концентрациясына тура пропорционал болады.

Атомдарды жалын, доға, ұшқын әсерімен қоздырады.

Атомдық-флуоресценттік спектроскопия (АФС) әдісі де эмиссиялық әдіске жатады, алайда сәуле түзілу механизмі өзгеше. Егер АЭС-те атомдар жылу әсерінен қозса, АФС-те атомдар электромагниттік энергия (жарық) әсерінен қозады.



Атомдық-абсорбциялық спектроскопия (ААС) бос атомның жарықты сіңіруіне негізделген.



Өткен жарық интенсивтілігі кемиді. Атомдардың жарық сіңіруі Бугер - Ламберт - Бер заңына негізделген.

$$\lg \frac{J_0}{J} = k \cdot c \cdot l = A$$

$k$  – сіңірудің атомдық коэффициенті

$A$  – атомдық сіңіру

$l$  – қабат қалыңдығы

### *2. Атомды-эмиссионды спектроскопияның негізі.*

Атомды – эмиссиондық спектроскопия әдісі бос атомдардың немесе бір атомды иондардың термиялық қоздыруға және қоздырылған атомдардың шығару оптикалық спектрін тізімге алуға негізделген. Бірақ сәулеленудің интенсивтілігі қоздырылған бөлшектердің санына тура пропорционал.

Атомдардың қоздырылуы табиғаты термиялық болғандықтан, қоздырылған және қоздырылмаған атомдар өзара термодинамикалық тепе-теңдікте болады, оның жағдайын Больцман таралу заңы бейнелейді:

$$\frac{N^*}{N_0} = \frac{q^*}{q_0} * e^{-\frac{E}{kT}}$$

мұндағы  $N_0$ - қоздырылмаған атомдар саны  
 $q, q_0$ - қоздырылған және қоздырылмаған жағдайдың статикалық

салмағы

$E$  – қозу энергиясы

$k$  – Больцман тұрақтысы

$T$  – абсолютті температура

### **3. АЭС атомизаторлары**

Сигналды қозбаған атомдардан алады. Бұл әдісте атомизация деп тек атомдарға ыдырату, қоздыру қажет емес. Атомизация көзіне өте үлкен энергия қажет емес. Ол тек бос атомдар тұзу үшін керек. Кездейсоқ қозған атомдар мөлшері 0,02 – 0,01% аспау керек. Ол үшін екі түрлі атомизатор пайдаланады 1) жалынды атомизатор жанғы қоспалар : ауа + ацетилен → 2200<sup>0</sup>С , ацетилен + N<sub>2</sub>O → 3000<sup>0</sup>С.

Бұлар арзан, аналитикалық химияда кеңінен пайдаланады.

2) электротермиялық атомизатор - температурасы 3000<sup>0</sup>С болатын арнайы электр пеші пайдаланады. Львовтың графит кюветасын қыздырады. Сол кюветаға зат ерітіндісін енгізеді, еріткіш ұшып кетеді. Сосын температураны электр доға көмегімен күрт арттырады. Сонда сынама буланады және атомдарға ыдырайды.

Үздіксіз сәуле пайдалануға болмайды. Монохроматты сәуле пайдаланса, оның ені кем дегенде 0,5 нм болады. Ал атомдық спектрде спектр жолағы 0,002 – 0,005 нм болу керек. Сол сәулені сіңіру үшін әрбір элементке өзінің ойық катод лампасы қажет. Электродсыз разрядты лампалар да пайдалануға болады.

Сигнал концентрацияға пропорционал болу керек. Сондықтан келесі шарттар орындалуы керек.

- 1) Сәуле көзі тұрақты режимде жұмыс істеуі керек.
- 2) Жалын немесе графит кювета температурасы тұрақты болуы керек.
- 3) Қысым тұрақты болуы керек.

Концентрацияны келесі әдістермен анықтайды:

- 1) Градуировкалық график әдісі.
- 2) Қоспа қосу әдісі.

Сигналды өлшеуге екі түрлі кедергі болады:

- а) химиялық                      б) физикалық

Әдістің қолданылуы және артықшылықтары

- 1) өте сезімтал әдіс, анықтау шегі 10<sup>-3</sup> мг/мл
- 2) талғамды әдіс.
- 3) экспресті
- 4) дәл әдіс (қателігі 1-4%)
- 5) 80 элемент анықтауға болады (радиоактивті элементтерден басқа).
- б) құймаларды, топырақты, суды анализдеуге болады.

Кемшіліктері: 1) әрбір элемент үшін өзінің катод лампасы қажет; 2) сапалық анализ жүргізуге болмайды; 3) бұл әдіспен С, Р, галогендерді анықтауға болмайды. себебі олардың резонансты спектрі алыс аймақта; 4) сынаманы ерітіндіге ауыстыру керек, ол үшін реактивтер және уақыт қажет.

АЭС атомизаторлары

АЭС – *те* қолданылатын атомизациялау көзінің және қоздырудың негізгі типтері:

Кез-келген атомизатордың маңызы сипаттамасы болып температура маңызы сипаттамасы болып температура табылады. Атомизациялану температурадан анализденетін заттың физ-химиялық жағдайына тәуелді және анализденетін сигналдың шамасы мен әдістеменің метрологиялық сипаттамасы болып келеді

I типі. *Жалын.*

АЭС вариант атомизация жалынын жалынды эмиссионды фотометрия әдісі деп атайды. АЭС үшін жалынды атомизатор болып табылады. Горелка конструкциясы сияқты анализденетін сынаманы (ерітінді) форсунка арқылы шашырайтын жалынға береді.

Жалын екі негізгі зонадан тұрады: тотықтырғыш-1, тотықсыздандырғыш-3.

Тотықсыздандырғыш зонада жанатын қоспаны термиялық диссоциялану және 1-ретті реакция жүреді. Осы зона және ішкі конус 2 тотықсыздану зонасы, тотық- тырғыш зонадан бөліп тұрады, қоздырған молекуллар және бос радикалдан тұра- ды. ( $C_2$ , CN, CO) Олар барлық УК- және көрінетін диапазонда жарықтың интен- сивті түрде береді. (Көгілдір бояу – CN радикалынан). Осы сәулелену қоздырыл- ған атомдардан жарық беру сызығының үстіне келіп түседі. Сондықтан, жалын- ның тотықсыздырғыш, зонасын аналитикалық мақсат үшін қолданады.

Жалынның тотығу зонасында қоспа компоненттерінің толық жану реакциясы болады. Нәтижесінде  $H_2O$  және  $CO_2$  түзулерімен, бұл зона ИҚ-ауданында нтенсивті сәулеленізі, және УК және көрінетін ауданда өте аз, сондықтан, аналитикалық мақсатында сол (тотықтырғыш) ретінде қолданады. Жалынның температуцрасын, құрамын тотығу – тотықсыздану қасиетін белгілі аумақта реттеуге мүмкін, қоспадағы жанатын газбен тотықтырғыш қатынасын түрлендіре отырып. Бұл тәсілді хим. атомизацияланурудың оптимальдік жағдай табу үшін және физ.-химиялық кедергілерін жою үшін қолданады. Жалын – ең төмен температуралы атомизациялау көзі және қоздырудың көзі. АЭС қолданылатын, жанатын қоспаның құрамына тәуелді жалынның температурасы  $1500^{\circ}C+3000^{\circ}C$  дейін.

Мұндай температуралар жеңіл атомизацияланатын және қоздырылатын элементтерді анықтау үшін оптимальды болады, сілтілік және сілтілік жер металдар үшін сезімталдығы  $10^{-7}\%$  дейін, жалынның маңызды артықшылығы атомизациялану көзі ретінде жоғары тұрақтылығы және оған байланысты өлшеу нәтижелернің жақсы көрсеткіштері  $Sr\sim 0,01-0,05$ .

II типі. *Электрлік доға.*

АЭС те тұрақты және ауыспалы токтың доға разрядын қолданады. Доға атомизаторы арасынан электрлік разряд өткізетін екі электродтар болып табыла- ды (жиі көмірден жасалған). Төменгі электродта тереңдік бар оған сынама орна- ласады.

Сондықтан доғалы разряд қатты сынамаларды анализдеуге ыңғайлы Анализ жасау алдында ерітінділердің сынамасын алдын-ала инертті порошок тәрізді (ұнтақ) материалменен кептіреді. Одан кейін электродтағы тереңдікке салады. Егер анализденетін сынама металл (қоспа балқыма) оның өзі төменгі электрод болып табылады. Доғалы разрядтың температурасы  $3000-7000^{\circ}C$ . Галогендерден басқа элементтердің көбі қоздырып эффективті атомизациялан- дыруға жеткілікті. Жоғары тұрақтылығы сонша көп емес, нәтижелерінің көрсет- кіші жоғары емес ( $Sr\sim 0.1-0.2$ )

III типі. *Электрлік ұшқын.*

Ұшқын атомизатор доғалы сияқты орындалғн және бірінші рет қатты сынымларды анықтауға арналған. Ұшқын атомизатордың ерекшілігі – бөлшектер арасында тепе-теңдік жоқ. Сондықтан, ұшқын разрядтың температурасы туралы айтуға өте қиын. Оның эффктивті атомизаор температурасы  $10000^{\circ}C$  маңайында.

Бұл температура жеткілікті қиын қоздырылатын элементтер үшін (мыс, галогендер) нәтижелері өте жоғары, доғалыға қарағанда ( $Sr\sim 0.05-0.1$ ).

IV типі. *Индуктивті байланысты плазма.*

Бұл соңғы кездегі атомизациялау көзі болып табылады, аналитикалық мүмкін көп көрсеткіштер және метрологиялық сипаттамасы өте жоғары.

Индуктивті байланысты атомизатор ерекше конструкциясы бар плазмалы горелка үш концентрлік кварцтан жасалған түтікше деп тұрады. Бұлардың ішіне үлкен жылдамдықпен таза аргон газының ағынын жібереді.

Ішкі ағын сынама ерітіндісін шашырап беруге қызмет жасайды, ортасында плазма түзгіш болып табылады, ал сыртқысы плазма салқынданумен. Аргон плазмасының температурасы горелканың бүкіл биіктік бойынша өзгереді және 6000°C болады.

Әдіс универсальді (көптеген элементтерді қоздырады) сезімталдығы жоғары.  $c_{\min} \cdot 10^{-8} - 10^{-2} \%$ . Нәтижелерінің көрсеткіштері ең жоғары ( $Sr=0.01-0.05$ ) анықталатын концентрацияның диапазоны кең.

Жабдықтау және шығатын материалдардың бағасы жоғарылығы.

ИК-,ҚР-спектроскопияның техникасы мен әдістемесі оның химияда қолданылуы.

Заттардың ИК спектрлерін ИК-спектрометрлермен тізімге алады. Өткізу  $T, \%$  қисықтары, оптикалық тығыздық түрінде ИК спектрометрлерді құрылыс принциптері бойынша былай бөлуге болады:

I дисперлендіру

II дисперленілмейтін.

Аспаптың I типіне сканирлендіретін спектрометрлер, ал аспаптың II типіне фурье-спектрометрлер.

Сканирлендіретін спектрометрлер монохроматтар негізінде құралған.

Спектрометрмен барлық спектр-фурье тізімге алу бірнеше алады. Скомирлеулі ИК-спектро-фурье спектрометрлі салыстыруға онда шешілу қабілеті жоғары.

Олардың көмегімен сұйытылмаан ерітінділердің ИК-спектрлерінің тізімін алуға болады.

Бұдан басқа, фурье-спектрометрлерді шашыраған жарықтың фильтрлеу өте қарапайым жасалады. Қазіргі кезде фурье-спектрометрлер сканирленетін ИК-спектрометрлерді ығыстырып шығарады.

Үлгілердің ИК-спектрлерін тізімге алу үшін әртүрлі әдістемелер қолданады. Газ тәрізді үлгілерді арнайы газдық кюветада зерттейді. Таза сұйықтарды 2 сілті немесе 2 сілтілік-жер металдардың гамогенидтерінен арқылы пайда болған сұйық тамшы жұқа пленкасы зерттейді.

Сұрақтар және тапсырмалар

### **Бақылау сұрақтары:**

1. Спектр дегеніміз не? Спектрлердің қандай түрлері бар? Шығару спектрі сіңіру спектрінен немен ерекшеленеді?
2. Сәулеленуді спектрге ажыратудың қандай тәсілдері бар?
3. Спектрлерді қоздырудың қандай көздері бар? Олардың әрбіреуін сипаттаңыз.
4. Спектрлерді тіркеудің қандай тәсілдері бар? Олардың әрбіреуін сипаттаңыз.
5. АЭС әдістерінде аналитикалық сигнал түзетін қандай атомдар?
  6. Атомдық спектроскопия әдістерінің қысқаша сипаттамасы.
  7. Ион-байланысқан плазманы атомизатор ретінде қолдану артықшылықтары?

### **Тақырып 1.3. Атомдық-абсорбциялық спектрлік талдау.**

#### **Жоспар:**

1. Атомдық-абсорбциялық спектроскопияның негізі.
2. ААС атомизаторлары
3. Спектральді құрылғылардың негізгі құрам-бөлшектері.

#### ***1. Атомдық-абсорбциялық спектроскопияның негізі.***

ААС қоздырылмаған бас атомдар мен оптикалық диапазонда сәулеленуді сіңіруге негізделген. Сондықтан ААС-да АЭС-да сияқты сынаманы атомизацияландыру алдын-ала қажет. Бірақ, егер АЭС-да аналитикалық сигналды қоздырылған атомдар нәтижесінде болатын болса, ал АЭС-да қоздырылмаған атомдар болады.

Оптикалық тығыздықтың шамасы негізгі жарық сіңіру заңдары бойынша сіңіретін бөлшектердің концентрациясына тура пропорционал.  $C_{am}$ -атомизатордағы анықталатын элементтер атомының концентрациясы.

$A = k_{am} \times I_{am}$ , мұнда

$A$  – оптикалық тығыздық

$k_{am}$  – бас атомдар мен жарықты сіңіру коэффициенті

$l$  – оптикалық жолдың ұзындығы

Тұрақты жағдайда атомизацияландырудың атомизатордағы атомдарының концентрациясы сынамадағы анықталатын заттың концентрациясына тең болғанда,

$C_{am} = C$ , онда  $A = klc$  мұнда,

$k = k_{am}$ ,  $C_{am}$ ,  $c$ - тең болғандағы коэффициент.

## **2. ААС атомизаторлары**

АЭС мен салыстырғанда ААС-да атомизаторлар роль сынаманы атомды жағдайға ауыстыру, бірақ атомдарды қоздыру емес. Сондықтан температураның жұмыс жасау диапазоны ААС-қа ( $800-3000^{\circ}\text{C}$ ) АЭС-дан төмен. Атомизациялану көзінің негізгі типтері АЭС-та қолданылтын – ол жлын және электротермиялық атомизаторлар.

I тип. *Жалын*

АЭС-да сияқты ААС-дағы жалынды атомизатор горелка болып көрінеді. Бірақ АЭС-дағы мен ААС-дағы атомизаторлар конструкциясы әртүрлі. ААС-да саңылаулы горелкалардың әртүрлі нұсқаларын қолданады.

Оларда жалын созылған жіңішке саңылау түрінде болады. Сонымен оптикалық жалынның ұзындығы үлкен болады, және  $A = klc$  теңдеуі бойынша аналитикалық сигнал ұлғаяды.

Жалынды атомизаторлардың маңызды артықшылығы – жұмыс жасау режимінің жоғары тұрақтылығы.

Негізгі кемшілігі – атомизацияланудың төмен эффективтілігі, ол сынаша атомизаторға үлкен жылдамдықпен ерітінді түрде беріледі, сондықтан жоғары температура жағдайында өте аз уақыт болады.

II тип. *Электротермиялық атомизатор.*

Электротермиялық атомизациялану тәсіл ААС-да кейіннен бірнеше рет жетілдірген.

Қазір электротермиялық атомизатордың кеңінен таралған конструкция болып үлкен күшті электр тогымен қыздыралатын графиттен жасалған ішкі диаметр 1 см кішкене түтікше болып табылады.

Түтікшенің жоғары бөлігінде сынама енгізуге арналған кішкентай тесік бар.

Сұйық сынамаларды микрошприцпен енгізеді, қатты сынамалардың анализін жасауға да мүмкін. Графит тез жанып кетпеу үшін анализаторды инертті газ атмосферасына орналастырады - әдетте жоғары жиілікті аргон.

Электротермиялық атомизация жалындымен салыстырғанда көп артықшылығы бар. Ең маңыздысы – атомизацияның эффективтілігінің өсуінен анықтау сезімталдығы жоғары. Ол, I-ші ден, сынама өте ұзақ уақыт атомизатор ішінде орналасады. II-ден, атомизатор материалы қайта қалпына келу қасиеті бар – графит.

Көптеген элементтердің тұрақты оксидтерінің диссоциациясын жеңілдету. Сонымен қатар, анализге қажет сынаманың көлемі кенет қысқарады. Соның салдары қосымша сезімталдығы жоғарлайды. Сонымен қатар, өлшеуді УК ауданында вакуумде жүргізуге мүмкін болады, онда металл емес қатардың сіңірілу интенсивті сызығы орналасады. Бұл ауанда атмосферадағы оттегінің интенсивті жарық сіңірілуі болғандықтан жалынды атомизатор арқылы мүмкіндігі болмаған.

Ал ЭТА арқылы  $t^0$ -ны  $20-200^{\circ}\text{C}$  өзгерте отырып және қыздыртын ток күші өзгертуге мүмкіндік болады.

## **3. Спектральді құрылғылардың негізгі құрам-бөлшектері.**

Спектральді анализді жүргізу үшін құрылғысы мынадай негізгі құрам-бөлшектерге ие болады: қоздыру көзі, дисперленген элемент және жарық қабылдағыш. Осыған қарамастан

басқе да құрам-бөлшектер бар, олар: оптикалық жүйе (параллель жарық шоғын алуға негізделген), оның фокусировкасы, сәулелер жүрісінің өзгеруі және т.б. Қоздыру көзінде зат атомизацияланады және қоздырылған атомдар (немесе иондар) жарық шығарады да, ол дисперленген элементпен кеңістікте жеке бөлшектерге бөлініп, ал жарық қабылдағыш оларды бекітеді.

#### Бақылау сұрақтары:

1. Атомды-абсорбциялы спектроскопияның қысқаша сипаттамасын беріңдер?
2. Сандық атомды-абсорбциялық талдау неге негізделеді? Жарықтың тұрақтандырылған сәуле шығарғыштарының маңызы қандай?
3. Атомды-абсорбциялық спектрофотометрдің принципіалды схемасы қандай?
4. Электротермиялық атомизаторлардың жұмыс істеу принципі?
5. Жалынның артықшылары мен кемшіліктері қандай?

#### Тақырып 1.4. Рентген-спектрлі және атомдық-флуоресцентті талдау.

##### Жоспар:

1. Рентгенді спектрлер.
2. Атомды – флуоресценттік спектроскопия.
3. Спектральді құрылғылардың негізгі құрам-бөлшектері

##### *1. Рентгенді спектрлер.*

Тез ұшатын бөлшектер, мысалы электрондар, атомдардың қозуы мен геонизациясы тек газ тәрізді жағдайда ғана тууы мүмкін емес. Қандайда бір қатты бетте электрондардың соқтығысуы кезінде атомның ионизациялануы мен қозуы болуы мүмкін. Ұшып келе жатқан электрон энергиясы жеткілікті болса, зат атомының ішкі К және L қабықшасынан электронның шығуы болады. К және L қабықшасының бос орнына жоғары энергетикалық деңгейдегі электрон ауысады, ол рентгендік сәулеленумен сипатталады.

Сонымен қатар осы процесте тежелгіш электрон энергиясының ауысуымен баланысқан үздіксіз спектрі бар рентгендік сәулелену пайда болады. Бұл сәулелену тежелгіш деп аталады. Үздіксіз рентгендік сәулеленудің максималды жиілігі рентген түтікшесіндегі қуатпен байланысты. Ол мына қатынаспен өрнектеледі:

$$eV = h\nu_{\max}$$

Осылайша эмиссионды рентгенді спектр өзіне тән сәулелену түзулерімен жабылған үздіксіз фонды көрсетеді. Рентгенді сәулеленуі тек қана атқылайтын электрондарда ғана емес, оларға және ішкі электрондар атомды сындыруына көп энергиясы бар жоғары беттік электромагнитті сәулеленулері де жатады. Бұл кезде үздіксіз спектрі бар сәулелену байқалмайды, алынған тәсілмен спектрді флуоресцентті немесе екіншілік деп атайды.

Ішкі атомыэлектрондарға ауысуы жоғары энергетикалық деңгейінің К және L-деңгейде рентгенді сәулеленуі ылғи болмайды және сәулеленусіз ауысуы да болуы мүмкін. Сол кезде электрон қабықшалардың өзгеруі және атомнан сыртқы электрондардың үзілуі жүреді. Бұл процесс *Оже эффектiсi* деп аталады, ал электрондар атомынан үзілгендерді Оже-электрондар деп атайды. Көп жағдайда Оже эффектiсiнің жүруі мүмкін, әсіресе жеңіл элементтерде мүмкіндігі көп, ал рентгенді сәулеленуі мүмкіндігі аз болғандықтан рентгеноспектральды әдісте жеңіл элементтер анықтауы қиынға түседі.

Рентгенді термалар. Өзіне тән рентген сәулеленудің түзулері атомның ішкі электрондық қабатының энергетикалық деңгейінің әртүрлілігіне сәйкес келеді. Берілген элемент атомының өзіне тән сәулелену жиілігі мына теңдеумен есептеледі:

$$\nu = 2\pi^2 m e^4 F^2 / h^3 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) = R F^2 (1/n_1^2 - 1/n_2^2) \quad (6.1.)$$

Мұнда F-ядроның эффективті заряды. Ол мынаған тең:

$$F = Z - \sigma$$

Мұнда: Z - Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесіндегі элементтің реттік нөміріне сәйкес келген ядроның заряды.  
 $\sigma$ - экрандықтың тұрақтысы.

(6.1.) теңдеуінің орнына мынаны жазуға болады:

$$v = R(Z - \sigma)^2/n_1^2 - R(Z - \sigma)^2/n_2^2 = T_1 - T_2$$

$$T = R(Z - \sigma)^2/n^2 \quad \text{өлшемін рентгенді терма деп атайды.}$$

Рентген спектр түзуінің белгілену мен жіктеу үшін қолданылатын символдары 6.1. суретте көрсетілген. Деңгейшелерін есептеу үшін символ түзуінің астына сандық индекс қойылады, мысалы:  $K_{\alpha 1}$ ;  $L_{\beta 2}$  және т.б. Рентген спектріндегі түзулер саны үлкен емес. Мозли заңына сәйкес бірінші K түзуінің толқынды санынан алынған квадрат түбір периодтық жүйедегі элементтің реттік нөміріне байланысты:

$$v = K(Z - \sigma)$$

### ***2.Атомды – флуоресценттік спектроскопия.***

АФС алдында қарастырған эмиссионды әдістерге жатады. Бұл әдістерде аналитикалық сигнал ретінде УК спектрдің немесе көрінетін ауданда интенсивті сәулелену қолданылады. (Қоздырылған атомдар беретін)

Бірақ АЭС-да және АФС-да және АФС сәулелену пайда болу механизмі әртүрлі АЭС-да атомдар өзара термодинамикалық тепе-теңдікте болады. Оның жағдайы температураға тәуелді және Больцман теңдеуімен анықталды. АФС атомдар қоздыруды сәулеленудің сыртқы көз әсерінен болады. Қоздырылған атомдардың үлесі атомизатордың температурасынан емес ал көзінің интенсивтілігінен анықталады.

АФ сәулелену пайда болу жағдайы болып қажетті энергиямен жақ, кванттын атоммен алдын-ала сіңірілу табылады.

Эмиссиондық әдіске жатқандықтан АФС да ААС әдіспен жалпы ұқсастығы көп.

АФС-да пайда болатын сәулелену люминисценттік сәулеленудің бір түрі. Люминисценттік сәулеленудің бір түрі. Люминисценттік сәулеленудің интенсивтілігі. Сәулеленетін бөлшектердің концентрациясына теңдеуге:

$$I = 2.3 I_0 \times \phi k l c$$

сәйкес тура пропорционал

$\phi$  - флуоресценттіктің кванттық шығымы

$I_0$  – сәулеленудің сыртқы көзінің интенсивтілігі

k – сіңірілу коэффициенті

l – оптикалық жолдарының ұзындығы

### ***3.Спектральді құрылғылардың негізгі құрам-бөлшектері***

Спектральді анализді жүргізу үшін құрылғысы мынадай негізгі құрам-бөлшектерге ие болады: қоздыру көзі, дисперленген элемент және жарық қабылдағыш. Осыған қарамастан басқе да құрам-бөлшектер бар, олар: оптикалық жүйе (параллель жарық шоғын алуға негізделген), оның фокусировкасы, сәулелер жүрісінің өзгеруі және т.б.

Қоздыру көзінде зат атомизацияланады және қоздырылған атомдар (немесе иондар) жарық шығарады да, ол дисперленген элементпен кеңістікте жеке бөлшектерге бөлініп, ал жарық қабылдағыш оларды бекітеді.



### Бақылау сұрақтары:

1. Рентгенді спектрлер дегеніміз не?
2. Оже эффектісін сипаттаңыз.
3. Рентгенді термалар дегеніміз не?
4. Атомды-флуоресценттік спектроскопия қандай әдістерге жатады?

### Тақырып 1.5. Сіңірудің молекулалық спектрлері бойынша талдау.

#### Жоспар:

1. Жарық сіңірудің негізгі заңдары.
2. Молекулалық-абсорбциялық спектроскопия әдістері.
3. Фотометрияда концентрация анықтау әдістері.
4. Фототурбидиметрия және фотонелометрия әдістері.
5. Люминесценция табиғаты және түрлері.
6. Люминесценция сипаттамалары.
7. Инфрақызыл және координатты спектрлері.
8. ИК-, ҚР-спектроскопияның техникасы мен әдістемесі оның химияда қолданылуы.

#### 1. Жарық сіңірудің негізгі заңдары.

Кез-келген зат жарық сіңіріледі немесе шағылыстырады. Егер зат көрінетін жарықты сіңірсе  $\lambda = 400-760$  нм, ол белгілі бір түске боялады. Кембір заттар ультракүлгін жарықты сіңіреді  $\lambda = 200-400$  нм, ал кейбір заттар инфрақызыл жарықты сіңіреді  $\lambda = 800-900$  нм. Заттың жарықты сіңіруі оның табиғатына және концентрацияға тәуелді. Жарық сіңірудің негізгі заңдары:

**1) Бугер – Ламберт – Бердің біріккен заңы:** Егер қабат қалыңдығы бірдей болса, әр түрлі заттар түскен жарықтың бірдей бөлігін сіңіреді.

Математикалық мрнегі:  $J = J_0 \cdot 10^{-ECl}$

$J_0$  – түскен жарық интенсивтілігі;  $J$  – өткен жарық интенсивтілігі;  $\varepsilon$  – сіңірудің молярлы коэффициенті – заттың табиғатына, толқын ұзындығына, температураға тәуелді, ал концентрацияға тәуелсіз;  $C$  – молярлы концентрация (моль/л);  $l$  – қабат қалыңдығы (см).

$$\frac{J}{J_0} 10^{-ECl} = T \quad 0 \leq T \leq 1 \quad 0\% \leq T < 100\%$$

Егер  $l=1$  см болса, онда  $T$  өткізу коэффициенті деп аталады.

$$\lg \frac{J}{J_0} = -ECl \Rightarrow \lg \frac{J_0}{J} = ECl = D \quad D = \lg \frac{J_0}{J} ECl$$

$D$  – оптикалық тығыздық

$D = -\lg T$

Егер жарық сіңіру Бугер – Ламберт-Бер заңына бағынса, оптикалық тығыздық ерітінді концентрациясына тура пропорционал болады. Бірақ заң барлық жағдайда орындала бермейді. Заңның орындалу шарттары:

- А) Жарық монохроматты болу керек.
- Б) Органың сыну көрсеткіші тұрақты болу керек.
- В) Коцентрация өзгергенде заттың құрамы өзгермеуі керек.

#### 2) Оптикалық тығыздықтың аддитивтілік заңы:

Егер ерітіндіде бірнеше жарық сіңіретін зат болса, онда ерітіндінің оптикалық тығыздығы барлық компоненттер үлестерінің қосындысына тең болады.

$$D = D_1 + D_2 + D_3 \dots \quad D = \varepsilon_1 C_1 l + \varepsilon_2 C_2 l + \varepsilon_3 C_3 l \dots$$

#### 2. Молекулалық-абсорбциялық спектроскопия әдістері.

Молекулалық абсорбциялық спектроскопияның екі әдісі бар:

- 1) фотоколориметрия
- 2) спектрофотометрия

Фотоколориметрия көрінетін жарықтың монохроматты сәулесін сіңіруді өлшеуге негізделген әдіс. Бұл әдіспен түсті ерітінділерді анализдеуге болады.

Ерітіндінің түсі	Сіңіру максимумы ( $\lambda$ , нм)	Жарық фильтрінің түсі
Сары	450-480	Көк
Қызыл-сары	480-490	Жасылтым көк
Қызыл	490-500	Көкшіл жасыл
Күлгін	560-575	Сарғыш жасыл
Көк	575-590	Сары
Жасылтым көк	590-625	Қызыл сары
Көкшіл жасыл	625-640	Қызыл

Спектрофотометрия көрінетін, ультракүлгін және инфрақызыл жарықтың монохроматты сәулесін сіңіруге негізделген.

Артықшылықтары: 1)  $\lambda=210-1100$  нм аралығында жарық сіңіруді жүргізуге болады, яғни түссіз ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшеуге болады; 2) жарықтың монохроматану дәрежесі жоғары; 3) ерітіндінің ғана емес мөлдір қатты заттардың да оптикалық тығыздығын өлшеуге болады; 4) сіңіру спектрі бойынша сапалық анализ жүргізуге болады.

Сіңіру спектрі деп жарық сіңірудің толқын ұзындығына тәуелділігін атайды.

Сіңіру спектрі заттың сапалы сипаттамасы, өзіне ғана тән.

### 3. Фотометрияда концентрация анықтау әдістері.

Фотометриялық әдісте зат концентрациясын бес әдіспен анықтайды:

1) салыстыру әдісі – анықталатын заттың оптикалық тығыздығы  $D_x$  және сол заттың стандартты ерітіндісінің оптикалық тығыздығы  $D_{ст}$ . Қабат қалыңдығы бірдей.

$D_x - C_x$

$$D_{ст} - C_{ст} \quad C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{ст}}$$

2) калибровкалық график әдісі – стандартты ерітінділер сериясының оптикалық тығыздығын өлшеп, калибровкалық график салу.

3) Қоспа – анықталатын заттың оптикалық тығыздығын өлшеп, сосын оған белгілі көлем стандартты ерітінді қосып, тағы оптикалық тығыздығын өлшейді.

$$D_{x+ст} \quad D_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l \quad D_{x+ст} = \varepsilon \cdot C_{x+ст} \cdot l$$

$$C_x = C_{ст} \frac{D_x}{D_{x+ст} - D_x}$$

4) Қоспа қосудың графиктік әдісі - концентрацияны  $C_x$  графикпен табады. Ал графикті  $D_{x+ст} = f(C_{ст})$  арасында салады.

5) Молярлық сіңіру әдісі – егер  $\varepsilon$  белгілі болса, онда  $C_x = D_x / \varepsilon l$  ал егер  $\varepsilon$  белгісіз болса, онда стандартты ерітінділерді фотометриялап  $\varepsilon$  табуға болады.

$$\varepsilon = D_{ст} / C_{ст} \cdot l$$

Фотометриялық титрлеуде анықталатын затты қолайлы титрантпен титрлей отырып; оптикалық тығыздықты өлшеп отырады. Титрлеу үшін түсті индикатор пайдалануға болады. Сонда эквивалентті нүкте маңайында оптикалық тығыздық күрт өзгереді. Титрлеу қисығы  $D-V_{тит}$  координациясында салынады.

Фотометриялық титрлеу қисықтарының түрлері:

- 1) реакция өнімі түсті
- 2) реакция нәтижесінде түсті заттар ыдырайды
- 3) бір түсті индикатор қатысында титрлеу

4) екі түсті индикатор қатысында титрлеу

#### **4. Фототурбидиметрия және фотонейфелометрия әдістері.**

Фототурбидиметрия және нефелометрия әдістерінде анықталатын элементті нашар еритін қосылысқа айналдырады және бұл қосылыс түзілу кезінде тұрақты дисперсиялық жүйе түзуілуі керек.

Дисперсті, гетерогенді жүйе арқылы жарық өткізсе, жарықтың бір бөлігі сіңіріледі, бір бөлігі шашырайды сондықтан интенсивтілік кемиді.

$$J_0 = J_c + J_b + J$$

$J_0$  – түскен жарық интенсивтілігі

$J_c$  - сіңірілген -«»-

$J_m$  - шашыраған -«»-

$J$  - өткен жарық интенсивтілігі

Фототурбидиметрия әдісі өткен жарық интенсивтілігін өлшеуге негізделген.

Нефелометрия шашыраған жарық интенсивтілігін өлшеуге негізделген.

#### **5. Люминесценция табиғаты және түрлері.**

Люминесценция деп – электрон ауысы нәтижесінде қозған молекулалар, атомдар және басқа бөлшектердің негізгі күйге оралғанда жарық шығаруын атайды. Бөлшектерді қоздыру жолы бойынша люминесценцияның келесі түрлері болады:

Қоздыру түрі	Люминесценция түрі
1. Электромагниттік сәуле	Фотолюминесценция
2. Химиялық реакцияларға байланысты	Хемилюминесценция
3. Тірі организмдегі химиялық реакциялар	Биолюминесценция
4. Ренген сәулерлері	Ренгенолюминесценция
5. Электр энергиясы	Электрлюминесценция

Аналитикалық химияда молекуланың фотолюминесценциясы пайдаланады.

Молекула жарық сіңіріп, негізгі  $S_0$  күйінен бірінші қозған электрондық күйге  $S_1$  күйге ауысады, бұған  $10^{-15}$  секунд қажет сосын молекула қозған күйдің төменгі тербеліс күйіне ауысуын бұл құбылысты тербеліс релаксациясы деп атайды. Бұған  $10^{-12}$  секунд қажет осы күйден негізгі күйге молекула 3 жолмен орала алады.

1) Басқа бөлшектермен соқтығысып, молекула өз энергиясын жылу түрінде бөледі.

2) Негізгі күйге электронның спинді өзгермей ауысуы, яғни синглет-синглетті ауысуы жарық квантын шығара жүреді. Бұл құбылыс флуоресценция деп аталады.

3) Молекула қозған күйден тұрақсыз  $T_1$  - күйіне ауысады, сосын негізгі күйге ішкі конверсия нәтижесінде немесе триплет- синглетті ауысуы нәтижесінде спиндердің өзгеруі нәтижесінде оралады. Бұл фосфоресценция деп аталады.

#### **6. Люминесценция сипаттамалары.**

Люминесценцияның 2 сипаттамасы бар

1 – шығымы

2 – спектрі:

1) Люминесценция шығымы. Молекула сіңірген жарықтың барлығы люминесценцияға айналмайды, сәуле шығарусыз да ауысулар болады.

а) Энергиялық шығымы

$$\lambda = \frac{E_{\text{люм}}}{E_{\text{абс}}} = \frac{h\nu_{\text{люм}}}{h\nu_{\text{абс}}}$$

б) КВАНТТЫҚ ШЫҒЫМЫ

$$\lambda_{\text{люм}} = \frac{N_{\text{люм}}}{N_{\text{абс}}}$$

$N$  – квант саны

2 шығым өзара байланысты. Егер энергия бірнеше квант энергиясынан болса.

$$E = N \cdot h\nu$$

$$U_E = \frac{N_{\text{люм}} \cdot h\nu_{\text{люм}}}{N_{\text{абс}} \cdot h\nu_{\text{абс}}} = V_{\text{люм}} \frac{V_{\text{люм}}}{V_{\text{абс}}}$$

2) Люминесценция спектрі дегеніміз – сәуле интенсивтілігінің толқын ұзындығына тәуелділік графигін атайды.

Люминесценция заңдары:

а) Стокс – Ломмель заңы

Флуоресценция спектрі және максимумы сіңіру спектрі және ондағы максимуммен салыстырғанда үлкен толқын ұзандығына қарай ығысады:

б) Л. Левшиннің айналу симметрия ережесі: сіңірудің және флуоресценцияның нормаланған спектрлері олардың қиылысу нүктесі арқылы өткізілген перпендикулярға қатысты айналы симметриялы болады.

Бұл бір спектрді алып, екінші спектр салуға, есептеуге мүмкіндік береді, алайда бұл ереже барлық заттар үшін орындалмайды

$$\nu_{\text{абс}} + \nu_{\text{фл}} = 2\nu_0$$

немесе

$$\nu_{\text{абс}} - \nu_{\text{фл}} = 2\nu_{\text{абс}} - \nu_0$$

Кванттық шығымның төмендеуін люминесценция сңнуі деп атайды, сөнудің бірнеше себебі болады.:

1) Сңну температура артқан кезде байқалады;

2) Концентрациялық сңну немесе өздігінен сңну жүйедегі химиялық реакцияларға байланысты болады. Молекула ассоциацияланады басқа спектр береді.

3) Ішкі фильтр эффектісі жоғарға концентрацияда байқалады. Ерітінді арқылы жарық өткенде интенсивтілік кемиді. Шеткі молекулаларға жоғарғы интенсивтілігі төмен жарық түседі, ал ішкі молекулаға интенсивтілігі төмендеген жарық түседі, флуоресценцияның интенсивтілігі кемиді, сөну байқалады.

4) Қоспалар әсерінен сңну пайда болады. Мысалы: металл иондары, ауыр атомдар - J, Br, т.б. әсерінен сңну пайда болады:

Концентрацияны анықтау әдістері:

Флуоресценцияның интенсивтілігі артқан сойын концентрациясы артады:

$$J_{\text{абс}} = \varphi_{\text{фл}} \cdot J_{\text{абс}}$$

$\varphi_{\text{фл}}$  - кванттық шығым:

$$J_{\text{абс}} = J_0 \cdot J_c$$

Бугер-Ламберт- Бер заңы бойынша:

$$J = J_0 \cdot 10^{-E \cdot c \cdot l} = J_c$$

$$J_{\text{абс}} = J_0 - J_0 \cdot 10^{-E \cdot c \cdot l} = J_0 (1 - 10^{-E \cdot c \cdot l})$$

$$J_{\phi l} = \varphi_{\phi l} - J_0(1 - 10^{E \cdot c \cdot l})$$

Егер  $E \cdot c \cdot l < 0,01$  кіші болса, онда 1 ескермеуге болады, сонда

$$J_{\phi l} = 2,3\varphi_{\phi l} - J_0(E \cdot c \cdot l). \text{ Егер қабат қалыңдығы тұрақты болса}$$

$$K = 2,3 \cdot El \varphi_{\phi l} \cdot J_0$$

$$J_{\phi l} = k \cdot c$$

Төмен концентрацияда  $J$  мен  $C$  арасындағы тәуелділік түзу сызықты болуы керек, калибровкалық әдіс пайдалануға болады.

Әдісте талдауға болатын заттар:

- Уран (VI) қосылыстырын,  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$  ерігенде өздік люминесценция пайда болады, квантық шығымы 1-ге жуық;

- Таллий (I), қорғасын (II), висмут (III) комплекстерінде өздік люминесценция болады.

- Кристаллофосфорларда өздік люминесценция болады ( бұл – келесі қосылыстармен:  $ZnS$ ,  $KaS$ ,  $BaS$ ,  $SnS$ ,  $KCl$ ,  $KSiO_3$ ,  $KbO_4$  активтелген металл иондары).

- Лантанидтер кейбір органикалық лигандтармен люминесценцияланатын комплекстер түзеді.

-  $Al$ ,  $Be$ ,  $Ca$ ,  $Mg$ ,  $Zn$  кейбір органикалық лигандтармен комплекстерінде люминесценция болады.

Ерекшеліктері:

1. Өте сезімтал, анықтау шегі  $10^{-10}$  г/мл.
2. Талғамды әдіс.
3. Органикалық заттарды, витаминдерді, дәрі-дәрмектерді анализдеуге болады.
4. Бейорганикалық заттарды, мысалы: сирек жер элементтерді анализдеуге болады.

### **7.Инфрақызыл және координатты спектрлері.**

Тербеліс спектрлерін ИҚ және К. шашыралу спектрлерімен тізімге алады. ИҚ – спектр – инфрақызыл ауданының сіңірілу спектрлері болып табылады.

Координатты шашыралу спектрі – ультракүлгін немесе көрінетін диапазондағы монохроматты жарық пен затты сәулелендіргенде пайда болады. Тербеліс жиіліктері спектрдің ультракүлгін және көрінетін ауданында қоздырылатын жарықтың комбинациялық араласқан жиілігі түрінде байқалады. Координациялық шашыралу спектрінің пайда болуын былай қарастыруға болады. Түсіп тұрған сәулеленудің квант энергиясы  $h\nu$  негізгі немесе қоздырылған тербеліс жағдайда молекуламен әрекеттеседі. Егер әрекеттесу мынандай болса, онда молекулалардың энергетикалық жағдайда өзгермейді және шашыраған сәулеленудің жиілігі түсіп тұрған сәулеленің жиілігіндей болады, яғни  $\nu$ .

Координатты шашыралу спектрінде релейдің жолағы пайда болады. Ал әрекеттесу жағдайында квант сәулеленумен  $h\nu$  молекула арасында энергия алмасу болады.

$$h\nu + E_i = h\nu_r + E_i'', \text{ мұндағы}$$

$\nu_r$ - шашыралған фотонның жиілігі

$E_i$  және  $E_i''$  - молекуланың бастапқы және соңғы тербеліс энергиясы.

Тербеліс өтулерінің барлығы активті бола бермейді. ИҚ – спектрінде молекуланың дипольді мезетінің өзгеруін қоздыратын тербелістер ғана активті болады. Осы тербелісте молекуланың дипольдік мезеті неғұрлым көп өзгерсе, соғұрлым ИҚ спектрде жолақ интенсивті болады.

Ионды байланысы бар молекулаларда сіңірілу жолағының интенсивтілігі максималды болады. Координатты спектрінде молекуланың поляризация өзгеруі тербелістері

активті болады. Ал интенсивт көп болып ҚР спектрлерінде ковалентті полярсыщ байланысы бар (мыс  $H_2$ ,  $O_2$ ,  $Cl_2$ ) молекулаларда бар. Қоздыру монохроматты жрықтың интенсивтілігі жоғары болған сайын ҚР жолағының интенсивтілік жоғарлайды. Молекуланың тербеліс жиілігінің толық жиынтығы ИК және ҚР спектрлерінің бірге болғанда анализ жасап алуға болады, сондықтан ИК-спектроскопиясы және ҚР спектроскопиясы бірін-бірі толықтыратын әдіс болып табылады. Екі әдіспен қолдануға да болады, бірақ екеуінің біреуіне көңіл бөлген дұрыс. Мысалы, ИК-спектроскопияны сулы ерітінділер үшін қолдануға қажеті жоқ, яғни су ИК сәулеленуді интенсивті түрде сіңіреді. Керісінше, судың ҚР-ы өте аз болады.

Сондықтан сулы ерітінділерді зерттеу үшін ҚР спектроскопиясын қолданады.

### **8. ИК-,ҚР-спектроскопияның техникасы мен әдістемесі оның химияда қолданылуы.**

Заттардың ИК спектрлерін ИК-спектрометрлермен тізімге алады. Өткізу  $T$ , % қисықтары, оптикалық тығыздық түрінде ИК спектрометрлерді құрылыс принциптері бойынша былай бөлуге болады:

I дисперлендіру

II дисперленілмейтін.

Аспаптың I типіне сканирлендіретін спектрометрлер, ал аспаптың II типіне фурье-спектрометрлер.

Сканирлендіретін спектрометрлер монохроматтар негізінде құралған.

Спектрометрмен барлық спектр-фурье тізімге алу бірнеше алады. Скомирлеулі ИК-спектро-фурье спектрометрлі салыстыруға онда шешілу қабілеті жоғары.

Олардың көмегімен сұйытылмаан ерітінділердің ИК-спектрлерінің тізімін алуға болады.

Бұдан басқа, фурье-спектрометрлерді шашыраған жарықтың фильтрлеу өте қарапайым жасалады. Қазіргі кезде фурье-спектрометрлер сканирленетін ИК-спектрометрлерді ығыстырып шығарады.

Үлгілердің ИК-спектрлерін тізімге алу үшін әртүрлі әдістемелер қолданады. Газ тәрізді үлгілерді арнайы газдық кюветада зерттейді. Таза сұйықтарды 2 сілті немесе 2 сілтілік-жер металдардың гамогенидтерінен арқылы пайда болған сұйық тамшы жұқа пленкасы.

#### **Бақылау сұрақтары.**

1. Заттар молекулаларының жарық сіңіруінің негізгі заңдылықтары қандай? Бер, Бугер-Ламберт, Бугер-Ламберт-Бер заңдарының мәні неде?
2. Спектрофотометрия фотоколориметриядан немен ажыратылады?
3. Қарқынды түсті өлшеудің қандай әдістері бар?
4. Бір затты анықтаудың қандай әдістері бар?
5. Талдаудың нефелометриялық және турбидиметриялық әдістері неге негізделген?
6. Люминесцентті талдау неге негізделген? Люминесценция әдістері қалай жіктеледі?
7. ИК-спектрлер бойынша затты талдаудың негізгі ерекшеліктері қандай?
8. ИК-спектроскопиядағы сәулеленудің негізгі көздері қандай?
9. Шашырау түрлерін атаңыз. Аралас шашыраудың басты белгісін көрсетіңіз.
10. ҚР спектрлерін қоздыру үшін лазерлерді қолдану қандай мүмкіндіктерді ашады? Оларды пайдалануда қандай сақтық шараларын сақтауға тура келеді?
  11. Жарық шығару сипаты бойынша люминесценцияны қалай бөледі?
  12. Люминесценцияны неліктен суық жарық деп атайды?

## **II бөлім. Хроматография әдістерінің теориялық негіздері**

### **Тақырып 2.1. Хроматография әдістерін шолу.**

#### **Жоспар:**

1. Жалпы қағидалар.

2. Хроматографиялық әдістердің жіктелуі.
3. Хроматографияның теориялық негіздері.
4. Хроматографияның кинетикалық теориясы

### *1. Жалпы қағидалар.*

Хроматография заттар қоспасын бөлу және анализдеу әдісі, әдіс заттардың екі фаза – қозғалмайтын немесе стационар фаза (СФ) және қозғалмалы фаза (ҚФ) - арасында әр түрлі таралуына негізделген.

Заттың фазалар арасына таралуы оның ерігіштігіне және адсорбциялық қабілетіне тәуелді.

Хроматографиялық процесс кезінде стационар фаза бойымен қозғалмалы фазамен бірге жылжитын зат сорбциясы мен десорбциясы кезектеліп көп рет қайталады.

Стационар фаза келесі төрт қасиеттердің біреуіне ие болу керек:

1. Қозғалмалы фазадағы затты физикалық сорбциялауы керек;
2. Қозғалмалы фазадағы затты химиялық сорбциялауы керек;
3. Бөлінетін заттарды талғамды ерітуі керек;
4. Құрылысы кеуекті болып, бір заттарды өткізіп, келесі заттарды ұстап қалуы керек.

### *2. Хроматографиялық әдістердің жіктелуі.*

Хроматография әдістерін әр түрлі жіктейді. Көбінесе келесі жіктеулер қолданылады:

#### **А) фазалардың агрегаттық күйлері бойынша жіктеу:**

- стационар фаза-қатты сорбент болса, қозғалмалы фаза – сұйық не газ болса, сонда сұйықтық-адсорбциялық не газдық-адсорбциялық хроматография деп аталады.

- стационар және қозғалмалы фазалар сұйық болса сұйықтық-сұйықтық немесе таралмалы хроматография деп аталады.

- стационар фаза – сұйық, қозғалмалы фаза - газ болса, газдық-сұйықтық хроматография деп аталады.

#### **Ә) жүретін әктілер (реакциялар) табиғатына байланысты жіктеу:**

- стационар фазадағы иондар ерітіндідегі иондармен алмасса – ион алмасу хроматографиясы деп аталады.

- нашар еритін тұнба түзілетін химиялық әрекеттесу болса - тұнбалық хроматография деп аталады.

- комплекс түзу әрекеттесуі болса, адсорбциялық-комплекс түзу хроматографиясы деп аталады.

#### **Б) стационар фазаның орналасуы бойынша жіктеу:**

- егер стационар фаза колонкаға орналасса, колонкалық хроматография деп аталады;

- егер стационар фаза жазық бетінде орналасса, жазықтық хроматография деп аталады (жұқа қабаттық, қағаздық хроматографиялар).

#### **В) сынаманы колонкаға енгізу жолы бойынша жіктеу:**

- егер қоспаны колонкаға үздіксіз енгізсе, әдіс фронтальды хроматография деп аталады;

- егер қоспаны колонкаға элюент (ҚФ) ағынында енгізсе, әдіс элюентті хроматография деп аталады;

- егер колонкаға қоспа еретіндісімен қатар ығыстырғыш зат (сорбциялану қасиеті ең жоғары болатын) енгізсе, әдіс ығыстырмалы хроматография деп аталады.

### *3. Хроматографияның теориялық негіздері.*

Теориялық табақшалар концепциясын 1942 жылы Мартин және Синдж ұсынған. Бұл концепцияда хроматографиялық колонка шартты түрде көптеген бір-бірімен жанаспайтын табақшаларға (зоналарға) бөлінген. Әр табақшада заттардың жаңа таралу тепе-теңдігі орнайды. ҚФ жылжығанда затты бір зонадан екінші зонаға ауыстырады, сонда зонада жаңа таралу тепе-теңдігі орнайды. Нәтижесінде зат бірнеше зонаға жайылады, жайылу неғұрлым күшті болса, хроматографиялық бөліну соғұрлым нашар болады. Заттың орналасқан табақшалар саны маңызды шама болады.

$$N = L/16 (W/\tau_p)^2$$

Н неғұрлым кіші болса, шыңның ені соғұрлым кіші болады. Бөліну соғұрлым тиімді болады.

Кемшіліктері:

Теориялық табақшалар концепциясы формальды теория, себебі бір неше шартты болжамдарға негізделген:

1. Колонка бірнеше жанаспайтын зоналардан тұрады;
2. Тепе-теңдік бір сәтте орнайды;
3. Бөліну үздіксіз жүреді.

Адсорбцияланған зат мөлшері (Q) мен оның газ фазасындағы концентрациясы мен немесе қысымы арасындағы тәуелділікті адсорбция изотермасы көрсетеді ( $T = \text{const}$ ). Үш түрлі изотерма болады:

1. Генри изотермасы.

Төменгі қысым үшін орындалады. Беті бір текті адсорбенттер үшін (Q) с/р тура пропорционал

$$a = k \cdot c$$

Мұндағы, Q- сіңірілген зат мөлшері;

k- Генри константасы.

2. Лэнгмюр изотермасы.

Егер қысым жоғары болса, онда моно қабат сиымдылығы толады. Адсорбентте бос орын қалмайды, олай болса, Лэнгмюр изотермасы орындалады.

$$a = a_m k^I p / (1 + k^I p)$$

мұндағы,  $a_m$ - моно қабат сиымдылығы

Жоғары қысым үшін орындалады.

3. Фрейндлих изотермасы. Орташа қысым үшін орындалады.

$$a = k^II p^{1/n}$$

a- қысымның бөлшек дәрежесіне пропорционал

Аналитикалық химияда сызықтық изотерма аймағында жұмыс істеген дұрыс. Сондықтан, сызықтық тепе-теңдіктік хроматографиялық теория негіздері пайдаланады.

Бұл теория келесі шарттарға негізделген:

1. Фазалар арасындағы тепе-теңдіктік бір сәтте орнайды, яғни масса тассымалдау жылдамдығы шексіз жоғары;
2. Диффузиялық жайылуды ескермейді.

#### ***4. Хроматографияның кинетикалық теориясы***

Бұл теория тепе-теңдіктің орнау жылдамдығына негізделген. Бұл теория бойынша хроматографиялық жүйедегі жайылу үш себептен туады:

1. Сорбент бойымен әр түрлі концентрация әр түрлі жылдамдықпен жылжиды, бұл - термодинамикалық жайылуды тудырады;
2. Бұл заттар диффузиясы – диффузиялық жайылуды тудырады;
3. Сорбция және десорбция процестерінің төмен жылдамдығына байланысты кинетикалық жайылу пайда болады.

**Бақылау сұрақтары:**

1. Хроматографиялық әдіс қандай кезеңдерге негізделген? Талдаудың хроматографиялық әдістерін қалай жіктейді?
2. Сұйық стационар фазаны колонкаға қалай орналастырады?
3. Элюент, элюат деген не?
4. Газ-тасымалдағыш қандай роль атқарады, қандай газдар қолдануға болады?



## Тақырып 2.2. Заттарды хроматографиялық бөлуге арналған аппаратура. Газдық хроматография.

### Жоспар:

1. Газдық хроматография әдісі.
2. Хроматографиялық шыңның параметрлері.

### *1. Газдық хроматография әдісі.*

Хроматографиялық әдістің молярлық масса  $1-10^6$  газ тәрізді сұйық және қатты затты анықтағанға байланысты. Сутек изотопы, металл иондары синтетикалық полимерлер, ақуыз және т. б. заттар болуы мүмкін. Хроматография әдісі арқылы орган қосындысының құрылысы және қасиеттері туралы көп маңызды мәліметтер алынатын Универсальділігі, тездігі, сезімталдығы деген артықшылығы, хроникалық әдістері өте маңызды қыл/ы.

Хроматография – деген заттың физико-химиялық бөліну әдісі. жылжымалы және тұр. 2 фаза арасында компоненттер таралуына негізделген. Тұр (стационарлық) фаза болып, қатты зат (сарбент) немесе қатты зат үстінде сұйық зат пленкасы бар заттар табылады. Жылжымалы фаза болып тұр. Фазасын өтетін сұйық және газ. Шыны немесе металл түтікшесінде (колонка) орн/н стац. фазадан анализге түсетін қоспа компонентін бірге жылжымалы фаза өтеді. Сарбенттің бетімен әрекеттесу күшіне тәуелді адсорбция процесі немесе басқа механизм арқылы компоненттер колонкада әр түрлі жылдамдықпен жылжиды. Компоненттің бір түрі сорбенттің жоғарғы бетінде қалқымалы, ал басқалары сорбентін әр/уі аз, сондықтан олар колонканың төмен жағында болады, біраз түрлері: жылжымалы фазасын біргеколонкадан шығып кетті. Сорбент әрекеттеспеуі осылайша компоненттер бөлігі.

Хроматография гибридіті аналитикалық әдіс. Онда хромдық колонка бөлу және анықтау, аналитикалық жүйенің бөлігі болып табылады. Осы әдіс көп компонент жүйені бөлуге, компонентті идентификацияландырып, және оның сапалық құрамын анықтауға болады. Сондықтан детектірлеу сигналы, сонымен қатар жазу және есептеу өте маңызды орын алады, хроматография ол динамикалық әдіс. Бөлінетін компонентті көп рет, сорбция десорбция актін беретін, яғни бөліну процесі жылжымалы фазаның ағынында өтеді. Хроматографиялық әдістерін күрделі қоспаларды тез бөлуге мүмкіншілік береді. Мысалы: аминокышқылын бөлу.

аналитикалық хроматография (сапалы және сандық хроматография).

### *2. Хроматографиялық шыңның параметрлері*

Суретте екі заттан тұратын қоспаның идеалданған хроматограммасы. Абсисса осінде хроматографияландыратын уақыт (x). Ординаты осінде (y) элюаттағы заттың концентрациясына тәуелді аналитикалық сигнал. Колонкадағы заттың жағдайын сипаттайтын негізі хроматографиялық параметрлерін қарастырайық. Аналитикалық сынаманы еншізу мезетінде шыңның максимумын өлшеп алуға дейінгі уақытты ұсталу уақыты деп атайды. Ұсталу уақыты екі бөліктің қосындысынан тұрады. Заттың тұрақты  $t_s$  және жылжымалы фазада болу  $t_m$  уақытына тең.

$$t_R = t_s + t_m \quad (1)$$

$t_m$  - мағынасы колонкада сорбициаланбайтын компоненттің өту уақыты,  $t_R$  - мағынасы сынаманың мөлшеріне тәуелді емес. Бірақ ол заттардың және сарбенттің табиғатына тәуелді, сондай – ақ сарбенттің колонкада тығыз тұруына да тәуелді болады және колонкадан колонкаға өзгеруі мүмкін. Сондықтан дәл ұсталу қабілетін сипаттау үшін ұсталыну уақытын енгізу қажет.

$$t_R = t_s \cdot t_m \quad (2)$$

Ұсталынууды сипаттау үшін ұсталыну көлем  $V_R$  ұғымы қолданылады. Затты элюирлеу үшін колонкада затты белгілі жылдамдықпен жылжымалы заттың көлеміне өткізу керек.

$$V_R = t_R \cdot F \quad (3)$$

$F$  - ағынның көлемдік жылдамығы.  $F - 1 \text{ см}^3 \cdot \text{сек}^{-1}$  Сорбициаланбаған компонентті жуу үшін кететін көлем  $t_m \cdot V_m = t_m \cdot F$  (4) Бұл теңдеу арқылы көрсетіледі және сербентпен толтырылмаған колонканың көлемін есепке алады. Ол сынама енгізуге жерден колонкаға дейін және колонкадан детекторға дейін көлем. Түзетілген ұсталыну көлемі:  $V_R' = V_R - V_m$  (5) хроматографияландырудың тұрақты жағдайда (ағынның жылдамдығы, қысым, температура, фазалық құрамы). Осы екі шамалардың  $t_R, V_R$  мағыналары: бұл мағыналар нақты түрде табуға болады және заттарды идентификациялау үшін қолданылады. Колонкадан жуылып шыққан заттардың массасын элюирленген қысымнан есептеуге болады.

$$m = \int_0^\infty c dV \quad (6)$$

$C$  - заттардың концентрациясы, ммоль/мл.,  $V$  - зат көлемі, мл.

Хроматографияда маңызды параметр болып ұсталу коэффициенті болуы мүмкін.

$R$  - заттың жылжу жылдамдығының жылжу фазасының жылжу жылдамдығына

қатынасы:  $R = \frac{h/tp}{h/tm} = \frac{tm}{tR}$  (7)  $R$  - дің мағынасы зат жылжымалы фазада қанша уақыт

болуын көрсетеді.

$t_r = t_m + t_s$  (1) формуланы алып, (8) формуланы аламыз:

$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + t_s/t_m}$  (8) Ұсталынбайтын зат үшін  $t_R = t_m, R = 1$  тең болады. Егер

жылжымалы және тұрақты фазада болу уақыты бірдей болса  $t_R = t_m$ , онда  $R = 0,5$  тең

болады. Сондықтан  $R, V_R$  арқылы жазуға болады.  $R = \frac{V_m}{V_R}$  (9). Екі фаза арасында әрбір

процестер заттың таралынуы бөліну коэффициентімен сипатталады,  $D$  - деп белгілейді.

Қазіргі жағдайда  $D = \frac{C_s}{C_m}$  (10) мұндағы  $C_s$  пен  $C_m$  - жылжымалы және тұрақты

фазадағы заттардың концентрациясы. Бөліну коэффициенті хроматографиялық параметрлермен байланысты. Заттардың тұрақты және жылжымалы фазада болу уақыттарының қатынасы фазадағы заттардың қатынасы тең:

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{C_s V_s}{C_m V_m} = D = \frac{V_s}{V_m} \quad (11)$$

8 - ші теңдеуді еске алып  $R = \frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_m}} = \frac{V_m}{V_m + D V_s}$  (12) 9 - теңдеуден шығады

$V_R = V_m + D V_s$  (13). Сыйымдылық коэффициенті  $k'$  деп белгілейді және эксперимент

нәтижесінде оны формула бойынша есептейді.  $k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V_R}{V_m}$  (14)  $k' = \frac{t_R}{t_m}$  бұл шама

зат тұрақты фазада жылжымалы фазаға қарағанда неше есе көп болатындықтан көрсетеді. Егер таралу коэффициенті аз болса, онда мағынасы да аз болады, яғни зат аз ұсталады және колонкадан өту жылдамдығы жылжымалы фаза жылдамдығымен бірдей. Егер сыйымдылық коэффициенті өте жоғары болса, онда заттың колонкада болу уақыты үлкен болады. Анализге де уақыт көп кетеді, сөйтіп түзетілген ұсталу көлемі таралу коэффициентіне мынандай қатынаста болады:

$$V_R' = V_R - V_m = D V_s \quad (15)$$

### Бақылау сұрақтары:

1. Хроматографияны жіктелгендегі белгілер?
3. Хроматографиялық шыңның параметрлерін айт?

4. Газ – сұйық, газ- қатты хроматографияны сипатта?

### Тақырып 2.3. Сұйықтық және жазықтық хроматография.

#### Жоспар:

1. Сұйықтық және жазықтық хроматография.
2. Ион алмасу хроматографиясы.

#### 1. Сұйықтық және жазықтық хроматография.

препараттық хроматография (заттарды таза түрінде алу, микроқоспаларды концентрлеу және бөліп алу үшін)

өнеркәсіпті (өндірісті) хроматография (процесті автоматикалық түрде жүргізу үшін).

Егер бөліну процесі арнайы колонкада жүретін болса, колонкалы хроматография, бөліну процесі арнайы қағазда жүргізілсе, онда жазықтық (қағазды) хроматография, немесе сорбенттің жұқа қабатында жүргізілсе жұқа қабатты хроматография деп аталады.

#### 2. Ион алмасу хроматографиясы.

Әдісте стационар фаза - ионит, ионит құрамында жылжымалы иондар бар, олар ерітіндідегі иондармен алмасады.

Иониттер жылжымалы иондар табиғаты бойынша екі түрге бөлінеді:

1. Егер алмасатын ион катион болса, ионит **катионит** деп аталады;

2. Егер алмасатын ион анион болса, ионит **анионит** деп аталады.

Сонымен бірге иониттер табиғи және жасанды болады. Мысалы, табиғи катионитке цеолит жатады, табиғи анионитке фторапатит жатады. Табиғи иониттер кемшіліктері:

1. Құрамы әр текті;

2. Кеуектері ірі болады;

3. Тек нейтрал ортада тұрақты болады.

Жасанды иониттерге органикалық шайырлар (смолалар) жатады.

Катиониттерде қышқылдық функционалдық топ, ал аниониттерде негіздік топ болады.

Иониттің алмасу сыйымдылығы деп 1 г құрғақ иониттің сіңіре алатын иондарының ммол-экв санын атайды.

Анықтау жолы бойынша 3 түрлі сыйымдылық бар:

1. Статикалық сыйымдылық;

2. Динамикалық сыйымдылық;

3. Толық динамикалық сыйымдылық.

Ион алмасу хроматографиясы келесі мақсаттарда пайдаланылады:

1. Тұздарды сандық анализдеу үшін, себебі ион алмасу процесі эквивалентті мөлшерде жүреді;

2. Суды деминерализациялау үшін. Ол үшін суды бірінші  $H^+$  формадағы катионит арқылы, сосын  $OH^-$  -формадағы анионит арқылы өткізеді;

3. Иондарды бір-бірінен сорбциялық қатарларға сүйеніп бөлу үшін;

4. Анализге бөгет жасаушы иондарды басқа иондарға ауыстыру үшін.

Әдістің артықшылықтары:

1. Әдіс қарапайым және жылдам, бірнеше мақсатта пайдалануға болады;

2. Иониттерді регенерациялап, көп рет пайдалануға болады.

Кемшіліктері:

1. Иониттер суда және сулы ерітіндіде ісінеді. Ісінгенде олардың алмасу сыйымдылығы кемиді, сондықтан колонкаға тек ісінген ионит енгізіледі.

2. Иониттер үшін тек ион алмасу сорбциясы емес, басқа сорбция түрлері тән.

3. Әлсіз электролит қатысында күшті электролиттер сіңірілмейді.

Бірақ бұл кемшілікті практикада күшті және әлсіз электролиттерді бөлу үшін пайдалануға болады.

### Бақылау сұрақтары:

1. жазықтық хроматография дегеніміз не?
2. Жұқа қабаттық, бағаналық хроматографияның анықтамасын беріңіз.
3. Ион алмасу хроматографиясы дегеніміз не?
4. Ион алмасу хроматографиясы қандай мақсаттарға қолданылады?
5. Иониттің алмасу сыйымдылығы дегеніміз не?
6. Ион алмасу әдісінің артықшылықтары мен кемшіліктері қандай?

### Тақырып 3.1 Электрохимиялық әдістердің теориялық негіздері. Потенциометрия.

#### Жоспар:

1. Электрохимиялық талдау әдістері.
2. Тура потенциометрия.
3. Потенциометрлік титрлеу.

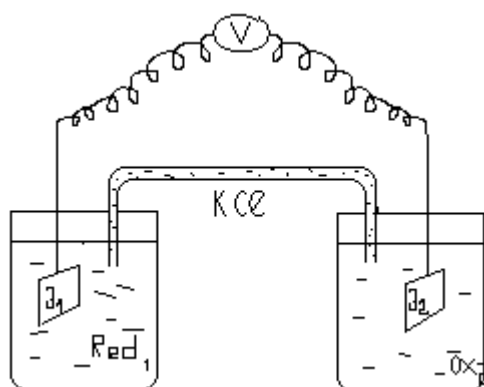
#### 1. Электрохимиялық талдау әдістері.

Электрохимиялық талдау әдістерінде ток, потенциал немесе электрөткізгіштің ерітінді концентрациясына тәуелділігін зерттейді немесе ерітіндіні қолайлы титрантпен титрлеп, эквивалентті нүктені анықтау үшін аталған параметрлерді өлшейді. Токты және потенциалды өлшеуге де, сырттан беруге де болады. Өлшенетін және берілетін параметрлерді комбинациялауға негізделген бірнеше әдіс бар.

Электрохимиялық анализдің негізгі әдістері.

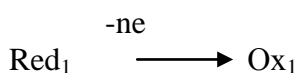
Өлшенетін параметрлер	Берілетін параметрлер. (өлшеу жағдайы)	Әдіс
Потенциал, E, в Ток I; мкА, mA Электр мөлшері Q; Кл Меншікті электрөткізгіштік, $\chi$ , См/см Масса m; г	$I = 0$ $I = f(E \text{ берілген})$ $I = \text{const}, E = \text{const}$ $I = \sim, 1000 \text{ Гц}$ $I = \text{const}, E = \text{const}$	Потенциалометрия Вольтамперометрия Кулонометрия Кондуктометрия Электрогравиметрия

ЭХА анализінде электрохимиялық ұяшық пайдаланады. Ұяшық жеке электролит ерітінділеріне батырылған екі электродтан (көбінесе металдан жасалған) тұрады. Электр энергиясының көзі болатын ұяшық гальвани элементі деп аталады.

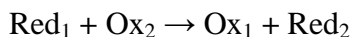
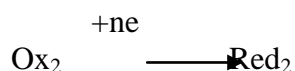


Тізбекті тұйықтағанда ток пайда болады.

1. тотықсыздандырғыш Red<sub>1</sub> өзінің электрондарын Ox<sub>2</sub> тотықтырғышына береді:



2. Э<sub>1</sub> электроды алған электрондарын сыртқы тізбек арқылы Ох<sub>2</sub> –ге жібереді.
3. Ох<sub>2</sub> келген электрондарды қосып алып тотықсызданады.



Бұл тотығу- тотықсыздану реакциялары екі жартылай реакциялардан тұрады.

Сонымен бұл ұяшық - гальвани элементі, химиялық реакциялар нәтижесінде электр тоғының көзі болады. Егер электрондар сыртқы тізбекке өтпесе,  $I = 0$ , мұнда бұл ұяшық потенциал өлшеуі үшін пайдаланады. Осы ұяшықты сыртқы электр тоғына қосуға болады. Сонда потенциал жеткілікті болса, тотығу-тотықсыздану реакциясының бағыты өзгереді. Ішінде химиялық реакциялар жүруі үшін сырттан электр энергиясын қажет ететін ұяшықтар электролиттік ұяшықтар деп аталады. Гальвани элементі үшін ЭҚК > 0, ал электрохимиялық ұяшық үшін ЭҚК ≤ 0.

ЭХА- да ұяшықтың екі түрі де пайдаланады. Электродтың біреуі анықталатын зат концентрациясына қайтымды тәуелді болады. Ондай электрод индикаторлы немесе жұмысшы электрод деп аталады. Екінші электрод салыстырмалы электрод болу керек. Ұяшықтар тағы да қайтымды, қайтымсыз болып бөлінеді. Егер ток бағыты өзгергенде, ТТР бағыты өзгерсе, онда ол қайтымды ұяшық. Ал егер ток бағыты өзгергенде, ұяшықта басқа ТТР жүріп кетсе, қайтымсыз ұяшықтар деп аталады.

Ұяшық арқылы ток көзі өткенде кернеудің омық төмендеуі, поляризация кәбылыстары байқалады.

1. Кернеудің омық төмендеуі. Ұяшық арқылы электр тоғы өткенде иондар қозғалысына кедергіні жеңу үшін потенциал қажет. Ол Ом заңына бағынады,  $IR$  тең болады. Осы шаманы кернеудің омық төмендеуі деп атайды.  $IR$  ұяшық жұмыс істеуіне қажетті потенциалды арттырады, ал өлшенетін потенциалды кемітеді.  $IR$  шамасын ұяшықтың теориялық потенциалы шамасынан алып тастайды:

$$E_{\text{ұяшық}} = E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} - IR$$

$$\text{Мұндағы } E_{\text{катод}} - E_{\text{анод}} = E_{\text{теориялық}}$$

Гальвани элементі 0,1А ток тудырса,  $R=4$  Ом болса, онда элемент потенциалы қанша болады. Элемент схемасы:  $\text{Zn}^{\circ} | \text{Zn}^{2+}(1\text{M}) || \text{Cu}^{2+} | (1\text{M}) | \text{Cu}^{\circ}$

$$E_{\text{теор}} = E^{\circ}\text{Cu}^{2+}/\text{Cu} - E^{\circ}\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}^{\circ} = 0.34 - (-0.41) = 0.75\text{В}$$

$$E_{\text{ұяшық}} = E_{\text{теор}} - IR = 0,75 - 0,1 * 4 = 0,35\text{В}$$

Сонымен элемент жұмыс істей бастағанда разрядталады.

2. Поляризация – егер ұяшық арқылы өтетін ток шамасы аз болса, онда потенциал мен бір сәттік ток арасында сызықтық тәуелділік болады, ал егер ток күші артса, сызықтық тәуелділік бұзылады, яғни элемент поляризацияланады. Сондықтан поляризацияланған ұяшық арасында ток өту үшін сыртқы қосымша потенциал қажет. Поляризация электродқа тән, бір электрод немесе екі электрод бірдей поляризацияланады. Поляризацияның екі түрі: а) концентрациялық; б) кинетикалық болады.

а) концентрациялық поляризация – электрод маңындағы ион концентрациясы электрод көлеміндегі концентрациядан кем болмауы керек. Электрод бетіндегі реакция тез және қайтымды жүрсе, онда ион концентрациясы электрод потенциалына тәуелді болып, Нернст теңдеуімен анықталады.

$$E = E^{\circ}\text{Cd}^{2+}/\text{Cd} + 0.058/2 = \lg [\text{Cd}^{2+}]$$

Осындай ұяшыққа сырттан потенциал берсе, кадмий иондары тотықсызданады да, бір сәттік тоқ тудырады. Егер электродтар маңайына келесі иондар жетіп үлгермесе, тоқ күші түсіп кетеді, концентрация поляризация пайда болады.

Ал иондардың тасыману жылдамдығы келесі күштерге тәуелді: электростатикалық, механикалық немесе конвекциялық, диффузиялық.

1. Диффузия күштері – ерітіндіде концентрация градиенті болғанда диффузия байқалады. Диффузия жылдамдығы концентрация градиентіне тура пропорционал:

$$V^{\circ} = k(C_0 - C_x)$$

$C_0$  – ерітінді көлеміндегі концентрация

$C_x$  – электрод маңайындағы концентрация.

2. Миграциялық немесе электростатикалық күштер Иондардың өзара тебілу және тартылу күштері тасымалдану жылдамдығын кемітеді.

3. Механикалық араластыру арқылы иондардың тасымалдану жылдамдығын арттыруға, ал концентрациялық поляризацияны кемітуге болады.

Концентрациялық поляризациялану дәрежесі келесі факторларға тәуелді:

а) Анықталатын зат концентрациясына;

б) Электролиттің жалпы концентрациясына;

в) Механикалық араластыруға;

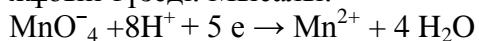
г) Электрод мөлшеріне (бет ауданына);

Электрод мөлшері артқан сайын концентрациялық поляризациялану дәрежесі кемиді. Концентрациялық поляризация кернеудің омық төмендеуімен қатар элементтің өлшенетін э.к.к. шамасын кемітеді.

б) Кинетикалық немесе активациялық поляризация электродта жүретін химиялық реакциялардың жылдамдығы төмен болған кезде байқалады. Жартылай реакциялардың активтену энергиясын жеңу үшін қосымша энергия қажет. Оны аса кернеу деп атайды,  $\eta$  деп белгілейді. Кинетикалық поляризация электрон тасымалдану жылдамдығына тәуелді болады. Аса кернеу мағынасын болжау қиын, себебі ол бірнеше болжанбайтын факторларға тәуелді.

## 2. Тура потенциометрия.

Бір бірімен байланысқан тотықтырғыш пен тотықсыздандырғыш тотығу – тотықсыздану жұбын түзеді. Мысалы:

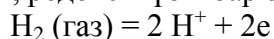


Тотыққан түрі -  $\text{MnO}_4^-$

Тотықсызданған түрі –  $\text{Mn}^{2+}$

Жеке редокс жұптың потенциалын тікелей өлшеуге болмайды. Оны тек екіншісімен салыстырмалы түрде өлшей аламыз. Жұптардың салыстырмалы сипатамасын электродтар потенциалын – шартты түрде стандарт деп алынған бір элементпен қайта-қайта қиыстырып салыстыру арқылы алады.

Мұндай электродтардың бірі - стандартты сутек электроды. Ол  $1,013 \cdot 10^5$  Па (1 атм) қысымда газ тәрізді сутек үзбей жіберіліп тұратын және сутек ионының активтілігі 1-ге тең қышқыл ерітіндісіне батырылған платиаланған платинадан тұратын жүйе. Платиаланған платина сутекті сіңіріп, редокс жұбы бар электрод ретінде жұмыс істейді.



Мұндай электродтың потенциалы барлық температурада нөлге тең деп қабылданған. Сондықтан өлшенетін электрод потенциалы – бұл элементтің ЭҚК, ол берілген және стандартты сутек электродынан (ССЭ) құралады.

Электродтарды индикаторлы және салыстырмалы деп 2 түрге бөледі. Индикаторлы электрод потенциалы ерітіндідегі ион концентрациясына қайтымды тәуелді болады. Салыстырмалы электрод потенциалы ерітінді концентрациясына тәуелсіз, тұрақты және белгілі болады.

Электрод потенциалы (E) электрод процесіне қатысатын заттардың активтілігі немесе концентрациямен байланысты. Ол тәуелділік Нернст теңдеуімен көрсетіледі:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a}{a} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]} \frac{\gamma_{ox}}{\gamma}$$

$E^{\circ}$  - редокс жүйенің стандартты потенциалы;

R – универсал газ тұрақтысы, 8,312 (Дж/моль/К)

T – абсолютті температура, К.

F – Фарадей тұрақтысы, 96500 (Кл/моль).

n – электродтық реакцияға қатысқан электрон саны.

$a_{ox}, a_{red}$  – редокс жүйедегі тотыққан және тотықсызданған формалардың активтілігі.

[Ox], [Red] – олардың молярлы концентрациясы.

$\gamma_{ox}, \gamma_{red}$  - активтілік коэффициенттері.

Мысалы:  $Zn^{2+} + 2e^{-} \rightarrow Zn$

Электрод потенциалы Нернст теңдеуі бойынша табылады:

$$E_{Zn^{2+}/Zn} = E^{\circ}_{Zn^{2+}/Zn} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{Zn^{2+}}}{a_{Zn}}$$

Бос металл активтілігі тұрақты болады, сонда потенциал тек  $Zn^{2+}$  ионының концентрациясына тәуелді болады.

Потенциометриялық әдіс электр қозғаушы күшін өлшеуге негізделген

$$E = E_1 - E_2$$

E – ЭҚК

$E_1$  және  $E_2$  – электрод потенциалы.

Потенциометриялық анализ әдісі тура потенциометрия (ионометрия) және потенциометриялық титрлеу болып екіге бөлінеді. Тура потенциометрия әдісі зерттелетін ерітіндіге батырылған индикаторлы электрод потенциалын өлшеп, Нернст теңдеуі бойынша ион концентрациясын есептеуге негізделген.

### 3. Потенциометрлік титрлеу.

Индикаторлық электродтың тепе-теңдіктік потенциалы ерітінді құрамына тәуелді. Тәуелділік Нернст теңдеуіне бағынады. Индикаторлық электрод потенциалын анализденетін ерітіндіге титранттың әрбір порциясын қосқаннан кейін өлшеп отырады. Эквиваленттік нүкте маңайында потенциал күрт өзгереді (секірме). Потенциометриялық титрлеу нәтижесін есептеу үшін титранттың эквивалентті көлемін табу қажет. Эквиваленттік нүктені көбінесе графикалық әдіспен, яғни титрлеу қисығынан табады.

Титрлеу қисықтарының 4 түрі болады:

1. Интегралдық қисық: E – V координатасында салынады.
2. Дифференциалдық қисық:  $\Delta E/\Delta V$  - V.
3. II туынды бойынша дифференциалдық қисық:  $\Delta^2 E/\Delta V^2$  - V.
4. Гран қисығы:  $\Delta V/\Delta E$  – V.

Эквиваленттік нүктені дифференциалдық қисықтан тапқан дұрыс.

Қолданылатын реакция түріне байланысты потенциометриялық титрлеудің келесі әдістері болады: қышқылдық-негіздік, тұндыру, тотығу-тотықсыздану, комплекс түзу титрлеу әдістері. Тұндыру әдісінде потенциал секірмесі түзілетін тұнба ерігіштігі кеміген сайын артады. Эквиваленттік нүктедегі потенциал шамасы тұнба үстіндегі қаныққан ерітінді концентрациясына тәуелді. Индикаторлық электрод ретінде металл электроды (катионы ерітіндіде болатын металдан жасалған), ерітіндіде бар ионға сезімтал мембраналық электродтар пайдаланады. Комплексометрия комплекс түзу реакциясына негізделген.

Түзілетін комплекстің тұрақсыздық константасы кеміген сайын потенциал секіrmесі артады. Индикаторлық электрод ретінде платина, күміс, сынап пайдаланады. Қышқылдық негіздік титрлеуді лайлы және түсті ерітінділерді титрлеуде пайдаланады. Қосылған титрант көлеміне байланысты ерітінді рН-ын өлшейді. Көбінесе шыны электроды пайдаланады. Тотығу-тотықсыздану әдісімен титрлеу кезінде тотыққан және тотықсызданған формалар концентрацияларының қатынасы өзгеру себебінен ред-окс-жүйе потенциалы өзгереді. Титрант тотықтырғыш немесе тотықсыздандырғыш болады. Титрлеу қисықтары билогарифмдік болады, себебі потенциал өзгерісі формалар концентрациясының қатынасына тәуелді. Потенциал секіrmесі жүретін ТТР э.қ.к. шамасы артқан сайын және бастапқы концентрациялар артқан сайын артады.

### Бақылау сұрақтары:

1. Талдаудың электрохимиялық әдістеріндегі аналитикалық дабылдың жаралуы қандай? Талдаудың электрохимиялық әдістері қалай жіктеледі?
2. Индикаторлық электродқа және салыстыру электродына қойылатын негізгі талаптар қандай?
3. Қарапайым электрохимиялық ұяшықтың құрылысы қандай?
4. Вольамперметрияға арналған ұяшыққа тән ерекшеліктер қандай? Талдаудың берілген әдісі неге негізделеді?
5. Тура потенциометрия потенциометриялық титрлеуден немен ажыратылады? Екі тәсілді сипаттаңыз.
6. Электрогравиметрияның жоғары шешуші қабілеті неге негізделеді? Электрогравиметриядағы нәтижелердің жаңғыртылуына қандай факторлар ықпал етеді?
7. Поляризацияны кеміту жолдары.
8. 1-ші және 2-ші текті электродтарға анықтама бер. Мысалдар келтір.
9. Стандартты сутек электродының құрылысы?

### Тақырып 3.2. Кулонометрия. Амперометрия. Кондуктометрия. Электрогравиметрия. Жоспар:

1. Кондуктометрия.
2. Кулонометрия.
3. Полярография. Вольамперометрия.

#### 1. Кондуктометрия.

Электр өрісінде аниондар анодқа, катиондар катодқа тартылады. Ерітіндінің электр өткізгіштігі деп уақыт бірлігі ішінде ертінді арқылы өткен электр мөлшерін атайды:

$$I=L \cdot E$$

I – тоқ күші;

L – электрөткізгіштік;

E – кернеу.

Сонымен, электрөткізгіштік кедергінің кері шамасы. Меншікті кедергі:

$$R = \rho \cdot L/S \quad \rho - \text{меншікті кедергі.}$$

S- өткізгіштіктің ауданы

L- өткізгіш ұзындығы

$$L = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} \quad \frac{1}{\rho} = \chi$$

$\chi$ - меншікті электрөткізгіштік.



Аудандағы  $1\text{см}^2$  өзара  $1\text{ см}$  арақашықтықта орналасқан екі электрод арасында орналасқан электролит электрөткізгіштігін меншікті электрөткізгіштік  $\chi$  деп атайды. Өлшем бірлігі,  $\text{См}/\text{см}$ .

Аналитикалық химияда көбінесе эквиваленттік электр өткізгіштік  $\lambda$  пайдаланады.

Эквиваленттік электрөткізгіштік -арақашықтығы  $1\text{ см}$  екі электрод арасында орналасқан құрамында  $1$  эквивалент зат бар электролит ертіндісінің электрөткізгіштігі. Өлшем бірлігі  $\text{См} * \text{см}^2/\text{моль-экв}$

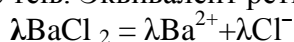
$$\lambda = \frac{\chi * 1000}{C_n}$$

Ертіндіні сұйылту кезінде  $\lambda$  артады. Шексіз сұйылту кезінде максималды шамасына жете ді  $\lambda_{\infty}$ . Кольрауш заңы немесе аддитивтілік заңы: Электролиттің шекті сұйылту кезіндегі эквиваленттік электрөткізгіштігі катион мен анионның қозғалғыштықтарының қосындысына тең болады.

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\text{к}} + \lambda_{\text{а}}$$

$$\lambda_{\text{кCl}} = \lambda_{\text{к}^{\oplus}} + \lambda_{\text{Cl}^{-}}$$

Иондар қозғалғыштығы таблицаларда беріледі. Ол ионның зарядына және радиусына тәуелді. Қозғалғыштық ионның абсолюттік жылдамдығын Фарадей тәрақтысына қубейткенге тең. Эквивалент ретінде  $1$  заряды бөлшек алынады.  $\text{Na}^{\oplus}$ ;  $\text{Cl}^{-}$



ең жоғарғы қозғалғыш иондар - сутек, гидроксид.  $25^{\circ}\text{C}$  –та  $\lambda_{\text{H}^{+}} = 350$

$$\lambda_{\text{OH}^{-}} = 199$$

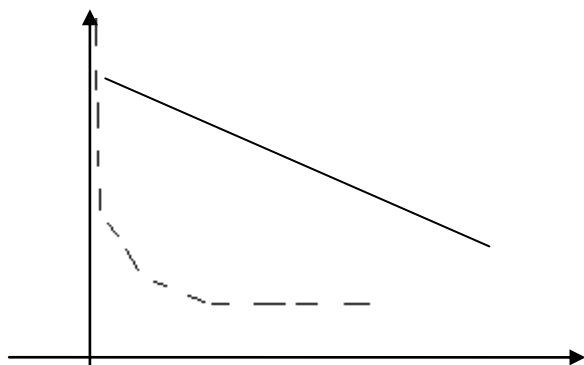
Қалған иондар қозғалғыштығы  $30-70$  аралығында.

Электрөткізгіштікке келесі факторлар әсер етеді:

1. электролит табиғаты
2. электролит концентрациясы
3. температура
4. ерткіш табиғаты

Электролит және концентрацияның әсері. Орташа концентрацияда конценртация кеміген сайын  $\lambda$  артады. Өте сұйытылған концентрация үшін  $\lambda \leq 0,001\text{ M}$   $\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt{c}$

$a$  – электролит табиғатына байланысты шама.



а) Күшті электролит үшін  $\lambda$  біртіндеп кемиді, себебі екі құбылыс байқалады:

1. Релаксация эффектісі;
2. Электрофорезді эффект;

ә) Әлсіз электролит үшін осы екі эффект те болады, бірақ төмендеу дәрежеде.

Сұйылтқанда әлсіз электролиттің диссоциациялану дәрежесі  $\alpha$  артады, сол себептен сұйылту нәтижесінде электрөткізгіштік көп есе артады.

б) Температура артқан сайын электрөткізгіштік артады. Температураны  $1^{\circ}\text{C}$  арттырса, электрөткізгіштік  $2-2,5\%$  артады.

Электрөткізгіштік кондуктометр аспабымен өлшенеді. Оның схемасының негізінде Уитсон көпіршесі жатыр, ол кедергі өлшеу құрылғысы.

Ерітіндінің электрөткізгішін өлшеуге негізделген екі кондуктометриялық әдіс бар:

а) тура кондуктометрия

в) кондуктометриялық титрлеу

а) **Тура кондуктометрия** аналитикалық химияда сирек пайдаланады, себебі электрөткізгіштік - аддитивті шама. Ол иондардың жалпы концентрациясын ғана көрсетеді. Тура кондуктометрия келесі мақсаттарда пайдаланады:

1. Әлсіз электролиттердің диссоциациялану дәрежесін  $\alpha$  және диссоциациялану константасын анықталу үшін  $\alpha = \lambda / \lambda_{\infty}$ .  $K_{дис} = C\alpha^2$ .

2. Тұнбалар ерігіштігін анықтау үшін. Құрамы 1:1 қатынасындай тұнбалар ерігіштішін келесі формуламен есптейді:

$$S = \frac{\chi * 1000}{\lambda_{\infty}}$$

3. Қозғалғыштығы жуық иондардың ерітіндідегі жалпы концентрациясын табу үшін.

4. Әр түрлі ішімдіктердің сапасын қадағалау үшін.

б) **Кондуктометриялық титрлеу** әдісі жиі пайдаланады. Ерітіндіні қолайлы титрантпен титрлеп,  $\chi$  өлшеп отырады. Эквиваленттік нүктені осы  $\chi$  өзгерісі арқылы анықтайды. Қышқылдық-негіздік, тұндыру, комплекс түзу реакциялары пайдаланады. Тотығу-тотықсыздану реакциялары сирек пайдаланады, себебі оларда электрөткізгіштік аз өзгереді.

Артықшылығы:

1. Орындауы қарапайым.

2. Лайлы, түсті ертінділерді титрлеуге болады.

3. Кейде ерітіндідегі қоспаны бөлмей титрлеуге болады.

4. Дәлдігі біршама жоғары - 2-4 %, ал термостаттау пайдаланса - 0,2%.

5. Төмен концентрацияларды ( $10^{-3}$  моль/л) титрлеуге болады.

6. Судың жалпы кермектігін анықтауға болады.

7. Органикалық және сулы-органикалық ертінділерді титрлеуге болады.

Кемшілігі:

1. Талғамдығы төмен.

2. Тура кондуктометриялық өлшеулер қоспаларға сезімтал болады.

## 2. Кулонометрия.

Кулонометриялық талдау заттың электролиз процесіне жұмсалған электр мөлшерін өлшеуге негізделген. Электролиз Фарадей заңдарына бағынады.

Кулонометриялық анализдің екі әдісі белгілі:

1)Тура кулонометрия;

2)Кулонометриялық титрлеу.

1)**Тура кулонометрия**. Бұл әдіс бойынша заттың өзі электролизге ұшырайды. Электролиз көбінесе тұрақты потенциалда жүргізіледі, содықтан әдіс **потенциостатикалық кулонометрия** деп аталады.

Бәсекелес реакциялар болмас үшін потенциалды дұрыс таңдау қажет. Электролиз процесі кезінде зат концентрациясы  $C$  азайған сайын  $I$  ток күші де азаяды. Электролизді ток күші тұрақты шамаға дейін жеткенше  $I_t$  жүргізеді.

Егер  $I_t = 0,01 * I_0$  болса, анықтау қателігі 1% болады.

Егер  $I_t = 0,001 * I_0$  болса, анықтау қателігі 0,1% болады.

2)**Кулонометриялық титрлеу**. Бұл әдіс бойынша зерттелетін зат ұяшықтағы көмекші заттың электролизі немесе анод материалы еру нәтижесінде пайда болған титрантпен әрекеттеседі. Мұндай титрантты электрогенерацияланған титрант деп, ал электродты генераторлы электрод деп атайды.

Егер титрант генерациясы анықталатын заты бар ерітіндіде жүрсе, онда ішкі генерация деп аталады. Егер генерация жеке ыдыста жүргізілсе, онда сыртқы генерация деп аталады, бұл түрі аз қолданылады.

Кулонометриялық титрлеу тұрақты ток күшінде жүргізіледі, яғни оны гальваностатикалық (амперостатикалық) кулонометрия деп атайды.

Кулонометриялық әдісте заттың ток бойынша шығымы 100% тең болуы маңызды, яғни электр тогының әр кулоны зерттелетін заттың электролизіне жұмсалған болу керек, қосалқы кедергі жасайтын реакциялар болмауы қажет.

$$B_T = m_{\text{тәж.}} / m_{\text{теор.}} * 100\%$$

Электр тогының мөлшеріне кулонометрлер көмегімен де өлшейді. Кулонометр дегеніміз белгілі заттың электролизі жүргізілетін электрохимиялық ұяшық. Кулонометрді зерттелетін заты бар ұяшықпен тізбектей қосады. Сонда екі ұяшық арқылы электр тогының бірдей мөлшері жүріп отырады. Электролиз аяқталған соң кулонометрде бөлінген заттың массасын өлшейді және сол бойынша  $Q$  есептейді.

$$m = MQ/nF \quad Q = mnF/M = m/K_3$$

Кулонометриялық титрлеуде химиялық реакцияның барлық 4 типі де қолданылады.

Эквивалентті нүктені анықтау үшін келесі әдістер қолданылады:

### 1) Түсті индикаторлар әдісі.

Зерттелетін затпен белгілі бір түс беретін индикаторды қолдану. Зат толық әрекеттесіп біткен кезде түс жойылып кетеді немесе басқа түске ауысады. Бұл эквивалентті нүктені көрсетеді.

### 2) Потенциометриялық әдіс.

Ерітіндіге әрекеттесуші заттардың біреуінің концентрациясының өзгеруіне сезімтал индикаторлы электрод батырып, оны жеке тізбекке қосады, эквивалентті нүктеде потенциал секіrmесі пайда болады.

### 3) Амперометриялық әдіс.

Ерітіндіге тамшылы сынап капиллярды немесе қатты электрод батырады полярографиялық токты өлшейді. Ток күші заттың ерітіндідегі концентрациясына пропорционал. Электролиз соңында зат түгелдей электролизденіп біткен соң ток күші нольге дейін азаяды. Эквивалентті нүктеге жеткен кезде секундомерді тоқтатады.

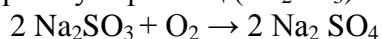
### 3. Полярография. Вольтамперометрия.

Ток пен потенциал арасында вольтамперлік қисықтарды зерттейтін негізгі әдістер вольтамперометрия әдістері деп аталады. Бұл әдістер электролизге негізделеді. Егер электролиз жүретін электрод тамшылы сынап электроды (ТСЭ) болса, онда әдіс полярография деп аталады. Классикалық полярография әдісін 1922 жылы Гейровский ашты. Катод ретінде ТСЭ пайдаланды, ал анод ретінде поляризацияланбайтын каломельді электрод немесе түптік сынап электроды пайдаланды. Мұндай ұяшықта электр қозғаушы күшінің (ЭҚК) өзгерісі катод потенциалын өзгертуге жұмсалады.

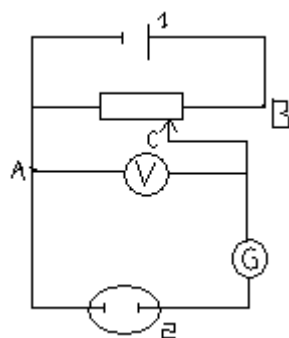
1. Егер анодтың ауданы өте үлкен болса, онда ол поляризацияланбайды, потенциалы өзгермейді  $E_a$  тұрақты болады.

2. Егер ерітінді кедергісін азайтса, онда  $IR$  – ді ескермеуге болады. ( $IR \rightarrow 0$ ) кедергіні кеміту үшін ерітіндіге фондық электролит қосады. Оның мөлшері 100 есе артық болу керек, ал иондары электролизге ұшырамауы керек, яғни индифферентті болу керек. Фондық электролит ретінде сілтілік, сілтілік жер металдар тұздары, буферлі ерітінділер пайдаланылады. Осы екі жағдай орындалғанда сырттан берілген потенциал катод потенциалын өзгертуге жұмсалады.

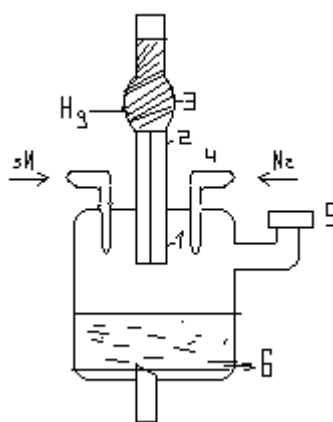
Ерітіндідегі еріген оттекті жою керек. Себебі ТСЭ-да еріген оттектен тотыға алады. Ол үшін ұяшық арқылы 15-20 минуттай инертті газ үрлейді (азот, гелий). Егер ерітінді ортасы сілтілік болса, натрий сульфитінің ( $Na_2SO_3$ ) 1-2 кристалын салып жіберуге болады.



Полярограф схемасы.



1. Тұрақты тоқ көзі.
  2. Полярографиялық ұяшық
- AB – реохорд  
 C – жылжымалы контакт  
 V – вольтметр
- Полярографиялық ұяшықтың түрі:



G – гальванометр

1. шыны капилляр ұзындығы 5-10 см; d – 0,05мл
2. полиэтилен түтігі;
3. сынап резервуары;
4. газ үрлеуге арналған түтік;
5. ерітінді ауыстыруға арналған варонка;
6. түптік сынап, яғни анод

Id зат концентрациясына тәуелділігі Илькович тендеуі арқылы есептеледі.

$$I_d = 605_n D^{\frac{1}{2}} \cdot m^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}} \cdot C \quad k = m^{\frac{2}{3}} \cdot \tau^{\frac{1}{6}}$$

**Id** – диффузиялық ток; мкА

n- электрон саны

D – заттың диффузиялық коэффициенті; см<sup>2</sup>/с. Көбінесе D = n\*10<sup>-5</sup>-n\*10<sup>-6</sup>

m – 1 секунд ішінде тамған сынап массасы; мг/с

τ – тамшының өмір сүру уақыты немесе тамшылау периоды; с

C – депольаризатор концентрациясы; ммоль/л

Практикада Илькович тендеуі сирек пайдаланылады. Себебі D бойынша таблицалық мәліметтер аз.

Концентрацияны келесі әдістермен анықтайды:

1. Калибровкалық әдіс;
2. Салыстыру әдісі;
3. Қоспа қосу әдісі;

Полярографияның және тамшылы сынап электродының артықшылықтары:

1. Әдіс металл иондарының, кейбір органикалық қосылыстардың мөлшерін анықтауға, биологиялық материалдар (қан, сары су) анализінде пайдаланады.

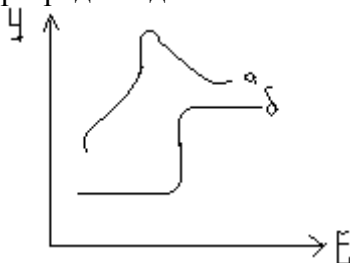
2. Өте сезімтал әдіс,  $10^{-5} - 10^{-6}$  моль мөлшерді анықтауға болады. Ерітінді көлемі 1-2 мл, кейде 0,01мл болса жеткілікті.
3. Тамшылы сынап электродының беті үнемі жаңарып тұрады, сондықтан қайталанғыш нәтижелер алынады.
4. Орташа тоқ бір сәтте түзіледі.
5. Сутек молекуласының сутек иондарынан түзілу аса кернеуі жоғары, сондықтан күшті қышқылдық ортада жұмыс істеуге болады.

Кемшіліктері:

1. Сынап оңай тотығады, сондықтан тамшылы сынап электродын анод ретінде пайдалануға болмайды.
2. Капилляр тез бітеледі.
3. Сынап уытты.

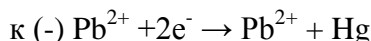
**Вольтамперометрияда** көбінесе айнымалы платина немесе графит электроды, кейде стационарлы сынап электроды немесе қабыршақты сынап электроды пайдаланады.

**I. Тура вольтамперометрияда** айналмалы платина немесе графит электроды қолданылады. Бұларды +1,4 - +1,6В анодтық аймақта пайдалануға болады және сутек иондары тамшылы сынап электродына қарағанда тез разрядталады.

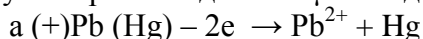


Егер электрод айналмаса, оның беті жаңармайды, вольтамперограмма түрі (а) жарамсыз болады. Ал егер электрод айналмалы болса, (айналыс жылдамдығы > 400 айн/мин) оның беті үнемі жаңарып отырады, вольтамперограмма (б) түрі дұрыс болады.

**II. Инверсиялық вольтамперометрия.** Өте төмен концентрацияда  $n \cdot 10^{-9}$ М шейін пайдаланылады. Затты сұйытылған ертіндіден электролиз арқылы электрод бетіне концентрлейді. Ол үшін көбінесе стационарлы сынап электродын пайдаланады. Ол алтын немесе күміс сымға бекітілген және шыны шарикке салынған сынап тамшысы. Мысалы: су құрамындағы қорғасын мөлшерін анықтау үшін бірінші осындай электродта қорғасынды концентрлейді.



Сонан соң полюстерді ауыстырып анод тогын өлшейді.

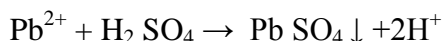


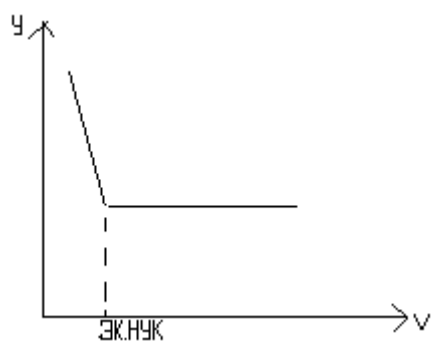
**III. Амперометриялық титрлеу.** Егер реакцияға қатысатын заттың біреуі электрактивті болса, яғни микроэлектродта тотыға, тотықсыздана алса, онда вольтамперометрияны эквивалентті нүктені анықтау үшін пайдаланады. Мұндай жағдайда ұяшық арқылы өткен тоқ титрант көлеміне пропорционал болады.

Затты титрлеу барысында тоқты өлшейді.

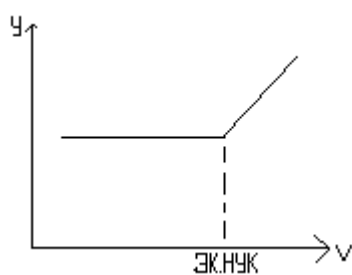
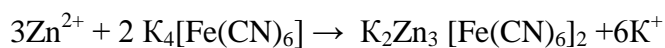
Төрт түрлі титрлеу қисығы болады:

1. Анықталатын зат электрактивті болса:

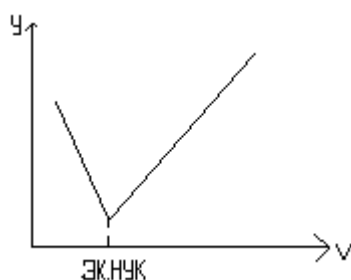




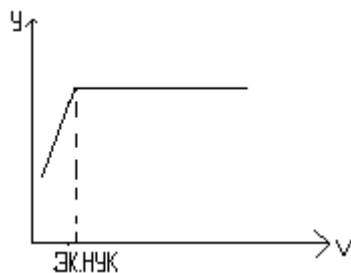
2. Титрант электрактивті зат болса:



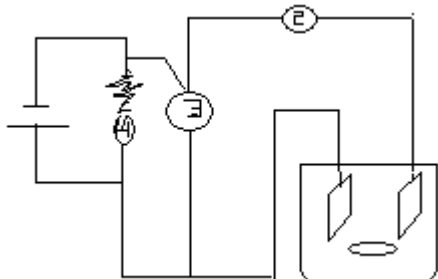
3. Анықталатын зат та, титрант та электрактивті заттар болса:



3. Реакция өнімі электр активті зат болса:



Амперометриялық титрлеу қондырғысының схемасы:



1. Тұрақты тоқ көзі

2. Вольтметр
3. Микроамперометр
4. Потенциометр
5. Индикаторлы электрод
6. Салыстырмалы электрод
7. Магниттік араластырғыш

Амперометриялық әдісінің артықшылығы:

1. Қарапайым орындалатын, жылдам әдіс.
2. Анықталатын зат электрактивті болуы міндетті шарт емес.
3. Қымбат аспаптар қажет емес, қондырғыны жинау қиын емес.
4. Еріген оттекті жою қажет емес.
5. Түсті және лайлы ерітінділерді титрлеуге болады.
6. ТТР, тұндыру және комплекс түзу реакцияларын пайдаланады.
7. Қоспаларды кейде бөлмей титрлеуге болады (егер ЕК немесе тұрақтылық константалар айырмасы үлкен болса)

#### **Бақылау сұрақтары:**

1. Тура кондуктометрияның қолданылуына мысал келтір.
2. Кондуктометриялық титрлеуді қандай жағдайларда пайдаланады?
3. Кондуктометр схемасы.
4. Фарадей заңдарының оқылуы.
5. Ток бойынша шағым деген не, оның шамасы қандай болуы керек?
6. Тұрақты ток күшіндегі тура кулонометрияның негізі неде? Бұл әдіс қандай жағдайларда қолданылады?
7. Неліктен тура кулонометрияны көбінесе жұмысшы электродтың тұрақты потенциалында жүргізеді?
8. Кулонометриялық титрлеудің артықшылықтары.
9. Полярграфияның қолданылу саласы.
10. Шекті ток шамасына әсер етуші факторлар: орта, потенциал, сынап бағанасының биіктігі, деполяризатор-ионның концентрациясы.
11. Тамшылы сынап электродының қатты микроэлектродтар алдындағы артықшылықтары қандай? ТСЭ-ны катод және анод ретінде қолдану мүмкіндіктері қандай?
12. Волтамперометриямен салыстырғандағы амперометриялық титрлеудің артықшылықтары.
13. Амперометриялық титрлеуде қолданылатын салыстырмалы электродтар.
14. Амперометриялық титрлеу қисықтары. Амперометриялық титрлеу қисықтарын қандай координатада салады?

#### **IV бөлім. Талдаудың физикалық әдістері.**

##### **Тақырып 4.1. Радиоактивтілікке негізделген талдау әдістері.**

###### **Жоспар:**

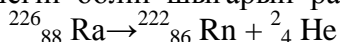
1. Радиоактивтілік.
2. Радиоактивтілігінде негізделген талдау әдістері.
3. Радиоактивтілік талдау әдісі.

###### **1. Радиоактивтілік.**

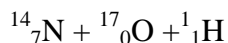
Элементтердің өздігінен сәуле шығару құбылысы радиоактивтілік деп, өздігінен сәуле шығаратын элементтерді – радиоактивті элементтер деп атайды.

Өздігінен сәуле шығару құбылысы элементтің жай немесе күрделі заттың құрамында болуына байланысты емес, заттардың құрамындағы сол элементтің мөлшеріне ғана байланысты болады. Олай болса радиоактивтік құбылыс осы элемент атомдарының қасиеті болып табылады.

Электр және магнит өрістерінде радиоактивті сәулелер  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  деп аталатын үш топқа бөлінеді.  $\alpha$  - сәулелер теріс зарядты пластинкаға тартылады.  $\alpha$  - сәулелер атомнан 20000км/с жылдамдықпен ұшып шығатын оң зарядталған бөлшектер ағыны. әрбір бөлшектің массасы 4 м.а.б. тең, ал заряды +2. басқаша айтқанда  $\alpha$  - бөлшектері екі оң зарядты гелий иондары. Мысалы, радий  $\alpha$  – бөлшегін бөліп шығарып радонға айналады:

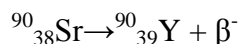


Жасанды ядролық реакцияны алғаш рет ағылшын ғалымы Резерфорд 1919 жылы іске асырды. Азот атомның  $\alpha$ -бөлшекпен атқылау арқылы жаңа элемент оттегі және протон бөлінетіні байқалды:



Ядролық реакциялар циклотрон қондырғыларында іске асырылады. Ядролық реакциялар арқылы радиоактивті изотоптар алынады. Олар тұрақсыз болады да тез арада атомдарға айналады. Қазір барлық дерлік химиялық элементтердің радиоактивті изотоптары алынды (1500).

$\beta$  - сәулелері, катод сәулелері сияқты, оң зарядталған пластинкаға тартылады.  $\beta$  - бөлшектер атомдардан 100000-300000км/с жылдамдықпен ұшып шығатын электрондар ағыны екені анықталды. Элементтен  $\beta$ -бөлшек бөлінгенде түзілген элементтің рет номері бірге артады, ал массасы өзгермейді.



$\gamma$  - бөлшектер өте қысқа толқынды электромагниттік тербелістер. Олардың массасы өте аз, ал электр заряды болмайды. Қасиеттер бойынша олар рентген сәулелерге жақын, бірақ энергиялары көп болады.

### Заттың $\gamma$ -сәулелермен әрекеттесуі.

Атомдардың ядролары радиоактивті ыдырау кезінде шашырайтын  $\gamma$ -сәулелердің энергиясы бірнеше мыңнан бірнеше миллион электрон-вольт болады. Оның жылдамдығы жарық жылдамдығына сай.  $\gamma$ -сәулелердің иондану қабілеттілігі,  $\alpha$  және  $\beta$ -сәулелермен салыстырғанда, азырақ болады.  $\gamma$ -сәулелер – жоғары энергиялық электромагнитті сәулелер.

Затпен әрекеттесу механизімі ортаның қасиеттеріне және сәулелену энергиясына тәуелді. Фотондардың энергиясы толқын ұзындылығымен және жиілігімен анықталады. Сәулелену энергиясы ратқаннан, ал толқын ұзындығы кенейгенен сайын кванттың ортаның молекула мен атомдармен әрекеттесу механизімі де өзгереді.  $\gamma$ -сәулелер кен арада өзгертін үлкен өту қабілеттілігімен сипатталады.

### **2. Радиоактивтілігінде негізделген талдау әдістері.**

Талдау әдістері көп және әртүрлі болады. Оларды жалпы төрт топқа бөледі:

1. радиоактивациялық талдау;
2. изотоптық сұйылту әдістері;
3. сәулелерді шашырату мен сінірде негізделген әдістер;
4. радиометриялық әдістер.

Ең көп тараған радиоактивтілік әдісі.

### 3. Радиоактивациялық талдау әдісі.

әдіс жасанды радиоактивтілік ашылғаннан соң пайда болды және сынамаңы ядролық  $\gamma$ -бөлшектермен сәулелену кезінде анықталатын элементтің радиоактивті изотоптары пайда болуына және активтену кезінде жасанды радиоактивтілігін тіркеуіне негізделген. Пайда болған радиоизотоптың бөліну түрі мен сәулелену энергиясы жалпы элементтің табиғатын сипаттайды. Сынамаңы жарықтанған соң А радиоизотоптың радиоактивтілік интенсивтілігін кедесі формула арқылы анықтайды:

$$A = F \sigma N (1 - e^{-\lambda t})$$

F- жарықтанған бөлшектердің тығыздығы, см<sup>2</sup>/бөлшек саны;



$N$ - анықталатын элементтің атом саны;  
 $\lambda$ - ыдырау тұрақтысы  $0,693/T_{1/2}$  тең;  
 $\sigma$ - ядролық реакцияның кесігі,  $\text{см}^2$ ;  
 $\tau$ - жарықтану уақыты.

Сәулелену бөлшектердің ерекшелігіне қарай, активациялық талдау әр түрлі болады. Көп қолданылатын әдіс нейтрондық-активациялық талдау. Бұл әдісте сәулелену үшін, натрийдан бастап барлық химиялық элементтерді активациялайтын, жылулық (жай жылжитын) нейтрондарды пайдаланады.

Радиоактивтік талдау екі нұсқа бойынша жүреді:

1. үлгінің химиялық дайындылығымен (радиохимиялық нұсқа)
2. химиялық дайындықсыз (инструменталдық нұсқа). Химиялық дайындылық, керек радионуклидтерді басқалардан ажырату үшін сәулелену үрдісінен кейін немесе матрица мен қатты активтілінетін элементтерді жою үшін сәулелену алдында жүргізіледі.

Сәуленген үлгілерді бұзбай зерттейтін, инструменталдық нұсқау, егер пайда болатын радионуклид қысқа жартылай ыдырау уақытымен сипатталғанда қолданылады. Инструменталдық нұсқаудың мүскіншілігі өлшеуіш (есептеу) техникасының даму деңгеймен, техникасының пайдалануымен және импульстардың көп каналдық анализаторлармен анықталады. Активациялық әдістің ратықшылығы:

- өте жоғары сезімталдығы ( $10^{-11}\%$ );
- жоғары сецификалық әдіс (өзгешелік);
- пайдаланған үлгінің аз мөлшері;
- бір үлгіде 30-0-35 элементтерді анықтау мүмкінділігі;
- зерттелетін үлгі бұзылмайды.

Әдістің кемшілігі:

- бөлшектерді активтілейтін көздердің аз қолайлығы (кейбір кезде ядролық реактор керек);
- радиосәулелерден қорғану қажеттілігі;
- үлгілерді анықтау кезінде қатты активтенетін матрицасымен болатын қиындылығы.

Активациялық әдіс биологиялық және криминалистикалық зерттеулерде өте көп таралған.

### **Бақылау сұрақтар:**

1. Радиоактивтілік дегеніміз не және оның түрлері?
2. Иондану сәулелердің табиғаты?
3. Заттың  $\alpha$ ,  $\beta$ - бөлшектермен және  $\gamma$ -сәулелермен әрекеттесуі қалай өтеді?
4. Радиоактивациялық әдіс неде негізделген?
5. Радиоактивациялық әдістің қолдану аймағы, артықшылығы мен кемшілігі?
6. Сәулелердің сініру мен шашырату әдістердің негізі?

### **Тақырып 4.2. Заттың магнитті өріспен өзара әрекеттесуіне негізделген әдістер.**

#### **Жоспар:**

- 1.Электронды парамагнитті резонанс (ЭПР)
- 2.ЯМР құбылысы.
- 3.Масс – спектрометриялық әдістер.

#### ***1.Электронды парамагнитті резонанс (ЭПР)***

ЭПР-ді 1944 ж кеңестік физик Е.К.Завойский ашқан.ЭПР әдісінде,ЯМР-дегідей , тұрақты магнитті өрісте заттың электромагнитті толқынды резонансты сініру пайдаланылады.Бірақ ЭПР электронның магнитті қасиеттерімен байланысты. Электронның магниттік өрісі ядроның өрісін үш ретке асып кетеді.Магнитті өріс болмаған жағдайда электронның спиндік энергетикалық жағдайы тұмайды.Магнитті өрісті қосқанда тұмау жағдайы алынады және екі энергетикалық деңгей пайда болады:жоғарғы деңгей спині  $m_s=1/2$  болатын және төменгі спині  $m_s=-1/2$  болатын.Осы жағдайлардағы энергия айырмашылығы мынаны құрайды:

$$\Delta E = g\beta H$$

мұнда g-спектроскопиялық ыдырау факторы,әдетте g-фактор деп атайды;  $\beta$ -Бор магнетоны;H-магнитті өріс кернеулігі.

Магнетон деп-магнитті моменттің өлшем бірлігін айтады,оны кейде жүйенің магнитті моменттің «кванты» деп қарастырады.Бор магнетоны электронның магниттік қасиеттерін сипаттағанда қолданылады.Бос электронда магнитті момент 1 Бор магнетонға,ал g-фактор 2,0023-ке тең.

Әр деңгейдегі бөлшектер санын Больцман теңдеуі бойынша санауға болады.Ол сандардың қатынасы:

$$\frac{n_1}{n_2} = \exp\left(-\frac{\Delta F}{kT}\right)$$

мұнда n- әр деңгейдегі бөлшек саны.Бұл жағдайлардағы электрондардың энергия  $\Delta E$  айырмашылығы аз,өйткені екі деңгейдің бөлме температурасындағы толуы бірдей,кішкене энергиясы аз жағдайдікі жоғары болады.

Егер ауыспалы магнитті өріс V жиілігімен, келесі шартты қанағаттандырса:

$$hV = g\beta H$$

өрістің энергиясын резонансты сіңіруі басталады және электрондар төменгі деңгейден жоғары деңгейге ауысады.

Электрон қозған жағдайдан негізгі жағдайға ауысуы спин-торлық және спин-спин релаксациялық процестің арқасында жүреді .Спин-торлық релаксация уақыты  $T_1$ -ді жұбсыз электронның қоршаған ортамен әсерлесу шамасы ретінде қарастыруға болады.ЭПР спектрі сіңіру интенсивтілігінің өріс кернеулігіне тәуелділігімен ғана емес(а),сонымен қоса кернеулік бойынша бірінші туындысының магнитті өрістің кернеулігіне тәуелділігімен сипатталады (б).

Дифференциалды әдіс спектр,максимумның орналасуы және жолдың жартылай ені туралы нақты ақпарат береді.Электронның және ядроның спиндерінің әсерлесуі өте жұқа ыдырауы жеке компоненттерге бөлінуге әкеледі.Өте жұқа ыдырау байланыс табиғаты,электрондық құрылым туралы бағалы ақпарат береді.

ЭПР спектрінің сезімталдығы өте жоғары:жақсы жағдайда заттың  $10^{-12}$  г дейін және ерітіндіде  $10^{-9}$  моль/л қоспаларды табуға болады.

Бұл ЭПР-ді боллашағы бар аналитикалық әдіс ретінде сипаттайды.Бірақ оның қолданылуы көп емес.ЭПР реакцияның механизмін және кинетикасын зерттеудің әмбебап әдісі,оларда парамагнитті заттар қатысады,радикалдар қатысындағы процестерді зерттеудің бағалы әдісі.

### **2.ЯМР құбылысы.**

ЯМР құбылысы 1946 ж. американдық физиктар Ф. Блох және Е. Переел ашты. Егер элемент тақ сан реттік номері немесе қандай да бір элементтің (жұп сан болса да) изотопының массалық саны тақ сан болуымен сипатталатын болса, осындай элементтің (изотоптың) ядросында нөлден өзгеше спины болады. Сірә, массалық саны жұп сан жұп санды элементтердің изотоптарында спины нөлден өзгеше емес. Мысалы, массалық саны 12 тең көміртек  $^{12}\text{C}$  изотопында спины болмайды, ал  $^{13}\text{C}$  изотопының спины 1/2.  $^{13}\text{C}$  торланбаған спиының бар болғаны онда ядролы магнитты мезеттің пайда болуына әкеледі, ал мына  $^{12}\text{C}$  изотоптың ядросында магниты мезет болмайды. Осыған сәйкес сыртқы магнитті өріс  $^{12}\text{C}$  ядросындағы энергияның ретсіз орналасуына әсер жасай алмайды, бірақ  $^{13}\text{C}$  ядроның орналасуына әсер жасай алады, онда энергетикалық деңгейдің төмендеуін түсіреді.

1/2 тең ядроның спиы магнитты өрісте ядроның магниттік мезетінің векторының орналасуының екі мүмкіндігіне сәйкес - өріс бағыты бойынша ( $m_I=-1/2$ ) және өріс бағытына қарсы ( $m_I=1/2$ ); санымен мына жағдайдың  $m_I=-1/2$  сыртқы өрісте, мына  $m_I=1/2$  жағдайға қарағанда энергиялық мөлшері біршама көбірек болады. Энергияның өтуі осы екі жағдай арасында мынаған тең:

$$E = 2\mu H_0, \Delta \quad (1)$$

мұнда  $M$ - ядроның магнитті мезеті

$H_0$ -сыртқы магнитті өрістің кермектілігі.

Осы деңгейлердің әр қайсысындағы бөлшектердің санын Больцманның таралу заңы бойынша есептеуге болады.

$$n_1/n_2 = e \times p(-E_1 - E_2/kT) = e \times p(-2\mu H_0/kT), \quad (2)$$

мұнда  $n_1$  және  $n_2$  -  $E_1$  және  $E_2$  сәйкес энергиялары бар төмен және жоғары энергетикалық деңгейдегі бөлшектердің саны.

(2) теңдеуімен есептегенде кәдімгі температураның аумағында  $n_1/n_2$  қатынас бір деген санына айырмашылығы үтірден кейін алтыншы санынан бастап байқалатынын көрсетеді. Сонымен, кәдімгі температурада екі деңгейде де толық болуы, энергия мөлшерінің аз болуымен сипатталатын жағдайды еске алып, жуық мөлшерде бірдей юолады. Егер кедерлігі  $H_0$  магниттік өрісіндегі жүйенің жиілігі  $\nu_0$  квант энергиясы  $h\nu_0$  өту энергиясына  $2\mu H_0$  сәйкес, яғни  $h\nu_0 = 2\mu H_0$ , (3) ауыспалы электромагнитті өрісіне орнықтырсақ, онда өрістің энергиясын сіңіру нәтижесінде ядролар төменгі энергетикалық деңгейден жоғары деңгейге өтеді.

Ядролардың қасиеттерінің маңызды сипаттамасы болып, ядроның магнитті моментінің механикалық айналмалы магнитінің қатынасына тең, гиромагнитті қатынасы табылады:

$$\gamma = 4\pi\mu/h \quad (4).$$

(3) пен (4) теңдеулерінің қосындысы мынаны береді:

$$\gamma = 2\pi \nu_0/H_0 \text{ немесе } \nu_0 = H_0/2\pi \quad (5).$$

Гиромагнитті қатынасы бар ядролар, кедергісі  $H_0$  біртекті магнитті өрісінде жататын, жиілігі  $\nu_0$  ауыспалы өріс әсерінен энергиялық деңгейі жоғары жағдайға өтеді. Осы өтуді магнитті резонанс немесе магнитті резонансты өту деп атайды.

Гиромагнитті қатынас резонанс жағдайды қанағаттандыратын өрістің жиілігін және кедергісін сипаттайды.  $\nu_0$  жиілігін резонансты деп атайды.

Қоздырылмаған жағдайдан нормальды жағдайға ядролар, қоздырылған энергияны қоршаған ортаға «торға» беру мен қайтып келеді. ЯМР-дың ақырғы сигналының ені резонансты сіңіру, қатаң тізімге алынған жиілікте емес, ал жиіліктің біраз интервалында өтетінін көрсетеді. Сигналдың ені заттың жеке ерекшелігіне, құрылысына, агрегатты жағдайына және басқа факторларына тәуелді.

$$\text{ЯМР теориясы сигналдың енін } \nu = 1/2\pi\tau_1 + 1/2\pi\tau_2 \quad (6)$$

байланыстырады.

Осыдан басқа, ЯМР сигналының еніне үлгінің әрбір нүктелерінің магнитті өрісінің біртекті емесі әсер етеді. Сондықтан өлшейтін аспапқа сәйкес талаптар қойылады.

#### Спектрометрдің ЯМР схемасы.

Жиілік тұрақты болғанда магнитті өрісінің кедергісі  $H_0$  өзгеруімен немесе магнитті өріс тұрақты боланда жиілік  $\nu_0$  өзгеруімен резонансты сіңіру мүмкін болатындығын көрсететін (3) теңдеу. Магнитті өрістің кедергісі өзгеруімен резонансқа жетуіне қолданылатын аспаптардың артықшылығы болып жұмыстың ыңғайлылығы және қарапайымдылығы, өйткені жиілікті тұрақты қылу, өріске қарағанда жеңіл.

Этил спиртінің протондарының ЯМР спектр көрсетіледі. Көріп тұрғандай  $-OH$ ,  $=CH_2$ ,  $-CH_3$  – тобының протондары әртүрлі екені анық көрінеді. Сонымен, резонансты ығысудың таблицадағы мағналарымен немесе басқа нәтиже бойынша анықталатын молекулада қандай атом тобы бар екенін білуге болады, яғни оның құрылысы жайында мәлімет алуға болады, ал шыңның аузынан ядролардың санын анықтауға болады. ЯМР әдісін қолданып көптеген күрделі қосылыстардың құрылысы анықталады. Органикалық химияда және координацияда қосылыстар химиясында жүргізетін негізгі әдістерінің бірі.

ЯМР әдісімен кристалдардың құрылысын, тез жүретін реакциялардың кинетикасын және заттардың тағы басқа қасиеттерін зерттейді.

#### ЯМР әдісімен сандық анализді жүргізу.

Ерітінділердің сандық анализінде шыншын ауданы градуирленген график әдісінде концентрация мөлшері болып қолданылады. Градуирленген график химиялық ығысу концентрацияға тәуелділігін көрсететін әдіс бар.

Бейорганикалық анализінде қолданатын ЯМР әдісі ядролық реакция уақыты қысқаруы парамагнитты заттар болғанда ғана жүруіне негізделген. Парамагнитты заттар болғанда ядролардың реакциялану жылдамдығы мына теңдеумен көрсетіледі.

$$V_1 = k_1 C ; \quad V_2 = k_2 C,$$

мұнда  $V_1$   $V_2$ —ядролардың спин-торлы және спин-спинды релаксацияларының жылдамдығы;

$k_1$   $k_2$ — парамагнитты бөлшектерінің релаксациялық эффективтілігінің коэффициенті;

«1» - спин-торлы релаксация.

«2» - спин-спинды релаксация.

$C$  – ерітіндегі парамагнитты бөлшектердің концентрациясы.

$k_1$  ,  $k_2$  коэффициенттері анализденетін парамагниттің бөлшектердің табиғатына, еріткішке температураға тәуелді болады. Релаксациялық эффективті коэффициент физикалық мағнасы бойынша анализденетін парамагнитты бөлшектерінің концентрациясы 1 моль/л. Болғанда ядролардың релаксациялық жылдамдығына сәйкес болады.

Тәжірибе мынаны көрсетті, релаксациялық эффективтілік коэффициентінің температураға тәуелділігі төмен және 15...30°C температура облысында бір градусқа 1-2%, кей кезде осы мәннен төмен болады.  $R_1$  және  $R_2$  коэффициенттеріне ерітіндідегі диамагнитті тұздардың болуы да, онша әсер етпейді.

Бұл аналитикалық әдістемелерді дайындауды оңай қылдырады, өйткені диамагнитті қосылыстарды химиялық бөлуді қажет етпейді.

Релаксация жылдамдығын өзгертуді бірнеше әдістермен орындауға болады. Сенімді және әмбебап болып, мысалы ЯМР әдісінің импульсті нұсқасы немесе оның әдеттегі аты спиндік жаңғырық әдісі болып табылады. Бұл әдіс бойынша өлшеулер кезінде зерттелетін үлгіге магнитті өрісте белгілі уақыт аралығында, резонансты сіңіру облысында қысқа уақытты радиотолқынды импульстермен әсер етеді. Қабылдаушы катушкада спиндік жаңғырықтың белгісі пайда болады, оның максимальды амплитудасы релаксация уақытымен қарапайым қатынаспен байланысқан.

Кәдімгі аналитикалық анықтаулар үшін релаксация жылдамдығының абсолютті мәнін табудың қажеттілігі жоқ. Бұл жағдайларда оларға тәуелді шамаларды өлшеумен шектелуге болады, мысалға резонансты сіңірудің амплитудасының белгісі. Амплитуданы өлшеуді қарапайым қолжетімді аппаратурада жүргізуге болады.

ЯМР әдісінің артықшылығы өлшенетін параметрлердің мәнінің кең аралығы.

Спиндік жаңғырық құрылғысының көмегімен релаксация уақытын  $10^{-5}$ -тен 100 с-ке дейін 3-5% қателікпен анықтауға мүмкіндік бар. Бұл ерітіндінің концентрациясын өте кең аймақта 1...2 ден  $10^{-6}$ ... $10^{-7}$  моль/л дейін анықтауға мүмкіндік береді. Жиі қолданылатын аналитикалық әдіс, градуирлік график әдісі болып табылады.

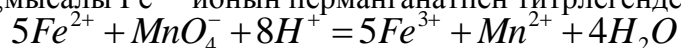
Қазіргі кезде көп парамагнитті иондарды фтор ( $^{19}\text{F}$ ) ядроларының және протондардың релаксация жылдамдығы бойынша тура аналитикалық анықтау әдістемелері құрастырылған. Әсіресе релаксациялық әдісті жылжымалы сұйықтағы парамагнитті иондардың концентрациясын және ерітіндідегі парамагнитті иондардың концентрациясын және ерітіндідегі парамагнитті заттарды дистанциялық анықтауда (бұл технологиялық процесс кезінде парамагнитті заттардың концентрациясын қадағалауға мүмкіндік береді) қолдануға болады.

7.17 теңдеуіне негізделген тура анықтаулармен қатар, магнитті-релаксациялық әдісті титриметриялық әдістерді құрастыру үшін жиі қолданады. Бұл әдістер ерітіндідегі парамагнитті заттардың концентрациясының ядролардың магнитті релаксациясының жылдамдығына сызықтық тәуелдігіне негізделген.

Титрлеу қисығы ядролардың релаксация жылдамдығының қосылған титрант көлеміне тәуелдігі түрінде болады. Кейбір титрлеу қисықтары 7.5 суретінде көрсетілген. Бұл суреттегі 1-ші қисық релаксация жылдамдығын өзгеруін сипаттайды, мұнда титрлеу реакциясының нәтижесінде парамагнитті ион тұнбаға түсіп, диамагнитті қосылыс түзеді. Мұндай титрлеу қисығы мыс ионын купферрон ерітіндісімен титрлегенде болады. Эквиваленттік нүкте титрлеу қисығының сынуына сәйкес келеді.

Титрлеу қисығының түрі өзгермейді, егер анықталатын парамагнитті ион титрлеу кезінде тұнба түзбей, ерітіндіде диамагнитті комплексті қосылыс түзсе де. Оған мысал ретінде  $Fe^{3+}$  ЭДТА ерітіндісімен титрлеуді келтіруге болады.

7.5 суреттегі 2-ші қисық титрлеу кезінде релаксация жылдамдығының өсуі көрсетілген. Бұл жағдай, мысалы  $Fe^{2+}$  ионын перманганатпен титрлегенде орын алады:



Бұл титрлеудің нәтижесінде  $Fe^{3+}$  және  $Mn^{2+}$  иондары түзіледі, олар жоғары релаксациялық эффективтілік коэффициентке ие, реакцияға түскен  $Fe^{2+}$  иондарына карағанда, осы жағдай титрлеу кезінде протондардың релаксация жылдамдығын арттырады. Эквиваленттік нүктеге жеткенде релаксация жылдамдығы тұрақты болып қалады. Сонымен қоса диамагнитті заттарды парамагнитті титрантпен титрлеу әдісі жіне т.б әр түрлі әдістемелер құрастырылған.

ЯМР әдісінің негізгі артықшылығы – концентрацияны кең аралықта анықтауға мүмкіндік береді  $10^{-5}$  ...  $10^{-6}$  дан 1...2 моль/л дейін және жоғары, анализ үшін ерітіндінің аз мөлшердегі көлем (0,1...0,5 мл) керек. Зерттелетін ерітіндіге әр түрлі қондырғылар батырудың қажеті жоқ.

ЯМР-да өлшеу ерітіндідегі тұрақсыз парамагнитті бөлшектердің концентрациясын бақылауға мүмкіндік береді, мысалға қандайда бір реакцияның нәтижесінде түзілетін. Әсіресе ЯМР көмегімен бақылауды автоматтау бағыты қызық, өйткені бұл әдіс жылжымалы сұйықты зерттелетін ерітіндіден үлгі алмай дистанциялық анықтауға мүмкіндік береді. Әдістің бағалы ерекшелігі интенсивті боялған және лай ерітінділерді, қышқыл, сілті, беттік активті және т.б заттар қатысында анализдеуге мүмкіндік береді. Бірақ көптеген артықшылықтарына қарамастан магнитті-релаксациялық әдіс аналитикада толықанды қолданып жүрген жоқ, бұл оның күрделілігіне және аппаратураларға қол жетпеуіне байланысты.

### **3. Масс – спектрометриялық әдістер.**

Масс-спектрометриялық әдіс анализі атомдар ионизациясы және анықталатын зат молекуласы және кеңістікте пайда болған иондардың ары-қарай бөлінуіне енгізілген. Бірінші масс-спектр Ұлыбританияда Дж. Дж. Томсон (1910ж.), ал содан кейін Ф. У. Астоном (1919 ж.) алған. Олар тұрақты изотоптардың ашылуына әкеледі. Басында масс-спектрометрия элементтердің изотопты құрамын анықтауға және олардың атомдық массасын өлшеуге қолданылған.

Қазіргі уақытта масс-спектрометрия, табиғатта изотоптардың таралуы және атомдар мен ядролар массасы туралы ақпарат алатын негізгі әдістерінің бірі болып табылады. Изотоптар массасы қатынастары шешелік балалық сәулелену ( $U$ -  $Pb$ ,  $K$ - $Ar$ ,  $Rb$ -  $Sr$  жұптар) бойынша геологиялық, археологиялық, және басқа объектілердің жасын анықтайды. Изотопты масс-спектрометриялық анализ белгіленген атомдар әдісінде қолданылады. Ал белгі ретінде тұрақты изотоптар пайдаланылады.

Әдіс қатты неорганикалық заттар және материалдардың элементтік анализі үшін қолданылады. Неорганикалық газдардың молекулярлы анализі аналитикалық масс – спектрометрияның басты аспектісі болып табылады. Масс – спектрометрия көмегімен жер, Марс және Шолпан атмосфераның жоғарғы қабатының иондық және бейтараптық құрамын өлшеуге болады. Медицинада масс – спектрометрия респиратты газдардың экспрессті әдіс анализі ретінде қолданылады.

Аналитикалық масс – спектрометрия келесілерге ажыратылады:

Анықтауда сезімталдығы жоғары;

Әмбебаптылығы – элементтерден күрделі белок молекулаларына дейінгі объектілерді кең анализдеуге мүмкінділігі;

Жоғары спецификасы және селективтілігі;

Әдіс негізі

Белгілі мақсаттағы анализ үшін спецификалық атомдармен молекулалар ионизациясының әртүрлі тәсілдері бар.

**Ионизация тәсілдері**

**Аналитикада пайдалануы**

Электронды соғу

Изотопты анализ, неорганикалық газдардың молекулярлы анализі

Химиялық ионизация

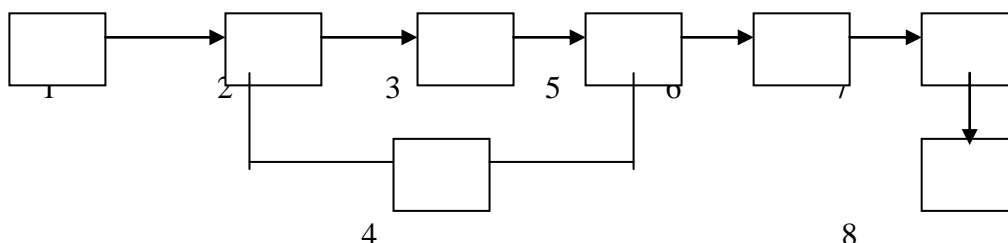
Органикалық қосылыстар анализі

Лазерлі сәулеленуі

Қатты неорганикалық заттардың элементті анализі

Ионизацияның альтернативті әдістердің дамуына қарамастан, зерттеулерде, көбінесе органикалық құрылымдық анализде электронды соғу ионизациясын қолданумен жүреді.

Ионизденген атомдар мен молекулалар масс – спектрометрде олардың массалары бойынша бөледі. Оны мына схемада көруге болады.



Сурет. Масс – спектрометрдің принципті схемасы.

Ол сынама енгізуге арналған құрылғыдан (1) тұрады. Онда газдар тәсілсіз енгізіледі, ал сұйықтар алдымен булануды. Жүйе тапсырмасы ионды қысым  $10^{-3} - 10^{-2}$  болу үшін, керекті газ тәріздес сынама мөлшері енгізілуге негізделген. Мұнда молекулалар ионизденеді. Электронды соғу ионизациясы кезінде электрондар ыстық катодпен шығарылып, анодқа баратын жолда енгізілген зат молекуласымен соқтығысады. Бұл молекулалардың бір бөлігін электрондар иониздейді. Мұнда пайда болған иондар ионизация зонасынан шығарылады.

Бейтарап молекулалар вакуумды насос арқылы шығарылады. Прибордың барлық түйедегі биік вакуум астында орналасқан (вакуумды жүйе 4). Жылдамдатылған иондар масс – анализаторға (5) түседі. Мұнда иондарды масса бойынша бөледі. Бөлінген ион шоқтары сосын детекторға (6) түседі. Онда ионды ток электрлік сигналға айналады. Ол күшейткішпен (7) күшейтіледі және ЭВМ (8) арқылы өнделеді.

Көбінесе магнитті және квадрупольді масс – спектрометрлер кең таралған.

Сондай-ақ масс – анализаторлар да қолданылады. Бұл масс – спектрометриялардың әрбіреуі газ хроматографпен байланысады.

Магнитті масс – спектрометрияда масс – анализатордағы иондарды бөлу үшін біртекті магнит өрісі қолданылады.

Жылдамдық потенциалы  $U_0$  арқасында иондар кинетикалық энергияға ие болады.

$$E = z U_0 \\ = \frac{1}{2} m v^2$$

Мұндағы:  $z$  – ион заряды;  $m$  – ион массасы;  $v$  – ион жылдамдығы.

Осыдан:

$$V = \sqrt{2 U_0 z / m} \quad (1)$$

Зарядталған иондар, ұйымдасқан шоқ ретінде кіретін диафрагма (S1) арқылы масс - анализаторға түсіп, ең алдымен бөлінеді, содан соң радиус (r) жасап (S2) саңлауында шоғырланады. Бұл кезде айланып жүрген ионға центртрагқыш күш

#### **Элементті талдау.**

Масс- спектрометрияның негізгі бөлігін қатты заттардың элементті анализі құрайды. Ионизация жасамас алдында бұл заттарды атомды күйге ауыстыру керек. Ол үшін жеткілікті жоғарғы энергия қажет. Сондай – ақ бұл мақсатта қолданылатын басқаша айтқанда энергия көздері бір уақытта қатты заттарды атомизациялануы және ионизациялануын қамтамасыз етеді.

Бөлшектерге әсер етілген энергияның мөлшері азырақ болғандықтан, пайда болған иондардың энергетикалық мінездесесі әртүрлі болады. Сондықтан иондар пайдаланатын жылдамдық, олардың массасы мен зарядына тікелей байланысты бола алмайды. Осыған байланысты масс-спектрометрияның қабатталған фокусировкасы энергияны шашырату үшін пайдаланылады.

Сапалық анализ әдісі масс-спектрдегі пайда болған сызықтардың орналасу тәртібін анықтауға негізделген. Танымдық процесі атомдық-эмиссиялық спектрлі анализ сияқты сызыққа негізгі элементтің байлауы немесе ішкі стандарттың енгізілуі арқылы өтеді.

Шашыратқыш масс-спектрометрияның артықшылығына сезімталдығы мен селективностің жатқызуға болады. Көпэлементті әдіс бір уақытта 60-70 ке жуық элементтерді анықтауға мүмкіндік береді.

#### **Бақылау сұрақтары:**

1. Электронды парамагнитті резонанс (ЭПР) құбылыстың негізі?
2. Магнитті резонанс теп қандай өтулерді айтады?
3. Экрандау константа деген не?
4. ЯМР спектрометрдің схемасы неден тұрады?
5. Масс – спектрометриялық әдістің негізі неден тұрады?
6. Масс – спектрометрдің принципті схемасы.

#### **V бөлім. Талдаудың биологиялық әдістері.**

##### **Тақырып 5.1. Талдаудың биологиялық әдістері. Аналитикалық индикаторлар.**

#### **Жоспар:**

1. Биологиялық талдаулардың сипаттамасы.
2. Индикаторлық ағзалар ретінде омыртқасыздарды пайдалануы.
3. Элементтердің микроөлшерін анықтауға омыртқаларды қолдануы.

#### ***1. Биологиялық талдаулардың сипаттамасы.***

Биологиялық талдау әдістері, тірі ағзалардың қалыпты функционалдық пен өмір сүруіне, нақты химиялық құрамы бар орта қажеттілігінде негізделген. Егер орта өзгерсе, мысалы, ортадан қандайда бір компоненттің жойылуы немесе белгілі уақыттан соң қосымша ағзалардың (қосылыстың) қосылуы, кейде бір уақытта, сәйкес жауапты сигнал береді.

Биологиялық әдісте аналитикалық индикатор ретінде әр түрлі тірі ағзалар, олардың мүшелері мен жасушалары, физиологиялық функциялары ж/е т.б. болып табылады. Индикаторлық ағзалар ретінде микроағзалар, омыртқалы және омыртқасыз және де өсімдіктер болуы мүмкін. Тірі ағзаларға байланысты барлық қосылыстарды :1) өмірге қажетті; 2) улы; 3) физиологиялық белсенді емес болып бөлінеді. Тек алдыңғы екі жағдайда тірі ағзалардың салыстырмалы тез жауап реакциясын (аналитикалық сигнал) күтуге болады. Физиологиялық белсенді емес ағзалар өзге нәтижелерді беру мүмкін, немесе оларды белсенді түрге не ингибиторлармен, не ағзалардың өмір сүру үрдістердің стимуляторлармен әрекеттескенде, айнадырады.

Индикаторлық заттардың тандауы анықталатын затқа тәуелді. Қатты, сұйық және газ орталардың химиялық құрамының өзгеруіне байланысты индикаторлардың сигналы әр

түрлі болады; тәртіп мінезінің өзгеруі, өсу интенсивтілігі, метаморфоздың жылдамдығы, қанның құрамы, биоэлектрлік белсендігі, қорыту және тынысу органдардың функцияларының өзгеруі. Эффекті көрсеткіші - индикатордың тірі қалуы немесе өлуі.

Химиялық қосылыстың және индикаторлық әрекеттесуі келесі күрделі сызба арқылы қарастыруға болады:

Анықталатын қосылыс → мембрана → жасуша → орган → органдардың жүйесі → ағза → экологиялық жүйе.

Бір қалыпты затқа индикаторлық ағзалардың жауапты сигналы әр түрлі болады: аз концентрациялар ағзаның тіршілік үрдістерді артырады, жоғары концентрациялар – керісінше азайтады.

## ***2. Индикаторлық ағзалар ретінде омыртқасыздарды пайдалануы.***

Ортаның химиялық құрамы өзгерген кезде омыртқасыздардың жауапты сигналы, қозғалыс реакцияларының өзгеруіне әкелетін тітіркену, көоектену шаралары, көбею жылдамдығы және басқа биохимиялық және физиологиялық өзгерістер.

Аналитикалық мақсаттар бойынша, көп таралған инфузориялар *Paramecium candidum*, арқылы ауыр металдардың иондарын анықтайды. Бірақ аниондарды анықтамайды. Көректену ортаға этанол, сахароза, фурфурол, альдегид, сірке қышқылы, кальций хлорид ерітінділердің микромөлшерін қоқанда инфузориялардың қозғалыс жылдамдығы көбееді. Белгілі концентрацияларда элементорганикалық қосылыстар олардың көбею көздердің бірі деп саналады.

Шаяндарды – сулы омыртқасыздарды, судын санитарлық-гигиеналық жағдайын анықтау үшін қоланады. Аналитикалық сигнал ретінде, аяқтардың қозғалыс жиілігі, аман қалуы, өлген ағзалардың денелердің түстері және тағы басқалар. Индикатор ретінде дафнияларды пайдаланады. Жәндіктердің жылдамдығын өзгеруін және траекториялардың тіркеу, арқылы, мысалы шіркеунің құртарының аман қалуын судағы пестицидтердің мөлшерін анықтайды.

Микроскоп арқылы, құрттардың қозғалыс жылдамдығы мен түрі және де өмір сүру уақытын қадағалау арқылы, метал иондардың микромөлшерін анықтайды.

## ***3. Элементтердің микромөлшерін анықтауға омыртқаларды қолдануы.***

Медициналық-биологиялық мәселелерді шешу үшін, классикалық индикатор ретінде амфибияларды пайдаланады.

*Rana pipibunda* бақаның бөлек органдарда фармацевтикалық препараттардың физиологиялық белсендігі анықталады.

Кейбір ауыр металдардың, қышқыл мен сілтілердің концентрацияларын анықтағанда индикатор ретінде жүйке кездемесінің биопотенциалы қолданылады. Бақаның седалищ жүйкесінің биопотенциалы көбейсе немесе азайса, марганец хлоридтың мөлшерін 1нМ немесе 1 мкМ аралығында анықтауға болады. Мыс ерітінділер 1-10 нМ концентрациялар аралығында жүйкенің белсенділігін азайтады.

Сонымен, биологиялық талдау әдістері, жоғары сезімталдығымен бейорганикалық және органикалық физиологиялық белсенді қосылыстарын анықтйды, әсіресе ол өте манызды табиғи объектілерді анықтағанда. Биологиялық әдістердің көмегімен талдаудың уақыты қысқартылады. Биологиялық әдістер бойынша, химиялық және физикалық әдістермен анықталмайтын мәселелерді шешуге болады, мысалы, зерттелетін объектілердің жалпы ұйттылығын.

### **Бақылау сұрақтары:**

1. Биологиялық әдістерінің негізі неді?
2. Биологиялық әдістерде аналитикалық сигнал не болады?
3. Биологиялық әдістерде индикатор ретінде қандай ағзаларды пайдаланады?
4. Биологиялық әдістер бойынша қандай мәселелерді шешуге болады, пайдалану аймақтары қандай?

## **VI бөлім. . Бөлу мен қойылтудың әдістері.**



## Тақырып 6.1. Бөлу мен қойылтудың әдістері. Гибридті және аралас әдістер.

### Жоспар:

- 1.Талдау әдістерінің қысқаша сипаттамасы.
- 2.Бөлу және қойылту әдістері.
3. Басқа бөлу әдістері.

#### *1.Талдау әдістерінің қысқаша сипаттамасы.*

Селективті аналитикалық реакциялар өте көп. Сол үшін сапалаық және сандық талдаудың алдын ала зерттелетін компоненттерді бөлу керек. Кейде анықталатын ерітінділерде зерттелетін компоненттердің мөлшері анықталатын шегінен өте аз болады. Сол кезде анықталатын компоненттерін қойылтуын өткізу керек.

Кезде бөлу мен қойылту операцияларын біріктіреді. Қойылту мен бөлу әдістері, заттардың екі фазадағы таралуында негізделген. әр бір бөлу үрдістерде келесі сатылар өткізілу керек: 1. фазалардың әрекеттесу және олардың арасындағы тепе-тендік процесі пайда болу; 2. фазалардың бөлінуі.

Бөлу әдістерді екі фазанын физикалық табиғаты және компоненттің екі фазадан бір рет немесе бірнеше рет бөлінуі бойынша бөлуге болады. Анықталатын компоненты бір ретті бөліп алу – статикалық әдіс, ал бірнеше рет бөліп алу – динамикалық (хроматографиялық) әдісі деп атайды.

Фазалардың агрегаттық күйлері қатты, сұйық және газ түрінде болады. Бөлу үрдісінде фазалардың үйлестіруі келесі болады: газ-сұйық (Г-С), газ-қатты (Г-Қ), сұйық-қатты (С-Қ). Жалпы жіктелуі бөлу үрдістердің табиғатына қарай химиялық, физико-химиялық (экстракция, сорбция, қоса тұну, электрохимиялық әдістер ж/е т.б.), физикалық (бұландыру, белгілі кристалдану ж/е т.б.).

Қойылту әдістерде келесі сандық сипаттамалармен қолданады:

Бөлу дәрежесі:  $R=Q/Q^0$

Қойылту коэффициенті:  $K= (Q/Q_M) / (Q^0/Q^0_M)$

Бөлу коэффициенті:  $S= (Q/Q_M) / (Q^0/Q^0_M)$ , яғни  $S=1|K$

$Q^0$ ,  $Q$ -микроэлементтің концентратта және үлгідегі мөлшері,

$Q^0_M$ ,  $Q_M$ - матрицанын мөлшері қойылту алдында және одан сон.

Кәзіргі кезде өте көп тараған гибридті және аралас әдістер.гибридті әдістерде бір аспапта компоненттің қойылту немесе бөлу үрдісі мен оның анықтауы біріктіріледі. Мысалы, қағаздағы титриметриялық хроматографиясы.

Аралас әдістерде қойылту және сандық анықтауы әр түрлі аспаптарда жүргізіледі. Мысалы: экстракциялық-спектрлік, экстракциялық-фотометриялық, экстракциялық-атомдық-абсорбциялық, экстракциялық-люминесценттік ж/е т.б. әдістер.

#### *2.Бөлу және қойылту әдістері.*

Қойылту мен бөлу қажеттілігі келесі фактордің болуына тиісті:

1. сынамада талдауға кедерге жасайтын компоненттер бар,
2. анықталатын компоненттің мөлшері анықталатын шектен аз болуы,
3. анықталатын компоненттердің сынамада таралған бірдей емес,
4. аспаптарды градуирлеу үшін стандартты үлгілер жоқ,
5. сынама өте уытты, қымбат немесе радиоактивті.

Бөлу – бұл операция (үрдіс) нәтижесінде, бастапқы қоспаны құрайтын компоненттер бір-бірінен бөлінеді.

Қойылту – бұл операция (үрдіс) нәтижесінде, микрокомпоненттің мөлшері (концентрациясы) макрокомпоненттің мөлшеріне (концентрациясына) қатынасы көбееді.

Бөлу кезінде компоненттердің концентрациялары бір-біріне жақын немесе мүлдедем басқаша болады. Қойылту әдісті компоненттердің концентрациялары бір-бірінен өзгеше болған жағдайда өткізеді. x

Бөлу мен қойылту топтық және индивидуалдік болып бөлінеді: топтық кезінде – бір тісілде бірнеше компоненттер бөлініп шығады ал индивидуалдік кезінде - үлгіден бір

компонентті бөліп шығарады немесе бірнеше компоненттерді біртіндеп бөліп алады. кәзіргі кезде бөлу әдістердің бірі, анықталатын немесе кедергі жасайтын компоненттерді басқа фазаға аудару – қатты, сұйық, газдық. Бірнеше иондарды бөліп алу үшін ерітіндінің рН-ын өзгертеді және кейбір иондарды ерітің комплексті қосылыстарға аударды.

### **3. Басқа бөлу әдістері.**

Заттарды бөлу үшін фазалық өтулерді кен қолданады- сублимация, бұлану, айдау әдісі, дистилляция, зоналық балқу, газ немесе сұйық фазадан кристалдану. Бұл барлық үрдістер заттын сұйық немесе қатты фазадан газдық фазаға өту және керісінше, газдық немесе сұйық фазадан қатты фазаға өтуіне байланысты.

Затты тазартудың тағы бір тәсілі – сублимация (возгонка). Сублимация – қатты заттың қыздырғанда бірден булануы, суытқанда қайтадан кристалдануы (десублимация).

Қаныққан бу қысымы сублимация температурасына тәуелді. Ол Клаузиус – Клайперон теңдеуімен анықталады:

$$d \ln p / dT = Q / RT^2$$

P-қысым

T-абсолюттық температура

Q- өту жылыуы

R- универсалды газ тұрақтысы

Сұйықтарды тазарту үшін қайта айдау тәсілін пайдаланады. Әр таза сұйықтық белгілі бір тұрақты температурада қайнап, буға айналады. Қайта айдау осыған негізделген.

Булану (айдау)- заттын сұйық (қатты) түрінен газ күйіне (бу күйіне) өтуі. Газ түрінде бөліп алу үшін, элементтердің сутекпен, оттегімен, галогендермен жеңіл ұшқыш қосылыстарды пайдаланады.

Кристалдану бөлу әдістер фазалардың құрамындағы айырмашылықтарында негізделген. Бұл үрдіс заттардың тепе-теңдік фазалардағы болатын концентрациялардың қатынасын көрсететін, термодинамикалық және тепе-теңдік коэффициентермен сипатталады:

$$K_0 = x(1-y)/y(1-x).$$

$K_0$  - бөлу коэффициенті

x, y - қатты, сұйық немесе газдық фазадағы компоненттің мольдік үлесі.

Микроқоспаларды қойылу үшін зоналық балқуды қоланады. Сол үшін контейнердегі затты қыздырғыштан өте ақырын жүргізеді, қатты зат бақиды, сосын таза затқа кристалданады, ал қоспалар балқымада қалып контейнердің аяғында жиналады. Егер операцияны бір неше рет өткізсе, қоспалар контейнердің аяғында жинақталады. Қоспалардың контейнер ұзындығы бойынша таралуы қыздыратын зоналардың санына байланысты.

Сонымен, контейнердің аяғында қоспалардың жинақтауы, бізге контейнердің ортасындағы заттын талдауға және тазалық дәрежесін анықтауға мүмкіншілікті тудырады.

Зерттелетін затты қосалқы заттардан тазарту үшін қайта кристалдау, возгонка, қайта айдау тәсілдерді қолданылады.

Қайта кристалдау. Қайта кристалдау арқылы кристалл заттарды, әсіресе тұздарды жақсы тазартуға болады. Ол үшін анализге даяр затты суға салып, 90-95<sup>0</sup> С ерітеді. Ыстық ерітіндіні ерімеген қалдықтан бөлу үшін сүзеді. Сүзгіден өткен ерітіндіні суытады. Сол кезде таза зат кристалл күйінде тұнбаға түседі де, қосалқы заттар ерітіндіде қалады. Таза кристалл затты ерітіндіден сүзіп алып, сүзгімен кептіріп талдауға қажет мөлшерді алады. Қажет болған жағдайда тағы қайта кристалдауға болады.

**Бақылау сұрақтары:**

1. Анықталатын элементтерді алдын ала бөлу мен қойылтудың мақсаты қандай? Гибридті әдістер дегеніміз не?
2. Сублимация дегеніміз не? Ол сандық тұрғыда қалай сипатталады?
3. Бөлу мен қойырту әдістерінің қысқаша сипаттамасы?
4. Қайта кристалдау үрдісі не үшін қажет және қалай жүргізіледі ?
5. Қойылтудың сорбциялық әдістері неде негізделген? Физикалық адсорбция мен хемосорбцияның айырмашылығы неде?

### Қолданылған әдебиеттер тізімі.

- 1.Алексеевский В.Б., Бардин В.В., Бойчинова Е.С., Булатов М.И., Калинин И.П., И-М.А. Кедринский, В.И.Мосичев, Г.И. Николаев. Талдаудың физикалық-химиялық әдістері. ЖОО-на арналған тәжірибелік нұсқау, оқу құралы. Л.:Химия, 1988.
- 2.А.Т. Пилипенко, И.В. Пятницкий. Аналитикалық химия. Екі кітап. М.:Химия, 1990.
- 3.Ю.А. Золотов, Е.Н.Дорохова, В.И. Фадеева. Аналитикалық химия негіздері. Екі кітап. ЖОО-на арналған оқулық. М.: Высшая школа, 1999.
- 4.А.П. Крешков. Аналитикалық химия негіздері. Екі кітап. ЖОО-на арналған оқулық. М.: Химия, 1970.
- 5.И.К.Цитович. Аналитикалық химия курсы. ЖОО-на арналған оқулық. М.: Высшая школа, 1972.
- 6.В.Ф. Барковский, С.М. Горелик, Т.Б. Городенцева. Талдаудың физикалық-химиялық әдістері бойынша практикум. АОО-на арналған нұсқаулық. М.: Высшая школа, 1963ж.
- 7.М.М. Кустанович. Спектрлік талдау. М.: Наука, 1988.
- 8.И.Н. Ляпунов, К.И. Гуревич. Талдаудың физикалық-химиялық әдістері.
- 9.Талдаудың физикалық-химиялық әдістері бойынша практикум. (О.М. Петрухиннің редакциясымен). М.: Химия, 1987.
- 10.Б.Г. Орешникова Спектрлік талдау. М.: Высшая школа 1982ж.
- 11.В.Ф. Барковский, Т.Г. Городничева, Н.Б. Попова Талдаудың физикалық-химиялық әдістерінің негіздері – М.: Высшая школа, 1983ж.
- 12.П.К. Агасян, Е.П. Николаева. Талдаудың электрохимиялық әдістерінің негіздері – М.: Издательство МГУ, 1986ж.