

ӘЛ-ФАРАБИ атындағы ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

А. Г. Исмаилова

ҚОРШАҒАН ОРТА ОБЪЕКТІЛЕРІН
ТАЛДАУДАҒЫ ХИМИЯЛЫҚ
ЖӘНЕ АСПАПТЫҚ ӘДІСТЕР

Оқу құралы

Алматы
«Қазақ университеті»
2018

ӘОЖ 502/504(075.8)

КБЖ 20.1я73

И 88

Баспаға әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университеті химия және химиялық технология факультетінің Ғылыми кеңесі және Редакциялық-баспа кеңесі (№4 хаттама 29 желтоқсан 2017 жыл); әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің жанындағы ҚР БЖҒМ-нің жоғары және жоғары білім беруден кейінгі Республикалық оқу-әдістемелік кеңесінің «Жаратылыстану ғылымдары», «Гуманитарлық ғылымдар», «Әлеуметтік ғылымдар, экономика және бизнес», «Техникалық ғылымдар және технология», «Өнер» мамандықтары тобы бойынша оқу-әдістемелік бірлестігі мәжілісінің шешімімен (№2 хаттама 29 маусым 2017 жыл) ұсынылған

Пікір жазғандар:

химия ғылымдарының кандидаты, доцент **Г.Л. Бадавамова**
химия ғылымдарының кандидаты, доцент **Г.Т. Азимбаева**
химия ғылымдарының кандидаты, доцент **К.Т. Кашаганова**

Исмаилова А.Г.

И 88 Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер: оқу құралы / А.Г. Исмаилова. – Алматы: Қазақ университеті, 2018. – 156 б.

ISBN 978-601-04-3264-2

«Қоршаған орта объектілерін талдаудағы химиялық және аспаптық әдістер» атты оқу құралында қоршаған ортаны қорғаудағы маңызды іс-шараларды жасау аналитикалық бақылау үлесіне жататындығы түсіндіріледі. Соңғы жылдардағы дабыл қағып жүрген экологиялық жағдайлар аналитикалық зерттеулерді қажет етуде. Кез келген материал сапасының критерийлері мемлекеттік стандарттармен байланысты. Аналитикалық бақылау әдісін рационалды түрде таңдау, метрологиялық қамтамасыз ету мен стандарттау сапалы өнім алудың шешуші факторлары туралы мәліметтер берілген. Сонымен қатар бақылау орындалуының негізгі сатылары және объектілерді талдаудың химиялық және аспаптық әдістері келтірілген.

Оқу құралы «Химия», «Бейорганикалық заттардың химиялық технологиясы» мамандығы бойынша бакалавриат студенттері мен магистранттарға арналған және химиялық талдауды орындайтын кез келген ЖОО-ның студенттері үшін пайдалы.

ӘОЖ 502/504(075.8)

КБЖ 20.1я73

ISBN 978-601-04-3264-2

© Исмаилова А.Г., 2018

© Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ, 2018

КІРІСПЕ

Қоршаған ортаның ластану мәселесі барған сайын ғаламдық сипатқа ие болып келе жатыр. Қоршаған орта табиғи немесе жасанды болсын, алуан түрлі материалдардан тұрады, ал материалдарды құрайтын – химиялық заттар. Сол себепті қоршаған ортаның сапасын бақылау – адамдардың өмір сүру ортасын қоршайтын объектілердің (атмосфера, гидросфера, топырақ және т.б.) химиялық құрамы туралы сенімді мәлімет алу.

Қоршаған орта объектілерінің бақылауын қамтамасыз ету үшін арнайы мемлекеттік экологиялық ұйымдар құрылады. Экологиялық объектілердің сапасын зерттейтін талдау салалары экологиялық мониторинг және экоаналитикалық бақылау деп екіге бөлінеді. Мониторинг – табиғи орта күйінің өзгеруі туралы хабар алу. Ол алдын ала белгіленген уақыттық және кеністіктік тәртіпте арнайы аналитикалық құралдар мен әдістердің көмегімен жүзеге асады. Экоаналитикалық бақылау – зиянды заттардың қоршаған ортаға таралуы нәтижесінде табиғи объектілердің ластану деңгейі мен ластану көздерін анықтау мен бағалауға арналған шаралар жүйесі. Экоаналитикалық бақылау екі негізгі міндетті көздейді:

- қоршаған ортадағы зиянды заттардың мөлшері туралы біріншілік хабар алу және соның негізінде ластаушылардың одан әрі келіп түсуін болдырмауды немесе қоршаған орта объектілерін осыған дейінгі жиналған ластаушылардан тазарту қажеттілігін шешу;
- жасалған шаралардың тиімділігі туралы екіншілік хабар алу.

Демек, химиялық заттар туралы сенімді мәліметті алу үшін аналитикалық әдістер мен құрал-жабдықтар қажет.

Аналитикалық бақылаулардың техникалық мүмкіншіліктері соңғы жылдарда күрт өзгерістерге иеленіп дамуда. Ғылыми-техникалық даму қоғамның көркеюіне үлес қосады, алайда экологиялық зардаптар биосферадағы өзгерістерге, қоршаған орта деградациясына әкеледі. Топырақ, су, ауа қарқынды түрде өндірістік өнімдермен ластанып, табиғи ресурстардың азаюына алып келеді. Ластанудан қоршаған ортаны қорғаудағы маңызды

іс-шараларды жасау аналитикалық бақылау үлесіне жатады. Соңғы жылдардағы дабыл қағып жүрген экологиялық жағдайлар аналитикалық зерттеулерді қажет етуде.

Экономикадағы мәселе – өнім сапасын көтеру аясында аналитикалық бақылаудың рөлі маңызды. Кез келген заттың, материалдың сапасы химиялық құрамымен, қасиеттерімен, құрылысымен сипатталады. Бұл сипаттамалар тәжірибе жүзінде анықталады. Өнімнің сапасы жоғары болуы үшін айтылған сипаттамаларды өмір сүру циклінің барлық сатыларында (зерттеу, дайындау, эксплуатация) бақылау қажет.

Кез келген материал сапасының критерийлері мемлекеттік стандарттармен байланысты. Ғылым мен техниканың жетістіктері бойынша отандық және шетелдік тәжірибелерімен анықталатын стандарттар арқылы әрбір өнімнің көрсеткіштерін табады. Аналитикалық бақылау мәліметтеріне сүйеніп материалдың стандарттарға сәйкестілігі жоғары сапаның негізгі көрсеткіші болып табылады. Аналитикалық бақылау нәтижелерінің шыннайылығы қолданылатын өнімдердің және талдаудың сапасын жоғарылатуға жол ашады. Аналитикалық бақылауда табылған қателіктер арқылы шешімнің дұрыстығына немесе бұрыстығына көз жеткізуге болады, ол метрологиялық есептеулер арқылы орындалады. Метрология – өлшеулер, әдістер, қажетті дәлділіктерге қол жеткізу жолдары туралы ғылым. Аналитикалық бақылау әдісін рационалды түрде таңдау, метрологиялық қамтамасыз ету мен стандарттау сапалы өнім алудың шешуші факторлары болып табылады.

1. ҚОРШАҒАН ОРТА ОБЪЕКТІЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ОБЪЕКТІЛЕРІН (АУА, СУ, ТОПЫРАҚ, БИОЛОГИЯЛЫҚ НЫСАНДАР ЖӘНЕ Т.Б.) БАҚЫЛАУШЫ ҚЫЗМЕТТЕР

Қазіргі заманғы ғылыми көзқарас бойынша қоршаған орта объектілері ретінде адамзат тіршілік ететін шынайы және қоғамның өндірістік іс-әрекетімен өзгертілген табиғи ортаның жиынтығы қарастырылады, ол мынадай жүйеден тұрады: қоршаған табиғи орта – адам – техника.

Адамзат әрекеті мен техниканың дамуы табиғатқа мынадай геохимиялық әсер етуі ықтимал: табиғи қосылыстарға тән емес көптеген қосылыстардың синтезделуі; әртүрлі бағыттағы құрылыс, металлургиялық, химиялық зауыттар, түрлі транспорттар және т.б.; ауылшаруашылығында қолданылатын шектен тыс тыңайтқыштар, гербицидтер, пестицидтер т.б., қорыта айтқанда әртүрлі формадағы химиялық қосылыстар және олар белгілі бір ортада табиғат ластаушылар қатарына жатады. Сондықтан ластаушы химиялық заттардың болуын реттеп (регламенттеу), олардың тікелей және қосалқы әрекеттерін, тірі организмге жалпы әсерін бағалап отыратын көрсеткіш қажет. Ол санитарлы-химиялық ұйымдар зерттеу нәтижесінде мемлекеттік органдармен құжаттандырылған норматив – химиялық қосылыстардың шекті рұқсат етілген концентрациясы (ШРЕК) арқылы орындалады және ол табиғи объект түріне қарай түрлі теңдіктермен және өлшем бірліктермен өрнектеледі.

Өндірістік ластаулардағы химиялық заттардың болуын регламенттеу олардың тікелей және қосалқы әрекеттерін айқындай отырып, олардың тірі организмге жалпы түсуін бағалауға мүмкіндік береді. Барлық химиялық қосылыстар шекті рұқсат етілген концентрация шамасына және улылық әсерінің басқа да көрсеткіштеріне байланысты қауіптіліктің 4 деңгейіне бөлінеді:

- 1-деңгейге химиялық қосылыстардың әсерінен халықтың ең әлсіз топтарындағы мезгілсіз өлім немесе ауруларға әкелетін заттар;

- 2-деңгейге адамдардың өмірге қажетті физиологиялық функциялардың бұзылуына немесе аурулар мен мезгілсіз өлімге әкелетін заттар;
- 3-деңгейге жататын заттардың әсерінен сезім мүшелерінің тітіркенуі (аллергия), өсімталдыққа зиянды әсері, атмосфераның көрінуінің азаюы немесе қоршаған ортада тағы басқа қолайсыз әсерлер байқалуына әкелетін заттар;
- 4-деңгейге қазіргі білім деңгейінде ешқандай тура немесе жанама эффект байқалтпайтын заттар.

Осыған орай қоршаған орта объектілері үшін ластаушылардың қоршаған ортаға келіп түсу жолдары мен көздері туралы, оларды дәстүрлі және заманауи әдістермен аналитикалық міндеттерді шешетін экоаналитикалық бақылау керек. Экоаналитикалық бақылау жүйесіне нормативті-техникалық; әдістемелік; аппаратуралық; метрологиялық; мамандармен және ақпараттық қамтамасыз ету жатады.

Нормативті-техникалық қамтамасыз ету. Бұған нормативті-техникалық құжаттар жатады: регламенттер, нормалар, стандарттар. Улы заттарды және олардың шекті рұқсат етілген концентрацияларының деңгейін анықтауға, шекті мүмкін болатын шығаруларды бағалауға тиісті номенклатураны нормалау құжаттары және аналитикалық бақылаудың әр сатысын (сынаманы іріктеп алу, консервация жасау, тасымалдау, үлгіні алдын ала дайындау, талдауды орындау, нәтижелерін көрсету) регламенттейтін құжаттар.

Әдістемелік қамтамасыз ету. Экоаналитикалық бақылауда қолданатын талдау әдістері мен әдістемелері белгілі статусқа ие болуы керек, яғни аттестациядан өтіп, практикаға енгізілген болуы керек.

Аппаратуралық қамтамасыз ету. Барлық қолданылатын құрал-жабдықтар екі топқа топтастырылады: жалпы қолданыстағы және арнайы құрал-жабдықтар.

Метрологиялық қамтамасыз ету. Талдау нәтижелерінің қателіктерін регламенттейтін ғылыми-техникалық құжаттар болуы керек, метрологиялық тексеруден жыл сайын өткізіліп, қолданатын құралдарға қойылатын талаптарға сәйкестігі расталуы керек, стандартты үлгілер және т.б.

Мамандармен қамтамасыз ету. Экоаналитикалық бақылауды іске асыру үшін арнайы дайындалған мамандар қажет – экоаналитикалық аймағында аналитикалық химиядан белгілі білім деңгейге және өндірістік қызметінде қоршаған орта объектілерін талдауға дағдыланған мамандар.

Қоршаған ортаның ластануын, ауа, су, топырақ және өсімдіктердің ластану деңгейлерін (мониторинг) бақылауға алмай қандай да бір болжам жасау және оның алдын алу мүмкін емес.

1.1. Санитарлық-химиялық бақылау ұйымы

Қоршаған ортаның объектілері құрамындағы ауа, су, топырақтардың химиялық заттармен ластануын бақылау, өлшеу нәтижелерін осы заттардың шекті рұқсат етілген концентрациясымен (ШРЕК) салыстыруға негізделген.

ШРЕК зиянды заттардың көлем бірлігінде (ауа, су) немесе массадағы (топырақ) максимальді саны. Сонымен қатар ШРЕК шамасы қауіптілік шамасы және зиянды заттардың лимиттеуші көрсеткіштерін көрсетеді. Зиянды заттардың құрамын нормалау үшін тірі организмдермен жасалған тәжірибелердің токсикологиялық нәтижелері қолданылады.

ШРЕК – орнату процесі ұзақ әрі қымбат. Сондықтан соңғы жылдары уақытша гигиеналық нормативтерді әзірлеуде шамалы зиянды заттардың әсері ШЗЗӨ, мүмкін болатын химиялық заттар (МБХЗ) және мүмкін болатын химиялық қосылыстар (МБХҚ) қолданылады. Бұл нормативтер токсикологиялық болжау әдісімен экспресті, тәжірибелік зерттеу және есептеулер бойынша жұмыс істейді. Оларды 3 жылға орнатады, уақыты біткен соң ол қайта қаралу керек немесе шекті рұқсат концентрацияға (ШРК) ауыстырылады.

Іс жүзінде пайдаланылатын нормативтер: жұмыс аумағы және атмосфера ауасы үшін – шамалы зиянды заттардың әсерінің қауіпсіз мөлшерінің деңгейі (ШЗЗӨ); су үшін – шамамен суда, ауыз су және тұрмыстық су, қолдану объектілерінде мүмкін болатын химиялық заттардың деңгейі (МБХЗ); ал топырақ үшін – шамамен топырақта мүмкін болатын химиялық қосылыстардың деңгейі (МБХҚ) қолданылады. Осындай уақытша нормативтерді орнату шамамен 3 ай уақытты қажет етеді.

Атмосфералық ауа үшін ШРК (ШЗЗӨ) шамасы заттың мг мөлшері 1 м^3 ауаға ($\text{мг}/\text{м}^3$) қатынасымен сипатталады.

Су, ауыз су және тұрмыстық су, қолдану объектілерінде химиялық заттардың гигиеналық нормативі заттың 1 мг мөлшері 1 л көлемдегі ($\text{мг}/\text{л}$) қатынасымен өрнектеледі. ШРК (МБХЗ) – су құрамындағы қосылыстардың максимальды концентрациясы, ол организмге енгенде денсаулыққа өмір бойы қазіргі және кейінгі ұрпаққа тікелей немесе жанама әсері болмауы керек.

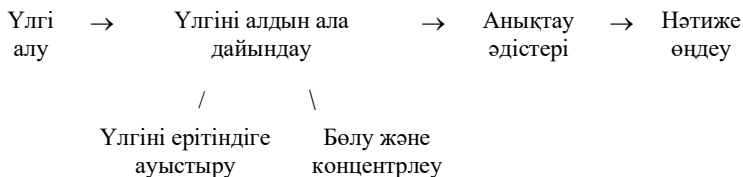
Балық шаруашылығының суы үшін өзіне тән нормативтері бар, бұл кезде судың тазалығы үшін талаптар қатал. Ал топырақ үшін ШРК (МБХҚ), әсіресе топырақтың егістік қабаты үшін құрылады және ол заттың 1 мг мөлшері 1 кг топырақ үшін ($\text{мг}/\text{кг}$) есептеледі.

2. ТАЛДАУДАҒЫ АНАЛИТИКАЛЫҚ БАҚЫЛАУ ПРОЦЕСІ ЖӘНЕ ОНЫҢ ОРЫНДАЛУЫНЫҢ МАҢЫЗДЫ САТЫЛАРЫ

Кез келген кәсіпорындар жұмысының қарқындылығы, шикізатты толық және комплекстік қолдану, өндіріс қауіпсіздігі мен қоршаған ортаға тигізетін зиянын анықтауда қолданылатын аналитикалық бақылаудың сенімділігі және әсерлілігімен байланысты болады. Практикадағы аналитикалық бақылау технологиялық регламенттердің қатаң сақталуын талап етеді.

Көп жағдайда аналитикалық бақылау операцияны регламенттеуден басталады. Олардың міндеті – лабораториялық үлгіні алу, объект құрамындағы анықталатын компоненттер мөлшерін барынша дәлдікпен табу және т.б. Үлгілерді регламенттелген әдістемелер бойынша талдайды.

Талдаудағы аналитикалық бақылау – зерттеудің бір түрі, оның нәтижелері бойынша зерттелетін заттағы анықталатын компоненттер құрамы бағаланады және оның нәтижелері арқылы анықталатын заттың стандарттарға сәйкестілігі жөнінде шешім шығарады. Ғылыми зерттеу жағдайында аналитикалық бақылау процесі жұқа химиялық микротехнология түрі болып табылады. Оған үлгіні таңдау және алу, үлгіні алдын ала дайындау, компоненттерді бөлу және анықтау жатады, оның қарапайым сызбанұсқасы 1-суретте келтірілген. Бұл сатылардың біртұтастығын түсіну қажет. Бұл талдаудағы қателіктерді болдырмаудың бірден-бір жолы. Аналитикалық бақылаудың маңызы орасан, себебі ол кез келген технологиялық процестің жүруін, қолданылатын шикізат пен дайын өнім сапасына баға беруге жол ашады.



1-сурет. Талдаудың қарапайым сызбанұсқасы

Зерттелетін объектінің түріне қарай аналитикалық бақылау зертханалары құрамы күрделі әрі тұрақсыз қосылыстарды анықтайтын кең диапазонда (100-ден 10^{-7} дейін) жұмыс жасайды. Мысалы, сұйықтықтар (электролиттер, ағынды сулар) және газ тәрізді қосылыстар (үрлеуге қолданылатын газ тәрізді қоспалар) талданады. Оларды аналитикалық химиядағы әртүрлі әдістерді қолдану арқылы ғана үлкен көлемде және көп сатылы талдау арқылы анықтайды.

Қазіргі кезде химиялық құрам анықтаудағы ілгерілеген зерттеу формасының бірі компьютерлік құрылғылар арқылы байланысқан автоматтандырылған жүйелер қолданылады. Яғни үлгіні таңдап алудан бастап нәтижелердің метрологиялық өңдеуіне дейінгі барлық әрекеттер адамдардың көмегінен автоматты түрде жүргізіледі. Мұндай жүйелер үшін датчик ретінде оптикалық және рентгендік квантомерлер, автоматтандырылған хроматографтар, газанализаторлар, масс-спектрометрлер қолданылады. Жүйелерге бақылаушы және басқарушы функциялар да беріле алады. Нәтижелер дұрыс болмаған жағдайда жүйе автоматты түрде өзгерістер орын алған жерлерді реттегіш немесе атқарушы механизм көмегімен көрсетіп береді. Сол себепті классикалық химиялық талдау әдістерімен қатар *аспаптық* әдістерге сұраныс және қолданыс өсуде, оларға қойылатын талап күшеюде.

Аналитикалық бақылаудағы заманауи талаптар тек химиялық анықтамаларды механизациялау және автоматтандыру, соның ішінде талдаудың компьютерленуі, унификациясы, метрологиялық қазіргі заманға лайықты нәтижелерін алу бойынша қойылады. Аналитикалық бақылаудың магистральді бағыттағы дамуының бірі ретінде математикалық тұрғыдан түсіндірілетін әртүрлі кең көлемде есептеулерді орындайтын түрлі деңгейдегі есептеу машиналарын қолдану және аналитикалық бақылаудың автоматтандырылуы өзекті теориялық мәселелердің шешілулеріне жол табады.

Аналитикалық бақылауды алға бағыттаушы ілімнің бірі хеометрика деп аталады. Хеометрика – математика мен химияның ұштасуынан пайда болған ғылыми пән. Бұл бағыт математикалық статистиканың тәсілін қолдана отырып, анықтайтын үлгінің сезгіштігін бақылауды жүргізетін арнайы есептегіш құ-

ралдармен жұмыс жасау арқылы зерттеу нәтижелерінің максималды қамтылуын басты мақсатта ұстайды.

Аналитикалық бақылауда үлгіні таңдау және өңдеу жұмыстары аналитикалық міндеттерді алға қою арқылы жүргізіледі және ол жағдайда келесі мәселелер ескеріледі:

1. Зерттелетін заттың химиялық құрамы, яғни анықталатын үлгі құрамындағы компонент мөлшері мен ілеспелі компоненттер;

2. Әдістемеге қойылатын метрологиялық талаптар

3. Еңбек сыйымдылығы, үнемділігі.

4. Талдау объектісінің сипаттамасы – физикалық формасы, көлемі бойынша қасиеттері, сыртқы ортаға байланысты объектінің реакциялық қабілеті.

5. Әдістің таңдалуы, орындалатын процестің қауіпсіздігі және күтілетін экономикалық тиімділік.

2.1. Талдауға үлгі алу

Талдау жүргізу үлгі алу шарттарына байланысты болады. Талдау жүргізетін орынға үлгінің сыртқы шарттары әсер етеді, ол аналитикалық әдістің тиімділігін арттырады. Талдау үшін үлгі алу, оның алыну сатысын білу, үлгіге әсер ету және ластану себептерін білу және т.б. факторларды ескеру аса маңызды. Осыған орай бастапқы үлгіден орташа сынама алынады.

Орташа сынаманы алу аналитикалық бақылаудың бірінші сатысы болып табылады. Оның міндеті – зерттелетін үлгі құрамынан сұрыптап алынған сынама нәтижелері объектінің немесе заттың барлық массасын сипаттап беруі керек, яғни алынған 1 г сынама табиғи немесе өндірістік өнімнің мың тоннаға дейінгі мөлшерінің мәліметін беруі тиісті.

Орташа сынаманы алу кезінде талдау объектісінің қасиеттерін: массасын, агрегатты күйін, біртектілік дәрежесін, уақытқа байланысты химиялық құрамының өзгергіштігін, объект қозғалысын, мысалы, тасымалдағыш лентадағы кендер және т.б. ескерілу қажет. Сынама алу үлгінің агрегаттық күйіне қарай негізгі үш топқа біріктіріледі: сұйық, газ және қатты. Сұйық және газ күйіндегі заттардан сынама алу қиын емес, себебі олар гомогенді. Табиғи қатты заттардың техникалық өнімдері біртект-

ті болмайды, сондықтан олардың орташа сынамасын алу қиынға соғады. Әр зат үшін құрамына сәйкес өзінің сынама алу әдіс-темесі мемлекеттік стандартқа сай болу керек. Қазіргі кезде сынама алу автоматтандырылған құрылғыларда орындалады. Біріншілік таңдап алынған сынаманың массасы әрқашан да көлемді, бірнеше жүздеген килограммға дейін барады. Талдау жасау үшін зертханаға алынған қысқартылған орташа сынаманың мөлшері 0,5-2 кг құрайды. Орташа сынама арнайы әдістер арқылы ұсақталады, араластырылады және қысқартылады. Зертханалық сынаманы орташа сұрыптауды кәсіпорынның техникалық бақылау (КТБ) бөлімі жүргізеді. Сынаманы ұсақтау әртүрлі ұсақтағыш құрылғыларда (беттік, дөңгелекті, өзекті, балғалы ұсақтағыштар) орындалады. Сынаманы ұсақтаумен бірге араластыру процестері жүргізіледі, оның бірнеше тәсілдері бар. Сынаманың ең аз мөлшері жүргізілетін химиялық талдауға тәуелді. Сынаманың қалған бөлігін бақылауға және арбитражды талдауға алып қалған жөн. Сынама алуда оның ластану жолдарын әрі жою мәселелерін білу керек. Талданатын сынама бетінің ластануы сапалы аналитикалық мәліметтерді алуға кедергі жасайды, беттік ластану табиғаты әртүрлі болады. Олар сынаманы сақтау және өңдеу сатыларында сынама бетіне әртүрлі қоспалардың әсер етуінен болады. Сынаманы кесу немесе шлифтеу кезінде микробөлшектер сынама бетіне қонады. Затты вакуумды жүйеде өңдеу кезінде май булары майлы насостардың көмегімен сынама бетіне жинақталады. Зерттелетін затты сақтайтын немесе алатын контейнерлерге қоспалардың түсіп ластануы да мүмкін. Металл бетінде активті жүретін химиялық реакциялардың әсерінен металдар тотығады және шіриді. Сынамадағы түзілген ластанулар зат құрамын өзгертуі мүмкін. Зат таза болған сайын оның өзгерісі қатты байқалады, мысалы, жартылай өткізгіштік заттарды талдау кезінде. Ұнтақ тәрізді заттардың бетінің ластануы талдау нәтижелеріне қатты әсер етеді. Заттың эксплуатациялық қасиеттері оның беттік қасиеттерімен байланыста болса (электртехникалық заттар, жарық қабылдағыштар), осы заттардан бұйымдар жасауға сынаманың ластануы кедергі жасайды. Соған сәйкес беттік ластануды бақылау және жою, ластанудың сынама бетін қорғау талдау процесіндегі маңызды жұмыс болып табылады.

Таза бетті алу және сол қалыпта сақтау үшін механикалық өңдеу (шлифтеу, полирлеу), қоршаған ортада химиялық және термиялық тазалау әдістері қолданылады. Бұл сынама бетінің ластану әсерін талдау нәтижесінде ең аз дәрежеде көрсетеді. Сұрыпталған орташа сынама дұрыс сақталып, тасымалдану белгілі құжаттарға сай орындалады.

Қазіргі уақытта практикада автоматтандырылған құрылғылар кең қолданылады, олар сынаманы алудан сынаманы өңдеуге және автоматты түрде тасымалдауға дейінгі процестерді атқарады. Осындай әртүрлі әдістермен сұрыпталған орташа химиялық талдауға жіберіледі.

2.2. Талдауға үлгіні алдын ала дайындау

Химиялық талдау орындалмас бұрын үлгі алдын ала дайындау процесінен өтеді, ол екі сатыда орындалады: сынаманы зерттелуге ыңғайлы формаға (ерітінді) ауыстыру және анықталатын компоненттерді бөлу мен концентрлеу әдістері.

Сынаманы зерттелуге ыңғайлы формаға ауыстыру немесе ыдырату мақсаты сынамадағы анықталатын компонентті ерітінді, газды фаза немесе жылдам еритін газды фазаға ауыстыру болып табылады. Ыдырату процесіне қойылатын негізгі талаптарға сынамадағы анықталатын компонентті жоғалтпау, басқа заттармен әрекеттесіп кетпеуін және сынаманың ластанбауын қадағалау жатады. Зерттелуге ыңғайлы формаға ауыстырылуы немесе ыдырату процесі орындалу үшін сынама құрамындағы анықталатын компоненттердің формасын және реакцияның химизмін жете түсіну керек. Сынаманы ыдырату көп еңбекті талап ететін операция және қатал шарттарда жүргізіледі: жоғары температура, агрессивті орта, жоғары қысым, арнайы құрылғылар, ыдыстар және т.б. Жүйелік қателіктерді болдырмас үшін стандартты үлгілермен салыстыру процесі қатар орындалған жөн. Ыдыратудың бірнеше тәсілдері (ылғал, құрғақ, арнайы, автоклавты) бар. Үлгіні ыдырату ылғал және құрғақ әдістер арқылы орындалады, ол зерттеу және анықталатын компоненттің мақсатына байланысты ашық, жабық жүйелерде жүргізіледі. Шартты түрде тез еритін қосылыстарды ыдырату ашық реакциялық жүйеде қалыпты қысымда; аз еритін қосылыстарды ыдыра-

ту, жоғары қысымда жабық реакциялық жүйедегі қиын еритін қосылыстарды ыдырату деп бөле аламыз. Тез еритін қосылыстарға тұздар, гидроксидтер және басқа да қосылыстар жатады, оларды еріту ешқандай қиындық туғызбайды. Аз еритін қосылыстарды ыдырату үшін ылғал және құрғақ әдістер қолданылады. Ылғал әдіс әртүрлі қышқылдар, сілтілер, олардың қоспасы, тұз ерітінділерімен жүргізіледі. Құрғақ әдіс балқыту немесе күйдіру әдістері арқылы орындалады.

Қиын еритін заттарды атмосфералық қысымда ашу әдісі ұзақ уақытты, көп күшті талап етеді және айтарлықтай таза болмайды, сондықтан соңғы уақытта герметикалық тұйықталған, қысымы және температурасы жоғары жабық жүйелі автоклавтар қолданылады. Автоклавты ыдырату – ыдырату процесінің жылдамдығын арттырады және анықталатын заттардың жоғалуын азайтады, еңбектің тазалық шарттарын жақсартады, жұмыс орнында зиянды заттардың әсерін төмендетеді, ыдырату процесі тез орындалады және қолданылатын реактивтер үнемді жұмсалады. Бұл әдістің тағы бір артықшылығы автоклав құрылғыларын тікелей анықтау жүйелерімен хроматографтарға, атом-эмиссионды спектрометрлерге, масс-спектрометрлерге жалғау арқылы байланыстыруға болады. Ол талдаудың тез әрі метрологиялық қасиетін жақсартады. Кез келген зерттеуші зерттеу объектісіне және мақсатына қарай ыңғайлы әдісті таңдай алады. Осындай тәсілдермен ыдыратылған объект құрамынан анықталатын компонент әрі қарай белгілі бір шарттарда әртүрлі бөліну әдістерімен бөлініп алынады.

Күрделі заттарды аналитикалық бақылауда объект құрамынан компонентті бірден анықтау әрдайым мүмкін бола бермейді. Сол үшін үлгіні алдын ала дайындаудың екінші сатысы бөлу және концентрлеу әдістері қолданылады.

Талдауда зерттелетін затты анықтау үшін алдын ала қандай да бір әдісті пайдалана отырып кедергі жасайтын қосылыстардың әсерін жою қажет болады.

Кедергі жасайтын қосылыстарды жоюдың екі әдісі бар. Соның бірі – бүркемелеу (жасыру), бұл жағдайда кедергі келтіретін қосылыс зерттеуге еш әсер етпейтін басқа формаға ауысады. Жасыру зерттелетін жүйеде орындала береді, дегенмен де бұл әдіс көп құрамды жүйелер үшін тиімсіз. Ал екінші әдіс – қосылыстарды бөліп алу (бөлу) әдісі.

Бөлу дегеніміз – белгілі бір процесс арқылы бастапқы қоспа құрамындағы құрамдастарды бірнеше фракцияға бір-бірінен бөліп алу сатысы. Бөлу кезінде құрамдастардың концентрациясы бір-біріне жақын болуы мүмкін.

Анықталатын құрамдастардың анықталу сезгіштігі төмен болған жағдайда концентрлеу әдісі қолданылады. Концентрлеу дегеніміз – белгілі бір процесс арқылы макроқұрамдас заттың құрамындағы зерттелетін микроқұрамдастың концентрациясын немесе мөлшерін жинақтап бөліп алу сатысы. Концентрлеу кезінде құрамдастардың концентрациялары бір-бірінен белгілі мөлшерде ажыратылуы керек. Концентрлеу процесі зерттелетін құрамдас анықталатын жүйеде біртекті таралмаған жағдайда орындалады.

Концентрлеу көптеген талдау әдістерінің мүмкіндіктерін кеңейтеді, матрицалық эффектіні жояды, кейбір әдістермен микрокомпоненттің анықталу дәрежесін мың немесе жүз есеге арттырады. Концентрлеу процесінде адекватты стандартты үлгіні пайдаланбауға болады: матрица негізінің жойылуы унифицирленген стандартты үлгіні қолдануға мүмкіндік туғызады. Концентрлеу екі жағдайда орындалады: жеке және топтық. Жеке концентрлеу – күрделі процесс, одан кейін бірэлементтік анықтау әдістері қолданылады (фотометрия, флуориметрия, атомды-абсорбциялық спектрометрия және т.б.). Топтық концентрлеуде бірден бірнеше микрокомпоненттер бөлінеді, сәйкесінше көп элементтік анықтау әдістері пайдаланылады (атомдыэмиссионды, рентгенфлуоресцентті, масс спектрометрлер және т.б.).

Талдаудың соңғы сатысының рационалды жолын таңдау, берілген әдістеменің метрологиялық сипаттамасына сәйкес анықталады (дәл көрсеткіштер, заттың анықталу дәрежесі, қатар жүретін компоненттерге қатысты талғампаздылық және т.б.) және де талданатын жүйенің физикалық және химиялық қасиетіне тәуелді болады. Зерттеу нәтижесін практикаға енгізу үшін сынаманың аналитикалық бақылау әдістемесі міндетті түрде метрологиялық өңделу керек. Яғни талдау нәтижелерінің дұрыстығын және қайталанымдылығын тексеру қажет.

Талдау нәтижесінің дұрыстығын тексеру үшін әртүрлі әдістер қолданылады, стандартты үлгі талдау, қосу әдісі, салыстырмалы талдау (талдаулардың басқа да әдістермен жүргізілуі).

Қайталанымдылықты тексеру үшін математикалық статистика әдісін қолданылады. Талдау әдістемесін құрушының міндетіне талдау нәтижелерінің дұрыстығы мен қайталанымдылығын тексеру үшін тиімді әдістемелерді таңдау жатады. Ол алдын ала болжанған талдау әдістемесінен жүргізілген талдау нәтижелерінің ауытқуын анықтауға мүмкіндік береді.

Бақылау сұрақтары

1. Тұрмыстық қалдықтармен ластанған жердегі шекті рұқсат етілген концентрация қалай анықталады?
2. Қауіптілігі жоғары кәсіпорындарда шекті рұқсат етілген концентрация мәні қандай уақыт аралығында өзгеріп тұру керек?
3. Қоршаған орта объектілерін химиялық және биологиялық бақылаудың айырмашылығы қандай?
4. Бақылаудың әдістемелік қамтамасыз етілуі қандай сатылардан тұрады?
5. Қосылыстың агрегаттық түрлеріне қарай үлгіден орташа сынама алу мысалдарын келтіріңіз.
6. Арнайы ыдырату дегеніміз не?
7. Бөлу әдістерінің химиялық және физика-химиялық түрлерін келтіріңіз.
8. Концентрлеудің түрлерін атаңыз.

2.3. Талдаудағы аналитикалық бақылаудың метрологиясы мен стандартизациясы

Аналитикалық зерттеу жұмыстарының мақсаты – сынама құрамындағы анықталатын компоненттің мәні шынайы мәнге ең қатты жақындаған талдау нәтижесін алу. Сонымен қатар анықтау әдістемесіне тәуелсіз (яғни талдау негіздеріне қойылған принциптері) алынған нәтиже кездейсоқ шама болуы мүмкін. Алынған шама аналитикалық бақылау әдістемесінде көрсетілген шарттарға сай жүргізілген жұмыс нәтижелерінен алынады және анықталатын компоненттің шынайы мәніне сай талдау барысында жіберілген қателіктердің себебінен ұқсамауы мүмкін. Қателік аз болған сайын, талдау нәтижесінің дәлдігі жоғарылайды. Өндірістегі аналитикалық бақылаудың жетілуі талдау нәтижелерінің дәлдігін тексеру талаптарын күшейтуге тікелей байланысты. Метрологиялық өңдеу арқылы талдау нәтижесінің шынайы дәл мәнін анықтап білуге болады, яғни метрология талдау нәтижесін түсіндіре отырып, оны жете бағаламаудан немесе асыра бағалаудан сақтайды.

Ғылымның әр саласында, сонымен қатар метрологияда да пайдаланылатын арнайы терминдер бар. Төменде негізгі терминдердің анықтамалары келтірілген.

Талдау әдісі – талдау әдістері жүргізілетін жұмыс принципінің қысқаша анықтамасы, мысалы атомды-эмиссионды талдау әдісі, хроматографиялық талдау әдісі және т.б.

Талдау әдістемесі – әдебиеттерден белгілі талдау нәтижелерін алуды қамтамасыз ететін талдау процесс кезектілігі, шарттары, талаптары мен ережелерінің жиынтығы.

Аналитикалық бақылау нәтижесінің қателігі – зерттелетін зат құрамындағы компоненттің орташа шынайы мәнінен аналитикалық бақылау нәтижесінің ауытқуы.

Дұрыстығы – талдау нәтижелеріндегі жүйелік қателіктері нөлге жақын кезіндегі талдау сапасы (өлшемі). Талдау нәтижелерінің жүйелік қателіктері аз болған сайын, талдау дұрыстығы (өлшемі) дәлірек болады.

Ұқсастығы – бір заттан бірдей шартта, бірдей шамада бір компонентті анықтағанда алынатын нәтижелерінің ұқсастығын көрсететін талдау сапасы (өлшемі).

Қайталанымдылығы – зат құрамынан белгілі бір компонентті бірдей әдіспен жүргізілген талдауларда, бірдей шамада, бірақ әртүрлі шарттарда (түрлі аналитикалық лабораториялар, түрлі аналитиктер, түрлі уақытта) анықталатын талдау нәтижесі мәндерінің жақындығын көрсететін талдау сапасы (өлшемі).

Дәлдігі – өлшеу процестерінің сапасы, яғни аналитикалық бақылау арқылы алынған нәтижелердің шын мәнге жуықтығы.

Анықтау шегі – белгілі талдау әдісімен зат құрамындағы анықталатын компоненттің ең кіші мөлшерін анықтау.

Зат құрамындағы анықталатын компоненттердің төменгі шегі – аналитикалық бақылау әдістемесінде рұқсат етілген қателіктен аспайтын зат құрамындағы анықталатын компоненттің ең кіші мәні.

Сенімді ықтималдылық – өлшенген кездейсоқ шаманың орташа немесе шынайы мәнінен айырмашылығы рұқсат етілген шамадан аспау ықтималдығы. Аналитикалық бақылауда сенімді ықтималдық шамасы 0,95 немесе 0,99.

Стандартты ауытқу – талдау нәтижелерінің қайталанымдылығының (ұқсастығы) көрсеткіші.

Стандартты үлгі құрамы – зат құрамындағы бір немесе бірнеше компоненттері метрологиялық аттестацияланған және арнайы бекітілген материал.

Метрологиялық аттестация – өлшенетін метрологиялық сипаттамалардың бекітілуі, мысалы аналитикалық бақылау немесе стандартты үлгі құрамы мен арнайы бекітілген сипаттамалары.

Метрологиялық сипаттамалар – анықталатын компоненттердің интервалын сипаттайтын шамасы, анықтаудың дәл көрсеткіштері, жүйелі және кездейсоқ қателіктердің сенімді шектері.

Өлшеу – метрологиядағы ең маңызды ұғым болып табылады. Арнайы техникалық құрылғылармен тәжірибе жүргізу арқылы қандай да бір физикалық шаманың бекітілуі болып табылады. Берілген шаманы басқа тәжірибелік жолмен салыстыру өлшеу негізін құрайды.

Егер ізделіп отырған шама мөлшерін тәжірибе нәтижелерінен тікелей тапса, онда ол *тура өлшем*, ал ізделіп отырған шама мөлшерін берілген шамамен тура өлшем шамаларының тәуелділіктерінен анықтаса, онда ол *жанама өлшем* болып табылады. Мысалы, массаны таразы арқылы анықтау – тура өлшем, ал элементтерді атом-эмиссионды, рентгеноспектральды және басқа да әдістермен анықтау жанама өлшем болады. Өлшемнің нәтижелерінің бәрінде, сонымен қатар химиялық құрамды анықтағанда да, жүйелік және кездейсоқ қателіктермен сипатталады.

Кездейсоқ қателік талдаудың қайталанымдылығын (ұқсастығын) сипаттайды. Кездейсоқ қателіктердің болу себебі талдау нәтижелеріне әсер ететін бақыланбайтын, үздіксіз өлшемдердің барлық шарттары болып табылады, сондықтан бір шаманы өлшеу нәтижелерінде бір-бірінен аздаған айырмашылықтар болады. Өлшеу нәтижелеріндегі айырмашылықтарының шегі кездейсоқ қателіктер құрылғының дәлдігіне, экспериментатордың тәжірибелігіне, сыртқы орта шарттарын дәл етіп есепке алу және т.б. жатады.

Кездейсоқ қателікті өлшем нәтижелерінен жойып жіберуге болмайды, бірақ оларды алынған нәтижелерді өңдей отырып азайтуға болады. Кездейсоқ қателікті *ықтималдық теориясын*

қолданып анықтауға болады. Ықтималдық теориясы тәжірибелік мәліметтерді өңдеу үшін кездейсоқ жағдайларды, шамалар мен математикалық статистикасын белгілейді.

Өлшеу кезінде кездейсоқ шама рұқсат етілген шаманың бірі болады, сондықтан өлшем шамасының жалпы сипаттамасын білу үшін мүмкін болатын мәндерді ғана емес, сонымен қатар қаншалықты жиі қайталану ықтималдығын білу қажет. Кездейсоқ шама мәндерінің жиынтығының математикалық сипаттамасымен көрсетілген әр мән үшін қайталану ықтималдығы осы шаманың *таралу заңы* деп аталады. Талдау нәтижелерін негізге ала отырып, химиялық құрамды өлшеу нәтижелерінің жиынтығындағы компонент мөлшері 10^{-4} – 10^{-3} % кем болмаса, онда ол *қалыпты таралу заңына (Гаусс заңы)* сай болады.

Кездейсоқ шаманың таралуы математикалық тосумен анықталады. Кездейсоқ шаманың таралуының орталығы және шашырауы математикалық тосу айналасындағы кездейсоқ шаманың таралу дәрежесін сипаттайды.

Математикалық статистикада таңдамалы әдісті қолданудың мәні, анықталатын шаманың жалпы жиынтығынан, мысалы, бір зат құрамындағы (*бас жиынтық* деп аталады) анықталатын компоненттің мүмкін болатын өлшеу нәтижелерінің тек жартысын ғана алады (мысалы, тәжірибеден алынған өлшем нәтижелері), яғни *таңдамалы* нәтижелер құрылады және осы таңдамалы қасиеттерін біле отырып, бас жиынтық сипаттамасына қорытынды жасауға мәлімет алады. Таңдамалы әдісте таралу орталығы ретінде кездейсоқ шаманың орташа арифметикасын есептейді, ал кездейсоқ шаманың таралу дәрежесі орташа квадраттық ауытқумен сипатталады.

Бас жиынтық сипаттамасын *сенімділік интервалымен* (μ) таңдалып алынған мәліметтермен айқындайды. Сенімділік интервалының мәні берілген сенімділік ықтималдығы кезінде таңдамалы санына тәуелді, яғни өлшем сандарына. Сенімділік интервалының шекарасы төмендегідей сипатталады:

$$(\bar{X} - t_a S / \sqrt{N}) < \mu < \bar{X} + t_a S / \sqrt{N},$$

мұндағы t_a – Стьюдент критерийі (анықталатын сенімділік ықтималдығының коэффициенті және өлшеу сандары).

$t_a S/\sqrt{N}$ шамасы, өлшем нәтижесінің орташасын немесе өлшем нәтижесінің орташасының кездейсоқ қателігінің *орташа квадраттық ауытқуы* деп аталады. Параллельді өлшеу кезінде кейбір шамаларда дөрекі қателіктер кетіп жатады. Дөрекі қателіктердің мысалы ретінде өлшегіш құрылғылардағы көрсеткіштерді қате есептеу, ерітінділердің төгілуі және т.б. Дөрекі қателіктерді бағалаудың бірнеше критерийі бар, мысалы 3σ критерийі. Егер $(C_i - \bar{C}) > 3\sigma$ болса, өлшеу нәтижесі C_i ауытқу болып табылады, мұндағы C_i – дөрекі қателік табылатын нәтижесі; σ – әрбір C_i нәтижесін қосқандағы барлық нәтижелер үшін есептелген орташа квадраттық ауытқу мөлшері. Нәтижелердегі жіберілген дөрекі қателіктер параллельді анықталған өлшемдердің орташа арифметикасын анықтағанда жойылады.

Кездейсоқ қателікті бағалау және қайталанымдылығын анықтау әдістемесі еш қиындық туғызбайды. Сонымен қатар талдау өлшемінің дәлдігін бақылау біршама күрделі. Жүйелі қателіктің нөлге жақын болуы жоғары дәлдікті көрсетеді. Барлық жағдайда талдау жасағанда оның қайталанымдылығы мен дәлдігі анықталады, себебі алынған нәтижелерге каншалықты сенуге болатындығы белгісіз болады. Сандық талдаудың өлшем процесі ретіндегі ерекшелігі жүйелі қателіктердің дәрежесін анықтайтын факторлардан тұрады. Химиялық құрамның барлық өлшемдері жанама әдістерге жатады.

2.4. Аналитикалық талдаулар әдістемелері мен құралдарының метрологиялық бақылануы

Химиялық талдауды метрологиялық қамтамасыз ету кез келген басқа процестер тәрізді метрологияның негізгі принциптерінің жалпыға ортақ өлшенуінің барлық түріне негізделуі керек.

Өлшеу ақпараттарын алудың өнеркәсіпте жинақталған тәжірибесі көрсеткендей, өлшеулер кезінде дәлдіктің шығынының негізгі үлесі қолданылатын құралдардың қателіктерінің ықтималды өсуімен ғана емес, алғашқы кезекте өлшеулерді орындау методикасының жетілдірілмеуі себеп болады. Тек ғылыми негізделген әдістеменің болуы ғана бірыңғайлықты қамтамасыз етуге және өлшеулердің талап етілетін дәлдігі мен материалдық шығындар

минимумында өлшеулердің нақтылы нәтижелерінің болуына әкеледі. Барлық өлшеулер олардың күрделілік дәрежесіне тәуелсіз өлшеулерді орындау әдістемесі жазылған сәйкес нормативті құжаттарсыз орындалмауы тиіс. Қажетті құжаттар болмаған жағдайда өлшеу нәтижелері күмәнді болып қарастырылуы тиіс. Өлшеулерді орындау әдістемесін дайындау келесі сатыларды қамтитын шығармашылық процесс болып табылады:

- өлшеулердің қойылған мақсатына шартталған ықтималды қателік туралы мәселені шешу;
- материалдар мен заттардың қасиеттері мен құрамының стандартты үлгілерін өлшеу құралдарының талдану дұрыстығына зерттеуді жүргізу; құралдарға паспорттың техникалық мәліметтері бойынша құрылғы, құралдар, стандартты үлгілердің куәлігін тексеру;
- үлгілер санын таңдау және оларды механикалық, химиялық және өндеудің басқа да түрлерін өлшеу үшін дайындау әдістеріне зерттеулер жүргізу;
- өлшенетін параметрлердің номенклатураларын анықтау;
- әсер ететін физикалық шамалардың шекті ауытқуының барлық диапазонында зерттеулер жүргізу;
- өлшеулер қателігін есептеу әдістемесін дайындау және нәтижелерді көрсетудің рационалды формасын және өлшеу дәлдігінің көрсеткіштерін анықтау;
- өлшеулерді орындау әдістемесінің ғылым мен техниканың заманауи жетістіктеріне, сонымен қатар өндіріс талаптарына сәйкес келуін тексеру;
- әдістеменің қолдану облысы мен мақсатын анықтау.

Талдау әдістемесін метрологиялық аттестациялаудың маңызы зор. Әдістеме аттестациясы өлшеу дәлдігі көрсеткіштері мәнін анықтауға бағытталған. Метрологиялық аттестация бағдарламасы аттестация сатысының тізімі мен оларды орындау мерзімдерін қадағалап, келесі жұмыстардың орындалуында қамтуы тиіс:

- өлшеу әдістемесін метрологиялық аттестациялау үшін жағдайдың болуын тексеру, соның ішінде өлшеу дәлдігінің нормасы; техникалық жағдайының сәйкес келуі және өлшеу құралының әдістемесі талаптарына сәйкес болуы;

- әдістеме бойынша орындалатын өлшеу дәлдігін бағалау бойынша тәжірибелік зерттеулер жүргізу;
- тәжірибелік зерттеулердің орындалуының дұрыстығын тексеру және бақылау нормативтеріне фактілі нормативтердің бағасының сәйкес келуі;
- өлшеулер дәлдігін бақылау нормативтері мен процедуралары негіздемесін талдау.

Қоршаған орта объектілерін талдау әдістемесінің аттестациясы әдетте мемлекеттік стандартты құрамды үлгінің аттестацияланған сипаттамалары негізінде немесе кәсіпорынның құрамды стандартты үлгісі ретінде немесе бірдей біркелкі өнеркәсіпті үлгілердің химиялық құрамын әртүрлі әдістермен қатар анықтау негізінде жүргізілуі тиіс. Көрсеткіштердің дәлдігін анықтауға қажетті стандартты үлгілер болмаған жағдайда, мысалы, аттестация үшін салыстыру үлгісі ретінде жасанды қоспалардың аналитикалық талдау әдістемесі, соның ішінде әдістеме аттестациясы алдында дайындалған заттар ерітінділері мен материалдарының жасанды қоспаларын пайдалануға болады.

Аттестациялауға ерітінділер қоспасын дайындау процедура-сы, сонымен қатар градуирлеулі графикті тұрғызу және дәлдікпен оперативті бақылау құру, бұл ерітінді қоспаларының компоненттерінің құрамын анықтау алгоритмі және қателіктер сипаттамасы әдістемеге қосымша ретінде құжат түрінде рәсімделуі керек.

Методологиялық аттестация жүргізу барысында келесі операциялар орындалуы тиіс: өлшеу құралдарына техникалық құжаттардың кешенділігі және жағдайын тексеру, қалыпты жұмыс істеуге қажетті өлшеу құралдарының және қосымша қондырғылардың толықтығын тексеру; метрологиялық сипаттамасын куәландыру үшін тәжірибелік зерттеулер жүргізуге арналған стандартты үлгілердің болуын тексеру; метрологиялық сипаттамаларға тәжірибе жүзінде зерттеулер жүргізу және оның нәтижелерін өңдеу; зерттеу нәтижелерін талдау және өлшеулерді орындау әдістемесінің жарамдылығы (немесе жарамсыздығы) туралы шешім қабылдау. Өлшеулер әдістемесі аттестациясының жоғарыда көрсетілген операцияларынан теріс нәтижелер алынған жағдайда әдістеме қойылған талапқа сәйкес еместігі жойылғанға дейін жұмысын тоқтатады.

Бағдарламаға сәйкес орындалған жұмыстардың оң нәтижесінде хаттама рәсімделіп және аналитикалық бақылау әдістемесінің метрологиялық аттестациясы туралы куәлік беріледі.

Кез келген талдау аккредитацияланған және аттестацияланған аналитикалық зертханаларда орындалғаны жөн. Металлургия кәсіпорындары мен басқа да ұйымдарының аналитикалық лабораторияларының метрологиялық аттестациясы зерттеу ұйымдары мен бөлімшелерінің аттестациясы Мемстандарт жетекшілігі арқылы жүзеге асырылып отырады. Зерттеу ұйымдары мен бөлімшелерінің метрологиялық аттестациясы олардың басты сапасы – олардың бірлігі, дәлдігі және нақтылығы қаншалықты қамтамасыз етілетіндігін бағалауға арналған. Зерттеу ұйымдарының және бөлімшелерінің жұмыс сапасына және олардың аттестациясына Мемстандарт қойған жалпы талаптары аттестация бойынша жұмыстарды ұйымдастыру мен жоспарлаудың тәртібін анықтайды. Осы талаптарға сәйкес аттестацияның негізгі міндеттері болып табылады:

- сынақ ұйымдарының міндетіне жүктелген сынақтарды тәжірибе әдістемелері мен регламентті бағдарламаларға, нормативті-техникалық құжаттарға сәйкес жүргізу мүмкіндігін қамтамасыз ете алатын персоналдың квалификациясы, техникалық базасы, құрылымының сәйкес келуін қадағалау;
- қажетті метрологиялық қамтамасыз ету енетін тәжірибелердің бірлігін қамтамасыз ету мен объективтілігіне кепіл болатын жағдайлардың болуын қарастыру;
- қойылған талаптарға сынақтардың нақты дәлдік сәйкестенуін тексеру;
- ұйым жөніндегі қағидаға сәйкес сынақ ұйымына артылған міндеттердің орындалуын тексеру;
- Сынақ ұйымының қызметіндегі анықталған кемшіліктерді жоюға бағытталған іс-шараларды анықтау және оны әрі қарай дамыту іс-шараларын белгілеу.

Бұл міндеттерге сәйкес өнеркәсіптегі ұйымдар мен кәсіпорындардың аналитикалық лабораторияларының метрологиялық аттестациясының басты құрамы сәйкесінше нормативті техникалық құжаттарда көрсетілген дәлдікте материалдар мен заттардың химиялық талдауын жүргізуге қажетті жағдайларды

лабораторияда жүзеге асыруға және оның ресми куәлігінің болуына және бағалау, талдауға негізделеді. Аттестация жүргізу барысында түсетін шикізаттардың ішкі бақылауының сәйкес келуі және технологиялық процестердің кәсіпорынның нормативті-техникалық құжаттарында бекітілген талаптарға сәйкес келуін тексеруге жатады, жұмыстың басты бағыты кәсіпорын шығаратын дайын өнімнің сапасын бақылауға барлық қойылған талаптардың орындалуын жан-жақты бағалау болуы тиіс.

Өнім сапасын бақылау бойынша халықаралық және басқа да шетелдік ұйымдардың тәжірибелерінде, соңғы жылдары және Мемстандарт тәжірибесінде де өнімді сертификаттау тенденциясының артып келе жатқандығы байқалады, яғни қойылған талаптарды қанағаттандыратын өнім өндірушісінің жеткізілуінің ресми кепілдемесі болып табылады. Тауарға берілген сертификат тауар туралы түсінік береді және оның сапасының тәуелсіз бағасы болып табылады.

Жоғары сапалы заттар мен материалдарды кепілдікті жеткізу шетелдік тұтынушыны олардың сапасының ішкі бақылауын алып тастау мүмкіндігін қамтамасыз етеді және өнімдердің қайта өңделуінде кездесетін кейбір ақаулардың әсерінен материалдық және басқа да шығындарды сақтайды, сондықтан халықаралық нарықта сертификат рәсімделген өнім сертификаты жоқ өнімге қарағанда бірнеше есе қымбат бағаланады.

Сертификация беруге құқықты аккредитациядан өткен беделді тәуелсіз аналитикалық лабораториялар (орталықтар) бар. Сертификация бойынша ҚР Ұлттық органы Мемстандарт болып табылады. Сынақ лабораторияларының (орталықтар) аккредитациясы туралы арнайы ереже бар. Бұл құжат стандартизация бойынша Халықаралық ұйымның (International Organisation for Standardization) жетекшілігіне сәйкес келеді және сынақтардың барлық түрін қамтиды, оның бірі аналитикалық бақылау болып табылады.

Стандартизация деп реттелудің ықтималды дәрежесіне қол жеткізуге бағытталған экономиканың, ғылым және техника саласының қайталанатын мәселелерін шешуге негізделген қызмет түрін айтады. Заттардың химиялық құрамы мен материалының химиялық құрамына, зат үлгісіндегі компоненттерді анықтау

әдістемесі мен әдістеріне қойылатын талаптарды дайындау мен ресми бекітуге байланысты стандартизация аумағы қарастырылады. Бұл талаптар, нормалар, әдістер мен әдістемелер нормативті-техникалық құжаттарда – стандартты және техникалық жағдайларда қалыптасады. Еліміздегі стандартизация жүйесінің негізгі қағидалары, стандартизация органдары мен қызметтері, дайындау тәртібі, стандарттарды келісу және бекіту, оны құру, мазмұны стандарттаудың мемлекеттік жүйесіне жататын стандарттарда анықталған. Стандартизацияның маңызды міндеті өнімге, оны өндіруге, өндірісіне, сапасын бақылауға қойылатын талаптарды анықтайтын нормативті техникалық құжаттардың жүйесін құру, сонымен қатар бұл құжаттарды қолданудың дұрыстығына бақылау жүргізу болып табылады.

Стандарттар, басқа да нормативті техникалық құжаттар тәрізді ұзақ уақыт бойы өзгеріссіз бола алмайды. Халық шаруашылығының барлық саласындағы техникалық прогрестің даму ықпалында өнеркәсіптің игерген бұйымдары мен олардың сапасын тексеру әдістемелері тез ескіреді және жетілдірілген жаңасымен алмастырылады. Стандарттағы белгіленген көрсеткіштер уақыт өткен сайын ескіреді; бұл жағдайда стандарттар қайта қарастыруды, толықтыруды қажет етеді. Стандарттардың ақпараттық мәліметінде оның әрекет ету мерзімі көрсетіледі. Бұл мерзім аяқталғаннан кейін ескірген көрсеткіштер мен халық шаруашылығының талаптарын өз уақытында қарастыру мақсатында, елдің қорғанысы мен экспортын қарастыра отырып, әрекет етуші стандарттар мен техникалық шарттарды тексеру, қайта қарастыру, жаңарту жүргізіледі. Егер тексеру барысында стандарт көрсеткіштері заманауи талаптарға сәйкес келетін болса, бұндай стандарттардың әрекет ету мерзімі келесі мерзімге дейін ұзартылады. Стандарттарды қайта қарастыру негізі ретінде тексеру нәтижелері, кәсіпорындардың, жеткізіп берушілердің және өнім тұтынушыларының ұсынысы, сонымен қатар шығарылатын өнімнің сапасын бақылауды жүргізіп отыратын ұйымдардың ұсынысы алынады. Бұндай жүйе стандарттар мен техникалық шарттардың деңгейін тексерудің үздіксіздігін және олардың халық шаруашылығы қажеттілігі талаптарына сәйкес келуін қамтамасыз етеді. Стандарттардың күшін жою туралы ақпаратты жою мерзімінен үш ай бұрын стандарттардың ақпа-

раттық көрсеткіштеріне сай қажетті хабарландыру жүйелеріне салып қояды.

Бақылау сұрақтары

1. Метрологияның негізгі ұғымдарын келтіріңіз, оның талдау әдісі үшін маңыздылығы қандай?
2. Стандарттау мен сертификаттау айырмашылығын көрсетіңіз.
3. Аналитикалық бақылау орындалатын құрал-жабдықтарға қойылатын талаптар.
4. Аналитикалық бақылау үшін зертхана аккредитациясының рөлі.

3. ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІНІҢ ЖІКТЕЛУІ

Аналитикалық әдістердің жіктелу түрлері көп. Соның ішінде әдістерді аналитикалық белгінің сипатына қарай жіктеу өте маңызды және олар үш негізгі топқа біріктіріледі.

Талдау әдістері		
Химиялық	Физика-химиялық	Физикалық
Гравиметрия Титриметрия	Спектроскопиялық (оптикалық) Электрхимиялық Люминесцентті Кинетикалық Термометриялық Хромографиялық	Спектроскопиялық (оптикалық емес) Ядерлі-физикалық Радиохимиялық
Аналитикалық белгі		
Көзге көрінетін құбылыс (ерітінді түсінің өзгеруі, газдың бөлінуі, тұнбаның түсуі және т.б.)	– қосылыстың концентрациясы мен табиғатына байланысты және сыртқы электрондардың қатысуынан туындайды; – қосылыстың әртүрлі энергия түрлерімен әрекеттесуінен туындайды (электрлік, жылу, электромагнитті шашырау энергиясы); – ерітінді құрамындағы қосылыстың әрекеттесуі нәтижесінде алынады.	– ішкі электрондардың немесе ядро атомдарының қатысуынан туындайды; – қосылыстың агрегаттық күйі мен химиялық формасына тәуелсіз.

Дегенмен де аталған әдістердің арасында нақты шек жоқ, барлығы бір-бірімен өзара байланыста. Физикалық және физика-химиялық әдістерді көбіне талдаудың құралдық немесе аспаптық әдістері деп атайды.

Талдаудың химиялық әдістері химиялық реакциялардың жүруіне негізделген: бейтараптану немесе қышқылды-негізді,

тотығу-тотықсыздану, комплекстүзу, тұндыру және т.б. Өртүрлі объектілерді талдауда химиялық әдістердің өнімділігінің төмен болғанына қарамастан, қосылысты анықтаудың елеулі бөлігі осы химиялық әдістер көмегімен орындалады. Мұндай жағдай химиялық әдістердің әмбебап, талдау жүргізу техникасының қарапайым және нәтижелердің сенімді болуымен түсіндіріледі.

Қазіргі кезде талдаудың химиялық әдістерін жетілдіру кіші механизация және автоматизация бағытында орындалады. Мысалы, сериялық талдау кезінде автоматты титрлеу блоктарын пайдаланады. Әдістің дәлдік сипаттамаларын арттыру тиімді реактивтер қолданумен, ал талдауды тездету үшін сынама дайындау кезінде автоклавты ашу жолдарын қолданумен жүзеге асады.

Электрхимиялық әдістер зерттелетін ерітіндіге батырылған электрод бетінде немесе электродаралық кеңістікте жүретін процестерге негізделген. Сол кезде жүйеде параметрлер өзгеріске ұшырайды немесе туындайды – потенциал, электр тогы, электр мөлшері, кедергі, электрөткізгіштік анықталатын компоненттердің концентрацияларымен байланысты мәндер. Өлшенген параметрлер арқылы алынған тәуелділіктерді заттарды анықтаудың сандық және сапалық талдауларында пайдаланады. Электрхимиялық әдістер химиялық әдістермен салыстырғанда сезімталдығы аса жоғары болады. Сол себепті бұл әдістер кеңінен таралған. Тағы да бір артықшылығы – әдістердің селективтілігі. Бұл әдістердің көмегімен бір уақытта бірнеше компоненттерді сандық және сапалық анықтауға мүмкіндік бар. Ол өз кезегінде талдау жүргізуді біршама жылдамдатады.

Соңғы онжылдықта талдаудың спектроскопиялық әдістері қарқынды дамуда. Олардың көмегімен қоршаған орта объектілерін анықтаудың 70 %-ін орындайды және оның үлесі артуда. Мұндай жағдай бұл әдістердің жоғары аналитикалық параметрлерімен түсіндіріледі: дәлдік, сезімталдық, экспрестік, көпэлементтілік, әмбебап, автоматтандырылуға ыңғайлылығы. Соның ішінде талдаудың негізгі әдістері: атомды-эмиссионды спектроскопия, атомды-абсорбциялы, рентгенспектральды әдістер және спектрфотометрлік әдістер кеңінен қолданылады.

Спектроскопиялық әдістердің мүмкіншіліктері заманауи аппаратура жасаудың арқасында, яғни физика, электроника, хи-

мия, аспап жасау салаларының соңғы жетістіктері негізінде жасалады. Бұл әдістерді дамытудағы басты рөлді ЭВМ атқарады. Спектроскопиялық әдістер негізінде жасалған заманауи аналитикалық аспаптар күрделі автоматтандырылған өнім сапасын бақылау құралдары болып табылады. Мұндай аспаптардың сынама алу, сынама дайындау және сынама жеткізу құралдарымен бірігуі автоматтандырылған аналитикалық бақылау жүйесін береді.

Қойылған міндеттің сипатына қарай талдау түрлерінің тағы да бірнеше жіктелулері ұсынылады. Соның бірі анықталатын бөлшектердің табиғатына негізделген жіктелу:

Элементтік талдау (атомдық-иондық)	Қосылыс құрамындағы жеке-жеке элемент бар болуын және мөлшерін анықтау
Изотопты	Элементтердің бөлек изотоптарының бар болуын және құрамдарын белгілеу (жасанды трансуранды элементтерді зерттеу)
Заттай	Компоненттің қандай формада екенін және сол формалардың құрамын анықтау (минералдарда мыс оксид, сульфид немесе олардың қоспасы ретінде жүреді)
Фазалық талдау	Зерттелетін материалда бөлек басқа фазалардың бар-жоғын белгілеу (мыстың оксиді мен сульфиді гомогенді таралмаған, олар бөлек фазалар түзеді)
Молекулалық талдау	Материалда әртүрлі заттардың молекулаларының барын белгілеу (атмосферада CO, CO ₂ , және т.б. анықтайды)
Функционалды талдау (құрылымдық-топтық)	Органикалық заттардың молекулаларында функционалдық топтардың барын белгілеу (-NO ₂ , -NH ₂ , -OH)

Зерттелетін объектілердің табиғатына негізделген жіктелу:

Талдау түрі	Зерттелетін объект
Техникалық талдау	кендер, металдар, техникалық шикізаттар
Ауылшаруашылық талдау	топырақ, тыңайтқыштар, мал азығы
Тағамдық талдау	азық-түлік
Биохимиялық талдау	қан, несеп
Санитарлы-химиялық талдау	ауа, су, топырақ, яғни ортаның ластануы
Токсикологиялық талдау	өсімдікті және жануарлы объектілер (улы заттар)
Криминалистік талдау	адам мүшелері (у)
Фармацевтикалық талдау	дәрі-дәрмек шикізаты, дәрі-дәрмек

Талдауда пайдаланатын заттың немесе зат қосылыстарының мөлшеріне байланысты макро-, жартылай микро-, субмикро-, ультрамикроталдау деп бөлінеді.

Талдау түрлерінің басқа да бір түрі жалпы-жергілікті (валды-локальды); деструктивті-деструктивті емес; контактілі-қашықтықты; дискретті-үздіксіз.

Кез келген талдау нәтижесі анықтау әдістеріне қойылатын негізгі талаптармен байланысты, олар дұрыстық, нәтижелердің қайталануы, талғампаздық, жеделдік, талдаудың қарапайым болуы және оны оңай автоматтандыру мүмкіндігімен сипатталады.

Жаппай талдау кезінде анықтаудың үнемдеу факторының маңызы зор. Айтылған барлық талаптар аналитикалық химияның өсуінің негізгі тенденцияларын сипаттайды. Бұл талаптардың орындалуы химиялық талдаудың кең «құралдану» негізінде мүмкін. Алайда дәстүрлі әдістер де маңызды рөл атқарады. Қазіргі таңда ғылым дамуының белгілерінің бірі – математизация және химиялық талдаудың метрологиялық қырын дамыту.

Ең жақсы талдау әдістерін таңдау көптеген факторларға байланысты:

- зерттелетін үлгінің химиялық құрамына;
- лабораторияның қажетті аппаратурамен қамтылуына;
- сәйкес реагенттердің болуына;
- зерттелетін үлгілердің мөлшеріне;
- талдаудың қажет дәлдігіне байланысты.

Сондықтан талдау әдісін таңдаудың жалпы рецептін беру мүмкін емес, ол үшін зерттеушінің немесе талдауды атқарушының химиядан кең ой-өрісі болуы керек және әдістің шектеулері мен артықшылықтарын білуі керек.

3.1. Талдаудың химиялық әдістері. Гравиметрия

Гравиметриялық бақылау (салмақтық талдау) сандық талдаудың химиялық әдістеріне жатады. Бұл әдіс реакция өнімінің массасын дәл анықтауға негізделген. Гравиметриялық әдістерді екі топқа жіктейді: *айдау әдістері* және *тұндыру әдістері*. Айдау әдісінде анықталатын компонент үлгіден газ күйінде бөлінеді, бұл жағдайда талдау айдалған зат массасын

анықтауға (тура әдістер) немесе қалдық массасын анықтауға (жанама әдістер) негізделеді.

Айдау әдістері әмбебап емес және олар тек үлгідегі анықталатын компонент ұшқыш болғанда немесе қандай да бір реакция нәтижесінде ұшқыш затқа айналған жағдайда ғана қолданылады. Айтарлықтай үлкен қолданыстағы әдіс тұндыру әдістері болып табылады. Бұл әдістерде анықталатын үлгі өлшендісін қандай да бір әдіспен ерітіндіге ауыстырады, одан кейін анықталатын элементті қандай да бір ерімейтін қосылыс күйінде тұнбаға отырғызады. Тұнбаны сүзгілеу көмегімен ерітіндіден бөліп алады, адсорбцияланған қоспалардан жуып тазартады, жоғары температурада кептіреді немесе күйдіреді және аналитикалық таразыда дәл салмағын өлшейді. Тұнбаның массасы және оның формуласы бойынша оның құрамындағы анықталатын элементтің мөлшерін есептейді және оны процент күйінде береді. Мысалы, кендегі күкіртті (арнайы өндеуден кейінгі) BaSO_4 күйінде тұндыру арқылы анықтауға болады. Жоғарыда аталған барлық операциялар арасында тұндыру операциясы ең маңыздысы болып табылады. Талдау нәтижелерінің дәлдігі – қаншалықты дұрыс тұндырғыш таңдалғанына, оның қанша мөлшері қосылғанына, тұндырудың қандай жағдайларда жүргізілгеніне және т.б. факторларға байланысты.

Анықталатын элементтің гравиметриялық анықталуы үшін оның қандай да бір аз еритін қосылысын қолдану, тек ол қосылыс белгілі талаптарды қанағаттандырған жағдайда ғана іске асуы мүмкін. Осыған байланысты айтылып кеткен тұнбаны кептіру және күйдіру операцияларына назар аудару қажет. Көп жағдайларда тұндыру нәтижесінде алынған тұнбаларды $500\text{--}1200\text{ }^\circ\text{C}$ температурада күйдіру керек. Бастапқыда тұндырылған қосылыстардың құрамы олардың химиялық формулаларына сәйкес келмейді және тұнба массасы бойынша анықталатын компонент мөлшерін анықтау мүмкін болмағандықтан күйдіру процесін жүргізеді. Мысалы, анықталатын ерітіндіге аммиакпен әсер ету арқылы алынатын және құрамында Fe^{3+} ионы бар темір гидроксидінің $\text{Fe}(\text{OH})_3$ тұнбасы жоғарыда жазылған формулаға сәйкес келмейді, ол тұндыру жағдайына және толық белгісіз су мөлшеріне тәуелді айнымалыдан тұрады, тұнбаның формуласын $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ түрінде жазу дұрысырақ болады. Күйдірудің нәти-

жесінде құрамындағы барлық су жойылады және белгілі құрамды, Fe_2O_3 формуласына сәйкес келетін қосылыс түзіледі. Сонымен қатар күйдіру барысында тұнба құрамынан ұшқыш қосылыстар жойылады және фильтрдің күлденуі жүреді. Тұндыру әдістерінде арнайы қағаз (күлсіздендірілген) сүзгілер (фильтрлер) қолданылады.

Күйдіру барысында тұнба ыдырап кететін жағдайда, су тез буланып кететін жоғары температурада кептіреді. Көп жағдайда 105-130 °C жұмыс істейді.

Тұнбаны күйдіруді фарфорлы тигельдерде арнайы температураны өзгертуге болатын электрлік пештерде (муфельді пеш), ал кептіруді термореттегішпен қамтылған электрлік кептіру пештерінде жүргізеді. Яғни тұнбаларды күйдіру немесе кептіру олардың көп бөлігінің химиялық құрамын өзгертеді, сондықтан тұндыру нәтижесінде алынған тұнбаның массасын емес, күйдіру немесе кептіру нәтижесінде алынған тұнба массасын өлшейді. Осыған байланысты гравиметриялық анықтауда тұнбаның *тұндырылған және гравиметриялық күйі* болады. Тұндырылған күйі деп тұндырғыш реагент қосқаннан кейін ерітіндіден бөлінетін қосылысты, ал гравиметриялық күйі деп соңғы талдау нәтижелерін анықтау үшін өлшенетін қосылысты айтады. Темірді анықтау барысында тұндырылған форма $Fe_2O_3 \cdot xH_2O$ болып табылады, ал гравиметриялық күйі – Fe_2O_3 . Тұнбаның әр формасына белгілі бір талаптар қойылады.

Тұндырылған формаға (күйге) қойылатын талаптар:

1. Тұндырылған форма жеткілікті аз ерігіштікке ие болуы қажет, бұл болмаған жағдайда анықталатын ионды (элементті) толық тұнбаға түсіру мүмкін болмайды. Қиын еритін электролиттердің ерігіштігі олардың ерігіштік көбейтіндісімен (ЕК) сипатталады: ол аз болған сайын, тұнбаға түсу жоғары болады. Толық тұнбаға түсіру деп ерітіндідегі тұндырылатын қосылысты өлшеу шекарасынан тыс болған (әдетте 0,0002г) жағдайды айтады. Сәйкес есептеулердің нәтижесінде, $ЕК \leq 10^{-8}$ болатын бинарлы электролиттер ($BaSO_4$, $AgCl$) үшін тұндырғыштың артық мөлшері реакцияның стехиометриялық теңдеуіне қатысты бір жарымнан кем болмауы тиіс. Дегенмен тұндырғыштың тым артық мөлшері зиянды, себебі бұл жағдайда еритін қышқыл тұздар, кешенді қосылыстар түзілуі мүмкін немесе тұндыры-

латын гидроксидтердің амфотерлі қасиеттері болып, ерігіштіктің төмендеуі емес жоғарылауы жүреді.

Мысалы, қорғасынды $[Pb^{2+}][SO_4^{2-}] = EK = 1,6 \cdot 10^{-8}$ ($t = 25^\circ C$) тең $PbSO_4$ түрінде анықтау кезінде күкірт қышқылының (SO_4^{2-} иондарын) артық мөлшерін қосу барысында ерітіндіден қорғасынның толық бөлінуін қамтамасыз етуі керек еді. Бірақ іс жүзінде бастапқыда тұнбаға $PbSO_4$ түсетін, SO_4^{2-} иондарының тұндырғыштың сутек иондарымен әрекеттесіп аз ионизерленген HSO_4^- аниондарының және еритін қорғасынның бисульфатын түзеді, соның нәтижесінде күкірт қышқылының артық мөлшерінде ери бастайды; Hg^{2+} иондарына калий иодидімен әсер еткенде HgI_2 тұнбасы түзіледі, оған артық мөлшерде тұндырғышты қосқан кезде ериді, себебі Hg^{2+} иондары *иодид-иондарымен* $(HgI_4)^{2-} \sim$ кешенді иондар түзе бастайды; Al^{3+} ионы бар ерітіндіге сілтімен әрекет ету нәтижесінде алынатын алюминий гидроксиді, тұндырғыштың артық мөлшерін қосу барысында элементтің амфотерлі қасиетіне байланысты ерітіндіге өтеді ($[Al(OH)_4]^{2-}$).

Кейбір жағдайларда тұнбалардың ерігіштіктерінің төмендеуі зерттеліп жатқан сулы ерітіндіге органикалық еріткіштерді (спирт, ацетон және т.б.) қосу арқылы іске асады. Мысалы, кальций сульфатының $EK(CaSO_4) = 2,5 \cdot 10^{-5}$ тең болғанымен 30 % спирт қатысында сандық түрде оны тұндыруға болады.

Анықталатын компоненттің аз еритін қосылыстарының құрамында ерітіндідегі бөгде заттар мен иондар болатындықтан (соның ішінде тұндырғыш иондары), тұндырғыш ретінде ұшқыш қоспа алған жөн, себебі бұл жағдайда жуу кезінде жойылмағаны кептіру кезінде жойылады, сондықтан темірді күйдіргіш натриймен емес, аммиакпен тұндырады, ал барийді натрий сульфатымен емес, күкірт қышқылымен тұнбаға түсіреді. Дегенмен бұл барлық жағдайда мүмкін болмайды. Мысалы, Cu^{2+} ионын аммиакпен емес, сілтімен тұндыруға тура келеді, себебі аммиакпен әрекеттестіру нәтижесінде еритін кешенді қосылыс – мыс аммиакаты түзіледі.

Тұнбаның тұндырылған күйін бөліп алу үшін қолданылатын реакция спецификалық болуы қажет, яғни тұнбаға тек тұндырылған форма түсуі қажет. Тәжірибеде анықталатын ионды қандай да бір аз еритін қосылыс күйінде тұндыруды ерітінді

құрамындағы басқа иондардың тұндырылуымен қатар жүргізеді, сондықтан анықталатын ионмен қатар басқа иондардың аз еритін қосылыстарға тұну мүмкіндігін ескеру қажет. Спецификалық қасиетке ие болу үшін кей жағдайларда тіпті аз еритін қосылыстардан бас тарту қажет болады.

Тұндыру процесі арнайы комплекс түзуші заттарды қолданумен жүргізіледі. Егер жасыру мүмкін болмаса, онда қандай да бір әдіспен ерітіндідегі кедергі келтіретін иондарды жою қажет. Тұндырудың сезгіштігін жоғарылату үшін тұндырғыш – реагент ретінде кейбір органикалық заттарды (диметилглиоксим, 8-оксихинолин, купферон және т.б.), әсіресе ерітіндінің рН-ын реттеу кезінде қолдануға болады. Зерттелетін ерітіндінің рН мәні тұнбалардың ерігіштігіне әсер ететін негізгі қасиеттердің бірі болып табылады. Оны металл гидроксидтері күйінде немесе әлсіз қышқылдардың тұздары ретіндегі тұнбаларды алған жағдайда ескеру қажет.

Күшті бірнегізді қышқылдардың аз еритін тұздарын тұндыру, мысалы AgCl , AgBr , AgI ерітіндінің рН-на тәуелсіз деуге болады, себебі бұл қышқылдардың аниондарының сутек иондарымен әрекеттесуі жүрмейді.

Тұнбаның тұндырылған күйінің ерігіштігі белгілі бір дәрежеде температураға байланысты болады. Температура артқан сайын аз еритін гидроксидтер мен тұздар үшін ерігіштік артқанымен, тұндыруды жылу қатысында жүргізген дұрыс болады, себебі бұл тұнба кристалдарының өсуіне және оның коллоидтық бөлшектерінің (аморфты тұнбалар жағдайында) коагуляциясына алып келеді. Тұнбаны сүзгімен бөліп алуды, ерітіндінің толық суығанынан кейін жүргізу керек. Мысалы, PbSO_4 , CaC_2O_4 және т.б. тұнбаларды бөлу кезінде жүргізеді. Егер тұнбаның ерігіштігі өте аз болса және температура өзгергенде бірқалыпты болса, мысалы $\text{Fe}(\text{OH})_3$ тұнбасында, онда сүзу кезінде ыстық ерітіндіні пайдаланған жөн, себебі ыстық ерітінділер суық ерітінділерге қарағанда тез сүзіледі (жылыту барысында тұтқырлық коэффициенті төмендеуінің себебінен). Температура мәні мен бөгде қоспаларды жою үшін қолданылатын қоспа құрамын тұнба ерігіштігіне байланысты таңдайды. Тек кейбір сирек жағдайларда, тұнбаның ерігіштігі өте төмен болғанда (мысалы, темір III гидроксиді) оны ыстық сумен шаяды. Жеңіл пептизирленетін тұн-

балар – металдардың сульфидтері мен гидроксидтері, күмістің бромиді мен иодиді және т.б. бұл заңдылыққа бағынбайды, оларды электролиттің ыстық ерітіндісімен жуады, мысалы аммоний нитраты немесе хлориді. Егер тұнбаның ерігіштігі салыстырмалы түрде үлкен болса, онда жуғыш ерітінді ретінде құрамында тұндырылған ион бар ерітінді қолданылады, мысалы кальций оксалаты тұнбасын суық 1 %-ті аммоний оксалаты ерітіндісімен жуады.

2. Тұнбаның тұндырылған күйінің құрылымы сүзгілеуді және қоспалардан тазартуды жақсы жылдамдықпен жүргізуге мүмкіндік беруі тиіс.

Тұнбаның түзілу процесінің механизмі әрқашан да қиын және толық анықталған емес. Бұл процесс анықталатын ерітіндіні реагент ерітіндісімен араластыру мезетінен бастап, байқалатын тұнбаның түзілуіне дейінгі кезеңдерді қамтиды. Ең алғашында бір-бірімен әрекеттесетін иондардан тұратын бастапқы немесе біріншілік кристалдар түзіледі. Осы қатты фазаның бастапқы бөлшектерінің түзілуі және олардың ондаған, жүздеген молекулалардан тұратын үлкенірек бөлшектерге бірігуі (агрегация), заттың тұнбаға түсуін қамтамасыз етпейді. Тұнба қалыптасуының бұл сатысы көзге көрінбейтін бөлшектерден тұратын (10^{-6} - 10^{-4} мм диаметрдегі) коллоидтық жүйелердің бар болуына сәйкес келеді. Одан кейін біріншілік кристалдар немесе олардың агрегаттары одан үлкен бөлшектерге бірігіп, тұнбаға түсе бастайды. Осы процесс тұнбаның құрылымын анықтайтын екі жолмен жүруі мүмкін (*кристалдық не аморфтық*). Бірінші жағдайда зерттелетін ерітіндіге реагент ерітіндісін қосқан кезде, кристалданудың жаңа орталықтары мен жаңа агрегаттары түзілмейді де, ерітінді біраз уақыт аса қаныққан күйінде тұрады. Тұндырғыш реагентті бірте-бірте қосу барысында, тұндырылатын заттың аса қаныққан ерітіндіден бөлінуі, бастапқыда түзілген бастапқы кристалдар бетінде жүре бастайды, содан кейін кристалдардың өсуі байқалып, ең соңында оңай сүзілетін және қоспалардан жеңіл жуылатын, ірі бөлшектерден тұратын *кристалдық* тұнба пайда болады. Сонымен қатар тұнбаға түсіруді сұйылтылған ерітінділермен, баяу және үздіксіз араластыру нәтижесінде және тұнбаның ерігіштігі өте төмен болмаған жағдайда жүргізуге болады. Оны жоғарылату үшін тұндыру процесі барысында температураны арттырады немесе ерігіштікті артты-

ратын қандай да бір реагенттер (мысалы, қышқыл) қосады. Бірақ тұнбаның түзілуі аяқталғаннан кейін, ерігіштікті төмендету қажет, себебі тұндыру толық болмауы мүмкін. Ірі кристалдар күйіндегі тұнбаны алу үшін, тұндыру процесі аяқталғаннан кейін, оны біраз уақытқа қалдырады, яғни жоғары температурада (қайнаған су моншасында) бірнеше сағат бойы қалдық ерітінді астында ұстайды. Қартаю процесі барысында бірқатар процестер жүреді, оның ішінде қайтымсыз құрылымдарының өзгеруіне алып келетін ірі кристалдардың түзілуі.

Егер тұнбаның ерігіштігі өте аз болатын болса, онда ол *аморфты* болады. Бұл жағдайда тұндырғыштың әрбір порциясын қосу ерітіндіде өте ұсақ бастапқы кристалдардың көп мөлшерінің түзілуіне алып келеді және олардың өсуі тұндырылатын заттың олардың бетіне отыруына байланысты емес, олардың ыдыс түбіне ауырлық күшінің әсерінен ірі агрегаттарға бірігуі нәтижесінде пайда болады, яғни бастапқыда түзілген коллоидтық ерітіндінің коагуляциясы іске асады. Түзілген агрегаттардағы әрбір бөлшектердің арасындағы күштер салыстырмалы түрде әлсіз болып келеді, сондықтан олар жеке бөлшектерге ыдырап, коллоидты қосылыс түзуі мүмкін (пептизация). Аморфты тұнбалар, олардың құрылымы өте реттелмеген болғандықтан, өте активті бетке ие болып келеді, сондықтан ерітіндідегі бөгде қоспалар адсорбцияланады. Мұндай тұнбалар өте қиын сүзіледі және бөгде қоспалардан өте баяу, қиын жуылады, сондықтан кристалдық тұнбаларды қолдану аморфты тұнбаларды қолдануға қарағанда тиімді. Бірақ кейбір кезде кристалдық тұнбаларды алу мүмкін болмаған жағдайларда, оларды сүзу және қоспалардан тазарту мүмкіндіктерін ескере отырып аморфты тұнба күйінде алуға болады. Аморфты тұнбалар бастапқыда түзілген коллоидты ерітінділердің коагуляциясы нәтижесінде түзілетіндіктен, коллоидты ерітінділердің коагуляциясы жағдайларын белгілеу қажет. Коллоидтық бөлшектердің бірігуіне кедергі келтіретін факторлар мыналар болып табылады: 1) біртекті электрлік зарядтарға ие болған жағдайда, яғни олардың арасында электрстатикалық тебілу күштері болады; бұл зарядтар ерітіндідегі иондардың коллоидтық бөлшектердің адсорбциялануы нәтижесінде пайда болады; 2) коллоидтық бөлшектердің сольватациясы (гидратация), яғни олардың еріткіш молекулаларымен

адсорбциясы; сольваттық қабықшалар бөлшектердің бір-біріне жақындауына және олардың ірі агрегаттарға бірігуіне кедергі келтіреді.

Коллоидты бөлшектер зарядтарының бейтараптануы және олардың сольватты қабықшаларының бұзылуы электролиттерді қосу арқылы және ерітіндінің температурасын арттыру арқылы жүзеге асады. Электролиттің қарама-қарсы зарядталған иондары, коллоидты бөлшектердің бетіне адсорбциялану нәтижесінде олардың зарядтарын бейтараптайды және соның арқасында олардың бір-біріне тартылуына мүмкіндік береді. Сонымен қатар электролит иондары сольваттана отырып, коллоидты бөлшектерден еріткіш молекулаларын тартып алады. Ерітіндінің температурасын арттыру иондардың адсорбциясын төмендетеді және осының салдарынан сольватты қабықшалардың бұзылуы жүреді. Осы процестердің жүруі арқасында коллоидты ерітіндінің коагуляциясы жүреді. Коагулянттар ретінде аммонийдің немесе қышқылдардың тұздарын (егер олардың бар болуы тұнбаның айтарлықтай ерігіштігінің артуына және оның ластануына әкелмейтін болса) қолданады.

Аморфты тұнбалардың тығыздығы және тұндыру жылдамдығы тұндыру барысындағы ерітінді концентрациясына байланысты болады.

Сұйылтылған ерітінділерден аморфты тұнбаларды алған кезде, борпылдақ тұнбалар пайда болады және олар көлемді болады (мысалы, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$) ыдыс түбіне өте жай отырады, жоғары бетке ие бола тұра, бөгде заттарды қатты адсорбциялайды. Концентрленген ерітінділерден алынған аморфты тұнбалар тығыз болады, беттігі кіші болады, жылдамырақ тұнады және бөгде қоспалардан жеңіл жуылады. Аморфты тұнбаларды тұндыру аяқталғаннан кейін қалдық ерітінді астында ұстау қажет емес, себебі оның құрылымына ешқандай әсер бермейді. Тұндырудан кейін оларды бірден сүзгі қағазға ауыстырады және жуады.

Осылайша бөлінетін тұнба формасы заттың жеке қасиеттеріне (ең алдымен оның ерігіштігіне) және тұнбаға түсіру жағдайларына байланысты болады. Мысалы, сұйылтылған сулы ерітінділерден BaSO_4 тұндыру кезінде кристалдық тұнба түзіледі, бірақ егер оны 30-60 %-ті спирттің сулы ерітіндісінен тұн-

дырса, барий сульфатының ерігіштігі өте төмендейді, соның салдарынан коллоидты ерітінді немесе аморфты тұнба түзіледі.

3. Тұнбаның тұндырылған күйі жеңіл түрде гравиметриялық күйге ауысуы қажет.

Толық тұнбаға айналу гравиметриялық күй құрамының оның химиялық формуласына сәйкес келуін сипаттайды. Бұл айналу күйдіру процесі барысында тұнба құрамынан бөгде қоспалар толық жойылмауы салдарынан немесе тұнбаның ыдырауы нәтижесінде стехиометриялық емес құрамды заттардың түзілуінің нәтижесінде іске аспауы мүмкін. Түзіліп жатқан тұнбаның тұндыру алғы шарттарында толықтай ерітіндіде болуы тиіс қандай да бір бөгде қоспалармен ластану процесі *қоса тұндыру* деп аталады. Қоса тұндыру гравиметриялық анықтаудағы қателіктердің ең негізгі көзі болып табылады. Қоса тұндырудың бірнеше түрі бар, ол қоса тұнған қоспаның қай жерде болуына байланысты болады – тұнба бөлшектерінің бетінде немесе ішінде, егер ластайтын қоспа қатты фазаның бетінде орналасса, онда ол *беттік адсорбция*, ал егер тұнба бөлшектерінің ішінде болса, *окклюзия* болады.

Беттік адсорбция қатты фазаның бетінде орналасқан иондар немесе молекулалар, оның ішіндегі бөлшектерге қарағанда басқа жағдайларда болуымен түсіндіріледі. Бұл процесс қайтымды болып келеді, себебі бір мезетте кері процесс десорбция жүріп отырады, яғни иондар мен молекулалардың тұнба бетінен ерітіндіге ауысуы. Бір-біріне қарама-қарсы процестердің бір мезетте өтуі динамикалық адсорбциялық тепе-теңдікке алып келеді. Тұнбаларды ұшқыш электролит ерітіндісімен жуу кезінде, оларды сіңіріп алған қалдық ерітінді біртіндеп жойыла бастайды, соның салдарынан адсорбциялық тепе-теңдік бұзылады және адсорбцияланған заттар немесе иондар ерітіндіге өтеді. Осылайша тұнбалардың тазаруы жүреді. Адсорбцияны төмендетудің тиімдірек әдісі *қайта тұндыру* болып табылады, яғни фильтрленген тұнбаның еруі және оны қайтадан тұндыру.

Беттік адсорбция аморфты тұнбаларға тән болып келеді; кристалдық тұнбалардың ластануы, негізінен, окклюзия механизмі бойынша қоса тұндыру нәтижесінде болады, оның себебі ішкі адсорбция (біріншілік кристалдардың өсуі барысында бөгде қоспаларды ұстап алу), араласқан кристалдардың түзілуі (изо-

морфизм немесе инклюзия), тұнба мен қоса тұнатын қоспа арасында химиялық қосылыстардың түзілуі нәтижесінде болуы мүмкін.

Ішкі адсорбция беттік адсорбция сияқты факторларға, сонымен қатар ерітінділерді қосу реттілігіне тәуелді болады. Тұнбамен қоса жүрген қоспалар жуу көмегімен жойылуы мүмкін емес, сондықтан қайта тұндыруды қолдану қажет болады. Қайта тұндыру изоморфты тұндыруда, сонымен қатар тұнба қышқылдарда ерімейтін жағдайларда іске аспайды, мұндай жағдайларда талдау соңында алынған тұнбадағы бөгде қоспаларды қандай да бір әдістермен сандық анықтайды, осының нәтижесінде талдау нәтижелеріне өзгерістер енгізеді.

Гравиметриялық формаға қойылатын талаптар:

1. Гравиметриялық форма құрамының оның химиялық формасына сай келуі, бұл талап тұндырылған формаға қойылатын талаппен тығыз байланысты. Егер мұндай жағдай орындалмаса, мысалы егер өлшенетін тұнба құрамы оның нақты химиялық формуласына сәйкес келмей, анықталмаған қоспаға сай келсе, талдау нәтижелерін есептеу мүмкін емес болады.

2. Гравиметриялық форманың химиялық тұрақтылығы. Бұл талап тұнбаның гравиметриялық формасының су буын немесе ауа құрамындағы CO_2 газын сіңіруі, тотығу немесе тотықсыздану, жарық қатысында ыдырау немесе т.б. процестер нәтижесіндегі химиялық құрамының өзгеруін тудыратын процестерді қамтиды. Мұндай процестердің жүруі өлшенетін қоспа мен оның химиялық формуласының әртүрлі болуына алып келеді.

3. Гравиметриялық формадағы анықталатын элементтің мөлшері барынша аз болғаны дұрыс, себебі анықтау қателіктері (мысалы, өлшеу қателіктері, тұнбаны еріту кезіндегі немесе оның фильтрге толықтай ауыспауы кезіндегі қателіктер және т.б.) талдаудың соңғы нәтижесіне аз әсер етеді.

Мысалы, бірдей жағдайда анықталатын CaCO_3 және CaO тұнбаларының массасын анықтауда бірінші жағдайда табылған кальций мөлшері екінші жағдайға қарағанда екі есе аз болады. Осылайша, талдауда 1 мг тұнбаның жоғалуы, кальций массасын анықтау кезіндегі келесі қателіктерге сәйкес келеді:

CaCO ₃ гравиметриялық формасы	CaO гравиметриялық формасы
100 мг CaCO ₃ құрамында 40 мг Ca	56 мг CaO құрамында 40 мг Ca
1 мг CaCO ₃ құрамында x мг Ca	1 мг CaO құрамында x мг Ca
x = 0,4 мг Ca	x = 0,7 мг Ca

Затты сандық анықтауда қолданылатын басқа әдістер сияқты, гравиметрия әдісінің де өзіне тән әлсіз және күшті қырлары бар: талдау ұзақ және қиын орындалатын болғандықтан, жылдамдатылған (экспресс) талдауды орындау мүмкін болмайды; гравиметриялық әдістер аса спецификалық емес (анықталатын компонентті тұндыру алдын ала химиялық ыдыратудан кейін ғана жүргізіледі) және сезімталдығы аз. Гравиметрия анықталатын компоненттің концентрациясы <0,1% болатын заттарды анықтау үшін қолдануға болмайды. Ізделіп отырған құраушы бөліктер мөлшері орташа және кіші болғанда (1%-тен жоғары) ең жақсы нәтижелер алынады, сондықтан бұл әдістермен жиі үлгінің негізгі компоненттерін анықтайды. Гравиметриялық әдістің ең басты артықшылығы оның жоғары дәлдігі болып табылады, бірақ оны сипаттау қиын, себебі әр әдісте ерігіштікпен, қоса тұндырумен және соңғы өнімнің химиялық құрамының өзгешелігіне байланысты болатын өзінің қателіктері болады. Анықталатын компонент мөлшері 1 %-тен жоғары болатын қарапайым үлгілерді талдау барысында гравиметриялық талдау дәлдігіне басқа әдістердің жетуі бірталай. Бұл жағдайда қателік 0,1-0,2 % құрайды (меншікті стандартты ауытқу $s_r=0,001\pm 0,005$), сондықтан гравиметриялық әдістерді жоғары дәлдікті маркировкалық және арбитражды талдауларды орындаған кезде және зерттеу орындау үшін бірнеше сағат берген жағдайда жиі қолданады. Құрамы күрделі болатын үлгі талдауы кезінде жүйе компоненттілігі артқан сайын, қателік те бірнеше процентке арта бастайды, бұл анықталатын компонентті бөлу және бөліп алу әдістерінің жетілмегендігінен болады.

Гравиметриялық әдістердің артықшылығына олардың абсолютті сипаттамасы жатады, яғни қандай да бір стандартизациялау немесе барлық басқа да аналитикалық анықтау әдістеріндегідей стандартты үлгілер бойынша градуировкалар қажет

болмайды. Нәтижелерді есептеу үшін тек молярлы массалар мен стехиометриялық қатынастарды білу қажет. Гравиметриялық әдістер әмбебап әдістердің бірі болып табылады, себебі әдісті барлық аз мөлшерде емес элементтерді анықтау үшін қолдануға болады. Гравиметриялық әдістерді көп жағдайда жылдамдатылған, физикалық әдістермен алынған нәтижелерді сараптамадан өткізу үшін қолданады, яғни ерітінділердің титрін, стандартты үлгілердің химиялық құрамын белгілеу үшін, сонымен қатар алынған нәтижелердің дұрыстығын анықтау үшін және аналитикалық құралдардың калибровкасы үшін қолданады. Тағы бір артықшылығы – операцияларды орындауда қолданылатын аппараттардың және техниканың қарапайымдылығы. Гравиметриялық талдау арқылы су және топырақ құрамындағы құрғақ қалдықты, сульфат иондарын анықтауға болады. Құрамы әртүрлі материал қатарын талдау барысында құрамындағы компоненттерді анықтау үшін гравиметриялық әдіс қолданылатын кесте берілген:

Зерттелетін материал	Анықталатын элементтер
Қара және түсті металлы кендері	Si, S, Ca, Mg, Ba, Ni, Al, Hg, Be
Сирекметалды минералды шикізат	Si, СЖЭ, \sum Nb+Ta
Мырышты және мысты концентраттар және оларды өңдеу өнімдері	Si, S
Ферроқұймалар	Al, Si, V, S, P, W, Ni
Шлактар	Si, S, Ni, Al
Болаттар және құймалар	Si, S, P, Mg, Ca, Ba, Al, Be, Cu, Ni, Co, Ti, Zr, Th, Cd, Bi, Sn, Pb, Tl, Ag, Nb, Ta, Se, Te, Mo, W
Мыс өндірісінің электролиттері	Cl
Ағынды сулар	S

3.2. Талдаудың химиялық әдісі – титриметрия

Титриметриялық талдау (*көлемдік талдау*) сандық талдаудың химиялық әдістеріне жатады. Заттың мөлшерін бұл әдісте анықталатын затпен химиялық реакцияға түскен реагент (титрант) ерітіндісінің көлемін (немесе массасын) нақты өлшеу арқылы жүргізеді. Титрант ерітіндісінің көлемін өлшеуді зертте-

летін ерітіндіге ақырындап бюреткадан оны тамшылату арқылы жүргізеді, бұл процесті оның мөлшері анықталатын зат мөлшеріне химиялық эквивалентті болғанға дейін жүргізеді. Бұл құбылысты *эквиваленттік нүкте* немесе *титрлеу соңының теориялық нүктесі* деп атайды. Оны анықтау үшін зерттелетін ерітіндіге қосымша зат – индикаторды қосады, яғни оның көмегімен титрант пен анықталатын зат арасында реакция аяқталғаннан кейін көзге көрінетін өзгерістер арқылы (ерітінді түсі өзгереді, лайлану пайда болады және т.б.) байқалады. Индикатордың өзгерісі эквиваленттік нүктемен барлық кезде сәйкес келмейді, сондықтан титрлеудің соңғы нүктесі (т.с.н.) қолданылады. Эквиваленттік нүкте мен титрлеудің соңғы нүктесіндегі титрант ерітіндісі көлемінің қатынасы өте аз болғандықтан, титрлеу нәтижесінде *титрлеудің жүйелік қателігі* пайда болады.

Титриметриялық талдауда зат мөлшерін анықтау үшін көлеммен қатар, оның нақты концентрациясын білу қажет. Концентрациясы нақты белгілі ерітіндіні *стандартты (кейде жұмысшы)* ерітінді деп атайды. Стандартты ерітінді концентрациясын тура, мұқият өлшенген таза компонентті еріту арқылы және оны дәл анықталған көлемге дейін сұйылту арқылы немесе жанама, басқа сәйкес келетін реагенттің стандартты ерітіндісімен титрлеу арқылы анықтауға болады.

Стандартты ерітіндінің концентрациясын тура жолмен анықтау, реагент бірнеше талаптарды қанағаттандырса ғана орындалады: 1) ол химиялық таза болуы қажет; 2) оның құрамы нақты формулаға сәйкес болуы қажет; 3) ол қатты күйінде де, ерітінді күйінде де сақтағанда тұрақты болуы қажет; 4) өлшеудің меншікті қателігін азайтуға мүмкіндік беретін реагенттің грамм - эквивалентінің үлкен мөлшері. Көрсетілген талаптарды қанағаттандыратын заттарды *бастапқы* деп атайды. Егер зат бұл талаптарды қанағаттандырмаса, онда бастапқыда берілген концентрацияға жақын мәндегі ерітінді дайындалады; параллельді түрде қандай да бір сәйкес келетін заттың стандартты ерітіндісін дайындайды. Әрі қарай бір ерітіндіні екіншісімен титрлейді және бастапқы зат ерітіндісінің концентрациясын біле отырып, дайындалған ерітіндінің концентрациясын анықтайды.

Титриметриялық талдауда стандартты ерітіндінің концентрациясын молярлық ($C_M - 1$ л ерітіндідегі заттың моль саны), эквиваленттердің молярлы концентрациялары немесе нормальдылық ($C_{\text{эқв}} - 1$ л ерітіндідегі заттың грамм-эквивалент мөлшері немесе 1 мл ерітіндідегі миллиграмм-эквивалент мөлшері), бастапқы зат бойынша титр немесе жай ғана титр ($T - 1$ мл ерітіндідегі заттың грамм мөлшері), анықталатын зат бойынша титр ($T_{M_1/M_2} - 1$ мл титрант ерітіндісімен әрекеттесетін анықталатын заттың грамм мөлшері; M_1 және M_2 – титрант пен анықталатын заттың химиялық формулалары) арқылы белгілейді.

Концентрациялары эквивалентпен берілген ерітінділерді қолдану ыңғайлығы – бірдей эквивалентті, олар бір-бірімен бірдей көлемде әрекеттеседі, егер ерітінділердің эквивалентті концентрациялары әртүрлі болса, онда нормальдығы жоғары болатын ерітіндінің титрлеу кезінде көлемі аз кетеді. Осыдан титрлеу барысында кететін көлем мөлшері олардың нормальдығына кері пропорционал болады.

Ерітінді нормальдығын біле отырып, титрін анықтау жеңіл болады, ол үшін келесі мәліметтер қажет:

$T = (C_{\text{эқв}} \cdot \mathcal{E}) / 1000$; $C_{\text{эқв}} = (T \cdot 1000) / \mathcal{E}$, мұндағы \mathcal{E} – заттың грамм-эквивалентінің мөлшері.

Бірдей заттарды үлкен мөлшерде анықтаған кезде титрант концентрациясын анықталатын заттың титрі арқылы анықтаған тиімді. Мысалы, AgNO_3 ерітіндісінің концентрациясы бірнеше үлгіден Cl^- иондарын массалық анықтауда қолданады, сондықтан титрант концентрациясын хлор арқылы көрсетеді, яғни 1мл AgNO_3 ерітіндісі қанша грамм Cl^- -мен әрекеттесетінін көрсетеді. Ерітіндінің эквивалентігін біле отырып, анықталатын зат арқылы өзінің титріне оңай өтуіне болады. Бұл жағдайда егер AgNO_3 ерітіндісінің мөлшері, мысалы, 0,1100 тең болса, онда оның 1мл 0,1100/1000 г-эқв. AgNO_3 құрайды және ол осындай шамамен Cl^- грамм-эквивалентті әрекеттеседі. Cl^- грамм-эквиваленті 35,45 г тең болса, онда AgNO_3 ерітіндісінің хлор бойынша титрі мына мәнді құрайды.

$$T_{\text{AgNO}_3/\text{Cl}} = (0,1100 \cdot 35,45) / 1000 = 0,003899 \text{ г/мл.}$$

Егер Cl^- анықтау кезінде қандай да бір объектіде титрлеу ерітіндісі шығындалса, мысалы 20,00 мл AgNO_3 ерітіндісі берілсе, онда титрленетін ерітінді $x = T \text{ AgNO}_3 / \text{Cl}^- \cdot V_{\text{AgNO}_3} =$

$= 0,003899 \cdot 20,00 = 0,07798$ г СГ мәнге ие. Мұндағы V – шығындалған титрант көлемі, мл.

Мұндай әдіс үнемі орындалатын талдауды есептеген кезде анықталатын зат арқылы бір рет титр ерітіндісін есептеп, осы заттың мөлшерін титрді шығындалған көлемге жай көбейту арқылы табады. Өте ыңғайлы, сондықтан өндірістік лаборатория жағдайларында кең қолданылады.

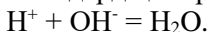
Табиғи қосылыстарды (минерал, кен) немесе өндірістік өнімдерді (балқыма, күнгірт, шлак, шлам және т.б) талдау кезінде анықтамалық заттардың орнына стандартты ерітінділердің концентрациясын орнату үшін көбінесе стандартты үлгілерді қолданады. Стандартты үлгілер талданатын сол материалды берілген стандартты ерітінділер арқылы білдіреді, бірақ анықталатын элементтің құрамы нақты белгілі болады.

Титриметриялық талдауда көптеген химиялық реакциялар қолданылады. Сондықтан қолданылатын реакция титрлеу үшін негізгі қызмет атқаратын болса, мына қатардағы талаптарды қанағаттандыруы қажет: 1) реакция үлкен жылдамдықпен жүруі қажет: олай болмаса эквивалент нүктесін белгілеу іс жүзінде мүмкін болмайды және қайта титрлеуге тура келеді; 2) реакция соңына дейін сандық жүруі қажет, яғни іс жүзінде қайтымсыз болуы қажет (реакцияның тұрақтылық константасы жеткілікті үлкен болуы қажет); 3) реакция анықталатын зат пен титрант арасында стехиометриялы оның теңдеуіне сәйкес жүруі қажет. Егер реакцияда қосымша реакциялар жүретін болса немесе эквиваленттік нүктесін белгілеуге келмейтін ерітіндіде қосымша заттар болатын болса, талдау нәтижелерін нақты есептеу мүмкін емес болады; 4) эквивалент нүктесін анықтау үшін сәйкес индикатор таңдау қажет.

Титриметриялық талдауда бұл талаптарды әртүрлі реакция типтері қанағаттандыра алады. Анықталатын заттың негізінде жатқан химиялық реакцияның табиғатына байланысты титриметриялық талдауды екі топқа бөлуге болады. Бірінші топ әдісіне негізгі реакциядағы иондық қосылыстар; екінші топқа – реакцияда электрон ауысуымен жүруі.

Бірінші топ әдісі мына әдістерді қамтиды:

1. *Қышқылдық – негізді титрлеу* (нейтралдау) қышқылдар мен негіздердің әсерлесу арқылы орындалатын реакциялар:



2. *Тұндырып титрлеу*, зерттелетін ерітіндіге титрант қосу кезінде аз еритін қосылыс түзуге негізделеді. Мысалы, галогенидтер мен роданидтерді күміс нитратының стандартты ерітіндісімен анықтауға болады.

3. *Комплексонометрік титрлеу* аз ионданатын комплекстік иондар немесе молекулалар түзуге негізделген: $\text{Ag}^+ + 2\text{CN}^- = \text{Ag}(\text{CN})_2^-$;

Көптеген металдардың иондарын анықтау үшін комплексонометрия әдісін қолданады, стандартты ерітінді ретінде органикалық заттар – комплексондар пайдаланылады.

Екінші топ тотығу-тотықсыздану реакцияларына негізделген көптеген әдістерді қамтиды. Бұл әдістерді титрант ерітіндісінің қолданылуына байланысты атайды. Титрант ретінде көптеген тотықтырғыштар немесе тотықсыздандырғыштар қолданады, мысалы *перманганометрия* (титрант – калий перманганат ерітіндісі), *бихроматометрия* (титрант – калий бихроматының ерітіндісі), *броматометрия* (титрант – калий броматының ерітіндісі), *иодометрия* (иодпен тотығу немесе иод-иондармен тотықсыздану), *титанометрия* (Tl^{3+} ионымен тотықсыздану) және т.б.

Титриметриялық талдауды жұмысты орындау түріне қарай жіктеуге болады.

1. *Тура титрлеу*. Бұл жағдайда титрант ерітіндісін тікелей зерттелетін ерітіндіге қосады.

2. *Кері титрлеу* (қалдық бойынша титрлеу). Оны қолайлы индикатор болмаған кезінде немесе реакция баяу жүрген кезде қолданады. Мысалы, әктастағы CaCO_3 мөлшерін анықтау үшін соңғы үлгіні артық мөлшерде нақты белгілі көлеміндегі тұз қышқылымен өңдейді, $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2$. Реакция аяқталғаннан кейін ерітіндіде қалған стандартты тұз қышқылын сілтімен титрлейді. Алынған және титрленген HCl мөлшерін біле отырып, сынамадағы CaCO_3 -тің құрамын оңай есептеуге болады.

3. *Ығыстыру немесе орын басу* белгілі бір себептермен эквивалент нүктесін анықтау қиын болған кезде, әсіресе тұрақсыз заттарды титрлеу кезінде қолданады. Сондықтан Tl^{3+} анықтаған кезде күшті тотықсыздандырғыш болғандықтан, ауа оттегісімен тез тотығады, зерттелетін ерітіндіге тез артық мөлшерде

темір (III) тұздарын алып қосады. Реакция нәтижесінде $Ti^{3+} + Fe^{3+} = Ti^{4+} + Fe^{2+}$ титанның эквивалент құрамындағы Fe^{2+} мөлшері түзіледі, тотықтырғыштың әсерінен титрлеу кезінде қиындық туғызбайды. Осылайша бұл жерде тұрақсыз Ti^{3+} ионы біршама Fe^{2+} тұрақты ионына ауысады. Табылған Fe^{2+} титрлеу мөлшерімен титан құрамын оңай анықтауға болады.

Қышқылдық-негіздік титрлеу. Қышқылдық-негіздік титрлеу (протолитометрия) қышқылдар мен негіздердің әрекеттесу реакциясына негізделген. Бұл әдіспен қышқылдардың, негіздердің, тұздардың, әлсіз қышқылдар мен әлсіз негіз тұздардың, оксидтердің мөлшерін анықтайды (гидролиз кезінде күшті сілтілі немесе күшті қышқылды реакция болғандықтан, сәйкесінше сілтімен және қышқылмен титрлейді); сонымен қатар су кермектілігін азот, фосфор, борды және т.б. анықтау нәтижесінде жүзеге асырылады.

Бұл әдісте стандартты ерітінді ретінде қышқыл ерітінділері (әдетте HCl немесе H_2SO_4) және сілті ерітінділері ($NaOH$ немесе KOH) қолданылады. Бұл заттар бастапқы заттарға қойылған талаптарға сай келмейді, сондықтан олардың нақты белгілі концентрациясы бар ерітіндісі нақты үлгіден алынбайды. Қышқылды стандартты ерітінді концентрациясын бастапқы заттарға сәйкес дайындалған және күшті сілтілі реакцияға ие ерітінділерімен натрий тетраборатымен $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$ (бура) немесе натрий карбонатымен (сода) Na_2CO_3 титрлейді. Сілтілі стандартты ерітінділердің концентрациясын орнықтыру үшін қатты кристалды зат болып келетін және жеткілікті таза және қатаң өзінің формуласына сәйкес көбінесе қымыздық $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ немесе янтарь қышқылы $H_2C_4H_4O_4$ ерітінділерімен титрлейді.

Қышқылдық-негіздік реакция болғандықтан титрлеу барысында көрінетін өзгерістер байқалмайды, эквивалент нүктесін анықтау үшін индикаторлар қолданылады. Қышқылдық-негіздік әдісте ортаның қышқылдығына тәуелді өзі реакцияға қатыспайтын, бірақ ерітіндінің түрінің өзгеріске ұшырағанын көрсететін әлсіз органикалық заттарды қышқылдық-негіздік немесе рН-индикаторлары деп атайды. Көптеген рН – индикаторлар әлсіз қышқыл немесе негіздік қасиет көрсететін органикалық қосылыстар болып келеді, олар иондану процесі нәтижесінде құрамындағы хромофорлы топтардың түзілуіне қарай структуралық

құрылымы өзгеріп отыратын қосылыстар. Хромофорлы топтар – бұл қанықпаған атом топтары бар органикалық заттар, олар ерітіндінің түсінің бояуы пайда болуына себеп туғызады. Хромофорлы топтарға азотоп $-N=N-$, нитротоп $O=N=O$, нитрозотоп $-N=O$, хиноидті структуралы карбонильді топ $=C=O$ қосылыстар т.б жатады.

Егер молекула құрылымын өзгертетін (изомеризация) молекулалары қайта топтастырылса нәтижесінде хромофорлы топтар туындаған немесе жойылған кезде бояу өзгереді. рН-индикаторында изомеризация қайтымды процесс болып табылады. Мұндай қайтымды процесті *таутомерия*, ал сәйкес изомерлерді *таутомер* деп атайды. рН-индикатор өзінің қызметін орындау үшін оның екеуінің таутомерлерінің (иондалған және иондалмаған формалары) бояулары бір-бірінен айрықшаланып тұруы қажет. Егер индикатордың тек бір ғана формасы боялған, ал екіншісі түссіз болса, онда мұндай индикатор бір түсті; егер екі формасы да боялса, онда екі түсті болып табылады.

Қышқылды-негізді индикаторларға бір түсті индикатор – *фенолфталеин* жатады, ол қышқылды ортада түссіз және әлсіз сілтілерде – қызыл түске боялады (рН-9). Екі түсті индикаторларға қышқыл ортада қызыл және қызғылт түске ие болатын *метилорнж*, *қызыл – метильді* индикаторлары жатады және олар сілтілі ортада – сәйкесінше сары болып келеді.

Белгілі бір рН мәнде ерітіндіге индикатор енгізгенде қышқыл концентрация арасында және берілген рН мәніне сәйкес индикатордың негізгі формасындағы қатынасын орнықтырады. Сондықтан индикатор формасының біреуі немесе екеуінің де формасы әртүрлі түске ие болса, онда алынатын ерітіндінің түсі осы қатынастың үлкендігіне тәуелді болады.

Ерітіндінің рН өзгерген кезде концентрация мен индикатор формасының қатынасы да өзгереді (pK_{HInd} – берілген индикатор үшін өзгеріссіз температурадағы тұрақты өлшемі). Дегенмен бұл өзгеріс ерітіндіде бояу әрдайым өзгеріп жүрмейді, ол адам көзімен бояу түсін шектеулі қабылдау қасиетімен байланысты. Әдетте боялған индикатордың біреуі оның басқа формасымен бірге жүргенде соңғы концентрациясына қарағанда шамамен он есе аз концентрация болған кезде байқалмай қалады. Сонымен, қышқылдық форма индикаторын үлкен мөлшердегі негізбен

қатар қарастыруға болады, ол мына қатынасқа $[H_{\text{Ind}}]/[Ind] = 1/10$ ие. Егер $[H_{\text{Ind}}]/[Ind] = 10/1$ болса индикатордың негізді формасы басым болады. Берілген индикаторда қышқылдылық мәнінің аралығы $pH = pK_{\text{HInd}} \pm 1$ мынадай өзгерісте болады.

Осылайша кез келген индикатордың әртүрлі pH өзгерісінде емес, тек қана белгілі бір pH ішіндегі аралықта боялуы *индикатордың өту аралығы* деп аталады. Көптеген индикатор үшін ол әдетте pK мәнінің бір бірлікке кеңейгені арқылы өрнектеледі, яғни шамамен pH -тің екі мәніне тең. Жоғарыда аталған шекара қатынастары белгілі бір дәрежеде болғандықтан, pH -тың екі бірлігіне қарағанда өту аралығы, негізінен, кіші аралықта болады. Мысалы, қызыл фенолды индикаторының қатысында адам көзі 10 есе сұйылғанда емес, форманың концентрациясы шамамен 6,3 есе аз болған кезден бастап көз байқай алады. Сондықтан өту аралығы шамамен 6,4-8,0 аралығында болады.

Метилоранждың боялған бір формасында концентрация басқа форманың концентрациясына қарағанда тек төрт рет қана аз болған кезде көз байқай алмайды, сондықтан осы индикатордың өту аралығы басқа көптеген индикаторларға қарағанда белгілі және оның pH аралығы 3,1-ден бастап 4,4-ке дейін болады. Көптеген pH -индикаторлардың иондалу константасының мән күштері ерекшеленеді, нәтижесінде олардың іс жүзінде pH барлық шкаланы pH 0-ден бастап 12-ге дейінгі аралықты қамтиды.

Индикатордың өту аралығынан басқа титрлеу көрсеткішінің де pT маңызы зор. Индикатордың бірден түсінің өзгерісін бақылағанда және іс жүзінде титрлеу аяқталғанда өту аралығының шамасында әрдайым pH мәні болады, бұл pH мәні pT болып табылады. Титрлеу көрсеткіші индикаторды нақты сипаттамайды, дегенмен оның шамасы pK мәніне жақын және индикатордың өту аралығының шамамен ортасында болады pT : метилоранж 4,0; метилді қызыл 5,5; лакмус 7,0; фенолфталеин 9; тимолфталеин 10,0 pT мәндеріне тең.

pH -индикаторлардың түсі әртүрлі ерітінділер үшін белгілі бір аралықта өзгертіндіктен, ерітіндінің эквивалент нүктесі жоғарыда қарастырылған жағдайларға байланысты нейтралды, сілтілі, қышқылды ортада бола алады. Индикаторды дұрыс таңдау үшін титрлеу процесінде pH мәні қалай өзгертінін,

әсіресе эквивалент нүктесі берілген нақты реакцияда рН мәні қай эквивалент нүктесіне жақындағанда сәйкес келетінін білу қажет. Бұл мақсатта әртүрлі титрлеу жағдайларында есептеу жүргізеді және қышқыл мен негіздің әрекеттесуімен рН-тың концентрацияға тәуелділігін графикалық титрлеу қисығын тұрғызады. Бұл қисықтар әрекеттесетін заттардың концентрациясы мен күшіне қарай әртүрлі болып келеді.

Комплексометрлік титрлеу. Әдіс анықталатын зат пен титрант арасында комплекс түзу реакциясына негізделген. Бұл реакция, басқа реакциялар сияқты титриметрияда аз қайтымды, стехиометриялы және титрлеудің соңғы нүктесіне ие болуы керек. Реакция қайтымдылығы комплекс түзушінің тұрақтылығымен анықталады: оның тұрақтылық константасы көп болған сайын реакция сандық жүреді. Бұл әдіспен комплекс түзе алатын катиондармен қатар аниондарды сандық анықтауға болады. Титрант ретінде көбінесе сынап (II) ерітіндісін (меркуриметрия) қолданады. Бұл әдіспен хлоридтерді, бромидтерді, цианидтерді, роданидтерді анықтауға болады. Мысалы, $2\text{Cl}^- + \text{Hg}^{2+} = \text{HgCl}_2$ реакциясымен титрлеген кезде еритін, бірақ аз диссоциаланатын сынаптың зарядталмаған комплекстері түзіледі. Титрлеудің соңын анықтайтын индикатор ретінде сынап (II) мен көк күлгін комплекс түзетін дифенилкарбазон қолданады.

Комплексонометрияда күмісті цианидті ерітіндімен титрлеудің маңызы зор. Артық күміс аз мөлшерде күміс цианидінде AgCN тұнады. Титрлеу соңында лай пайда болуы себеп болады. Бұл реакцияны цианидті иондармен берік комплекс түзетін мына металдарды (Ni, Co, Си, Zn) жанама жолмен анықтаған кезде қолдануға болады. Дегенмен комплексонометриялық титрлеуде көп таралғаны металл ионы мен органикалық реагент арасындағы реакциясын алады, ондай органикалық қосылыстарға аминополикарбонды қышқылдар және оның өнімдері жатады. Бұл органикалық қосылыстар класы металдардың иондарымен тұрақты ішкі комплексті (хелат) қосылыс түзеді, сондықтан оларды комплексондар деп атайды, осыған сәйкес реагенттерді титрант ретінде қолдануға негізделген титриметриялық әдісті *комплексонометрия* деп атайды.

Комплексондардың көптеген әртүрлі сандары зерттелген және ситезделген, бірақ көбінесе екі этилендиаминтетраәсірке

қышқылы (комплексон II, ЭДТУ) кең қолданылады және суда біршама еритін оның екінатрийлі тұзы (комплексон III, $\text{Na}_2\text{ЭДТА}$, трилон Б, ЭДТА). ЭДТУ молекуласы сутектің иондалатын төрт ионын құрайды – екеуі күшті қышқылға, екеуі әлсіз қышқылға жатады, сондықтан ЭДТУ ерітіндіде лиганданың әртүрлі протонирленген және депротонирленген аниондар арасында тепе-теңдікпен орнығады, ол У таңбасы арқылы белгіленеді.

Лиганданың протонирленген сол немесе басқа формасының болуы ерітіндінің қышқылдығына тәуелді: сәйкесінше қышқыл ерітіндіде (рН~3–6) формада H_2Y^{2-} , нейтралды және әлсіз сілтілі (рН 6–10) – HY^{3-} ауысады, ал күшті сілтілі ортада (рН >10) – Y^{4-} болады. ЭДТУ молекуласы ЭДТА сияқты оттектің донорлы атомы төрт корбоксильді топтарынан басқа, әрқайсысы бөлінбейтін электрон жұптары бар азоттың екі атомын құрайды, сондықтан ол металдың алты ион топтарымен байланыс түзу потенциалына ие және оны гексадентантты лиганд ретінде қарастырады (координациялы байланыс түзуде қатысатын донорлы топ санымен лиганданың дентанттылығы анықталады). Жоғары дентанттылық ЭДТУ мен ЭДТА координациялы сфераны түгел металл иондарының 4 және 6 координациялық санымен толуына және катион зарядына тәуелсіз $\text{M:L} = 1:1$ (бұл жерде L – лиганд) қатынасымен қосылыс беруге мүмкіндік береді.

ЭДТА-ның өзінің ерітіндісі сияқты оның металл иондарымен комплексті қосылыстары түссіз. Полидентантты лиганд бола тұра, ЭДТА іс жүзінде сілтілерден басқа барлық металдармен жоғары тұрақты комплекс түзеді. Нақты жағдайда комплекс тұрақтылығы белгілі бір дәрежеде ерітінді қышқылдығымен және басқа лигандалармен, яғни комплекс түзуші басқа лигандалармен бәсекелесетін реакциясымен анықталады. Аз тұрақты комплекс түзу (Ca, Mg) үшін сілтілі орта қажет, біршама тұрақты комплекстер (Zn, Ni) сәйкесінше қышқылды ортада түзіледі. Әр комплекс үшін ол біршама тұрақты болатын белгілі бір рН ауданы болады, қышқылды ортада лиганданы протонирлеу жүреді, ал біршама сілтілі ортада – аз еритін гидроксид немесе гидроксо комплекс түзілуімен бөлінеді.

Металдарды комплексонометриялық анықтау кезінде түзілетін ерітінді қышқылдылығы комплексонат біршама тұрақты

болатын ауданда титрлеуді жүргізу керек. Комплекс түзуші реакцияның өзі H^+ иондарының жиналуына әкеледі, көбінесе алдын ала аммиакты буферлі қоспаны енгізу қолданылады. Комплексометриялық титрлеуді жүргізу рН мәнін бақылай отырып, анықтау селективтілігін біршама көтеруге болады. Сонымен қатар ерітіндіге жасырын агент енгізген кезде кейбір иондарды қоспадан оларды алдын ала бөлусіз анықтауда қолданылады. Егер металл комплексонаттарының тұрақтылық константалары шамамен $10^4 - 10^5$ рет айырмашылығындай болған кезде металдарды бөліп титрлеуге болады.

Индикатор көмегімен титрлеудің соңғы нүктесінде секіруі жеткілікті титрлеу нүктесін белгілеп алуға мүмкіндік береді. Көбінесе *металиндикаторын* (рМ-индикаторы) қолданады, ол титрленетін металл иондарымен боялған комплекс түзеді, түстері индикатордың өзінің түсімен ерекшеленеді (металиндикаторлардың өздері түссіз және боялған болуы мүмкін). Бұл индикаторларға мына қатардағы талаптар қойылады: 1) индикаторлар металл иондарымен сезімтал және селективті реакция беруі қажет; 2) индикаторлар металл иондарымен өте берік комплексті қосылыстар түзуі қажет, бірақ түс айырмашылықтары ерекше болуы керек; 3) титрлеудің соңғы нүктесінде түсінің өзгеруі нақты болуы қажет; 4) индикаторлардың металл иондарымен комплексті қосылыстары лабильді және ЭДТА жылдам лигандамен ауысуы қажет.

Металиндикатор түрлері аз, құрамында хроморлы топшасы бар органикалық қосылыстар болып табылады, сондықтан оларды *металхромды* индикаторлар деп атайды. Олар полидентантты лигандалардың қасиетін көрсетеді және металл иондарымен ішкі комплексті (хелатты) қосылыстар түзеді, тұрақтылығы сәйкес комплексонаттың тұрақтылығы кем дегенде он есе төмен болуы керек. Мұндай индикаторды анықталатын ион ерітіндісіне енгізген кезде, алдымен металдың индикатормен комплексті қосылысы түзіледі, содан ерітінді белгілі бір түске ие болады. Титрлеу процесінде зерттелетін ерітіндімен ЭДТА біршама тұрақты металл ЭДТА мен комплексті қосылыс түзеді, нәтижесінде индикатор босайды және титрлеудің соңғы нүктесінде ерітінді еркін индикатор түсіне боялады. Әр металхромды индикатор металл комплексімен тұрақтылық

константасына байланысты белгілі бір рМ аралығында түсін өзгертпеді, түстің өзгеру аралығы рМ шкаласының екі бірлік санын құрайды. Металхромды индикаторларды қандай да бір индифферентті қоспалармен араластыру арқылы дайындайды.

Комплексонометриялық титрлеу үшін көптеген факторлар әсер етеді. Титрлеу барысында электролиттердің қолданылуы металдың анықталуын төмендетеді. Температураның комплексон тұрақтылығына әсерін ескермеуге болады, дегенмен температура кейде комплексонның түзу жылдамдығына әсер етеді, сондықтан кейбір анықтауларды (мысалы, темір) жоғары температурада (40-60°C) жүргізеді, басқаларын қайнаған кезде аяқтайды.

Комплексонометриялық титрлеумен аниондарды да анықтауға болады. Әдетте аниондарды тұндырғыш ретінде артық стандартты ерітіндінің металл ионын қолданып, аз еритін қосылыстар түрінде тұндырады. Содан кейін ЭДТА ерітіндісімен қалдықты титрлейді немесе бөлгеннен соң эквивалент мөлшерінде анықталатын анионмен реакцияға түскен тұндырғышында тұнба ериді. Мысалы, сульфат ионының концентрациясын қорғасын тұзымен тұндыру арқылы анықтайды.

Комплексонометрия әдісі әмбебап, бұл әдіспен іс жүзінде барлық дерлік катиондарды және кейбір аниондарды анықтауға болады. Талапты сәйкесінше таңдай отырып, бір ерітіндіден шамамен бес катионға дейін анықтауымызға болады, басқа титриметриялық әдістермен бұлай анықтау қиын жүзеге асады, сондықтан комплексонометрияны әртүрлі аймақтардағы объектілерге кең қолдануға болады: кендер, концентраттар, балқымалар, сулы органикалық қосылыстарда және т.б.

Тотығу-тотықсыздану титрлеу әдісі (*редоксиметрия*) заттардың сандық тотығуы немесе тотықсыздануына негізделген. Әдісте электрондардың бір ионнан (молекула, атом) екінші ионға өту реакциясы жүреді. Бұл әдіс басқа әдістермен салыстырғанда көп сатылы және көп түрлі, қолданылатын реакциялар кез келген типті және сондықтан аналитикалық бақылауда кең таралған әдіс. Нәтижесінде реакцияға қатысатын электрондарды қайта орналастыру тотығатын иондардың тотығу дәрежелері жоғарылап өзгереді, ал иондардың тотықсыздану дәрежелері

төмендейді. Әр процесс (тотығу-тотықсыздану) бір тотығу-тотықсыздану реакциясының жартылай реакциясы болып табылады. Жартылай реакция – бір элементтің *тотығу-тотықсыздану жұбы* арқылы өрнектелетін екі әртүрлі тотығу дәрежесін көрсету процесі.

Әдісте қолданылатын редокс-индикаторының маңызды кемшіліктерімен қатар жетістіктері де бар (редоксиметриялық әдісінің көптеген қолданыс мүмкіндіктері бойынша). Индикатордың бір формадан екінші формаға көшуі кезінде ерітіндінің рН-ы потенциал мәнінің өзгерісіне тәуелді. Кейбір жағдайда түстің өзгерісі біршама баяу жүреді немесе аралық қосылыстар түзеді, кей жағдайда титрлеуді индикатор қолданбай жүргізеді. Мысалы, көптеген тотығу процесінде перманганат ерітіндісімен индикатор қолданбай титрлеуді жүргізеді, себебі ортаның қышқылдығына қарай перманганатпен титрлеген кезде ерітінді түссізденеді. Кей жағдайларда реакция соңына дейін жүрген кезде перманганаттың артық тамшысы ерітіндіні қызғылт түске бояйды.

Кейде титрлеу соңында *спецификалық индикатор* қолданады. Түстің өзгерісі белгілі редокс-потенциалдағы титрленіп жатқан ерітіндінің шамасымен байланысты емес, ол титрлеуге қатысатын тотығу-тотықсыздану жұбының бір формасымен индикатордың химиялық реакциясына тәуелді. Белгілі спецификалық индикатор – крахмал болып табылады. Иодометриялық анықтау кезінде бос иодты тиосульфатпен титрлейді, титрлеудің соңғы нүктесінде түстің сәйкесінше көк қара түс пайда болуын немесе жойылуын бақылайды, иод крахмалмен адсорбционды-комплексті қосылыс түзеді.

Барлық титриметриялық анализде аналитикалық бақылауға тән жетістіктері кең қолданылады, айта кететін болсақ: олардың жылдамдығы көп жұмысты қажет етпейді, аппарат қондырғыларының қарапайымдылығы, көп және салыстырмалы аз мөлшерде анықтаулар үшін қолданылады, ерітіндіден сол бір уақытта бірнеше заттарды анықтау мүмкіндіктері, титрлеу процесін автоматтандыру мүмкіндігі. Әдетте титриметрияда салыстырмалы қателік 0,2-0,5 %-тен жоғары болмайды, дегенмен гравиметрияда аналитикалық таразыда өлшейтіндіктен қателік бюреткамен өлшегенге қарағанда аз болады.

Титриметриялық әдіс физикалық әдістерді аналитикалық бақылауда стандартты үлгі жасау үшін, металлургиялық материалдарды қайта өңдеу нәтижесінде біршама күрделі химиялық қосылыстарды зерттегенде және физикалық әдістерді нақты бақылауда маңызды рөлін атқарып келеді.

Қоршаған орта объектілерінің құрамындағы, соның ішінде су мен топырақ құрамындағы сульфат, хлорид, кальций, магний, жалпы кермектілікті, қышқылдылықты, сілтілікті титриметриялық әдістермен анықтауға болады. Төменде кейбір элементтердің құрамын титриметриялық әдіспен анықтау мысалы келтірілген.

Анықталатын элементтер	Әдіс
S, Si, W, P, C	Қышқылдық – негіздік
Ca, Mg, Fe, Mn, Ni, Ti, Cu, Zn, Al, Pb, Cd, Zr, In, СЖЭ	Комплексометриялық
Fe, Ca, Sn, Sb, U	Перманганатометриялық
Fe, As, Sn, Sb, U	Бихроматометриялық
As, Sb, Sn	Броматометриялық
Cr, Y, Ce	Феррометриялық
Cu, Fe, Pb, As, Sn, Sb, S, Se, Te, Cd	Иодометриялық
S	Иодид-иодатты
Fe, Sn, Sb, As, U	Цериметриялық
Fe, W, U	Ванадатометриялық
Zn	Ферроцианидті

4. СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ

Спектроскопиялық әдістер зерттелетін қосылыстың табиғатына қарай жарықтың электрмагнитті шашырауына негізделеді. Зерттелетін қосылыс пен жарықтың әрекеттесуі нәтижесінде әртүрлі құбылыс пайда болады: жарық жұтылады, шағылады, шашырайды, сынады және түседі, осыған сәйкес талдау әдістері бірнеше түрге жіктеледі. Жарықтың корпускулярлы және толқындық табиғатына байланысты туындаған құбылыс спектроскопиялық және оптикалық әдістердің негізі боп табылады. Әр жағдайда алынған аналитикалық белгі арқылы қосылыстың сапалық және сандық мәліметі алынады.

Спектроскопиялық әдісте құбылысқа қосылыс атом және молекула күйінде түсе алатын болғандықтан талдау атомдық спектроскопия және молекулалық спектроскопия деп екі үлкен топқа бірігеді. Талдау әдістері жарықтың электрмагнитті шашырауына қарай мына топтарға бірігеді: жарықтың өздігінен және мәжбүрлі шығарылуы – эмиссиялық, жарықтың жұтылуы – абсорбциялық болып бөлінеді. Спектроскопиялық әдістер оптикалық және оптикалық емес болып та бөлінеді. Жіктелудің кейбір түрлері 1-кестеде келтірілген.

1-кесте.

Физикалық құбылыс	Әрекеттесу деңгейі	
	Атом	Молекула
1	2	3
Жарықтың жұтылуы (абсорбция)	Атомды-абсорбциялық спектроскопия – ААС	Молекулярлы-абсорбциялық спектроскопия – МАС (фотоэлектроколориметрия, спектрофотометрия)
Жарықтың шығарылуы (эмиссия)	Атомды-эмиссиялық спектроскопия – АЭС (жалын фотометриясы)	Молекулярлы-эмиссиялық спектроскопия – МЭС (люминесцентті талдау)
Екіншілік эмиссия	Атомды-флуоресцентті спектроскопия – АФС	Молекулярлы-флуоресцентті спектроскопия – МФС

1	2	3
Жарықтың шашырап өтуі	-	Шашырау спектроскопиясы (нефелометрия, турбидиметрия)
Жарықтың сынуы	-	Рефрактометрия
Поляризацияланған жарықтың айналуы	-	Поляриметрия

Электрмагнитті энергия және оған байланысты шамалар

Электрмагнитті шашырау энергияның бір түрі және олар әртүрлі формада (рентгенді, ультракүлгін, көзге көрінетін, инфрақызыл, микротолқынды және т.б.) болады. Электрмагнитті сәулеленудің маңызды сипаттамасы болып оның квант энергиясы E (эВ, Дж) есептеледі, ол сәулелену жиілігіне ν байланысты орындалған 1 бөлшекке (фотон) сәйкес энергия:

$$E = h\nu,$$

мұндағы ν – толқын ұзындығы, h – Планк тұрақтысы ($h = 6,626 \cdot 10^{-34}$ Дж·с). СИ жүйесінде энергия джоульмен өлшенеді ($1 \text{ Дж} = 1 \text{ кг} \cdot \text{м} \cdot \text{с}^{-2}$). Спектроскопияда электрмагниттік кванттардың энергиясын өлшеу үшін сыртқы жүйелік бірлік – электрон-вольт ($1 \text{ эВ} = 1,6022 \cdot 10^{-19}$ Дж) қолданылады. Жиілік өлшеу үшін СИ жүйесінің өлшем бірлігі – **герц** ($1 \text{ Гц} = 1 \text{ с}^{-1}$) немесе – оның еселенген түрлері: **мегагерц** ($1 \text{ МГц} = 1 \cdot 10^6 \text{ Гц}$), **гигагерц** ($1 \text{ ГГц} = 1 \cdot 10^9 \text{ Гц}$) қолданылады.

Сәулелену периоды (p) – белгілі нүктеден өтетін толқын максимумына сәйкес уақыт (сек). 1 секундқа сәйкес тербеліс саны жиілікпен ($\nu, \text{с}^{-1}$) өрнектеледі, ол сәулелену ортасына тәуелсіз, сәулелену периодына кері шама:

$$\nu = 1/p$$

Сәулелену жиілігі толқын ұзындығымен λ байланысты және ол мына теңдікпен беріледі:

$$\lambda = c/v,$$

мұндағы c – берілген ортадағы жарық жылдамдығы ($c = 2,9979 \cdot 10^8 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$ (вакуум үшін)). Толқын ұзындығы дегеніміз максимальды және минимальды толқын арасындағы арақашықтық. Спектроскопияда толқын ұзындығын өлшеу үшін СИ жүйесінің бірлігі – **метр** (м) немесе берілген диапазонға сәйкес келетін бөлшектік бірліктер: **нанометр** ($1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м}$), **пикометр** ($1 \text{ пм} = 1 \cdot 10^{-12} \text{ м}$) арқылы беріледі. Соның ішінде толқын ұзындығы әр әдіске сәйкесінше мына қатар бойынша беріледі: $1 \text{ нм} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ мкм} = 1 \cdot 10^{-9} \text{ м} = 1 \cdot 10^{-7} \text{ см} = 10 \text{ А}$.

Сонымен қатар спектроскопияда кеңінен қолданылатын тағы бір көрсеткіш – толқындық сан $\bar{\nu}$ болып табылады, ол әдетте толқындық санды **кері сантиметрде** см^{-1} өлшейді және былайша анықталады:

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

Барлық төрт шама – E , ν , λ и $\bar{\nu}$ – бір-бірімен тығыз байланысты. Олардың әрқайсысы электрмагниттік сәулелену квантының энергия көрсеткіші ретінде бола алады. Сонымен қатар ν және $\bar{\nu}$ шамаларының энергиялары бір-біріне **тура пропорционал**: $E = h\nu$, $E = hc\bar{\nu}$, ал λ шамасы **кері пропорционал**: $E = hc/\lambda$.

Шағылу ағыны Φ (Вт) бірлік уақытта dt белгілі S бетімен шағылу арқылы өтетін dE энергиясына тең:

$$\Phi = dE/dt.$$

Электрмагнитті сәулелену энергиясының аумақтары мен оларды талдаудың спектроскопиялық әдістерінде қолдану

Электрмагнитті сәулелену затпен әрекеттескен кезде, химиялық талдаудың әртүрлі әдістерінде қолданылатын, физикалық табиғаты әртүрлі болатын процестерді тудыруы мүмкін. Осы процестердің жалпы сипаттамасы фотон энергиясына байланысты болады. Осылайша, талдау әдістерін жіктеу үшін

электрмагнитті кванттардың энергиялар диапазондары қандай да бір физикалық процеске сәйкес болатын аумақтарға бөлуге болады. Олардың біршама мысалдары 2-кестеде келтірілген.

2-кесте

Электрмагнитті сәулелену энергияларының аумағы және оларға сәйкес келетін талдау әдістері

Аумақ, әдіс	Квант энергиясының сипаттамасы		Процесс
	λ , м	Басқа шамалар	
Радио-жілікті (АМР, ЭПР)	$10^1 - 10^{-1}$	ν : 10 МГц÷1 ГГц	Ядро және электрон спиндерінің өзгерісі
Микро-толқынды	$10^{-1} - 10^{-3}$	$\bar{\nu}$: 0,1÷10 см ⁻¹	Айналмалы күйлердің өзгерісі
Оптикалық, инфрақызыл (ИК, КШ ¹)	$10^{-3} - 10^{-6}$	$\bar{\nu}$: 10÷13000 см ⁻¹	Тербелмелі күйлердің өзгерісі
Оптикалық ² , көзге көрінетін, УК	$10^{-6} - 10^{-8}$	Көрінетін: $\lambda = 750-400$ нм Ультракүлгін: $\lambda = 400-200$ нм	Валентті электрондар күйлерінің өзгерісі
Рентгенді	$10^{-8} - 10^{-10}$	E: 0,1÷100 кэВ	Ішкі электрондар күйлерінің өзгерісі
Гамма-сәулелену (ядролы-физи-калық)	$10^{-10} - 10^{-13}$	E: 0,01÷10 МэВ	Ядролық реакциялар

Электрмагнитті спектр

Атомдар мен молекулалардың электрмагнитті сәулелерді шығаруы немесе жұтуы олардың ішкі энергияларының өзгерісіне алып келеді. Минималды мүмкін болатын ішкі энергиясы бар атом немесе молекула күйін «негізгі», ал басқа күйлерді «қозған» деп атайды. Ішкі энергия дискретті шама болып табылады, сондықтан атом немесе молекуланың бір күйден екінші күйге ауысуы әрқашан секірмелі түрдегі энергия өзгерісімен сипатталады, энергия (кванттық) мөлшерін беру немесе алу. Кез келген бөлшек (атом, молекула) белгілі энергетикалық күйде болады,

оның басқа күйге ауысуы жарық кванты-фотонның электромагнитті өзгерісі арқылы орындалады. Әрбір ауысу күйіне спектральды сызық сәйкес келеді. *Спектрльды сызық* дегеніміз – бір жиіліктегі фотондардың жиынтығы. Дегенмен бөлшектің бір күйден екінші күйге ауысуы үнемі орындала бермейді, ол резонансты ауысуға сәйкес орындалатын резонансты сызықтарға байланысты. *Резонансты ауысу* дегеніміз – бірінші қозған энергетикалық деңгейден негізгі күйге және керісінше ауысу, яғни $E_1 \rightarrow E_0$ және $E_0 \rightarrow E_1$. Белгілі бір бөлшекке сәйкес келетін спектральды сызықтардың жиынтығы оның спектрін құрайды.

Сонымен, электромагнитті спектр – фотондардың энергиялар бойынша таралу функциясы – ол осы энергияға ие болатын квант энергиясы мен квант сандарының арасындағы тәуелділік. Квант энергиясының сипаттамасы ретінде E , λ , ν , $\bar{\nu}$ қолдануға болады және де квант сандарын әртүрлі белгілеуге болады. Шығарылу (эмиссиялық) процестері үшін әдетте (I) қарқындылықты (интенсивтілік) қолданады, ол – берілген энергия кванттарының белгілі бұрышқа қатысты сәулелену қарқындылығы. Жұтылу процестерінде (абсорбциялық) әдетте жұтылған фотондар үлесімен байланысты шаманы – оптикалық тығыздықты (A немесе D) қолданады.

Электромагнитті спектрді графикалық түрде көрсетуге болады, абцисса осінде квант энергиясын сипаттайтын қандай да бір шама (әдетте λ , C), ал ордината осінде I қарқындылық (эмиссия процесі) немесе оптикалық тығыздық A (абсорбция процесі) болады.

Аналитикалық химияда спектрлер сапалық және сандық талдауды мәлімет алуда қолданады. Сапалық мәліметті кез келген заттың маңызды сипаттамасы электромагниттік спектрдегі түзулердің (сызықтар) максимумдарының орналасуы (энергиялар, жиіліктер, толқын ұзындықтары) береді, олар заттың концентрациясына байланысты емес тек қана табиғатымен анықталады. Сондықтан заттарды сапалық анықтау үшін тәуелділіктердің абцисса осін пайдаланған жөн. Сандық талдау үшін түзулердің интенсивтілігін пайдаланған жөн, яғни ординаталардың осі. Спектралды түзудің интенсивтілігі зат концентрациясының

функциясы болып табылады, сондықтан аналитикалық белгі ретінде қолданылады.

Талдаудың молекулалы абсорбциялық әдістері. Ерітінділердің оптикалық тығыздығы. Бугер-Ламберт-Бер заңы, ауытқушылық түрлері

Талдаудың молекулалы абсорбциялық әдістеріне фотометриялық (колориметрия, фотоколориметрия немесе фотоэлектр-колориметрия, спектрофотометрия) және ИҚ спектроскопия әдістері жатады. Бұл әдістер жарықтың жұтылуы нәтижесінде алынған жұтылу спектрлері арқылы орындалады.

Жұтылу спектрлері сыртқы жарық көзі әсерінен мәжбүрлі ауысу энергиясы арқылы орындалады. Қойылатын негізгі шарт ауысу энергиясы мен фотонның жұтылу энергиясы бір-біріне сәйкес болу керек. Зерттелетін бөлшектің табиғатына қарай жұтылу спектрлер атомды (сызықты) және молекулалы (жолақты) болады. Молекулалы спектрлер айналмалы, тербелмелі және электронды болып бөлінеді, яғни молекула энергиясы осылардың қосындысынан тұрады:

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

Молекулалы жұтылу спектрлерінің түрлері 3-кестеде берілген.

3-кесте

Молекулалы жұтылу спектрлерінің түрлері

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

Берілген тарауда электронды спектрлердің маңызы зор. Молекуланың энергиясының өзгерісі барлық $E_{эл} \gg E_{терб} \gg E_{айн}$ ауысулар арқылы орындалатындықтан алынатын электронды спектр кең жолақты болады және зерттелетін қосылыс туралы

сапалық (әсіресе органикалық заттар үшін) және дәл сандық мәлімет береді.

Ерітінді құрамындағы зерттелетін заттың мөлшеріне қарай қарқындылықтың өзгеруі **жарық жұтылуының негізгі заңымен** анықталады, яғни бастапқы қарқындылық I_0 қабаты l -ге тең құрамында зерттелетін қосылыс бар ерітіндіден өтіп, әртүрлі құбылыстарға түсу арқылы шамасы азайып I_t қарқындылықты береді, $I_t < I_0$. Қарқындылықтардың қатынасы I_t / I_0 өткізу деп аталады, ол T (%) әрпімен өрнектеледі, абсолютті мөлдір ерітінділер үшін өткізгіштік $T=100$ %-ке тең.



Жарық жұтылуының бірінші заңы – Бугер – Ламберт заңы. Қалыңдығы бірдей қабаттар бірдей жағдайларда түскен монохроматты шашыраған жарықтың бірдей мөлшерін жұтады:

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

мұндағы k – жарық жұтылу коэффициенті; « \rightarrow » белгісі жарық ағынының азаюын білдіреді.

Жарық жұтылуының екінші заңы – Бер заңы, жарық жұтылудың ерітінді концентрациясына тәуелділігін көрсетеді:

$$k = k' \cdot c,$$

мұндағы c – ерітінді концентрациясы, моль/л; k' – пропорциональды коэффициенті.

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

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

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

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

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

Жарық жұтылудың негізгі заңы мынадай теңдікпен өрнектеледі:

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-kcl} \quad \text{немесе} \quad A = k \cdot C \cdot l$$

Бұл жердегі k коэффициенті зерттеу мақсатына сай түрлі өзгерістерге түседі, егер ерітінді концентрациясы моль/л өлшем бірлігімен берілсе, ал жұту қабатының қалыңдығы см, онда коэффициент $k = \varepsilon$ шамасына тең. Жарық жұтылудың негізгі заңы мынадай күйде болады, оның тәуелділігі түзу сызықты:

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

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

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

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

ε әсер ететін факторлар:

- заттың табиғаты, хромоформды және ауксохромды топтары ε жоғарылатады;
- еріткіш табиғаты;

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

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

Оптикалық тығыздық A пен өткізу T арасында мынадай қатынас болады:

$$T = \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon c l}; A = -\lg T$$

Егер T мәні % берілсе, онда $A = -\lg T/100$; $A = \lg(1/T)100$ немесе $A = 2 - \lg T$.

A және T шамаларының фотометриялық әдіс үшін маңызы зор, белгілі бір толқын ұзындығы мен жұтатын қабат қалыңдығына байланысты белгілі бір концентрациясындағы ортаның жұтылуы немесе шашырауын сипаттайтын негізгі шамалары болып табылады. Осы шамалар арқылы фотометрлік қондырғылардың шкалаларын градуирлейді, яғни оларды нақты өлшеуге болады. $k = \text{const}$ болғанда A толқын ұзындығының C (немесе l) тәуелділігі түзу сызықты, ал T мен C тәуелділігі – экспоненциальды.

Теориялық түрде A 0-ден ∞ -ге дейін, ал T 0-ден 1-ге дейін өзгереді. Дегенмен A шамасын аса дәлдікпен оның өте қысқа интервалында өлшеуге болады - $\sim 0,1 - 1,0$. Зерттелетін жүйенің әртүрлі толқын ұзындығындағы монохроматтық жүйелердің жұтуын өлшеу арқылы жұтылу спектрін, яғни жарық жұтылудың толқын ұзындығына тәуелділігін алуға болады.

Бугер-Ламберт-Бер заңы әмбебап болып табылады. Ол тек фотометриялық әдістер үшін ғана емес, басқа да абсорбциялық спектроскопиялық әдістерге де (атомды-абсорбциялық, инфрақызыл, рентгенді) іске асады. Концентрация мен оптикалық тығыздық арасындағы байланыс тура пропорционал болғандықтан,

жарықтың жұтылуын сипаттайтын барлық шамалардың арасында спектрофотометрияда аналитикалық белгі ретінде оптикалық тығыздықты қолдану ыңғайлы болып табылады.

Оптикалық тығыздықтардың аддитивтілік заңы. Бугер-Ламберт-Бер заңы құрамында бірнеше қосылыстар жарық жұтатын болса да қолданылады және де қойылатын талап қоспадағы қосылыстар бір-бірімен әрекеттеспеуі керек. Егер ерітіндіде бірнеше жұтылатын заттар болса, ерітіндінің оптикалық тығыздығы әрбір компоненттің қосындысынан тұрады және ол аддитивтілік заңына бағынады:

$$A_{\text{ж}} = A_1 + A_2 + \dots + A_n = \varepsilon_1 l c_1 + \varepsilon_2 l c_2 + \dots \varepsilon_n l c_n$$

Бугер-Ламберт-Бер заңын қолдану шектеулері, ауытқушылық түрлері

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

Бер заңы тек сұйылтылған ерітінділердің абсорбциялық қасиеттерін сипаттайды, шектеулік осы мағынада болып табылады. Жоғары концентрацияларда (әдетте $> 0,01$ моль/л) жұтатын заттың бөлшектерінің арасындағы орташа арақашықтық төмендейді, әрбір бөлшек көрші бөлшектер зарядтарының таралуына әсер етеді, бұл әрекеттесулер өз кезегінде бөлшектердің берілген толқын ұзындықтағы сәулелерді жұту қасиетін өзгертуі мүмкін. Әрекеттесу дәрежесі концентрацияға байланысты болғандықтан, концентрация мен жұтылу арасындағы тәуелділік $A=f(C)$ сызықтығынан ауытқулар байқалады.

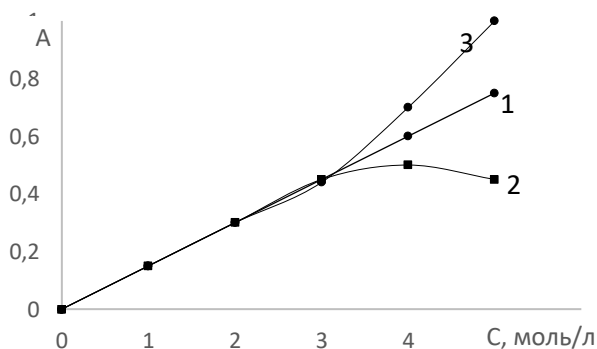
Бер заңынан ауытқу ε шамасының ерітіндінің сыну коэффициентінің тәуелділігінен туады (2-сурет), себебі концентрация артқан сайын сыну коэффициентінің мәні айтарлықтай өзгереді.

Ауытқудың химиялық себептері.

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



Ерітіндінің оптикалық тығыздығын өлшегенде берілген толқын ұзындығының мәнінде бихромат-ион мен хроматтың екі ионды формаларының молярлы жұтылу коэффициенттерінің бір-бірінен айырмашылығы жоғары. Ерітіндінің жалпы жұтылуы димерлі және мономерлі формалар концентрацияларының қатынасына тәуелді болады. Бұл қатынас сұйылту кезінде байқалады, яғни оптикалық тығыздық пен хромның жалпы концентрациясының арасындағы сызықтық тәуелділіктен айтарлықтай ауытқиды. Дегенмен де оптикалық тығыздық ерітінділердің молярлық концентрациясына пропорционалды болып қалады. Бұл құбылысты аса қышқылды немесе аса сілтілі ортада ерітіндіде басым болып жүретін иондардың жұтылуын өлшеу арқылы оңай дәлелдеуге болады.



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

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

Ауытқулардың аспаптық себептері.

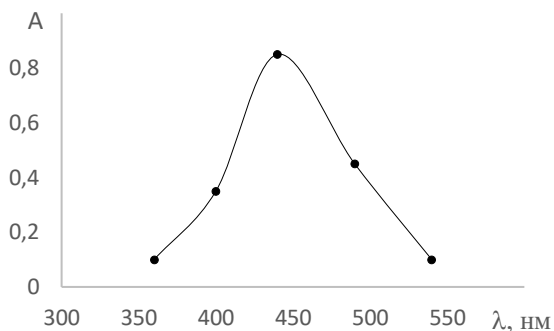
Жұтағын жүйенің Бер заңына қатал түрде бағынуы тек монохроматталған сәулеленуді қолдану нәтижесінде болады. Тәжірибелерде абсорбциялық өлшеулер жүргізу үшін нақты монохроматталған сәулеленуге қол жеткізу сирек жағдайларда ғана болады, ал ағынның монохроматты болмауы Бер заңынан аспаптық ауытқуға алып келеді. Аспаптық ауытқуда жарық монохроматталған шашырауынан теріс ауытқу орын алады.

Жұтылу спектрлері.

Ерітінді жарықты таңдамалы түрде жұтады: кейбір толқын ұзындықтарында жарықтың жұтылуы интенсивті, ал кейбіреулерінде жарық мүлдем жұтылмайды. Егерде $h\nu$ энергиясы бөлшектердің қозу энергиясына тең болса, жарық кванттары интенсивті жұтылады және олардың жұтылу ықтималдылығы нөлден жоғары. Осындай толқын ұзындығындағы молярлы жұтылу коэффициенті жоғары мәндерді көрсетеді.

Жұтылу мен сәулелену толқынының ұзындығы немесе жиілігі арасындағы қатынас химиялық қосылыстардың сипаттамасы болып табылады. Осы тәуелділіктің графикалық бейнеленуін *жұтылу спектрі* деп атайды. Графикте жиілік, толқын саны немесе толқын ұзындығы мәндері әдетте абцисса осінде орналастырылады (3-сурет). Ординаталар әдетте молярлық коэффициент, өткізу (немесе пайызбен берілген салыстырмалы өткізу), оптикалық тығыздыққа сәйкес болады және де кей жағдайларда A немесе ε мәндерінің логарифмдік түрлері алынады.

Жарықтың максималды жұтылуы байқалатын толқын ұзындығы λ_{\max} болған жағдайда (3-суретте $\lambda_{\max} = 440$ нм) жұтылудың молярлы коэффициенті ε_{\max} күйінде болады, сәулелердің максималды жұтылу аумағы жұтылу максимумының бұлдырлығымен сипатталады.



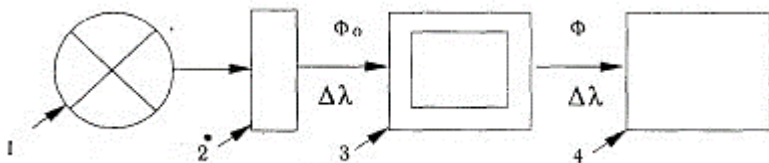
3-сурет. Зерттелетін қосылыс үшін ықтималды толқын ұзындығын таңдау тәуелділігі

Жұтылу спектрі максимумының орналасуы заттың маңызды оптикалық сипаттамасы, ал жұтылу спектрінің сипаттамасы және түрі қосылыстың сапалық ерекшелігі болып табылады, егер де жұтылу спектрлері $\lg A-\lambda$ координаттарындағы қисықтар концентрация немесе қабат қалыңдығының өзгерісі кезінде ордината бойынша жоғары немесе төмен өздеріне параллельді түрде өзгере алады, ал $A-\lambda$ координаттарындағы қисықтар бұл қасиеттерге ие емес.

Осылайша, спектрдің аталған қасиеттерінің практикалық маңыздылығы жоғары қызығушылықты тудырады: максимум сандары (немесе жұтылу сызықтары) және олардың толқын ұзындықтары (немесе жиілік) шкаласында орналасуы; максимум биіктігі; жұтылу сызықтарының формасы.

Абсорбциялық өлшеулер үшін қажетті қондырғылардың негізгі түйіндері

Спектр аумағына тәуелсіз, ерітінділердің жарық өткізілуін немесе жұтылуын өлшеуге қолданылатын қондырғылар негізгі 5 түйіннен тұрады (4-сурет): 1) энергия сәулесінің тұрақты көзі; 2) толқын ұзындығының шектелген аумағын белгілеуге мүмкіндік беретін құрылғы (монохроматизатор); 3) үлгі мен еріткішке арналған мөлдір кюветалар; 4) сәулелену энергиясын электр энергиясына айналдыратын детектор немесе түрлендіргіш (фотоэлемент); 5) сигнал индикаторы.



- 1 – жарық энергиясының көзі (вольфрамды қыздыру шамы);
 2 – монохроматизатор; 3 – ерітіндісі бар кюветалар аумағы;
 4 – детектор (қабылдағыш); Φ_0 – жарық энергиясының ағыны;
 Φ – ерітінді арқылы өткен жарық энергиясының ағыны.

4-сурет. Абсорбциялық қондырғының негізгі түйіндері

Келтірілген негізгі түйіндер қатарына жарықтың бағыты мен фокусін өзгертуге, жарықтың параллельді шоғырын, сонымен қатар жарық шоғырларының (диафрагмалар, оптикалық сыналар және т.б.) интенсивтілігін теңестіру үшін қажетті жүйені жасауға қолданылатын линзалар, призмалар мен айналардан тұратын оптикалық жүйені қосу қажет.

Жарық көзі. Абсорбциялық спектроскопияда жарықтың негізгі көздері – вольфрамды қыздыру шамдары, газбен толтырылған шамдар (сутекті, сынапты), Нернст штифті және т.б. болып табылады.

Қыздыру шамындағы жарқырап тұратын вольфрамды спираль кең спектральды аумақта жарық береді. Дегенмен шыны тек толқын ұзындығы интервалы 350 – 1000 нм болғанда ғана жарық өткізеді, яғни алынатын спектрлер көзге көрінетін аумақты, ең жақын ультракүлгін мен ең жақын инфрақызыл аумақты қамтиды. Сутекті шамда разрядталу кезінде сутектің жарқырауы жүреді, қозу шарттарын 200-400 нм аумағында жаппай сәулелену болатындай етіп таңдайды. Сынапты шамдарда разрядталу сынап буларында жүреді.

Монохроматизаторлар немесе *монохроматорлар* деп берілген толқын ұзындығы бар жарық алу үшін қолданылатын құрылғыларды айтады. Монохроматизаторларды конструкциялау кезінде әртүрлі оптикалық құбылыстар қолданылады: жарықтың жұтылуы, интерференция, дисперсия және т.б. Абсорбциялық спектроскопия тәжірибесінде монохроматизаторлар ретінде жарықсүзгіштер, призмалар және дифракциялық торлар қолданылатын қондырғылар кеңінен таралған.

Колориметрия кезінде жарықсүзгіштерін қолдану қажеттілігі келесі себептермен түсіндіріледі. Түсті ерітінді арқылы өткен жарық монохроматталған емес екені белгілі, яғни өзіне тән толқын ұзындығы бар жарық болмайды, ол спектрдің кең аумағындағы сәулелерден тұрады. Боялған ерітінді сәулелерді бір дәрежеде жұтпайды. Жарық сәулелерінің бір бөлігін ерітінді жақсы жұтады, ал қалған бөлігін мүлдем жұтпайды деуге болады. Басқаша айтқанда, боялған ерітінділер көрінетін сәулелерді таңдамалы түрде жұтады және осы ерітінділердің көрінетін спектрінде жұтылу сызықтары байқалады.

Жарықсүзгіштер күрделі сәулеленудің боялған ерітіндімен жұтылатын спектр бөлігін ғана өткізеді, бірақ оның қалған бөлігін ұстап қалады.

Жарықсүзгіш көмегімен зерттелетін зат спектрінің жұтылу максимумы орналасқан спектр аумағын анықтауға мүмкіндік болады.

Колориметриялық анықтау нәтижелері үшін жарықсүзгіш түрін дұрыс таңдау өте маңызды. Жарықсүзгіш түсі зерттелетін ерітіндінің түсіне қосымша түс беретіндей болуы керек. Шамамен жарықсүзгіштерді келесі 4-кестедегі сызба бойынша таңдайды.

4-кестеде монохроматталған жарық сәулелерінің (спектральды түстер) белгілі толқын ұзындыққа сәйкес интервалдарының шекарасы және қосымша түстер берілген, ол дегеніміз – ақ сәуледен қандай да бір спектральды түс алынып тасталғанда (жұтылады) көру аппаратында пайда болатын шамамен келтірілген қосымша түстер.

4-кесте

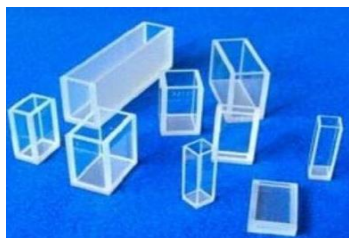
Көрінетін жарықтың жұтылу аумағы

Спектральды түстер	Жұтылу аумағы, нм	Қосымша түс
Күлгін	400-435	Жасыл сары
Көк	435-480	Сары
Жасыл көк	480-490	Қызыл сары
Көкшіл – жасыл	490-500	Қызыл
Жасыл	500-560	Қызыл күрең
Сарғыш – жасыл	560-580	Күлгін
Сары	580-595	Көк
Қызыл сары	595-605	Жасыл көк
Қызыл	605-730	Көкшіл жасыл
Қызыл күрең	730-760	Жасыл

Фотометрия үшін жарықсүзгіштерді боялған ерітіндінің максималды сәуле жұтуының спектральды аумағы мен жарықсүзгіштің сәулелерді максималды өткізу аумағы бірдей болатындай, яғни ерітіндінің жұтылу максимумы жарықсүзгіштің өткізу максимумына (жұтылу минимумына) сәйкес болатындай етіп таңдайды, боялған ерітіндінің спектральды сипаттамалары мен оған дұрыс таңдалған жарықсүзгіштер таңдалса, зерттеу нәтижелері нақты болады.

Колориметрлеудің қандай да бір түрі үшін жарықсүзгіштерді дәлірек тәжірибелік жолмен анықтайды. Жарықсүзгіштерді дұрыс таңдап қолдану кезінде өлшеу нақтылығы артып, қателік азаяды.

Абсорбциялық спектроскопияда абсолютті оптикалық тығыздық емес зерттелетін ерітінді мен салыстыру (нөлдік) ерітіндісі арасында алынған оптикалық тығыздықтардың айырымы өлшенеді, сол үшін кюветаның дұрыс таңдалуы маңызды. Зерттелетін ерітіндісі бар кювета – *жұмысшы*, ал салыстыруға арналған дистилденген судан немесе зерттелетін ерітіндіден басқа компоненттерден тұратын ерітіндісі бар кювета *салыстырмалы* деп аталады. Кюветалар бір-біріне сәйкес болу керек. Кюветаға қойылатын негізгі талап оптикалық тығыздық өлшенетін спектр аумағында мөлдір болу тиіс. Көзге көрінетін аумақ үшін кюветалар шыныдан, ал ультракүлгінде кварцтан жасалады. Кюветалар тік бұрышты және цилиндрлі болады, кюветаның қырында арақашықтықтары келтіріледі. Әрбір оптикалық құрылғының қалыңдығы 0,5-тен 5 см аралығындағы кюветалар жиынтығы болады, олардың кейбір түрлері 4-суретте берілген. Көп жағдайда спектрофотометр үшін қалыңдығы 1 см-ге тең кварц кюветасын пайдаланған жөн.



5-сурет. Кювета жиынтығы

Кейбір жұмыстарды орындау үшін арнайы кюветалар қолданылады, мысалы реакцияның кинетикасын зерттеу үшін термостатты, ал автоматты құрылғыларда ағынды кюветалар пайдаланылады.

Абсорбциялық спектроскопия қондырғыларында жарық қабылдағыштары ретінде, ең алдымен, фотоэлементтерді, фотокөбейткіштерді қолданады, ал кейбір жағдайларда жарық интенсивтілігі көзбен бағаланады – визуалды. Инфрақызыл сәулеленудің интенсивтілігін өлшеуге фотоэлементтер, термоэлементтер қолданылады, мысалы 180-650 нм аралығында сурьмалы-цезийлі және 600-1100 нм аралығында оттекті-цезийлі фотоэлементтер қолданылады. Жарық қабылдағыштары спектральды сезімталдылықпен әртүрлі толқын ұзындығындағы сәулеленуді қабылдау мүмкіндігімен сипатталады, қорытынды ретінде молекулалық абсорбциялық спектроскопия түйіндерін 5-кестесіне жинақтауға болады.

5- кесте

Құрылғының негізгі түйіндері

Түйіндер	Оптикалық диапазон аумағы		
	УК	Көзге көрінетін аумақ	ИК
Жарық көзі	Газды разрядталған лампалар	Қыздыру лампасы	Нернст штифті, глобар
Монохроматизатор	Кварцты призмалар, дифракциялы торлар	Шыны призмалар, дифракциялы торлар, жарық сүзгілері	КВг-ды призмалар, дифракциялы торлар
Кювета	Кварц	шыны	NaCl, KBr
Қабылдағыш (детектор)	Фотоэлементтер, фотокөбейткіштер		Термоэлементтер, термопарлар және т.б

4.2. Спектрофотометрия

Спектрофотометрия (абсорбциялық) – жақын ультракүлгін (2000-4000 Å), көрінетін 4000-7600 Å) және жақын инфрақызыл (>7600 Å) спектр аумақтарында молекулалардың жұтылу спек-

трлерін зерттеуге негізделген. Ол ерітінділер мен қатты заттарды зерттеудің негізгі физика-химиялық әдістерінің бірі, әдіс Бугер-Ламберт-Бер және аддитивтілік заңдылығына бағынады. Спектрофотометриялық әдісте зерттелетін негізгі тәуелділік – түскен жарықтың жұтылу интенсивтілігінің толқын ұзындығына тәуелділігі. Спектрофотометриялық әдіс әртүрлі қосылыстардың (кешендер, бояғыштар, аналитикалық реагенттер және т.б.) құрамы мен құрылымын зерттеу үшін, заттарды сандық және сапалық анықтау (металдардағы, құймалардағы, техникалық объектілердегі элементтер ізін анықтауда) үшін қолданылады. Спектрофотометрия қондырғылары – спектрофотометрлер.

Спектрофотометрлер толқын ұзындығының әртүрлі диапазонында жұмыс атқаруы мүмкін – ультракүлгіннен инфрақызылға дейін және қолданылатын жарық көзі монохроматизаторға түрлі бұрышпен түсуіне байланысты қондырғылар әртүрлі сипатқа ие болады. Өлшеніп жатқан үлгі ақ сәулемен жарықтанады. Өлшеудің сипаттамалары мен дәлдігін жақсарту мақсатында заманауи спектрофотометрлерде қос монохроматорлар қолданылады, бұл жағдайда өлшеніп жатқан үлгі монохроматталған жарықпен жарықтанады.

Спектрофотометрлердің жұмыс жасау сызбанұсқасының екі түрі бар: екі қанатты пластинка күйіндегі және жарық сәулесін қабылдаудың жоғары жиілікті әдісін пайдаланатын спектрофотометрлер. Екі қанатты пластинкалы спектрофотометрде пластинканың бетінің біреуіне жұқа ішінара өткізу қабілеті бар қабат орналастырылған, ал екінші бетіне ішінара шашыраған жарық сәулесін өткізетін жабын (пластинка) орналастырылған. Жарық сәулесін қабылдаудың жоғары жиілікті әдісі зерттелетін қосылыстың стандартына сәйкес жиілікті қолдана отырып орындалады. Бұл сызбанұсқалар қолданылатын спектофотометрлердің маркасына тәуелді.

Спектрофотометрдің жұмыс істеу принципі ағынсыз жарық толқынының интерференциялық сызықтарын фотосезімтал сызғышта интерференциялық сызықтар жүйесінің суретін бейнелеу арқылы тіркеуге негізделген. Алынған белгіні өңдеу әдісінің дәстүрлік Фурье – спектроскопия әдісінен ерекшелігі уақытты емес, кеңістікті сигналдар ғана түрленуге ұшырайтынымен ерек-

шеленеді. Спектрофотометрлер когерентті емес жарық сәулену кедергілеріне жоғары төзімді.

Спектрофотометриялық әдістің тағы бір ерекшелігі көп компонентті жүйелерді талдау барысында, яғни компоненттердің спектрлері бір-бірімен бірігіп кеткен жағдайда анықтаудың мүмкін болуы. Фотометриялық әдісте аддитивтілік заңдылықты бір толқын ұзындығындағы қарқындылықтардың қосындысынан анықтау қолданылады. Спектрофотометрияда көп компонентті қоспаны талдаудың үш тәсілі бар:

- компоненттердің спектрлері бір-бірлерінен өзгеше, бір-біріне кедергі келтірмейді, әрқайсысын белгілі өздеріне тән толқын ұзындықтарында өлшеп аламыз;
- зерттелетін компоненттердің спектрлері бір-бірімен қолданылатын толқын ұзындықтарында бірігеді, бұл жағдайда Фирорд әдісі арқылы есептеу жүргізіледі. Қоспадағы әр компоненттің жұтылу коэффициенті алдын ала таңдалып алынуы және жүйе жарықтың негізгі, аддитивтілік заңына бағынуы тиіс. Зерттелетін компоненттердің қарқындылығы мына теңдеумен өрнектеледі:

$$A_{\text{қоспа}}^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l$$

$$A_{\text{қоспа}}^{\lambda_2} = A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_2} \cdot C_2 \cdot l$$

Теңдеу арқылы зерттелетін компоненттердің концентрациясын анықтауға болады – компоненттердің спектрлері бір-бірімен жартылай бірігетін болса, есептеу оңайырақ, ол кезде Фирорд теңдеуі былай жазылады:

$$A_{\text{қоспа}}^{\lambda_1} = A_1^{\lambda_1} + A_2^{\lambda_1} = \varepsilon_1^{\lambda_1} \cdot C_1 \cdot l + \varepsilon_2^{\lambda_1} \cdot C_2 \cdot l$$

$$A_{\text{қоспа}}^{\lambda_2} = A_1^{\lambda_2} + A_2^{\lambda_2} = \varepsilon_1^{\lambda_2} \cdot C_1 \cdot l$$

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

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

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

2 ИҚ спектроскопия – тербелмелі спектрлер арқылы инфрақызыл аумақта жарықтың жұтылуына негізделген. Фотометриялық әдістің ерекшеліктері мынадай б-кестеде жинақталған.

б-кесте

Фотометриялық әдістердің салыстырмалы сипаттамасы

Әдіс	Визуальды колориметрия	Фотоколориметрия	Спектрофотометрия
Құрал-жабдық түрі	-	Фотоколориметр	Спектрфотометр
Жұмыс аумағы	Көзге көрінетін аумақ	Көзге көрінетін аумақ	жақын УК, көзге көрінетін аумақ, жақын ИҚ
Жарық көзі	-	Қыздыру лампы	Кварцты және т.б. лампы
Монохроматор	-	Жарық сүзгілер, дифракциялық торлар, шыны призмалар	Кварцты және т.б. призмалар, дифракциялық торлар
Қабылдағыш	көз	фотэлемент	

Фотометриялық әдістің метрологиялық сипаттамалары

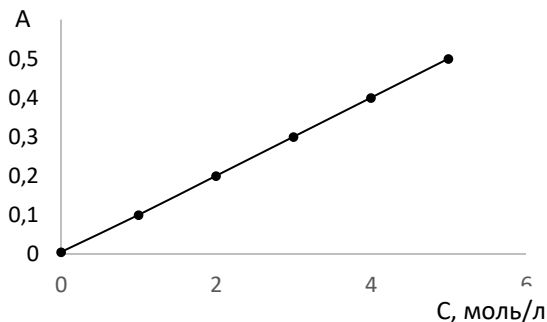
- Сезгіштігі жоғары. Зерттелетін ерітіндінің анықталу шегі 10^{-4} % немесе $C_{\min} = 10^{-6}-10^{-7}$ моль/л. Әдістің сезгіштігі молярлы жұтылу коэффициентінің, жарықтың монокроматталған дәрежесінің өсуімен және максималды толқын ұзындығының дұрыс таңдалуына қарай артады.
- Дәлдігі жоғары. Әдістің дәлдігі дегеніміз – оның дұрыстығы мен қайталанымдылығы. Ерітіндінің концентрациясын анықтауда орташа дұрыстық 3-5 % құрайды. Қайталанымдылық өлшеудің кездейсоқ қатесін және параллель өлшеулердің аралығындағы айырмашылықты көрсетеді.

Белгісіз концентрацияны анықтау тәсілдері

Талдау әдістерінде белгісіз ерітіндінің концентрациясын анықтау үшін мынадай тәсілдер қолданылады: градуирлеу график әдісі, салыстыру әдісі (стандартты ерітінділер немесе молярлы әдісі), қосу-алу әдісі және дифференциальды әдіс. Алғашқы үш тәсілде салыстыру ерітіндісін ретінде нөлдік ерітінді қолданылады.

Градуирлеу график әдісі

Бұл әдісті орындау үшін алдымен зерттелетін ерітіндінің стандартты ерітіндісі дайындалады, содан соң белгілі көлемдегі өлшем колбасына әртүрлі аликвоттар алу арқылы алынған стандартты ерітінділер сериясы үстіне зерттелетін компоненттің табиғатына сай таңдалған реактивтерді қосып, дистилденген сумен немесе қажетті еріткішпен өлшем колбасын белгісіне дейін толтырып, алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығы өлшенеді. Алынған нәтижелерді пайдалана отырып А-С (мг, мг/мл, мкг/мл, моль/л) координаттарында график тұрғызылады, тәуелділік Бугер-Ламберт-Бер заңдылығына сәйкес түзу сызықты болуы тиіс (6-сурет). Градуирлеу графигі үшін кем дегенде 5-7 стандартты ерітінділердің параметрі өлшеніп, өлшеу 3-5 параллельде орындалуы қажет, бұл минималды қателікпен градуирлеу графигін тұрғызуға мүмкіндік береді.



6-сурет. Градуирлеу графигі

Белгісіз ерітінді құрамынан зерттелетін компонентті анықтау үшін үлгіден аликвотты бөлігі алынып градуирлеу графигіне сәйкес реагенттермен әрекеттестіріп, өлшем колбасын белгісіне дейін толтырып, дайын болған ерітіндінің оптикалық тығыздығы өлшенеді де, градуирлеу графигінен белгісіз ерітіндінің концентрациясы анықталады.

Сонымен қатар белгісіз ерітінді концентрациясын алынған түзу сызықтан есептеп шығаруға болады:

1) егер түзу сызық нөлден өтетін болса: $A = b \cdot C$, бұл жердегі $b = \text{tg}\alpha$, яғни түзудің еңкею бұрышы. Осы жерден $C = A/\text{tg}\alpha = A \cdot k$, бұл жердегі k – дегеніміз градуирлеу қисығының сезгіштік коэффициенті және $k = \text{ctg}\alpha$.

2) егер түзу сызық нөлден өзгеше мәннен өтетін болса, концентрация моль/л арқылы өрнектелсе, еңкею бұрышы молярлы жұтылу коэффициентіне $b = \varepsilon$ тең болады, сонда

$$A = \varepsilon \cdot C + A_{\text{бос}}$$

Кіші квадраттар әдісі бойынша ε , $A_{\text{бос}}$ мәндерін есептеп, $l=1$ тең болған жағдайда концентрацияны анықтай аламыз:

$$C = (A - A_{\text{бос}}) / \varepsilon$$

Градуирлеу графигінің теңдеулік сипаттамасы арқылы өлшеу нәтижелерін компьютерлік өңдеуден өткізуге болады.

Бұл әдіс бір қосылысты бірнеше рет анықтауда қолайлы және зерттелетін ерітіндіде кедергі келтіретін бөгде қосылыстардың болмағаны жөн. Ал егер де талдау бір реттік қана болса, белгісіз ерітіндінің концентрациясын анықтау үшін салыстыру әдісі қолданылады.

Салыстыру әдісі (стандарттар әдісі)

Бұл әдісте қолданылатын стандартты ерітіндінің концентрациясы (немесе оптикалық тығыздығы) зерттелетін белгісіз ерітіндінің концентрациясына (немесе оптикалық тығыздығына) жуық болуы тиіс. Егер түзу сызық нөлден өтетін болса, бір стандарт әдісі қолданылады, яғни алдымен құрамында анықталатын компоненттің нақты концентрациясы бар $c_{ст}$ ерітіндінің оптикалық тығыздық мәнін $A_{ст}$ анықтайды, одан кейін құрамында концентрациясы белгісіз зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздық мәнін өлшейді A_x . Алынған мәндерді пайдаланып, белгісіз ерітіндінің концентрациясы есептеледі:

$$c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{ст}}$$

Ал егер түзу сызық нөлден өзгеше мәннен өтетін болса, екі стандарт немесе *шектелген ерітінділер* әдісі қолданылады. Бұл жағдайда стандартты ерітіндінің екі концентрациясы пайдаланылады, яғни оның біреуі белгісіз C_x концентрациядан төмен $C_{ст1}$, ал екіншісі концентрация жоғары $C_{ст2}$ болу керек. Ерітінділердің сәйкесінше оптикалық тығыздықтары өлшеніп, ерітіндінің белгісіз концентрациясы төмендегі теңдеу арқылы есептеледі:

$$c_x = \frac{C_{ст2}(A_x - A_{ст1}) + C_{ст1}(A_{ст2} - A_x)}{A_{ст2} - A_{ст1}}$$

немесе

$$c_x = c_{ст1} + \frac{(C_{ст2} - C_{ст1})(A_x - A_{ст1})}{A_{ст2} - A_{ст1}}$$

Қосу-алу әдісі

Бұл әдісті құрамы күрделі объектілерді талдауда, зерттелетін ерітіндідегі анықталатын компонентке бөгде компоненттің әсері болған кезде және үлгінің матрицалық құрамын құра алмаған жағдайда қолданылады. Әдістің бірнеше тәсілі бар: бір реттік қосу әдісінде алдымен құрамында анықталатын компоненттің белгісіз концентрациясы c_x болатын зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздық мәнін A_x анықтайды, одан кейін зерттелетін ерітіндіге анықталатын компоненттің белгілі мөлшерін ($c_{ст}$) қосады және қайтадын оптикалық тығыздық мәнін өлшейді $A_{x+ст}$.

Зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздығы $A_x = \epsilon l c_x$, ал стандартты ерітінді қосылған зерттелетін ерітіндінің оптикалық тығыздығы $A_{x+ст} = \epsilon l (c_x + c_{ст})$. Екі теңдіктердің оң және сол жақ бөлшектерін теңестіре отырып ерітіндідегі белгісіз концентрацияны есептейміз:

$$c_x = c_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Егер де ерітіндінің сұйылтуын ескеру керек болса, теңдеу мынадай түрде болады:

$$c_x = \frac{C_{ст(қосылғ)} V_{ст(қосылғ)} A_x}{(V_{ст(қосылғ)} + V_x) A_{x+ст} - V_x A_x}$$

Қосу-алу әдісін графикалық тұрғыдан да қарастыра аламыз. Бұл жағдайда анықталатын компоненттің концентрациясы белгісіз ерітіндіден бірнеше аликвот алынады, оның біреуінен басқасына концентрациясы белгілі стандартты ерітіндінің әртүрлі көлемі қосылады да, сәйкесінше оптикалық тығыздықтары өлшенеді. Алынған оптикалық тығыздық қосылған стандартты ерітінділердің концентрациясы арасында тәуелділік тұрғызылады, экстраполяциялау арқылы абсцисс осімен қиылысқан бөлігі арқылы белгісіз қосылыстың концентрациясы анықталады. Қосу-алу әдісі нөлден өтетін түзу сызықты теңдеулер үшін орындалады.

Дифференциальды әдіс

Бұл әдістің ерекшелігі нөлдік ерітіндінің орнына концентрациясы белгілі ерітінді қолданылады. Басқа әдістерде оптикалық тығыздықты өлшеу үшін алдымен құралда нөл келтіріліп алынады, ал дифференциальды әдісте нөл ерітіндінің жұтылуына қарай орнықтырылады. Оның үш тәсілі бар: жоғары жұтылу, төменгі жұтылу және шекті дәлдікпен жұтылу әдістері. Жоғары жұтылу әдісінде құралдың нөлдік мәні ерітінділердің ең кіші мәнімен орнықтырылады, салыстырмалы ерітіндінің концентрациясы c_0 , зерттелетін ерітіндінің концентрациясы c_x және салыстырмалы ерітіндіге сәйкес алынған ерітіндінің оптикалық тығыздығы A_x болатын болса, белгісіз қосылыстың концентрациясы былай анықталады:

$$c_x = \frac{A_x}{\varepsilon \cdot l} + c_0 = A_x \cdot F + c_0$$

Бұл жердегі F – қайта есептеу факторы. Оны анықтау үшін стандартты ерітінділердің сериясы дайындалып, олардың оптикалық тығыздықтары салыстырмалы ерітіндіге сәйкес біріншісі, екіншісі және т.б ерітінділерге сай алынады.

$$F = \frac{c_i - c_0}{A_i}$$

Есептеулерге мән беретін болсақ, қайта есептеу факторы ерітінді қалыңдығы 1 см тең болғандағы молярлы жұтылу коэффициентіне кері шама.

Төменгі жұтылу әдісінде құралдың нөлдік мәні ерітінділердің ең жоғары мәнімен орнықтырылады да, анықталу шкаласы созылады, бұл әдісте оптикалық тығызды 0,1 кем ерітінділер қарастырылады.

Шекті дәлдікпен жұтылу әдісінде құралдың нөлдік мәні екі ерітінді (зерттелетін ерітіндіден көп және аз) арқылы орнықтырылады.

Дифференциальды әдісте ерітінділердің өлшену нәтижелері Бугер-Ламберт-Бер заңына бағынбайды, дегенмен де концентрациясы жоғары ерітінділер үшін өте дәл әдістердің бірі.

Белгісіз қосылыстардың концентрациясын фотометриялық және спектрофотометриялық титрлеу әдісімен де анықтай аламыз. Әдіс титрленіп жатқан қосылыстың жарық жұтылуына байланысты күрт өзгерген соңғы нүктесін анықтау арқылы орындалады, титрлеу титранттың әрбір порциясынан кейінгі өлшеулер арқылы жүргізіледі. Егер жүйеде реакция барысында қосылыстың өзінің жұтылу процесі жүретін болса, индикаторсыз әдіс, ал қосылыстың өзінің жұтылуы болмаса, индикаторлы әдіс қолданылады. Өлшеу нәтижелері арқылы қарқындық-көлем арасында график тұрғызылып, кеткен көлем арқылы белгісіз заттың концентрациясы немесе массасы есептеледі. Әдіс селективтілігімен, жоғары сезгіштігімен ерекшеленеді.

Бақылау сұрақтары мен жаттығулар

1. Төменде келтірілген электрмагниттік шағылудың толқын ұзындығының сәйкесінше жиілігі ν (Гц) мен толқындық санын $\bar{\nu}$ (см^{-1}) есептеңіз: а) 400 нм; б) 17 Å; в) 0,030 см; г) $1,3 \cdot 10^{-7}$ см; д) 6,1 мкм.

2. Келесі спектральды диапазондардың фотон энергиясын (эВ, Дж, кал·моль⁻¹) бағалаңыз: а) рентгендік ($\lambda < 10$ нм); б) ультракүлгіндік (10-400 нм); в) көрінетін (400 – 750 нм) ; г) инфрақызыл (750 – 1 мм); д) микротолқындық (1 мм-10 см); е) радиожіліктік (> 10 см).

3. Ауысу энергиясына тиесілі толқындық санды табыңыз: а) 100 Дж · моль⁻¹; б) 1 эВ; в) 1 ккал · моль⁻¹.

4. Егер белгілі ауысымның энергиясының мәні 1 мольге шаққанда а) 0,001 ккал; б) 1 ккал; в) 30 ккал; г) 100 ккал болса, молекуламен жұтылатын толқын ұзындығының шағылу мәнін есептеңіз. Бұл толқын ұзындықтары қандай спектральды диапазондардан тұрады?

5. Фотонның $\lambda = 4,86 \cdot 10^{-7}$ -ден шағылуы барысында сутек атомының электрон энергиясы қаншалықты өзгеріске ұшырады?

6. Сынап буын электрондармен сәулелендіру кезінде, атом энергиясы 4,88 эВ мәніне дейін өзгерді. Сынап атомының қозбаған күйге өту кезіндегі шағылуының толқын ұзындығы қаншаға тең болады?

7. Сутек атомының иондалу потенциалы 13,6 эВ. Сутек атомдарын иондайтын толқын ұзындығының максималды мәні қандай болады?

8. Көміртек тетрагидридіндегі мыс (II) дитизонатының $\lambda_{\text{эфф}} = 550$ нм кезіндегі жарық жұтылуының молярлық коэффициенті $\epsilon = 4,52 \cdot 10^4$ тең. Егер массасы 1,00 г болатын құйма үлгісінен 25,00 мл CCl_4 -дегі дитизонат ерітіндісі алынып және оның 0,020 минималды оптикалық тығыздығы $l = 5,0$ см кюветада өлшенген болса, дитизон көмегімен мыстың массалық үлесін (%) анықтаңыз?

9. Цирконийдің стандартты ерітіндісін дайындау үшін массасы 0,3533 г $\text{ZrOCl}_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ үлгісін 100,0 мл хлорсутек қышқылында еріткен. Сыйымдылығы

50,0 мл өлшем колбаларына 1,00; 1,20; 1,70; 2,00 мл стандартты ерітінді алып, галлоцианин МС (циркониин) қосқан және сумен белгіге дейін келтірген. Бірінші ерітіндіге қатысты оптикалық тығыздықты өлшеген. $A_{\text{сал}}$ мәні екінші, үшінші, төртінші және бесінші ерітінділер үшін сәйкесінше алынған: 0,100; 0,235; 0,330; 0,470. Градуирлеу графигін тұрғызыңыз.

Массасы 0,1242 (г) болатын цирконийлі құйманың үлгісін сыйымдылығы 100,0 мл колбада қышқылдар қоспасында еріткен. Сыйымдылығы 50,0 мл өлшем колбасына 2,00 мл алиquot алған, циркониин қосып, белгіге дейін сумен жеткізген. Градуирлеу графигі арқылы алынған салыстырмалы оптикалық тығыздық мәні $A_{\text{сал.х}} = 0,380$. Мәліметті пайдалана отырып құймадағы цирконийдің массалық үлесін (%) анықтаңыз.

10. Изамиль спиртіндегі $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ кешенінің $\lambda_{\text{эфф}} = 475$ нм кезіндегі жарық жұтылуының молярлық коэффициенті $\epsilon = 1,50 \cdot 10^4$ тең. Егер массасы 20,00 г топырақ үлгісінен молибденді 200,0 мл оксалатты буфер ерітіндісінде бөліп алатын болса, осы әдіс көмегімен анықтауға болатын, топырақ құрамындағы молибденнің минималды массалық үлесін (%) анықтау қажет. Ол үшін 150,0 мл фильтратты алып және тиісті өңдеуден кейін, түзілетін $\text{MoO}(\text{SCN})_5^{2-}$ кешенін 15,00 мл изоамиль спиртінде экстракциялайды. Экстрактты $l = 3,0$ см кюветада фотометрлейді, алынған минималды оптикалық тығыздық 0,020 тең.

11. Темірдің (III) сульфосалицилатты кешенінің салыстырмалы оптикалық тығыздығы $A_{\text{сал.х}} = 0,290$ ($l=5$ см) тең. Егер 50,0 мл салыстыру ерітіндісінде 0,0576 мг Fe және темірдің (III) сульфосалицилатты кешенінің молярлы жұтылу коэффициенті 3000 тең болса, темірдің концентрациясын (мг/мл) есептеу қажет.

12. Никельді диметилглиоксиммен анықтау үшін болат үлгісін ерітіп және ерітіндіні 100,0 мл дейін сұйылтады. 5,00 мл ерітіндіге қажетті реактивтерді қосып, 50,00 мл дейін сумен сұйылтады және $l = 1,0$ см, $\lambda_{\text{эфф}} = 470$ нм-де ($\epsilon = 1,30 \cdot 10^4$) фотометрлейді. Оптикалық тығыздықтың оптималды мәні 0,435 тең. Болат құрамындағы никельдің массалық үлесі шамамен 1,0% тең болған жағдайда талдау үшін қажетті болат үлгісінің массасын есептеңіз.

13. Антраценнің ерітіндідегі мөлшерін 253 нм-де жұтылуы бойынша анықтаған. Құрамында 35,0 мг/л антрацен бар стандартты ерітіндінің салыстырмалы оптикалық тығыздығы $A_{\text{сал.ст}} = 0,412$ тең. Зерттелетін ерітіндінің бұл мәні $A_{\text{сал.х}} = 0,396$ тең. Салыстыру кюветасында екі жағдайда да 30,0 мг/л антрацені бар ерітінді болған. Зерттелетін ерітіндідегі антраценнің концентрациясын (мг/л) есептеу қажет.

14. Концентрленген күкірт қышқылы құрамындағы темірді (III) сульфосалицилат түрінде анықтау үшін, сыйымдылығы 100,0 мл колбаға үлгіні алып, қажет реактивтерді қосады және белгіге дейін сумен жеткізеді. Оптикалық тығыздықты $\lambda_{\text{эфф}} = 420$ нм-де ($\epsilon = 6,00 \cdot 10^3$) және $l = 5$ см кювета қалыңдығында өлшейді. Оптикалық тығыздықтың оптималды мәні 0,435 тең. Егер де $\varphi_{\text{Fe(III)}} = 0,001$ % сәйкес болса, талдауға қажетті қышқыл үлгісінің массасын есептеңіз.

15. Массасы 0,5000 (г) болатын болат үлгісін сыйымдылығы 50,0 мл колбада еріткен. Сыйымдылығы 50,0 мл екі өлшем колбасына 20,00 мл-ден

аликвот алған. Бір колбаға 0,001000 г Ti бар ерітіндіні қосқан. Екі колбаға да сутек пероксидін қосып, белгіге дейін жеткізген.

Ерітінділерді фотометрлеудің нәтижесінде келесі оптикалық тығыздық мәндері A_x және $A_{x+ст}$ сәйкесінше 0,220 және 0,440 алынса, болат құрамындағы титанның массалық үлесін (%) анықтаңыз.

16. Сыйымдылығы 100,0 мл болатын екі өлшем колбасына 10,0 мл ағын су құйылған. Бір колбаға $T(Cu) = 0,001000$ болатын 10,00 мл $CuSO_4$ стандартты ерітіндісін қосқан. Екі колбаға да аммиак ерітіндісін, рубеансутек қышқылын ($C_2H_4N_2S_2$) қосып, белгіге дейін сумен сұйылтқан. Ерітінділерді фотометрлеудің нәтижесінде A_x және $A_{x+ст}$ оптикалық тығыздықтарын алған. Сандық мәндері сәйкесінше 0,240 және 0,380 тең. Ағын судағы мыстың концентрациясын (г/л) анықтаңыз:

17. Массасы 0,6572 г болатын болат үлгісі сыйымдылығы 50,0 мл колбада ерітілген. Әрқайсысы 20,00 мл болатын екі үлгіні сыйымдылығы 50,0 мл колбаларға ауыстырған. Бір колбаға құрамында 0,003000 г ванадий бар ерітінді қосылған, екі колбаға да сутек пероксиді қосылып, белгіге дейін сумен жеткізілген. Ерітінділерді фотометрлеудің нәтижесінде оптикалық тығыздық мәндері A_x мен $A_{x+ст}$ 0,230 және 0,510 сәйкесінше алынған. Болат құрамындағы ванадийдің массалық үлесін (%) анықтаңыз.

18. $A_{сал} - c(Mn)$ координаталарында градуирлеу графигін тұрғызу үшін сыйымдылығы 250,0 мл өлшем колбаларына құрамында 1,25 мг/мл Mn бар стандартты ерітіндіден 11,00; 12,00; 13,00; 14,00; 15,00 мл құйған және марганецті перманганатқа дейін тотықтырған. Оптикалық тығыздықты 250,0 мл-де 12,5 мг Mn болатын ерітіндіге қатысты өлшеген мәндерді пайдаланып, градуирлеу графигін тұрғызыңыз:

$V_{ст}, \text{мл}$	11,00	12,00	13,00	14,00	15,00
$A_{сал}$	0,200	0,400	0,600	0,800	1,01

Массасы 0,5000 г кен үлгісін ерітіп және ерітіндіні 1000,0 мл дейін сұйылтқан. 50,0 мл фильтраттың құрамындағы марганецті перманганатқа дейін тотықтырып, ерітіндіні 250,0 мл дейін сумен сұйылтқан. Салыстырмалы оптикалық тығыздық градуирлеу графигінен анықталған.

Егер кен үлгілері үшін $A_{сал,x}$ келесі мәндері алынса: 1) 0,320; 2) 0,420; 3) 0,560 кен үлгісіндегі марганецтің массалық үлесін (%) анықтаңыз.

19. Массасы 0,3000 г болатын құрамында 12 % Si бар стандартты алюминийлі құйманың үлгісін сыйымдылығы 500,0 мл өлшем колбасында еріткен. Градуирлеу графигін тұрғызу үшін, сыйымдылығы 100,0 мл өлшем колбаларына осы ерітіндіден 5,00; 5,20; 5,40; 5,60; 5,80; 6,00 мл алып, аммоний молибдаты және темір (II) сульфаты ерітінділерін қосқан, белгіге дейін жеткізген. Бірінші ерітіндіге қатысты алынған оптикалық тығыздықтарды пайдаланып градуирлеу графигін тұрғызыңыз:

$V_{ст}, \text{мл}$	5,20	5,40	5,60	5,80	6,00
$A_{сал}$	0,105	0,215	0,330	0,440	0,550

Массасы 0,2500 г талданатын құйма үлгісін сыйымдылығы 500,0 мл өлшем колбасында еріткен. 5,00 мл үлгіні сыйымдылығы 100,0 мл өлшем колбасына ауыстырған, реактивтер қосқан және салыстырмалы оптикалық тығыздықты градуирлеу графигінен анықталған.

Келесі мәндер бойынша үлгідегі кремнийдің массалық үлесін (%) анықтау қажет: 1) $A_{\text{сал.х}} = 0,270$; 2) $A_{\text{сал.х}} = 0,360$; 3) $A_{\text{сал.х}} = 0,400$.

20. Массасы 0,5046 г $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ үлгісін хлорлы қышқылда ерітіп және 1000,0 мл дейін сұйылтқан. Градуирлеу графигін тұрғызу үшін, сыйымдылығы 50,0 мл өлшем колбаларына осы ерітіндіден 10,00; 20,00; 25,00; 30,00; 35,00 мл алған, молибдат және аммоний метаванадатының қоспасын қосып, сумен белгіге дейін келтірген. Бірінші ерітіндіге қатысты алынған оптикалық тығыздықтарды пайдаланып градуирлеу графигін тұрғызыңыз:

$V_{\text{ст}}$, мл	20,00	25,00	30,00	35,00
$A_{\text{сал}}$	0,186	0,285	0,380	0,475

Массасы 0,3000 г нитроаммофоск үлгісін хлорлы сутек қышқылында ерітіп, ерітіндіні 250,0 мл дейін сұйылтқан. 20,00 мл аликвотты бөлігін сыйымдылығы 50,0 мл колбаға сұйылтып және градуирлеу графигінен мәнін анықтаған.

Өртүрлі үлгілерден алынған мәндерді пайдаланып: 1) $A_{\text{сал.х}} = 0,365$; 2) $A_{\text{сал.х}} = 0,415$; 3) $A_{\text{сал.х}} = 0,455$ нитроаммофоск құрамындағы P_2O_5 массалық үлесін (%) анықтаңыз.

22 Церийдің стандартты ерітіндісін 0,0500 г CeO_2 -ні 250,0 мл хлорлы және хлорсутек қышқылдарының қоспасында еріту арқылы дайындаған. Сыйымдылығы 25,00 мл колбаларға: 2,50; 3,00; 3,50; 4,00; 4,50; 5,00 мл стандартты ерітінді алған, аммиак, сутек пероксидін, нитрилотрисірке қышқылын қосып, белгіге дейін сумен жеткізген. Бірінші ерітіндіге қатысты алынған оптикалық тығыздықтарды пайдаланып градуирлеу графигін тұрғызыңыз:

$V_{\text{ст}}$, мл	3,00	3,50	4,00	4,50	5,00
$A_{\text{сал}}$	0,135	0,270	0,405	0,545	0,680

Массасы 0,0500 г лантаноидтар оксидтерінің үлгісін ерітіп, қажетті реактивтер қосып, 25,00 мл дейін сұйылтқан және градуирлеу графигінен анықтау жүргізген. Алынған мәндерді пайдаланып: 1) $A_{\text{сал.х}} = 0,345$; 2) $A_{\text{сал.х}} = 0,440$; 3) $A_{\text{сал.х}} = 0,510$ лантаноидтар оксидтері үлгісінің құрамындағы CeO_2 массалық үлесін (%) анықтаңыз.

Тест тапсырмалары

1. Фотокolorиметрия әдісі қандай физикалық құбылысқа негізделген?

1. Жарықтың шашырауы

2. Жарықтың жұтылуы
3. Жарықтың сынуы
4. Жарықтың шағылысып өтуі

2. *Жарықтың негізгі заңы Бугер-Ламберт-Бер заңдылығының анықтамасының оқылды: Оптикалық тығыздық пропорциональды.*

1. ...белгілі аралықтағы электромагнитті шашырау энергиясына
2. ...жұту қабатының қалыңдығына
3. ...жарық жұтатын қосылыстың концентрациясына
4. ...жарық жұтатын қосылыстың концентрациясына және жұту қабатының қалыңдығына

3. *Ерітіндінің оптикалық тығыздығы қандай өрнекпен есептеледі?*

1. $I_g = \frac{I_o}{I}$

2. $I_g = \frac{I}{I_o}$

3. $\frac{I}{I_o}$

4. $\frac{I_o}{I}$

4. *А оптикалық тығыздықтың өлшем бірлігі қандай?*

1. см⁻¹
2. см³/моль
3. моль/см³
4. оптикалық тығыздық – өлшемсіз шама

5. *Фотоколориметрияда жарық сүзгіштері (фильтрлері) не үшін қолданылады?*

1. Жарық ағынын күшейту үшін
2. Анықталатын зат жұтатын жарық спектрінің бір бөлігін бөліп алу үшін
3. Жарық ағынын әлсірету үшін
4. Анықтау сезгіштігін арттыру үшін
5. Зерттелетін затты анықтауда есеп жүргізу үшін

6. *Төмендегі анықтаманы аяқтаңыз: ерітіндінің спектральды сипаттамасы үшін қажет.*

1. ...жарық жұтылуының молярлы коэффициентін есептеу
2. ... ерітіндінің концентрациясын табу
3. ... жарықсүзгісін таңдау
4. ... кювета таңдау

7. Төмендегі қай теңдік Бугер-Ламберт-Бер заңының математикалық өрнегі?

1. $A = 10^{\varepsilon} \cdot C \cdot l$

2. $\lg \frac{I_0}{I} = 10^{\varepsilon} \cdot C \cdot l$

3. $\lg \frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l$

4. $\frac{I_0}{I} = \varepsilon \cdot C \cdot l$

8. Өткізу коэффициентті T қандай өрнекпен беріледі?

1. $\frac{I_0}{I}$

2. $\frac{I}{I_0}$

3. $\lg \frac{I}{I_0}$

4. $\lg \frac{I}{A_0}$

9. Фотозлектрколориметрия әдісі қандай толқын ұзындығы (нм) аралығында орындалады?

1. 200 – 400

2. 400 – 2500

3. 400 – 750

4. 200 – 750

10. Ерітіндінің спектральды сипаттамасы қандай тәуелділікпен анықталады?

1. $A = f(l)$

2. $A = f(\lambda)$

3. $A = f(\varepsilon)$

4. $A = f(c)$

11. Минимальды ішкі энергиясы бар атом мен молекуланың жағдайы қалай аталады?

1. Негізгі

2. Қозған

3. Табиғи

4. Триплетті

5. Синглетті

12. Фотометриялық әдіспен анықтауға болатын иондарды таңдаңыз:
[Fe(SCN)]²⁺, Fe³⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, CrO₄²⁻, MnO₄⁻, Cd²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺

13. ε физикалық мәні:

1. Егер $c = 1$ моль/дм³ және қабат қалыңдығы $l = 10$ см, $\varepsilon = A$
2. Егер $c = 1$ г/дм³ және қабат қалыңдығы $l = 1$ см, $\varepsilon = A$
3. Егер $c = 1\%$ және қабат қалыңдығы $l = 1$ см, $\varepsilon = A$.
4. Егер $c = 1$ моль/дм³ және қабат қалыңдығы $l = 1$ см, $\varepsilon = A$

14. Бугер-Ламберт-Бер заңынан құралдық ауытқу орындалады, егер

1. Ерітіндінің сыну коэффициенті өзгерсе
2. Ерітіндіде молекуланың ассоциациялану немесе диссоциациялануы орындалса
3. Қосылыс пен еріткіштің жұтылуы бірігіп кеткен жағдайда
4. Ағын монохроматты болмаған жағдайда

15. Иондар мен молекулалар жарықты арқылы ерітіндіге түс бере алады.

1. Түсіру
2. Сындыру
3. Шашырату
4. Шағылдыру
5. Жұту

16. Фотометриялық әдіспен анықтауға болатын иондарды таңдаңыз:
[Fe(CN)₆]³⁻, [Cu(NH₃)₄]²⁺, Ba²⁺, Na⁺, Cu²⁺, Cr₂O₇²⁻, MnO₄⁻, Co²⁺, Hg²⁺

17. Көлемі 50 мл ерітіндідегі 5 мг Fe²⁺ ионын өлшеу үшін қалыңдығы қандай кювета (см) қолданылады, егер оның оптикалық тығыздығы 0,8 және $\varepsilon = 220$ тең болса.

1. 1,0;
2. 2,0;
3. 5,0;
4. 0,5.

18. Көлемі 100 мл ерітіндідегі 2,30 мг Cu²⁺ ионы қалыңдығы 20 мм кювета арқылы анықталды, оның оптикалық тығыздығы 0,26-ға тең. Жарық жұтылуының молярлы коэффициентін есептеңіз.

1. 3,62·10;
2. 3,62·10²;
3. 1,80·10³;
4. 3,62·10³.

4.2. Люминесцентті талдау әдісі

Көптеген қосылыстарды қыздырғанда жарқырау қабілетіне ие болады, ол жылудың тепе-теңдік шашырауынан болады. Ал кейбір қосылыстар қыздырусыз бөлме температурасында жарқырай алады, ондай құбылыс люминесценция деп аталады, бұл жағдайда шашырау тепе-теңсіздік жағдайда болады. Қосылыстардың люминесцентті қасиетін арттыру үшін сырттан қандай да бір энергия берілуі қажет, қосылыстың бөлшектері сырттан келген энергияны сіңіру арқылы қозған күйге ауысады, қозған бөлшектер артық энергияны тез жоғалтады да, қайтадан негізгі қалпына келеді. Сонымен люминесценция дегеніміз – атомдардың, молекулалардың және бөлшектердің электрон ауысулары қозған күйден негізгі жағдайына қайту нәтижесінде жарқырау процесі. Қозу түрлеріне қарай люминесценция былай топталады:

Қозу түрі	Люминесценция түрі
Электрмагнитті шашырау (УК, көрінетін аумақ)	Фотолюминесценция
Химиялық реакциялар энергиясы	Хемилюминесценция
Тірі организмдегі химиялық реакция энергиясы	Биолюминесценция
Рентгендік шашырау	Рентгенлюминесценция
Электрлік энергия	Электрлюминесценция

Люминесценция құбылысын күнделікті өмірден жиі көруге болады. Кейбір тірі организмдер, жәндіктер, балықтар күн сәулесі нәтижесінде люминесценцияға қабілетіне ие. Күн сәулесі нәтижесінде кейбір сусындар (құрамындағы хинин тобына байланысты), бензин, дәрі-дәрмектер, наркотиктер, минералдар және т.б. қосылыстар люминесценцияланады.

Люминесценциялауға қабілетті қосылыстар люминофорлар деп аталады. Жай неорганикалық заттар люминофорлар деп, ал олардың күрделі қосылыстары, яғни кристалдық торларға ауыр металдарды қосу арқылы алынған заттар кристаллофосфорлар деп аталады. Органикалық люминофорларды органолюминофорлар деп атайды.

Жарқырау механизмі бойынша люминесценцияның екі түрі бар – дискретті және рекомбинациялы.

Бірінші жағдайда жарықты жұтатын және сәулеленетін орталық болып белгілі бір бөлшектер – атомдар мен молекулалар алынады. Мұндай жарқыраулар газ тәріздес заттар, бейорганикалық және органикалық қосылыстардың ерітінділері және таза органикалық қосылыстар үшін тән.

Екінші түрі – рекомбинациялық жарқырау жұтатын және сәулеленетін жарық тек уақыт аралығында емес, кеңістіктегі де жағдайы ескеріледі, яғни қозу нәтижесінде бөлшектер иондар мен радикалдарға бөлінеді, олардың рекомбинациясы энергия бөлу арқылы жүреді, бөлінген энергия бөлшекті қозған күйге ауыстырады. Өз қалпына келген бөлшек жарық квантын шығарады. Рекомбинациялық люминесценция иондар мен радикалдар рекомбинациясы нәтижесінде кейбір газдар және кристаллофосфорлар үшін орындалады.

Люминесценция әдісі көптеген қосылыстар құрамындағы аз мөлшердегі компоненттерді анықтау үшін қолданылады. Бұл әдіс арқылы қосылыстардың 10^{-8} % және онда да төмен мөлшерлері анықталады. Люминесценттік әдіспен тек қана талдаудың эмиссионды спектроскопия немесе масс-спектроскопия әдістері бәсекелесе алады.

Люминесцентті талдауда атомдардың жарқырауымен атомды флуоресценция айналысады, ол атомды спектроскопияның жеке бір бөлігі болып табылады.

Қосылыстағы молекуланың фотолюминесценцияның негізгі сипаттамалары *жұтылу, люминесценция және қозу спектрлері*.

Молекулалардың жұту спектрлері негізгі жағдайдан қозған жағдайға электрондық ауысуымен, ал олардың люминесценциялану спектрлері керісінше қозған жағдайдан негізгі жағдайға ауысуымен ерекшеленеді. Жұтылу спектрлері жұтылу шамасы мен жиілік (толқын ұзындығы) арасындағы тәуелділік арқылы сипатталады. Жұтылу шамасы проценттік өткізгіштікпен ($T, \%$), оптикалық тығыздықпен (A) немесе молярлық жұту коэффициентімен (ϵ) айқындалуы мүмкін. Жұту спектрлерін қисық ретінде көретін болсақ, $T, \%=f(\nu)$, $A=f(\nu)$ немесе $T, \%=f(\lambda)$, $A=f(\lambda)$ жұтылатын қабаттың қалыңдығын (l) және концентрациясын айқындайды.

Қозу спектрлері қосылыстардың молекулаларының люминесценциясы нәтижесінде пайда болатын белсенді жұтуды сипаттайды. Бұл спектрлер, люминесценция қарқындылығының жарықпен қоздыру жағдайындағы жиілікке (толқын ұзындығы) тәуелді болады. Қозу спектрлері мен жұту спектрлері бір-біріне ұқсас келеді, тек құралдық бұрмалануымен ерекшеленеді.

Фотолюминесценцияның маңызды сипаттамасының бірі – кванттық шығым, ол люминесценцияланған квант сандарының N_i қоздырылған жарықтың жұтылған квант сандарының N_a қатынасына тең

$$\varphi = \frac{N_i}{N_a}$$

Кванттық шығым шамасы қозған сәулеленудің люминесценция энергиясына тиімді түрлендіруін сипаттайды.

Люминесценцияның тағы бір сипаттамасы *жарқырау ұзақтығы* болып табылады. Ол молекула люминофорларының қозған жағдайда сақталып тұра алатын орташа уақыт аралығы болып саналады. Сол себепті бұл сипаттаманы басқаша қозу жағдайының орташа өмір сүру уақыты деп атайды. Молекулалы люминесценцияны зерттелетін қосылыстың жарқырау ұзақтығына және спектральды құрамына байланысты қысқа уақытты және баяу флуоресценция және фосфоресценция деп бөлуге болады.

Флуоресценция қысқа мерзімді қозу болып табылады, оның жарқырау ұзақтығы 10^{-10} - 10^{-7} с және ол мультиплеттілігі бірдей екі жағдайдың арасында өзгеріссіз спин арқылы электрондық ауысуды сипаттайды, процесс бірінші қозған және негізгі синглетті жағдайда болады $S_1 \rightarrow S_0$. Фосфоресценцияның жарқырау ұзақтығы ұзағырақ 10^{-4} - 10^2 с және ол мультиплеттілігі әртүрлі екі жағдайдың арасында өзгерген спиннің электрондық ауысуымен сипатталады, әдетте флуоресценцияның төменгі спектральды құрамы кезінде фосфоресқозғызғыштыққа тән триплетті және негізгі синглетті күйдің ұзақтығымен сипатталады $T_1 \rightarrow S_0$. Фосфоресценция фотондарының энергиясы флуоресценция фотондарының энергиясынан төмен. Баяу флуоресценция спектральды әдіске ұқсас, тек молекуланың фотоны сәулеленбестен бұрын аз уақыт триплетті жағдайда болады.

Молекулалы люминесценцияның негізгі заңдылықтары

Каши ережесі толқын ұзындықтары әртүрлі жарық арқылы қоздыру жағдайында болатын люминесценция (флуоресценция, фосфоресценция) спектр түрлеріне байланысты. Люминесценция кванттарының шығуы әрқашан молекулалардың төмен электрондық қозу деңгейінен пайда болады, сондықтан люминесценция спектрлері фотонды жұту кезінде электронның қандай энергетикалық деңгейіне түскеніне тәуелсіз сол күйде қала береді. Бұл люминесценция спектрі қоздыратын жарықтың толқын ұзындығына қатысты емес дегенді білдіреді.

Стокс-Ломмел заңы люминесценция спектрлерінің және жұтудың өзара орналасуын білдіреді және ол былай түсіндіріледі: люминесценция спектрінің максимумы жұту спектріне қарағанда ұзын толқынды аймаққа жылжымалы. Бұл люминесценция кванттарының орташа энергиясы жұтылған кванттардың орташа энергиясынан төмен дегенді білдіреді. Оның себебі жұтылған квант энергияларының бір бөлігі жылу энергиясына айналуына байланысты:

$$hv_i = hv_a + Q,$$

мұндағы hv_a – қоздыратын жарықтың жұтылған фотонының энергиясы; hv_i – люминесценция фотонының энергиясы; Q – молекуланың жылу қозғалысының энергиясы.

Левшин заңы немесе оны симметриялы айна заңы деп те атайды. Мұнда жұту және флуоресценция спектрлерінің график түрлері $\varepsilon = f(\nu)$ және $I/\nu = f(\nu)$, жиіліктер осіне жүргізілген перпендикуляр арқылы спектрлерінің қиылысу ν_0 нүктесінен өтетін түзуге қатысты айналы симметриялы:

$$\nu_0 + \nu_f = 2\nu_0,$$

мұндағы ν_0 – спектрлердің қиылысу нүктесіндегі жиілік; ν_a және ν_f – жұтылудың және флуоресценцияның симметриялы жиіліктері.

Вавилов заңы люминесценция квантының шығуы қоздыратын жарық толқын ұзындығына тәуелді екенін айтады. Осыған байланысты фотолюминесценция заңы қоздыратын толқын өзі-

нен ұзын болатындай етіп өзгере алса, тұрақты кванттық шығымды сақтай алады. Керісінше ұзын толқындар қысқа болып өзгерсе, фотолюминесценцияның шығымы күрт төмендейді.

Вавилов заңы Стокс-Ломмел заңын нақтылайды және люминесценция жарығына қарағанда (антистоксты қозу аймағы) үлкенірек толқын ұзындығы бар жарықпен қоздыру нәтижесінде люминесценцияның пайда болуын қарастырады. Жұтылған кванттар энергиясына қарағанда, молекулалардың үлкен энергиясы бар кванттардың сәулеленуіне алып келетін, жұтылған кванттар энергиясымен бірігіп кететін, тербелмелі энергия қорының көп болуымен ерекшеленетін, жарық кванттарын жұтуына дейін болатын процесс арқылы жүзеге асады:

$$h\nu_l = h\nu_a + E_v,$$

мұндағы $h\nu_l$ – люминесценция фотонының энергиясы, $h\nu_a$ – жұтылған фотонның энергиясы, E_v – молекулалардың тербелмелі қозғалысының энергиясы.

Сөндіру заңы молекулалы люминесценцияның негізгі заңы болып табылады. Бұл жағдайда экспоненциалды заң бойынша қоздыруды тоқтатқаннан кейін люминесценция қарқындылығы уақыт өте төмендейді.

Люминесценцияның кванттық шығымы, ерітіндідегі люминофор концентрациясына, температураға, бөгде заттардың болуына тәуелді. Осы факторлардың әсерінен кванттық шығымның төмендеуі люминесценцияның сөндірілуі деп аталады.

Концентрациялық сөндіру. Люминесцентті талдау тәжірибесінде ең алдымен люминофор концентрациясының әсеріне мән беруіміз керек, себебі жоғары концентрацияларда концентрациялық сөндіру эффекті байқалады. Бұл эффект бастапқы C_0 концентрацияға байланысты байқала бастайды, мұнда кванттық шығымның концентрацияға экспоненциалды тәуелділігі орын алады:

$$\varphi_k = \varphi_{k(0)} e^{-\theta(C-C_0)},$$

мұндағы $\varphi_{k(0)}$ – шексіз сұйытылған люминесценцияның кванттық шығымы, θ – константа. Бастапқы концентрация C_0 және

константа θ әртүрлі заттар үшін ерекше. Егер $C < C_0$ онда $\varphi_{к(0)} = \varphi_{к} = \text{const}$.

Концентрациялық сөндіру эффектісі қайтымды: концентрлі ерітінділерді сұйылту нәтижесінде квантты шығым қайтадан максималды мәніне ие болады, бұл люминофор молекулаларының күрделі физика-химиялық түрленуінің жоқтығын білдіреді. Люминофор концентрациясының өсуінен болатын кванттық шығымның төмендеуі, бір жағынан, әртүрлі құрамы бар люминесценцияланбайтын агрегаттың түзілуімен (молекулалық ассоциация теориясы), екінші жағынан, қозған молекула энергиясының қозбағанға көшуінен (энергия көшуінің теориясы) туындайды. Концентрациялық сөндіру жүйедегі химиялық өзгерулер нәтижесінде орындалады.

Температуралық сөндіру. Температураның жоғарылауы флуоресценция және фосфоресценция шығымының төмендеуіне алып келеді. Бұл жағдай – электронды-қозған күйлердің сәулеленбейтін дезактивациясы, сәулелендіретін молекулалардың өзара соқтығысуынан болады, ал ерітінділердегі соқтығысулардың жиілігі температураға тура пропорционал. Температураның төмендеуі керісінше флуоресценция және фосфоресценция шығымын жоғарылатады. Бөлме температура жағдайында, температураны 1°C -қа төмендетсе, флуоресценция шығымы бірнеше процентке жоғарылайды. Егер ерітіндінің температурасы мен тұтқырлығы фосфоресценция кванттарын шығару үшін қолайлы болса, суыған ерітіндіде флуоресценция шығуы жоғарылайды. Ерітіндінің әрі қарай салқындау нәтижесінде флуоресценцияның шығуы бір қалыпта қалады, ал фосфоресценция шығымы олардың қосындысы 1-ге жақындағанша жоғарылай береді. Баяу флуоресценцияның шығу жағдайы ерекше. Бұл – молекулалық люминесценцияның типі, ерітінділер концентрациясының, температурасының және тұтқырлықтың шектелген диапазондарында байқалады. Флуоресценция және фосфоресценцияға қарағанда оның қарқындылығы жоғары емес және ол бөлме температурасында немесе одан да жоғары температураларда максималды мәндерге ие болады, ал температураның төмендеуімен әлсірейді.

Бөгде заттармен сөндіру. Люминесценцияның шығымы сөндіргіштер деп аталатын бөгде заттардың қатысуымен төмендей

алады. Көп тараған люминесценцияның белсенді сөндіргіштер түрлеріне: ауыр металдардың аниондары және катиондары, I, Br⁻, Cs(I), Cu(II) және т.б.; парамагнитті иондары мен молекулалары Mn(II), O₂ және т.б. еріткіш молекулалары жатады.

Табиғатына байланысты сөндіргіштің люминоформен әрекеттесуі, химиялық (статикалық сөндіру) немесе физикалық (динамикалық сөндіру) болып бөлінеді. Химиялық сөндірудің ерекше белгілері: люминесценцияға ие люминофор молекулаларының үлесінің төмендеуі; сөндіргіштің қатысуымен болатын люминофор люминесценциясының және жұту спектрінің өзгеруі; құрамында сөндіргіші бар ерітіндіні сұйылту нәтижесінде люминофор люминесценциясының шығымының тұрақтылығы; сөндіргіш және люминофор сандарының арасындағы стехиометрияның болуы. Люминесценцияланбайтын димерлер және люминофор молекулаларының ірі агрегаттары түзілуімен байланысты концентрациялық сөндіру химиялық сөндірудің жеке жағдайы болып табылады.

Егер люминофор мен сөндіргіш әрекеттесуі физикалық сипаттамада болса, люминесценцияның сөндірілуі сөндіргіш бөлшектеріне электронды қозған люминофор молекулаларының беру энергиясы арқылы жүзеге асады. Мұндай сөндіргіштер түрлерін екі түрге бөледі – «резонансты» және «резонансты емес». «Резонансты» сөндіргіштерге олардың жұту спектрлерімен люминофор люминесценция спектрлерінің бірігуіне тән, әдетте ең төменгі концентрациялы сөндіргіштер күшті сөндіру эффектісін тудырады. «Резонансты емес» сөндіргіштердің жұту спектрлері люминофорлардың сәулелену спектрлерімен бірігу аймақтарына ие емес. «Резонансты емес» люминесценцияны сөндірудегі байқалатын эффект, тек қана сөндіргіштердің жоғары концентрацияларында байқалады. Физикалық сөндірудің ерекше белгілері: сөндіргіштің қатысуы нәтижесінде люминофор люминесценциясының және жұту спектрлерінің өзгермеуі; сөндіргіш пен люминофор сандарының арасындағы стехиометрияның болмауы; люминофор молекулаларының люминесценция ұзақтығының (немесе қозған жағдайдың өмір сүруінің орташа уақыты) қысқаруы.

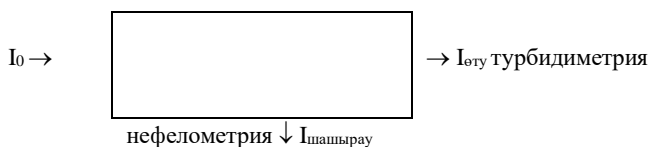
Флуоресценциялық талдау орындау үшін флуориметрлер және спектрофлуориметрлер, ал фосфоренция үшін фосфори- метрлер қолданылады.

Бақылау сұрақтары

1. Неге бөлме температурасында барлық қосылыстар люминесценцияланбайды?
2. Фотометриялық әдіспен салыстырғанда люминесценция әдісінің ерекшелігі неде? Неге бұл әдістің сезгіштігі жоғары деп есептеледі?
3. Флуоресценция процесі орындалу үшін қолданылатын реактивтер мен химиялық ыдыстарға қойылатын талаптар.
2. Флуоресценция процесіне сәулеленудің толқын ұзындығы қалай әсер етеді?
3. Флуоресценциялық анықтауда градуирлеу графигі неліктен шектеулі аймақта түзу сызықты?
4. Антистоксты аумақ дегеніміз не?
5. Люминесценция процесіне температура қалай әсер етеді?
6. Флуоресценциялық талдауда жарық көзі ретінде не қолданылады?
7. Неліктен флуоресценциялық талдауда ерітіндіні ұзақ уақыт жарқыратпау керек?
8. Талдаудың люминесценциялық әдісінде тәуелділіктер қандай координаталарда тұрғызылады?

4.3. Нефелометрия және турбидиметрия

Жарықтың табиғатына қарай спектроскопиялық әдіс нефелометрия және турбидиметрия болып бөлінеді. Бұл әдістерде зерттелетін компонент аз еритін қосылыс немесе лай ерітінді күйінде зерттеледі. Әдістің айырмашылығы нефелометрияда суспензиядан шашыраған, ал турбидиметрияда оның бойынан өткен жарықтың қарқындылығы өлшенеді (8-сурет).



8-сурет. Нефелометриялық және турбидиметриялық өлшемі үшін жарық ағынының сызбанұсқасы

Бұл процесте сәулеленудің толқын ұзындығы тұрақты, ал жарық ағынының қарқындылығы өзгеріп отырады. Нефелометрия әдісінің негізін 1912 жылы Ф. Кобер қалаған. Әдістерде қолданылатын тұндыру реакциялары мынадай талаптарды қанағаттандырады: селективті тұндыру реакциясы қолданылуы тиіс,

реакция өнімі ерімейтін болу керек; реакция өнімі тұнба күйінде емес суспензия ретінде болу керек.

Нефелометрия және турбидиметрия әдістерімен анықталатын қосылыстардың концентрациясы 0,1 мг/мл құрайды және де аз еритін қосылыстар ретінде галогенид, сульфат, оксалат, фосфат аниондарын және де кей жағдайларда ақ әрі түсті тұнба түзетін күміс, барий, мырыш, магний, қорғасын, кальций катиондарын анықтауға болады. Бұл әдістердің қолданылуы шектеулі, мысалы кейбір компоненттерді фотометриялық әдіспен анықтау үшін түсті реагенті жоқ (сульфат, хлорид) және де тұндыру арқылы алынған аз еритін қосылыстар өте сезімтал болған жағдайларда нефелометрия және турбидиметрия әдістері таңдалады. Әдістің тағы бір кемшілігі аналитикалық белгі алуға суспензия құрамындағы бөлшектердің диаметрлері мен формалары кедергі келтіреді.

Әдістердің метрологиялық сипаттамалары: дәлдігі 2-10 % аралығында, сезімталдығы өте жоғары, әсіресе нефелометрия әдісімен анықталатын компоненттің минимальды концентрациясы 0,01-0,1 мг/л, орындалуы оңай, құрал-жабдық жағынан ыңғайлы, нәтижелердің қайталанымдылығы төмен.

Бұл әдісте зерттелетін қосылыста көзге көрінбейтін дисперсті бөлшектер болғандықтан құбылыс жарықтың шашырау құбылысына негізделген (жұтылу процесі орындалмайды), ол мынадай факторларға тәуелді:

- толқын ұзындығы неғұрлым көп болған сайын шашырау қарқындылығы соғұрлым төмен;
- бөлшектердің диаметрлері мен формаларына байланысты бірнеше түрі бар, егер де бөлшек майда болып, бөлшектің радиусы $r \leq 0,1$ болса Рэлей шашырауы байқалады, бұл жағдайда $I_{\text{ш}} = 1/\lambda^4$; ал егер бөлшектер ірі және олардың радиусы $0,1\lambda \leq r \leq 2,3\lambda$ болса, Тиндаль шашырауы орындалады және шашырау дәреже λ қатысты төмендейді; ал үлкен бөлшектер үшін $r > \lambda$, толқын ұзындығына байланыссыз жарықтың шағылуы байқалады.

Нефелометрия әдісі концентрацияға байланысты бөлшектер арқылы шашыраған жарық қарқындылығын өлшеуге негізделген. Шашыраған жарықтың қарқындылығы Рэлей заңдылығына тәуелді, ол мына теңдікпен анықталады:

$$I_{ш} = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \cdot \frac{NV^2}{\lambda^4 \cdot r^2} \right] (1 + \cos^2 \beta),$$

мұндағы $I_{ш}$ және I_0 – шашыраған және түскен жарықтың қарқындылығы; n_1 және n_2 – бөлшек пен ортаның сыну коэффициенті; N – жарық шашырайтын бөлшектердің жалпы саны; V – бір бөлшектің көлемі; λ – түскен жарықтың толқын ұзындығы; r – шашыраған жарықтың қабылдағышқа дейінгі арақашықтық; β – түскен және шашыраған жарық арасындағы бұрыш.

Теңдіктегі барлық тұрақты сан мәндерін ескере отырып Рэлей теңдеуін былай жазуға болады:

$$\frac{I_{ш}}{I_0} = k \cdot C$$

Бұл теңдіктен шашыраған және түскен қарқындылықтардың қатынасы бөлшектердің концентрациясына пропорционал, градуирлеу графигі түзу сызықты. Кей жағдайларда, әсіресе кәсіпорындарда қолданылатын нефелометрлер үшін градуирлеу графигі $A_{байк}$ - C координаталарында тұрғызылады. Бұл жердегі $A_{байк} = -\lg I_{ш}/I_0$.

$$A_{байк} = -\lg C - \lg k$$

Егер $r \leq 0,1\lambda$ болса, Рэлей заңдылығы орындалады, ал $r > 0,1\lambda$ мәнінде заңдылықтан ауытқушылық болады да, тәуелділік түзу сызықты болмайды.

Турбидиметрия зерттелетін суспензиядан өткен жарық қарқындылығын өлшейді және байқалатын оптикалық тығыздық мынадай:

$$A_{байк} = \lg I_0/I_0.$$

Байқалатын оптикалық тығыздық бірнеше факторларға тәуелді, ол мына теңдеумен өрнектеледі:

$$A_{\text{байк}} = K \cdot \frac{l \cdot C \cdot d^3}{d^4 + \alpha \cdot \lambda^4},$$

мұндағы K – пропорционалдық коэффициент; l – жұтылу қабатының қалыңдығы; C – ерітіндідегі қосылыстың концентрациясы; d – бөлшектердің диаметрі; α – өлшеу әдісіне байланысты константа; λ – түскен жарықтың толқын ұзындығы. Теңдіктегі барлық тұрақты сан мәндері ескеріле отырып, теңдеу былай өрнектеледі:

$$A = k l C,$$

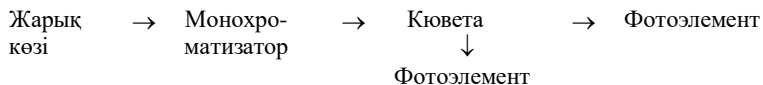
мұндағы k – лайлылықтың молярлы коэффициенті.

Әдісте аналитикалық белгі суспензияның құрамындағы бөлшектердің мөлшеріне байланысты болғандықтан, ерітінді дайындау барысында мына талаптар қатаң орындалуы тиіс: реагенттер белгілі ретпен қосылу керек; реагенттер бірдей жылдамдықпен араластырылуы керек; бастапқы ерітіндінің концентрациялары бірдей болу керек; тұрақты температура; тұрақтандырғыш (агар, желатин) қосылу керек; зерттелетін суспензиялар бірдей уақытта дайындалып, өлшену керек.

Нефелометрия мен турбидиметрияда белгісіз ерітіндінің концентрациясын анықтау үшін градуирлеу график және нефелометрлік пен турбидиметрлік титрлеу әдістері қолданылады. Титрлеу процесінде тұнбаның жаңа порциясының пайда болуына байланысты лайлылық өседі, содан соң тұрақталып немесе аздап төмендейді, алдын ала графиктер тұрғызу арқылы белгісіз заттың концентрациясы есептеледі.

Нефелометрлік өлшеу үшін нефелометрлер пайдаланылады, оның фотоколориметрден ерекшелігі шашырайтын жарық түсетін жарыққа перпендикуляр, фотоэлемент кюветаның бүйіріне орналасады. Ал турбидиметриялық өлшеулер үшін фотоколориметрлер, абсорбциометрлер, спектрофотометрлер және де арнайы фототурбидиметрлер пайдаланылады, оның фотоколориметрден ерекшелігі суспензияның құрамындағы зерттелетін

бөлшектер тұнып қалмау үшін арнайы араластырғыш қондырғысымен жабдықталған. Құралдардың негізгі сызбасы 9-суретте берілген.



9-сурет. Нефелометрлік және турбидиметрлік әдіс үшін қолданылатын құрал-жабдықтың сызбанұсқасы

Әдісте қолданылатын негізгі түйіндер: жарық көзі ретінде көзге көрінетін аумақта қолданылатын құрышталған лампа; монохроматизатор – жарық сүзгісі немесе дифракциялық тор; кювета – шыны; детектор (қабылдағыш) – фотоэлемент; индикатор (өлшейтін құрылғы) – микроамперметр.

Нефелометриялық және турбидиметриялық әдістердің артықшылығы түсті реакциясы жоқ иондар мен элементтерді анықтауда жоғары сезімталдығымен ерекшеленеді. Практика жүзінде су құрамындағы хлоридтер мен сульфаттарды анықтауда кеңінен қолданылады. Дәлдігі жағынан фотометриялық әдіспен салыстырғанда әлсіздеу қасиетке ие.

Тест тапсырмалары

1. Турбидиметриялық және нефелометриялық талдауда коллоидты ерітінді не үшін қосылады.

1. ...суспензияның қатты бөлшектерінің түзілуін жылдамдату
2. ...уақыт аралығында суспензияның тұрақтылығы
3. ...тұнбаның ерігіштігін төмендету
4. ...тұнбаның ерігіштігін арттыру

2. Турбидиметриялық әдіспен қандай қосылыстар анықталады.

1. Натрий нитраты, күміс нитраты
2. Сірке қышқылы, натрий сульфаты
3. Калий хлориді, натрий сульфаты
4. Аммоний гидроксиді, натрий нитраты

3. Турбидиметрия әдісінде қорғаушы коллоидты ерітінді ретінде қолданылатын қосылысты көрсетіңіз

1. Бензол

2. Қымыздық қышқылы
3. Желатин
4. Ашудастар

4. *Турбидиметрия әдісінде қолданылатын объектілерді атаңыз*

1. Түсті шынайы ерітінділер
2. Түссіз ерітінділер
3. Лайлар, суспензиялар, эмульсиялар
4. Шынайы және коллоидты ерітінділер

5. *Нефелометрия әдісі неге негізделген*

1. Шынайы ерітінді арқылы жарықтың жұтуылуына
2. Қатты бөлшектердің жарықтың шашырауына
3. Лайлы ерітінді арқылы жарықтың өтілуіне
4. Қатты бөлшектердің жарықтың жұтылуына

6. *Қант тосабындағы сахарозаның кристалдану динамикасын нефелометриялық анықтау арқылы алынған суспензияның оптикалық тығыздығы 0,26. Тосаптың жарық өткізуін есептеңіз.*

7. *Сульфат және хлорид иондарын нефелометриялық анықтауда желатин не үшін қосылады:*

1. Жүзгіндердің тұрақтылығын арттыру үшін
2. Тұнба тез түсу үшін
3. Ірі кристалдар алу үшін
4. Тұнбаның еріткіштігін арттыру үшін

8. *Ірімшік сығындысын талдау барысында градуирленген графиктен табылған NaCl концентрациясы $5 \cdot 10^{-4}$ моль/л құрайды. Зерттелетін 250 см^3 сығынды құрамындағы NaCl (мг) массасын табыңыз.*

1. 2,9
2. 7,3
3. 0,29
4. 0,73

9. *Турбидиметрия әдісінде тұрғызылатын градуирлеу графигінің координаталарын көрсетіңіз:*

1. Оптикалық тығыздық – ерітінді концентрациясы
2. Өткен жарықтың қарқындылығы – ерітінді концентрациясы
3. Шашыраған жарық қарқындылығы – ерітінді концентрациясы
4. Сынған жарықтың қарқындылығы – ерітінді концентрациясы

4.4. Атомды-абсорбциялық талдау

Атомды-абсорбциялық әдіс көзге көрінетін және ультракүлгін диапазондарда бос атомдармен энергия жұтылуына негізделіп, заттың элементтік құрамын анықтайтын әдістерінің бірі. Ол элементтердің аз мөлшерін жалпы мөлшерде, жылдам, селективті және дәл анықтап береді. Осы әдіспен шамамен 60-70 элементтер, негізінен, металдар, 10^{-12} - 10^{-6} г/мл концентрацияларында анықталады, дегенмен атомды-абсорбциялық спектроскопия әдісін тек бір элементтік талдау түрінде қолданған тиімді. Әдісте зерттелетін қосылыс алдын ала атомизация процесіне түседі, яғни белгілі заттың атомдық бу күйіне ауысуы талдаудың өте маңызды сатысы болып саналады.

Ол үшін жоғарғы температураның негізгі көзі ретінде атомизатор қолданылады, ол – барлық атомды-абсорбциялық спектрометрдің маңызды құраушы бөлігі болып табылады және де анықталатын элементті атомдық буға айналдыру үшін спектродетектордағы «кюветаның» аналогы ретінде қызмет етеді. Атомизациялаудың негізгі екі әдісі бар: жалынды және электро-термиялық (жалынды емес).

Жалынды атомизация. Бұл әдісте жоғары температураның көзі ретінде жалын қолданылады. Атомизатор ретінде жанарғы қолданылады. Оған үздіксіз жанғыш газ бен тотықтырғыштың қоспасы арқылы зерттелетін ерітінді бүріккіш тозаңдату процесі арқылы сіңіріліп кететіндей етіп жіберіліп отырады. Атомды-абсорбциялық әдісте көбінесе төмендегідей жанғыш қоспалардың құрамы қолданылады:

жаркыратқыш газ-ауа 1500-1800°C

ацетилен-ауа 2200-2300°C

ацетилен-азоттың қос тотығы 2700-2900°C

Электртермиялық атомизация (атомдану). Электртермиялық атомизация әдісін Б.В. Львов ұсынған болатын. Бұл әдісте атомизатор ретінде күшті электр тогымен қыздырылатын графиттен жасалған кішкентай құбыр (ұзындығы бірнеше сантиметр, ішкі диаметрі 1 см-ге дейін) болады. Үлгі атомизаторға арнайы саңылау арқылы енгізіледі. Жалынды атомизаторға үлгі үздіксіз беріліп отыратын болса, электролиттік атомизацияда барлық талдау үшін үлгінің бір ғана тамшысы жеткілікті. Гра-

фиттің тез жанып кетпеуін қамтамасыз ету үшін атомизаторды арнайы инертті газ (көбінесе тазалығы жоғары аргон газына) атмосферасына енгізіп қояды (немесе толтырылады). Графитті атомизатордың температурасын қыздыратын ток шамасы мәнін өзгерту арқылы ауыстырып отыруға болады. Максималды жұмысшы температура 2600-2700°С болып саналады.

Әдісте аналитикалық сигнал ретінде қозбаған бос атомдардың жұтылуы қарастырылады, сондықтан атомдану үшін энергия қосылыстардың қозуына емес, ыдырауына ғана жеткілікті болғаны жөн. Қозған бөлшектердің саны жалпы санның 0,02-01 % пайызынан аспау керек. Атомды-абсорбциялық әдістің спектрофотометриялық әдістен негізгі айырмашылықтары: біріншіден, атомдық спектрдің өздеріне тән сипатына, ал екіншіден, жоғары температуралық газдағы физика-химиялық процестердің төлсипаттылығына байланысты. Атомдану процесі алдында зерттелетін үлгі ерітінді күйінде дайындалады.

Атомды-абсорбциялық талдау әдісінде де барлық абсорбциялық талдауларға сәйкес Бугер-Ламберт-Бер заңы орындалады:

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

Теңдіктегі I_t және I_0 – өткен және түскен жарықтың қарқындылығы; l – жалын ұзындығы немесе атомдық бу қабатының қалыңдығы; k – төменгі деңгейдегі толқын ұзындығына сәйкес жұтылу коэффициенті; C – ерітінді концентрациясы; $\lg I_0/I_t = A$ – атомдық жұтылу. Бірақ атомды-абсорбциялық талдау әдісі үшін бұл қатынастың ерекшеліктері бар. Біріншіден, кюветадағы ерітіндіге қарағанда атомдық бу бұлтының шектелген анық шекарасы болмайды, сондықтан l мәнінде қандай да бір «тиімді» жұтылу қабатының қалыңдығын ескеру керек. Екіншіден, C өлшемі газ фазасындағы атомизаторда анықталатын заттың бос атомдар концентрациясын $C_{ат}$ білдіруі керек, дегенмен аналитик үшін бұл мән бағаланбайды және ешқандай қызығушылық тудырмайды. Бұл жерде назар аударылатын негізгі мәселе – атомизаторға берілетін зерттелетін үлгі ерітіндісіндегі анықталатын заттың концентрациясы. Соған орай атомизацияның

қалыпты жағдайында жұтылатын қабаттың қалыңдығы l тұрақты, ал атомизатордағы бос атомдардың концентрациясы $C_{ат}$ үлгі ерітіндідегі анықталатын заттың концентрациясына C тура пропорционалды болады деп, теңдікті мына түрде жазуға болады:

$$A = k \cdot C$$

мұндағы C – ерітіндідегі заттың концентрациясы, k – жоғарыда айтылған барлық факторларды сипаттайтын жұтылу коэффициенті.

Сәулелендіру көздері

Бос атомдардың жұтылу жолақтарының спектральдық ені 10^2 нм тең, яғни молекулалардың жұтылу жолақтарынан (1-100 нм) айтарлықтай кіші. Сондықтан атомдық-абсорбцияда спектрофотометриямен салыстырғанда алынатын монохроматты сәулелену көзінің дәрежесіне деген талаптар қатал болып кетеді. Атомдық-абсорбцияда арнайы, жоғары монохроматты, қуатты сәулелену көзі – қуыс катоды бар лампа мен электродсыз рядты лампалар қолданылады.

Қуыс катоды бар лампа – кварцты саңылауы бар әйнектен жасалған ішкі бөлімі төмен қысымдағы инертті газбен толтырылған, оның ішінде екі электроды – катод пен аноды бар баллон. Анод та, катод та жоғары кернеулікке ие баллонға қосылған, катод белгілі бір (зерттелетін) элементтен тұрады, сыртынан тостағаншаға ұқсас келеді. Электродтарға кернеуді жібергенде инертті газ ионданып катодқа қарай ығысып одан металл атомдарын ығыстырады. Олар қозып өздеріне тән сызықты спектрлері арқылы элементтің бос атомдарына сай сәулеленуді береді. Сондықтан да әрбір анықталатын элементтің өз лампасы болу қажет, жартылай катодты лампаның сәулелену спектрі катод материалының атомдық спектрі болады. Одан қарапайым монохроматор арқылы бір ғана қарқынды жолақты бөліп алып, оны сәйкесінше элементтің атомды-абсорбциялық анықталуына қолдануға болады. Кей жағдайда катодты лампа әртүрлі металдардың құймасынан жасалады, ол кезде лампаны өзгертпей бірнеше элементті анықтай аламыз.

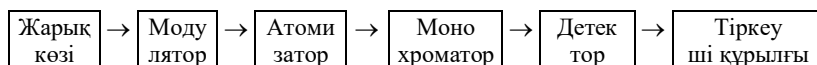
Электродсыз разрядты лампалар жартылай катодты лампаларға ұқсас, олардың айырмашылығы құрылысында, яғни – төмен қысымда металл буымен тұйықталған кварцты құбырлар. Электродсыз разрядты лампада таза зат аздаған мөлшерде болады, ол атомдық буға микротолқындық өріс арқылы қозып өтеді, сигналды тіркеу үшін жоғары сезгішті монохроматорлар қажет. Электродсыз разрядты лампалар, негізінен, бейметалдарды (As, Se, Te, P) және ұшқыш металдарды (Hg, Rb, Cs) анықтау үшін қолданылады.

Аталған сәулелену көздерінің маңызды кемшіліктерінің бірі болып олардың «тар аумақта»: әр лампа тек бір ғана элементтің анықтауына жарамдылығында.

Атомдық-абсорбциялық әдісте Бер заңынан ауытқу себептері:

- 1) құралдық (сіңірілетін ортаның бірыңғай болмауы);
- 2) физика-химиялық (атомдардың қиын диссоциацияланатын қосылыстарға өтуіне қарай атомизацияның толық орындалмауы, атомдардың иондануы, жоғары температура әсерінен атомдардың қозған күйге өтуі).

Әдісті орындау үшін қолданылатын атомды -абсорбциялық спектрометрдің қарапайым сызбанұсқасы 10-суретте көрсетілген:



Сызбанұсқа спектрофотометрдің нұсқасына ұқсас, модулятор міндетті түрде болу керек. «Кюветалық бөлімнің» орнына атомизатор болады. Монохроматор (дифракциялық тор) әдеттегі спектрофотометрдегідей кюветалық бөлімге дейін емес, одан кейін (атомизатордан кейін) орналасқан. Спектрофотометрге қарағанда, бұл жерде монохроматордың рөлі үздіксіз кең спектр көзінен жіңішке спектральды жолақтарды бөліп шығару емес, артық спектральды жолақтарды жою болып табылады. Детектор ретінде фотоэлектронды көбейткіштер қызмет етеді. Сигналды тіркеу үшін көбінесе өзгерісті уақыт бойынша үздіксіз тіркеп отыратын жазу құрылғысы немесе басқа қондырғылар қолданылады.

Әдістің метрологиялық сипаттамасы зерттелетін заттың төменгі шегімен ерекшеленеді. Жарықтың негізгі заңдылығындағы теңдеуде жұтылу коэффициенті k жалынды атомизация үшін 10^4 - 10^5 , ал электртермиялық атомдану үшін 10^6 - 10^8 құрайды, ол сәйкесінше зерттелетін компоненттің 10^{-7} - 10^{-6} М (10^{-2} - 10^{-1} мкг/мл) және 10^{-10} - 10^{-8} М (10^{-5} - 10^{-3} мкг/мл) мәндеріне сәйкес келеді. Спектрофотометрия әдісімен салыстырғанда атомды-абсорбциялық әдіс анағұрлым сезімтал. Атомды абсорбциялық әдістің жалынды түрінен электртермиялық түрінің артықшылығы атомдану эффективтілігінде болып саналады. Керісінше қайталанымдылық параметрі бойынша жалынды атомды абсорбция электртермиялық түрінен жақсырақ, жалынды түрде $S_r \sim 2-5$ % құрайды.

Тест тапсырмалары

1. Атомды-абсорбциялық талдау неге негізделген?

1. Қосылыстың атомдарымен жарықтың жұтылуының тіркелуіне
2. Қосылыстың молекулаларымен жарықтың жұтылуының тіркелуіне
3. Қозған атомдардың шағылған жарықтың тіркелуіне
4. Қозбаған молекулалармен шағылған жарықтың тіркелуіне

2. Атомды-абсорбциялық талдау сәулеленудің қандай түрін абсорбциялайды?

1. Резонансты
2. Резонансты емес
3. Қозған атомдардың сәулеленуі
4. Ионданбаған атомдардың сәулеленуі

5. Атомды – абсорбциялық талдаудың көрнекті артықшылығы болып қандай белгі саналады:

1. Эталондауды қажет етпейтін құбылысы
2. Талдаудың жоғары талғамдылығы
3. Классикалық талдау әдістерінен салыстырмалы дәлділігі
4. Күрделі қоспалардың бірден анықталу мүмкіндігі

4. Атомды – абсорбциялық талдауда атомизатор ненің ролін атқарады:

1. Сәулелену көзінің
2. Монохроматизатордың
3. Фотозлектр көбейткіштің
4. Кюветаның

5. Аналитикалық атомды-абсорбцияда қандай температура және жасын қолданылады:

1. Метан – ауа 1500-2000°C

2. Жанарғы 1200-1500°C
3. Ацетилен – ауа 2300-2500°C
4. Циан – оттегі 3500-4000°C

6. *Селективті сәулелену дегеніміз не?*

1. Жалында қосылыстың молекулалары арқылы пайда болған жұтылу
2. Жалында анықталатын компоненттің қатты бөлшектері арқылы пайда болған жұтылу
3. Жалында бөлшектердің жарық шашырау нәтижесінде пайда болған жұтылу
4. Анықталатын компоненттің атомы арқылы пайда болған жұтылу
5. Кедергі келтіретін компоненттердің әсерінен пайда болған жұтылу.

7. *Атомды-абсорбциялық талдауда жанғыш газдар қоспасының жалыны қандай роль атқарады?*

1. Атомдарды қоздыру
2. Молекулалардың атомизаторы
3. Бірден қоздырғыш және атомизатор
4. Жарық көзі

8. *Төменде берілген қандай жанғыш газдар қоспасы жалынға жоғары температура береді?*

1. Жарқыратқыш газ-ауа
2. Ацетилен-ауа
3. Ацетилен-азот тотығы
4. Пропан-ауа.

9. *Атомды-абсорбциялық спектрометрдің сызбанұсқасына кірмейтін негізгі түйіндер*

1. Фотоэлектрқушейткіштер және фотокөбейткіштер
2. Молекула атомизаторы
3. Жарықсүзгісі және кювета
4. Жарық көзі және монохроматор

10. *Атомдық плазма сәулеленуінің жұтылуын көрсететін теңдеуді келтіріңіз.*

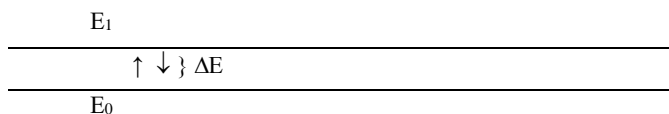
11. *Кадмий ионын анықтау үшін қолданылатын қуыс катодты лампаның сызбанұсқасын келтіріңіз.*

12. *Атомды-абсорбциялық талдауда атомданудың қандай тәсілі қолданылады?*

4.5. Атомды-эмиссиялық талдау

Атомды-эмиссиялық спектроскопия әдісі (АЭС) сәулеленудің көптеген жолақтарын бір мезгілде тіркеуге мүмкіндік береді, осыған байланысты АЭС талдаудың көп элементті әдісі болып табылады. Атомды-эмиссиялық спектроскопия әдісі қозған бос атомдардың жарықтың түсірілуі арқылы орындалады. Атомдық-эмиссия әдісінде зерттелетін элементті атом бу күйіне ауыстыру үшін қолданылатын жоғары температура көзі – атомизатор, сонымен қатар ол атомды қоздыру көзі болып табылады. Атомды-эмиссиялық әдісте қозған атом термиялық сипатқа ие. Қозған күйдегі атомдар жиілігі әртүрлі фотондарды түсіре алады, олар көп *сызықты спектрлер* береді. Ауысулар негізгі күйді аяқтайтын резонансты сызықтар сериясынан құралады (сәйкесінше, абсорбциялық спектрде резонансты сызықтар негізгі күйге ауысады). Атомды-эмиссиялық спектрлерде байқалатын сызықтар саны абсорбциямен салыстырғанда анағұрлым көп.

Эмиссиялық процестерде негізгі күйден ауысу мүмкін емес, эмиссиялық сызықтар әртүрлі қозған күйден энергиясы төмен күйге ауысуына сәйкес орындалады. Дегенмен де эмиссиялық спектрлерде басты серия жоғары қарқындылыққа ие. Атомды-эмиссиялық спектрлер термиялық қозған атомдардың өздігінен (спонтанды) электрондық ауысуға негізделген. Атом жүйесіне энергия берілсе, атомдар қозған күйге ауысады да, 10^{-8} сек аралығында өздігінен негізгі күйіне қайтып келеді, бұл жағдайдағы артық энергия мынадай жиілікке ие болады $\nu = \Delta E/h$. Процестің өзгеруі 11-сурет арқылы бейнеленген.



11-сурет. Эмиссиялық спектрлердің пайда болуы

Эмиссиялық спектрлердің сипаттамалары арқылы сапалық және сандық мәліметтер алынады. Сапалық мәліметті спектрдің толқын ұзындығы береді, ол ауысу энергиясына тәуелді. Сандық

мәліметті сызықтың қарқындылығы береді, ол ауысу энергиясына, бөлшектердің санына, өздігінен ауысу ықтималдылығына және қозған атомның концентрациясына тәуелді. Егер де тұрақты мәндерді белгілі жағдайда қарастырсақ, қозған атомдардың саны қосылыстың концентрациясына пропорционал болады:

$$N^* \approx C \Rightarrow I = a \cdot C$$

Қарқындылық пен концентрация арасында тәуелділік түзу сызықты, дегенмен қандай да бір факторлардың әсерінен ауытқулар болады. *Атомдық эмиссияға келтірілетін кедергілер:*

1. Физика-химиялық (зерттелетін ерітіндінің тұтқырлығы, тығыздығы, атомдардан иондардың, молекуланың түзілуі, атомданудың толық орындалмауы, ұшқыш қосылыстың түзілуі, еріткіштің әсері және т.б.)

2. Спектральды (фонның сәулеленуі және жұтылуы, атомды спектральды сызықтардың қабаттасуы, өздігінен жұтылу).

Кедергілерді жою үшін бірнеше тәсілдер қолданылады.

Бұл әдісте де атомдану процесі *атомизаторлар* арқылы орындалады, ол атом буының пайда болуына және бос атомдар қозған күйге ауысуы үшін қолданылады. Атомдану жалынды және электртермиялық (жалынды емес) тәсілдермен орындалады, қозу процесі – эндотермиялық процесс. Сол себепті пайдаланылатын атомдану көзі үшін жоғары температура қажет. Мысалы, атомды-абсорбциялық әдісте жұмысшы температура 3000°C аспайды, ал атомдық эмиссияда ол 10000°C дейін жетуі және одан жоғары болуы мүмкін.

Атомды-эмиссиялық талдауда қолданылатын атомизаторлардың негізгі түрлері:

Жалын. Пайдаланылатын жалынның жұмысшы температурасы 1500 бен 3000°C құрайды. Мұндай төменгі температурада сілтілік және сілтілік жер металдар атомдары ғана қозады (Са бастап). Бұл элементтерді анықтауда жалынды атомды-эмиссиялық фотометрия маңызды әдістердің бірі болып келеді. Атомды-абсорбциялық талдаудағы жалынды атомдану сияқты зерттелетін ерітінді бүріккіш-түтікше арқылы үздіксіз жалынға шашырайды, сәулелену қарқындылығы жалынды фотометрлер немесе спектрфотометрлерде өлшенеді.

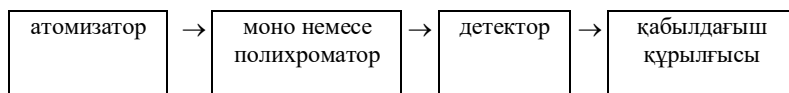
Электрлік доға. Электртермиялық атомдану көзінің бірі доғалық разряд үшін тұрақты да және айнымалы да ток көзі пайдаланыла береді, ток көзі әсерінен электродтар арасында доға пайда болады. Электродтар графиттен жасалады, зерттелетін үлгі қатты зат болатын болса, ол электрод бетіне немесе электрод қуысына орналастырылады, ал егер зерттелетін үлгі ерітінді болатын болса, ерітіндінің бір тамшысы алынып, әрдайым буландырылып отырылады. Екінші электрод конус тәрізді өзек қарама-қарсы электрод деп аталады, белгілі температура әсерінен электродтар арасындағы кеңістікте құрамында зерттелетін қосылыс бар балқыма түзіледі. Доғалық разрядта жұмысшы температура 3000 мен 7000°C құрайды. Мұндай температура көптеген элементтердің атомдануы және қозуы үшін жеткілікті, тек қана қиын қозатын металдар ғана анықталмайды, мысалы галогендер. Доғалы атомизатордың кемшілігі тұрақтылығының төмен болуында.

Жоғарывольтты ұшқын. Ұшқындық разрядтаудың техникалық іске асырылуы доғалық талдауға ұқсас. Бұл атомизация көзінің ерекшелігі – ондағы бөлшектердің (атомдар, иондар, бос электрондар) арасындағы термодинамикалық тепе-теңдіктің болмауында, ұшқындық разрядтау арқылы пайда болған балқымада спектрлер бірнеше спектральды сызықтардан тұрады. Жоғарывольтты ұшқынның «тиімді» атомизация температурасы 10000-12000°C-қа дейін жетеді. Жоғарывольтты ұшқынды разрядтау – жоғары температуралы атомизация көздерінің бірі, бірнеше элементтерді анықтауға болады.

Плазмалық атомизаторлар. Қазіргі кезде кең қолданысқа ие, заманауи атомизаторлардың бір түрі. Соның ішінде ең жақсы аналитикалық қасиеттерге ие – жоғары жиілікті индуктивті байланысқан аргонды плазма (ИБП). Оның құрылысы күрделі, индуктивті байланысқан плазма көзі бір-біріне енгізілген (концентрлі) кварцты үш құбырлардан тұратын, күрделі құрылымды плазмалы оттықтан құралған, оған жоғары жылдамдықта аргон ағыны беріліп отырады. Үш құбырдың ішкісі үлгі ерітіндісін бүрку (себу) үшін, аралық құбыр плазма түзгіш, ал сыртқы құбыр плазманы суыту үшін қызмет атқарады. Бұл әдісте аргон ағынының шығыны жоғары (10-20 л/мин). Аргондық плазма ұшқын разрядымен иницирленеді (жандырылады), одан кейін

оттықтың жоғары бөлігін қамтитын жоғары жиілікті индуктивті катушка көмегімен тұрақтандырылады; осы жағдайда Ag^+ иондарының күшті сақиналы тогы пайда болады. ИБП-ның жұмысшы температурасы шамамен $10000^{\circ}C$ -ты құрайды.

Атомды-эмиссиялы спектрометрдің принципіальды сұлбасы төмендегі кестеде келтірілген:



Сызбанұсқаның ерекшелігі:

- сыртқы сәулелендіру көзі жоқ;
- монохроматормен қатар көптеген спектральды сызықтарды бір мезгілде тіркей алатын полихроматордың қолданылуы, ол жедел түрде көпэлементті талдауды жүргізе алатындай құрал. Әдетте монохроматорлар және полихроматорлар ретінде призмалар немесе дифракциялық торлар қолданылады.

Детекторлар ретінде, егер монохроматорлар пайдаланылса, онда фотоэлектрлік түрлендіргіштер (фотоэлементтер, фотоэлектронды көбейткіштер) қолданылады. Егер полихроматор пайдаланылса, онда көбінесе аталған детекторлар жиынтығын, фотодиодтарды қолданады. Атомды эмиссиялық спектрлерін тіркеудің бірнеше тәсілі бар. Олардың арасында ең көп тарағаны – фотографиялық, бұл жағдайда эмиссиялық спектрді фотопластикаға суретке түсіреді, қарқындылықтың өлшемі боп фотоэмульсияның қараю дәрежесі алынады. Екінші бір тәсілі фотоэлектрлік, спектрлердің қарқындылық өлшемі боп электр белгі шамасы (фототок күші) өлшенеді, ол Столетова заңына сәйкес келеді. Тез және жартылай сандық талдау үшін визуальды индикациялы (стилоскоптар) спектроскоптар қолданылады.

Атомды-эмиссионды әдістің метрологиялық сипаттамалары

Зерттелетін үлгі құрамының төменгі шекарасы қолданылатын атомизация тәсіліне байланысты. Әмбебапты атомизаторларды (доғалы, ұшқынды разряд) қолдану кезінде концентра-

ция өлшемі көптеген элементтер үшін $10^{-1} - 10^0$ мкг/мл реттілігін көрсетеді, әрине, бұл атомды-абсорбциялы әдіспен салыстырғанда әлдеқайда нашар. Атомизатор ретінде ИБП-ны қолдану, атомдану көзінің жоғары тұрақтылығы негізінде концентрация өлшемі 1-2 рет төмен мәнге ие болады. Сілтілік және сілтілік жер металдары үшін концентрация өлшемінің (10^{-4} - 10^{-3} мкг/мл-ге дейін) өте төмен мәнінде анықтау жалынды қолдану арқылы орындалады. Дегенмен де атомды-эмиссиялық әдістің ерекше қолданылу себебі, «төтенше» екі класқа жататын элементтерді анықтауға қолайлылығы:

- атомдану және қозу энергиясы аномальды өте төмен металдар – сілтілік, сілтілік жер металдары; атомизация көзі төмен температуралы жалын;
- атомдану және қозу энергиясы аномальды өте жоғары элементтер – W, Ta, Zr, галогендер: атомизация көзі – жоғары температура (ИБП, ұшқын).

Сонымен, атомды-абсорбция әдісінің үлесіне осы екі топ арасындағы, яғни «алтын ортадағы» элементтер тиесілі.

Атомды-эмиссия әдісінің қайталанымдылығы атомды-абсорбция әдісіне сәйкес: $S_r \sim 0,01-0,05$. Атомды эмиссия әдісінің қайталанымдылығын арттыру мақсатында ішкі стандарт әдісін қолданады. Ішкі стандарт деп градуирлеу графигін тұрғызу үшін қолданылатын барлық үлгілердің, сонымен қатар зерттелетін үлгілердің құрамында бірдей шамада болатын компонент.

Атомды эмиссия әдісінің селективтілігі әдістің барлық кедергілеріне тәуелді. Сондықтан атомды-эмиссиялық әдістердің селективтілігі спектральды кедергілерге байланыссыз орындалатын атомды-абсорбциялы әдіске қарағанда төмен.

Атомды-эмиссия әдісінің негізгі ерекшелігі болып, осыған дейін қарастырылған спектроскопиялық әдістерге қарағанда, оның сапалық элементтік талдауда кең ауқымда қолданылуы. Атомды-эмиссиялық әдіс бірнеше ондық элементтердің спектральды сызықтарын бір уақытта тіркеп, сәйкестендіретін көпэлементтік әдіс.

Атомизацияның дәстүрлі көздері арасында сапалық талдау үшін доғалық разряд тиімді болып келеді. Бір жағынан, доға температурасы көптеген элементтердің атомдануына және қозуына жеткілікті болса, басқа жақтан, жалын мен ИБП-ға қара-

ғанда доға температурасы төмен болғандықтан, доғалық спектрлерде жолақтар саны аз болады, бұл сапалық талдауды оңайлатады. Доғалық разрядтың негізгі кемшілігі – төмен тұрақтылығы – сапалық талдау үшін маңызды емес, өйткені мұнда жолақтың қарқындылығы (интенсивтілігі) емес, оның спектрдегі орны (толқын ұзындығы) қолданылады.

Элементтерді сапалық талдау үшін біріншіден «соңғы жолақтар» деп аталатын интенсивтілігі ең жоғары жолақтар қолданылады (олардың аты элемент концентрациясы төмендеген сайын осы жолақтар соңғы болып жоғалуына байланысты). Сапалық талдау сенімді болу үшін, спектрде бір элементтің бірнеше жолақтарын табу керек.

АЭС әдісінде сандық талдау үшін градуирлеудің барлық әдістері қолданылуы мүмкін – сыртқы стандарттар әдісі (градуирлеу графигі әдісі), ішкі стандарт әдісі және қоспалар әдісі. Әр әдісті қолдану тиімділігі мүмкін болатын кедергілер сипатына және талданылатын объект табиғатына тәуелді болып келеді. Осылайша, негізінен физика-химиялық кедергілер тудыратын жанама мультипликативті қателіктерді қоспалар әдісі тиімді болса, спектральды жолақтар қиылысуы сияқты аддитивті спектральды кедергілерге қарсы ол тиімсіз болып келеді. Осы жағдайда қоспалар әдісі қатты заттар емес (атомизаторлар – доғалық, ұшқынды разряд), тек ерітінділер талдауында ғана (негізінен, жалын, ИБП) оңай жүзеге асырылады.

Атомды эмиссиялық әдіс 1930 ж. бастап металдар мен құймаларды талдаудың маңызды әдісі болып табылады. Әсіресе әдіс металлургиялық кәсіпорындарда және металлургия саласының зерттеу институттарында кеңінен қолданылады. АЭС-ны кеңінен қолданудың басқа аясы – геологиялық нысандарды талдау, соның ішінде ұнтақ тәрізді сынамаларды жартылай сандық талдау (В.В. Недлер және А.К. Русанов шығарған сусымалы әдісі). 1940 ж. бері АЭС анықталатын микроқоспаларды алдын ала концентрлеу әдісімен біріктіре отырып тазалығы жоғары заттарды талдаудың негізгі әдісі болды. Қоршаған орта нысандарын, негізінен, суды талдау саласында да көптеген жұмыстар орындалады.

Әдістің тұрақты жетілдірілуі сандық талдау әдістемелерін шығару, атомизацияның жаңа көздерінің пайда болуы, көп

жылдар бойы спектрлерді тіркеудің жалғыз әдісі болған фотографиялық тіркеуден фотоэлектрлік тіркеуге өту, әртүрлі құралдардың (стилоскоптар, стилومترлер, спектрографтар, ИБП-спектрометрлер) массалық шығарылуы және т.б. оның кең ауқымда қолданылуына ықпалын тигізді. Қазіргі кезде, басқа әдістермен бәсекелестікке қарамастан, АЭС көмегімен жоғарыда аталған және басқа да салаларда көптеген аналитикалық зерттеулер атқарылууда.

Бақылау сұрақтары

1. Атомды спектроскопиялық талдауда неліктен атомдардың иондануын бәсеңдету қажет?
2. Органикалық еріткіштер бүріккіштің тиімділігіне қандай әсер етеді?
3. Атомды спектроскопиялық анықтауда неліктен саңылаулы оттықтар қолданылады?
5. Неліктен қорғасынды анықтауда жалынды эмиссия әдісі қолданылмайды?
6. Неліктен спектральды талдауда стандарттар құрамы зерттелетін үлгінің құрамына максимальды жақын болу керек?
7. Неліктен талдау барысында бірнеше элементтерді анықтау үшін атомды абсорбциялық әдіс емес, жалынды эмиссия әдісі қолданылады?
8. Жалынның қандай бөлігі тұтас спектр береді?
9. Сутекті жалынның кемшіліктері мен артықшылықтарын атаңыз?
10. Спектральды сызықтың еніне қандай факторлар әсер етеді?
11. Белгісіз концентрацияны анықтау үшін қандай тәсілдерді білесіз?

5. ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ

Электрхимиялық талдау әдістері қоршаған орта объектілерін зерттеу мен олардың мониторингінде кеңінен қолданылады. Бұл электрхимиялық әдістердің жоғары сезімталдығы мен таңдамалығына, оларды жеңіл автоматтандыру және талдау нәтижесін белгілі арақашықтықтан тіркеу мүмкіндігінің болуына тікелей байланысты. Электрхимиялық әдістердің басқалардан ерекшелігі, олардың ішінде эталонсыз (кулонометрия) және көп элементтілері (вольтамперометрия) де бар. Электрхимиялық әдістер арқылы әртүрлі бейорганикалық пен органикалық заттарды анықтауға болады және алдын ала сынама дайындаудың да қажеттігі жоқ. Барлық әдістер сияқты электрхимиялық талдау тура және жанама тәсілдері арқылы орындалады. *Электрхимиялық талдау әдістері* электрод бетінде немесе электродаралық қабатта жүретін процестерді қолдануға және оларды зерттеуге негізделген. Әдіс электр тогының әсерінен жүретін реакцияларды зерттейді және де ондай реакцияларды электрхимиялық реакциялар деп атайды. Электрхимиялық реакциялардың жүруі нәтижесінде химиялық энергия электр энергиясына немесе керісінше электр энергиясы химиялық энергияға ауысады.

Электрхимиялық әдісте аналитикалық сигнал ретінде зерттелетін ерітіндінің құрамы мен концентрациясына қарай өлшенетін электр параметрлері алынады, соған орай әдістердің жіктелуін төмендегідей 9-кестеде жинақтай аламыз.

9- кесте

Өлшенетін электр параметрлеріне сәйкес электрхимиялық әдістердің жіктелуі

Өлшенетін параметр	Өлшеу жағдайлары	Әдістің аталуы
Потенциал E , В	$I = 0$	Потенциометрия
Тоқ көзі I , мкА, мА	$I = f(E)$	Вольтамперометрия
Электр мөлшері Q , Кл	$I = \text{const}$ немесе $E = \text{const}$	Кулонометрия
Меншікті электр өткізгіштігі χ , См/см	$I \sim 10000$ Гц	Кондуктометрия
Масса m , г	$I = \text{const}$ немесе $E = \text{const}$	Электрgravиметрия

Электрхимиялық әдістің орындалғанын тіркеу үшін электрхимиялық тізбек немесе электрхимиялық ұяшық қажет, ол анықталатын ерітінді құрамына тәуелді. Кез келген электрхимиялық тізбек іске қосылу үшін зерттелетін ерітіндіге батырылған кем дегенде екі электр өткізгіштік қабілеті бар аспап (электрод), ол металдық өткізгіш арқылы ток көзіне тіркеліп және өзгерген электр параметрін өлшейтін құрылғы болу керек. Электр параметрін өлшейтін құрылғы ретінде микроамперметрлер, микровольметрлер, айнымалы ток көпіршіктері және кондуктометрлер қолданылады. Зерттеуді орындау үшін зерттеуші-химик қолданылатын ұяшық түрімен, алынатын аналитикалық белгіні білу керек. Электрхимиялық ұяшықтың үш түрі бар, оларды төмендегі сызбанұсқа арқылы 12-суретте өрнектей аламыз.

Электрхимиялық ұяшық	Гальваникалық элемент: екі электродтан тұрады – индикаторлы және салыстырмалы
	Кондуктометрлік ұяшық: екі сәйкес электродтан тұрады
	Электролиттік ұяшық: үш электродтан тұрады – жұмысшы, салыстармалы және көмекші.

Гальваникалық элемент потенциометриялық әдісте қолданылады, кондуктометрлік ұяшық бірдей функцияны атқаратын электродтардан тұратын кондуктометрлік әдісте қолданылады. Ал электролиз процесі арқылы орындалатын әдістерде электролиттік ұяшық пайдаланылады. Гальваникалық элемент пен электролиттік ұяшық бір-бірінен жұмыс жасау принциптеріне қарай бірнеше айырмашылықтары арқылы ерекшеленеді, соның негізгі бір түрі – жүретін процестердің бағыттарының (анодтық және катодтық) қарама-қарсы болуында.

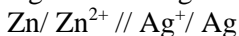
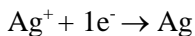
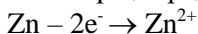
Электролиз дегеніміз – химиялық қосылыстың электр тогы әсерінен ыдырауы, нәтижесінде иондар разрядталады, яғни электролиз 2-параллельді жартылай процестерден: анодтағы және катодтағы процестерге байланысты.

Зерттеу ерітіндіде жүретіндіктен электролиз процесіне ерітіндідегі су молекуласы да қатысады. Судың электролиттік

ыдырауы кезінде катодта – сутегі (H₂), ал анодта – оттегі (O₂) бөлінеді.

Су мен электролиттің аттас иондары бір-бірімен бәсекелеседі және катодта қандай катион, ал анодта қандай анион разрядталатындығы олардың разрядталу кернеуінің мәніне байланысты, сондықтан да металдарды мына қатарда орналастыра аламыз, яғни кернеуі төмен иондар оңай разрядталады, металдардың катиондарға ауысуы оңнан солға қарай артады. Металдардың электрхимиялық кернеу қатары: Li, K, Ba, Ca, Na, Mg, Al, Mn, Cr, Zn, Fe, Cd, Co, Ni, Sn, Pb [H] Cu, Ag, Pt, Au және бағалы емес металдар мен бағалы (химиялық активті) металдар.

Электрхимиялық ұяшықтағы жүріп жатқан процесті мынадай сызбанұсқа арқылы өрнектеуге болады:

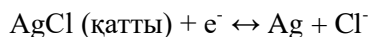


Тік сызықша электрод-ерітінді фаза аралығының шекарасын, ал қосарланған сызықша тұз көпірше шекарасымен бөлінгенін білдіреді.

Электрхимиялық тізбектегі процесс электрод арқылы орындалады, ол дегеніміз – ток көзін өткізе алатын материалы әртүрлі өткізгіш. Процесс орындалу үшін кем дегенде екі электрод қажет – индикаторлы және салыстырмалы электрод. Электрхимиялық ұяшықтағы электродтың бірі электролит құрамының өзгерісіне қайтымды (кері) әсер етіп, аналитикалық сигнал қатысында анықталатын компоненттің бар болуын анықтау керек, мұндай талаптарға индикаторлы электрод сәйкес келеді. *Индикаторлы электрод* – зерттелетін компоненттің концентрациясына тәуелді өткізгіш. Индикаторлы электродтар электролиттің құрамындағы компоненттермен әрекеттеспеу керек. Сондықтан индикаторлы электродтарды химиялық инертті ток өткізетін материалдардан жасайды: асыл металдар (алтын, платина, сынап), көміртекті материалдар (графит, шыны, көміртек). Өлшенетін параметрдің табиғатына байланысты индикаторлы электродтарды дайындалатын материалдың құрамына, формасына, өлшеміне байланысты жіктеуге болады.

Салыстырмалы электрод мына негізгі талаптарға сәйкес болу керек: электрод потенциалы тұрақты, электрод талданатын ерітіндінің құрамына әсер етпеу керек, поляризацияға ұшырамау керек, диффузионды потенциал, электр кедергісі төмен болып, электрод құрылысы қарапайым болу керек. *Салыстырмалы электрод* – бұл ерітіндідегі иондарға индифферентті, потенциалы тұрақты электрод. Электрхимияда бірінші салыстырмалы электрод стандартты сутек электрод (ССЭ) болып табылады, оның стандартты потенциалы нөлге тең, сол себепті кестелік қосылыстардың стандартты электрод потенциалдары сутек электродымен салыстырмалы түрде алынған, алайда сутек электроды практикада кеңінен қолданылмайды, себебі таза сутекті алу қиын әрі қымбат. Зерттеу үшін практикада күмісхлоридті және каломельді электродтар қолданылады.

Күмісхлоридті электрод күміс хлорид қабатымен қапталған және 3М немесе қаныққан KCl ерітіндісіне (AgCl қаныққан) батырылған күміс сымынан тұрады. Күмісхлоридті электродта жүретін жартылай тотығу-тотықсыздану реакциясы:



Нернст теңдеуі бойынша электрод потенциалы активті хлорид иондарына тәуелді және теңдік былай орындалады:

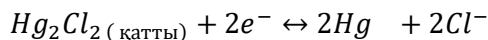
$$E = E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Бұл жерде

$$E_{\text{AgCl}/\text{Ag}, \text{Cl}^-}^0 = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{AgCl}}$$

Күмісхлоридті электродта қаныққан калий хлориді қолданылады, белгілі температурада оның активтілігі тұрақты. Зерттеуде пайдаланылатын қаныққан KCl ерітіндісінде (25°C температурада) күмісхлоридті электродтың потенциалы (0,222 ± 0,002) В.

Ал каломельді электродта жүретін жартылай реакция:

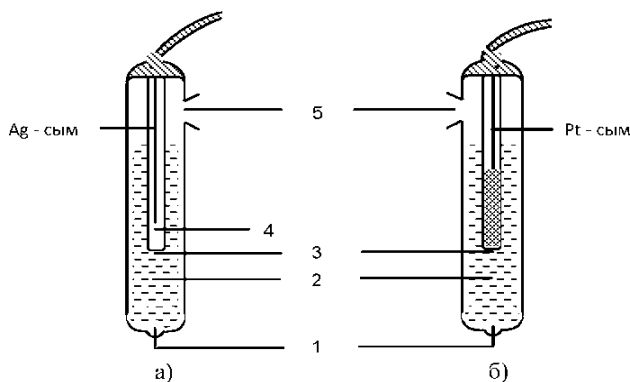


Электрод потенциалының теңдеуі:

$$E = E_{\text{HgCl}/\text{Hg}, \text{Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Оның да потенциалы ерітіндідегі хлорид иондардың активтілігіне тәуелді. Қазіргі кезде қаныққан каломельді электродты (ҚКЭ) қолдану өте тиімді болып келеді. Ол Cl^- иондарының активтілігінің, сондай-ақ электрод потенциалының тұрақты болуын қамтамасыз етеді. Қаныққан каломельді электродтың потенциалы 25°C температурада $(0,247 \pm 0,001)\text{В}$ тең.

Салыстырмалы электрод ретінде хлор күмісті және каломельді электродтарының сұлбасы 13-суретте келтірілген, олардың дайындалуына екі ерітінді қолданылатындықтан қос тұзды көпіршікті электродтар деп те атайды.



13-сурет. Салыстырмалы электродтар

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

Электрхимиялық реакциялардың қайтымдылығы

Электрхимиялық әдістің орындалуы үшін қолданылатын тотығу-тотықсыздану жүйелерінің қайтымды болғаны жөн.

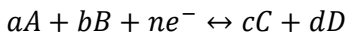
Электрхимиялық реакциялардың нәтижесінде орындалатын жартылай реакциялардың анодтық, катодтық токтарын фарадей тогы деп атайды. Себебі ток шамасына қарай реакцияның қайтымдылығы анықталады: тепе-теңдік жүйе үшін $I = 0$ және тепе-тең емес жүйеде $I \neq 0$.

Тепе-теңдік орнаған кезде, электрхимиялық реакция екі бағытта да бірдей жылдамдықпен жүреді, реакцияның қайтымдылығын бағалауда жүйе Нернст теңдеуіне бағыну жағдайы қарастырылады.

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}} = E^{01} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{Red}]},$$

мұндағы E^0 – стандартты потенциал; E^{01} – формальды потенциал және оның теңдігі $E^{01} = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{\text{Ox}}}{f_{\text{Red}}}$.

Егер тотығу-тотықсыздану жүйесі мынадай жалпы теңдеу арқылы берілсе:



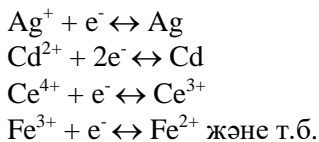
реакцияға сәйкес Нернст теңдеуі:

$$E = E^{01} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[C]^c \cdot [D]^d}{[A]^a \cdot [B]^b}$$

$I = 0$ жағдайда электродтың тепе-теңдік потенциалының A затының концентрациясына (басқа концентрациялар тұрақты болу тиіс) тәуелділігі мына теңдеумен өрнектеледі:

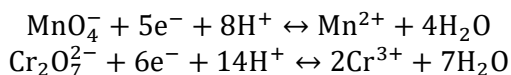
$$\frac{dE}{d \lg[A]} = a \cdot \frac{0,059}{n}$$

Дәл осындай теңдікті жартылай реакцияның барлық компоненттері үшін жазуға болады және осындай түзу сызықты тәуелділікке сәйкес келетін жүйені қайтымды немесе Нернстті жүйе деп атайды. Мысал ретінде мына жүйелерді келтіре аламыз:



Тотығу-тотықсыздану жүйесі Нернст теңдеуіне белгілі бір концентрация аумағында бағынады. Ал ерітіндінің активтілігі (концентрация) шекті мәнінен төмен болған жағдайда жүйе Нернст теңдеуіне бағынбайды. Тотығу-тотықсыздану жүйесінің табиғатына байланысты бұл шекті мән 10^{-6} - 10^{-5} моль/л интервал аралығын қамтиды.

Нернст теңдеуіне бағынбайтын тотығу-тотықсыздану жүйесін қайтымсыз жүйе деп атайды. Мысал ретінде келесі жүйелерді айтамыз:



Осылайша тепе-теңдік жағдайдан ауытқыған жүйелерде әртүрлі себептерге байланысты түрлі құбылыстар орын алады.

5.1. Потенциометрия

Потенциометрия әдісі ток көзінсіз ұяшықтағы электрод бетіндегі кернеуді өлшейді, ол электродтың тепе-теңдік потенциалының (E) ерітіндідегі анықталатын иондардың активтілігіне (a) немесе концентрацияға (C) тәуелділігін зерттеуге негізделген. Аналитикалық мақсатта потенциометрия әдісі екі тәсілмен орындалады: тура (E – f(C)) және жанама (немесе потенциометриялық титрлеу). Әдістегі процестер Нернст теңдеуімен өрнектеледі. Тура потенциометрияда E – f(C) тәуелділігі арқылы зерттелетін компоненттің концентрациясы бірден анықталады. Әдістің дәлдігі 2-10 % құрайды, егер де белгісіз қосылысты анықтау үшін анықталатын компонентке сәйкес ион-селективті электрод қолданылса, әдіс ионометрия деп аталады. Потенциометриялық титрлеуде E – f(V) тәуелділігі арқылы титрлеу қисығы тұрғызылады, эквивалентті нүктедегі титрант көлемі арқылы зерттелетін компоненттің концентрациясы есеп-

теледі. Әдістің дәлдігі 0,1-0,5 % құрайды, реакция теңдеуінің барлық түрі қолданылады. Артықшылығы түсті, сұйытылған ерітінділерді және қоспалардың құрамын анықтауда қолайлы.

Потенциометриялық әдісте пайдаланылатын электродтар қолданылу аумағына және әсер ету құбылысына қарай бірнеше түрге бөлінеді. *Қолданылуына байланысты* міндетті түрде индикаторлы және салыстырмалы болып бөлінеді. Бұл электродтарға анықтама жоғарыда беріліп кетті, сол себепті осы электродтарға қойылатын талаптарға тоқталайық. *Индикаторлы электродтарға қойылатын талап:*

- анықталатын ионның концентрациясына не активтілігіне қайтымды болу керек;
- потенциал лезде тез орындалу керек, әсіресе потенциометриялық титрлеу үшін;
- электрод зерттелетін ерітінді құрамына әсер етпеу керек, мысалы жиі қолданылатын платина электроды катализаторлық қасиетке ие болады;
- электрод зерттелетін ерітінді құрамына химиялық тұрақты болу керек, мысалы цинк электроды қышқылды ортада еріп кетеді;
- электрод поляризацияланбау қажет, яғни ток әсері нәтижесінде потенциалы тұрақты болу керек;
- электрод құрылысы қарапайым болғаны жөн.

Салыстырмалы электродқа қойылатын талап:

- электрод потенциалы тұрақты және зерттелетін ерітінді құрамына тәуелсіз болу керек;
- электрод төменгі кедергіге ие болу керек;
- индикаторлы электродқа тән алдыңғы екі талабынан басқа талаптарға сәйкес болу керек.

Потенциометриялық әдісте әсер ету принципіне қарай индикаторлы электродтар металдық (электроналмастыру арқылы) және мембрандық (ионселективті) болып бөлінеді.

Металдық электродтардың өзі екі түрге бөлінеді: *активті* және *инертті*. Активті металдық электродтар қайтымды тотығу-тотықсыздану жүйесінен тұратын металдардан (Ag, Pb, Cu, Cd) жасалады. Егер активті электродтарды құрамы өзіне сәйкес ерітінділерге батырса, сәйкесінше электрод потенциалы сәйкес иондардың концентрациясының өзгеруі арқылы өлшенеді. Ері-

тіндідегі өз иондарының активтілігіне тәуелді активті металдық электродтарды *I ретті электродтар* деп атайды. Мысалы, мыс сульфаты ерітіндісіне батырылған мыс индикаторлы электродтың потенциалы Нернст теңдеуі бойынша былай есептеледі:

$$\text{Cu}^{2+} + 2e^- = \text{Cu}^0$$

$$E = E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{Cu}^{2+}}$$

Активті электродтар тек қана сәйкес иондарға ғана тән емес, оларды аз еритін және комплексті қосылыс түзетін аниондарды анықтау үшін де қолдана аламыз. Мысалы: күміс электродын құрамында Cl^- иондары бар ерітіндіге батырса, электродтың потенциалы хлор иондарының активтілігіне тәуелді болады:

$$\text{Ag}^+ + e^- = \text{Ag}$$

$$\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- = \text{AgCl}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg \frac{K_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} =$$

$$= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{AgCl}} - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

$$= E_{\text{AgCl}/\text{Ag,Cl}^-}^0 - 0,059 \lg a_{\text{Cl}^-}$$

Потенциалы аз еритін және комплексті қосылыс түзетін иондардың активтілігіне қайтымды тәуелді активті металдық электродтарды *II ретті электродтар* деп атайды. Бұл электродтар салыстырмалы электродтар ретінде қолданылады.

Инертті металдық электродтар асыл металдардан (Au, Pt) жасалады. Олардың потенциал өзгерісі зерттелетін ионның тотыққан және тотықсызданған активтіліктерінің қатынасына тәуелді. Мысалы, құрамында темір бар ерітіндіге батырылған платина электродының потенциалы мына теңдеуге сәйкес келеді:

$$\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$$

$$E = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}^0 + 0,059 \cdot \lg \frac{a_{\text{Fe}^{3+}}}{a_{\text{Fe}^{2+}}}$$

Мембранды (ионселективті) электродтар құрамындағы жартылай өткізгіштік қабілетке ие мембрананың материалына қарай жіктеледі: шыны, қатты мембраналы, сұйық мембраналы және ферментті. *Ионселективті* электрод – бөгде иондар қатысында белгілі бір ионның активтілігін өлшейтін датчик, ол сырты қапталған ішкі салыстырмалы электроды және құрамында анықталатын ионның нақты концентрациясы бар ішкі ерітіндісі жартылай өткізгіштік мембранамен байланысқан өлшеу құралы. Зерттелетін ерітінді құрамындағы ионның активтілігі әртүрлі химиялық процестерге сәйкес (ионалмасу, комплекс түзілу, таралу және т.б.) мембрана арқылы орындалады. *Шыны* электроды 1906 жылдан бері қолданылады, құрамы әртүрлі шыныдан тұратын ион алмастыру қабілеті бар шыны мембраналы электродтар. Қатты мембраналы электродтар гомогенді және гетерогенді болып келеді, *қатты гомогенді мембраналар* кристалдық тордың бұзылуы нәтижесінде ион алмастыруға қабілетті монокристалды (LaF_3) және престелген ұнтақтардың (CuS , Ag_2S , AgBr және Ag_2S қоспасы) тұздарынан тұрады. *Қатты гетерогенді мембраналар* ион алмастыруға қабілетті қатты қосылыстардан және өткізбейтін матрицадан тұрады. *Сұйық мембраналы* электродтар сұйық қосылыстардан, сумен әрекеттеспейтін органикалық қосылыстардан тұрады. Сонымен қатар бұл электрод қатарына пленкалы мембраналар да жатады.

Ионселективті электродтың потенциалы мембрана бетінде немесе кеңістігінде зерттелетін (А) ионның алмасуымен анықталады, егер де сырттан бөгде иондардың әсері болмайтын болса потенциал мына теңдеумен өрнектеледі:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z} \lg a'_A ,$$

мұндағы const – a'_A мәніне тәуелсіз шамалардың тұрақты мәндері, z – ионның заряды, a'_A – зерттелетін ионның активтілігі.

Егер де ионселективті электрод зерттелетін (А) ионды кедергі келтіретін (В) нәтижесінде анықтайтын болса, жүйенің потенциалы талданатын ерітіндіге жүктелген сыртқы салыстыру электродтарынан және ИСЭ тұратын (Никольский-Эйзенман теңдеуі) Нернстің түрлендірілген теңдеуімен өрнектеледі:

$$E = \text{const} + \frac{0,059}{z_A} \lg(a_A + k_{A,B}^{\text{nom}} \cdot a_B^{z_A/z_B} + \dots),$$

бұл жердегі, const – ішкі және сыртқы салыстыру электродының стандартты потенциалы мәніне және ИСЭ мембрананың табиғатына байланысты константа; a_A және z_A , a_B және z_B – негізгі (потенциаланықтағыш) және сәйкесінше бөгде иондардың активтілігі және заряды; $k_{A,B}$ – потенциаланықтағыш ионның (А) бөгде ион (В) қатысында алынған ИСЭ потенциометриялық селективті коэффициенті.

Ионселективті электродтардың негізгі электрхимиялық сипаттамалары мынадай:

- электродтық функцияның орындалу аумағы (Нернст аумағы);
- электродтық функцияның еңкеюі;
- потенциаланықтағыш ионның анықтау шегі;
- селективтілік (талғамдылық) коэффициенті;
- электродтың тепе-теңдік мән алуға қажетті уақыты.

Электродтың тепе-теңдік мән алуға қажетті уақытынан басқа аталған сипаттамалар $E - f(C)$ арқылы тұрғызылған тәуелділіктен табылады және сипаттамалар арқылы ионселективті электродтың жұмыс жасау қабілеттілігі анықталады.

Электродтық функцияның орындалу аумағы (Нернст аумағы) – $E - f(C)$ арқылы тұрғызылған тәуелділіктің түзу сызықты аумағы;

Электродтық функцияның еңкеюі – ол $E - f(C)$ арқылы тұрғызылған градуирлеу графигінің бұрыштық коэффициенті, бұл мән ИСЭ сезгіштігін көрсетеді, әдетте ол Нернст теңдеуіндегі тұрақты константаның зерттелетін ионның зарядының қатынасына сәйкес келеді. Мысалы, 20°C температурада бір зарядты иондар үшін 58 мВ, ал екі зарядты иондарда 29 мВ.

Потенциаланықтағыш ионның анықтау шегі ($c_{\text{min,p}}$) – қолданылатын ионселективті электрод арқылы зерттелетін ионның минимальды концентрациясы. Ол $E - f(C)$ арқылы тұрғызылған градуирлеу графигіндегі экстраполяциялау арқылы алынған абцисса осіндегі $c_{\text{min,p}}$ мәніне сәйкес келетін қиылысу нүктесі арқылы табылады.

Селективтілік (талғамдылық) коэффициенті ($K_{A,B}$) – бөгде иондардың қатысуында анықталатын электродтың талғамдылығы. $K_{A,B}$ мәні неғұрлым кіші болса, электрод соғұрлым селективті;

Электродтың тепе-теңдік мән алуға қажетті уақыты – стационарлы потенциал алуға жеткілікті уақыт. Концентрлі ерітінділер (10^{-4} - 10^{-2} М) үшін тепе-теңдік мән алуға қажетті уақыт 10-15 сек кұрайды, ал сұйытылған ерітінділер үшін бірнеше минут қажет болады. Электродтың тепе-теңдік мән алуға қажетті уақыты электродтың табиғатына байланысты.

Ионометрия

Индикаторлы электрод ретінде алынған ионселективті электродтың нәтижесінде орындалатын тура потенциометрия – ионометрия деп аталады – ол өте ыңғайлы, әрі қарапайым және экспресті заманауи әдіс. Талдаудың ұзақтығы сынаманы дайындау уақытымен анықталады. Талдау 1-2 мин ішінде жүргізіледі. Бұл әдіс басқа физика-химиялық әдістермен салыстырғанда өте қарапайым әдістемемен, құрылғылармен ерекшеленеді. Заманауи портативті иономерлер барлық иондарды анықтауға мүмкіндік береді, еріген газдарды лабораториялық, сонымен қатар дала жағдайларында да анықтайды.

Тура потенциометрия (ионометрия) әдісінің E және pA (анықталатын компонент концентрациясы) арасындағы тәуелділікті келесі теңдеуден алуға болады:

$$E = E_{с.э} - E_{и.с.э} + E_j, E = k + slga_A$$

мұндағы E – өлшенген потенциал; $E_{с.э}$ – салыстырмалы электрод потенциалы; $E_{и.с.э}$ – ионселективті электрод потенциалы; E_j – диффузионды потенциал; s – электродты функцияның бұрыштық коэффициенті, ол $0,059/z_A$ ($25^\circ C$) тең.

Теңдеулер жүйесін шеше отырып, келесі теңдеу алынады:

$$pA = -lga_A = \frac{E - K'}{s}$$

K' константасы – тұрақты константадан k , сыртқы және ішкі салыстыру электрод және E_j белгісіз мәнді потенциалдарынан

тұрады, сондықтан бұл мәнді анықтау керек немесе теңдеу арқылы шығару керек. Ол үшін электродты калибрлеу әдісі, градуирлеу график әдісі немесе қосу-алу әдісі қолданылады. Әдістердің ішіндегі ең тез әрі қарапайым түрі – *электродты калибрлеу әдісі*. Ол үшін концентрациясы нақты белгілі ерітіндіде электродтың потенциалын өлшеу қажет және жоғарыдағы теңдеуді пайдаланып K' константасын есептеу керек.

Градуирлеу график әдісінде градуирлеу графигін тұрғызу үшін, барлық стандартты және зерттелетін ерітінділерге иондық күшті тұрақты етіп ұстап тұру үшін индиферентті электролиттің артық мөлшері құйылып, өлшенген потенциал арқылы концентрация анықталады:

$$E_{\text{исэ}} = k + \text{slg}C_A$$

Құрамы күрделі ерітінділерді талдау кезінде қосу-алу әдісін қолданған тиімді. Бұл әдіс талданатын ерітіндінің (E_1) және сол ерітіндіге белгілі көлемдегі стандартты ерітінді қосылған ерітіндінің (E_2) электродтық потенциалын өлшеуге негізделген. Белгісіз ерітіндінің концентрациясы төмендегі теңдіктермен есептеледі:

$$-\text{lg}C_A \alpha_A = \frac{z_A(E_1 - K')}{0,059},$$

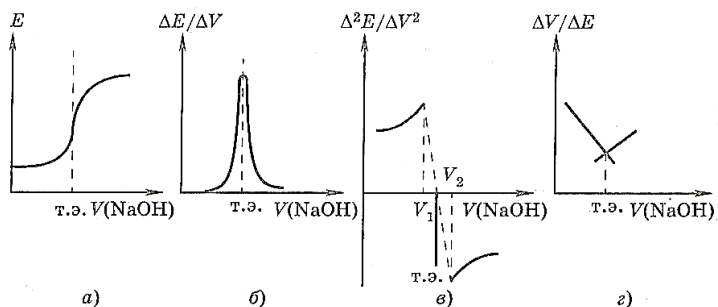
$$-\text{lg} \frac{C_A V_A + C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_A + V_{\text{ст}}} \gamma_A = \frac{z_A(E_2 - K')}{0,059},$$

$$C_A = \frac{C_{\text{ст}} V_{\text{ст}}}{V_A + V_{\text{ст}}} \left(10^{\frac{z_A(E_2 - E_1)}{0,059}} - \frac{V_A}{V_A + V_{\text{ст}}} \right)^{-1}$$

C_A – ионның молярлы концентрациясы; α_A – ионның мольдік үлесі; z_A – ионның заряды; $V_A, V_{\text{ст}}$ – құрамында А ионы бар ерітіндінің көлемі және стандартты ерітіндінің көлемі; $C_{\text{ст}}$ – стандартты ерітіндінің молярлы концентрациясы; f_A – ионның активті коэффициенті.

Потенциометрлік титрлеу

Индикаторлы электродтың тепе-теңдік потенциалының ерітінді құрамына тәуелділігін титрлеудің соңғы нүктесін анықтау арқылы қолдануға болады. Ерітіндінің құрамы Нернст теңдеуімен өрнектеледі. Потенциал титранттың әр тамшысы қосылған сайын өлшеніп отырады. Титрантты 1-2 мл сайын қосып, потенциалдың өзгерісі (титрлеу секірісі) титрант көлемі арқылы анықталады. Титрант көлемі эквиваленттік нүкте аумағында (микробюретка үшін 0,10 мл, ал стандартты бюреткадан 0,2-0,5 мл) аз көлемде қосылады. Тәжірибеден алынған мәліметтер титранттан қосылған көлеміне V сәйкесінше электродтың потенциалын E көрсететін кестеде тұрғызылады. Алынған тәжірибелік мәліметтерден әртүрлі тәуелділіктер (интегралды, дифференциалды және екінші туынды, Гран әдісі) тұрғызылып, титрлеу сызығы арқылы титрлеудің соңғы нүктесін табуға болады. Эквивалентті нүктені анықтау тәсілдері 14-суретте берілген.



14-сурет. Потенциометрлік титрлеу қисықтары.

а – интегралды түрі; б – дифференциалды қисық;
в – екінші туынды титрлеу қисығы; г – Гран әдісі

Титрлеу қисығының интегралды түрі (а) – ең оңай, жиі қолданылатын түрі, эквивалентті нүктені анықтау үшін үш жаңа жүргізіледі, оның екеуі титрлеу қисығының өзгерген шамаларына параллель, осы екі аралықты түзу сызықпен қосып, дәл ортасын тауып, нүктеден абцисса осіне перпендикуляр түсіріледі.

Титрлеудің дифференциалды қисығы (б) – ең дәл әдіс, эквивалентті нүкте максимумға сәйкес келеді.

Титрлеу қисығының екінші туынды түрі (в) – эквивалентті нүктені дәл анықтау үшін қолданылады, әсіресе титрлеу секіруі нашар қосылыстар үшін, максимум және минимум мәндерін қосу арқылы экв.нүкте анықталады.

Гран әдісі (г) – эквивалентті нүкте минимумға сәйкес келеді және сұйытылған ерітінділер үшін қолданған жөн.

Потенциометрлік титрлеуде қышқылды-негізді, тотығу-то-тықсыздану, комплекстүзуші және тұнба түзетін реакциялар қолданылады. Реакция түріне қарай қолданылатын кейбір инди-каторлы электродтарға тоқталып кетейік.

Қышқылды-негіздік титрлеу. Қышқылды-негіздік потен-цияметриялық титрлеу жүргізу үшін қолданылатын индикатор-лы электрод сутек иондарының концентрациясына тәуелді бо-лады. Олардың бірнеше түрлері бар, практикада шыны элект-роды кеңінен пайдаланылады.

Сутек электроды – газды сутекпен қаныққан қышқылға батырылған платина ұнтағымен қапталған платина пластинка-сынан тұрады. Сутек электродының потенциалы рН 0-14 интер-вал аралығында (25°C температурада) келесі жартылай реакция-ға сәйкес Нернст теңдеуімен өрнектеледі:

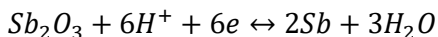
$$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$$

$$E = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 + \frac{0,059}{2} \lg a_{\text{H}^+}^2$$

$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}^0 = 0 \text{ тең болғандықтан } E = - 0,059\text{pH}$$

Практикада сутек электроды көп қолданылмайды, себебі құрылысы күрделі, таза газды сутек қажет және пластинка улы.

Сурьма электроды – металл-оксидті электрод, ерітіндінің рН 3-10 аралығында өлшеуге арналған электрод болып табы-лады. Бұл электродта өтетін жартылай реакциясы:



Берілген аумақта электрод потенциалы былай анықталады:

$$E = k' - 0,059\text{pH}$$

Бұл жердегі k' – әр электродқа қатысты тәжірибе жүзінде анықталатын константа. Ол үшін электродты рН белгілі буфер ерітінділері арқылы калибрлеп анықталады. Органың рН-н сурьма электроды арқылы анықтауға тотықтырғыштар (оттек) мен тотықсыздандырғыштар (күкіртсутекті), ауыр металдардың иондары кедергі жасайды. Сондықтан электродты өте аз пайдаланылады, дегенмен алғаш рет 1923 жылы топырақтың рН есептеуде қолданған.

Хингидрон электроды – электрод қаныққан хингидронның (1:1 қатынастағы хинон (Q) мен гидрохинон (HQ) қоспасы) ерітіндісіне батырылған платиналы пластинкадан тұрады. Платина электродының потенциалы жартылай реакцияға сәйкес мына теңдеумен өрнектеледі (25°C температурада):

$$E = E^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{H^+}^2 \cdot a_Q}{a_{HQ}}$$

$$E = E^0 + 0,059 \lg a_{H^+} \text{ немесе } E = 0,6992 - 0,059pH$$

Күшті қышқылды ортада (рН~6) хингидрон электроды шыны электродына қарағанда нақты, әрі сенімді нәтижелерді көрсетеді. Алайда рН>9 кезінде рН өлшеу мүмкін емес, хингидрон оттектен тотығып кетеді және кейбір тотықтырғыштар мен тотықсыздандырғыштар әсерінен 1:1 қатынас бұзылады.

Шыны электроды – қышқылдық-негіздік титрлеу үшін өте маңызды кеңінен қолданылатын индикаторлы электрод. Шыны электроды арқылы титрлеуді газ, тотықтырғыш, тотықсыздандырғыш қатысында сулы және сусыз орталарда жүргізуге болады. Шыны электродының рН белгілі буфер ерітінділерімен калибрлейді. Сулы ерітіндіде сумен қаныққан шыны электродының потенциалы $E = 0,059 \lg a_{H^+}$ теңдеуімен өрнектеледі. Күшті қышқыл және күшті негізді орталарда электрод дұрыс мән бермейді.

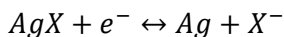
Тотығу-тотықсыздану титрлеу. Индикаторлы электрод ретінде потенциометриялық тотығу-тотықсыздану титрлеуі үшін платина электроды қолданылады. Платина электродының потенциалы жартылай реакция теңдеу жұптарының қатынасына байланысты, титрлеу барысында жұптардың концентрациялары өзгеріске ұшырайды. Секіріс биіктігі жартылай реакция потен-

циалдарының айырымына тәуелді. Жартылай реакцияның біреуі қайтымды болған жағдайда ғана, потенциалдың нақты секіріс нүктесін алуға болады.

$$\text{Ox}_1 + \text{Red}_2 = \text{Ox}_2 + \text{Red}_1$$

$$E = E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + 0,059/n \cdot \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Тұндырып титрлеу. *Күміс электроды* тұндырып титрлеуде, яғни галогенид иондарын күміс (I) ерітіндісімен титрлеу кезінде индикаторлы электрод ретінде қолданылады. Эквивалент нүктесіне дейін келесі реакция бойынша жүреді:



Электрод потенциалы галогенид-иондарының активтілігіне тәуелді:

$$E = E_{\text{AgX}/\text{Ag}}^0 - 0,059 \lg a_{\text{X}^-}$$

Бұл жағдайда эквивалентті нүктеге дейін күміс электроды екіншілік электрод болып табылады.

Эквивалент нүктесінен кейін Ag^+ иондарының артық мөлшерінде жартылай реакциясы а теңдеу арқылы орындалады:

$$\text{Ag}^+ + e^- \rightarrow \text{Ag}$$

$$E = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0,059 \lg a_{\text{Ag}^+}$$

Бұл жағдайда күміс электроды біріншілік электрод ретінде қарастырылады.

Электродтың секірісі түзілген тұнбаның еруіне тәуелді. Сондай-ақ Cl^- , Br^- , I^- иондарының қосылыстарынан дифференциалды титрлеу жүргізуге болады.

Потенциометрлік титрлеудің индикаторлы химиялық титрлеуден бірнеше артықшылықтары бар: 1) субъективті қателіктің болмауы; 2) боялмаған, боялған және мөлдір емес ерітінділердің талдау мүмкіндігі; 3) оңай автоматтандырылуы; 4) қоспадан

бірнеше компоненттерді анықтау мүмкіндігі. Ең басты артықшылықтардың бірі – компоненттердің қосылыстарының дифференциалды титрлеу мүмкіндігі. Титрлеудің соңғы нүктесінде органикалық еріткіштерді қосу кезінде әртүрлі қосылыстардың титрлеу секірісін тіркеп отыруға болады. Қазіргі кезде өндірісте сериялы зерттеулер үшін автотитраторлар қолданылады.

Бақылау сұрақтары

1. Электрхимиялық әдістердің жіктелуі неге негізделген?
2. Индикаторлы электродтарды атаңыз, қолданылу аумағын көрсетіңіз?
3. Ионселективті электродтардың артықшылығын түсіндіріңіз?
4. Қандай жағдайда Никольский тендеуі қолданылады?
5. Қандай индикаторлы электродтар түрлері қышқылды-негізді потенциометрлік титрлеуде қолданылады?
6. Шыны және күмісхлоридті электродтардың құрылысы мен маңыздылығы қандай?
7. Тікелей және жанама потенциометрия әдістерінің айырмашылықтары? Жанама потенциометрияның артықшылығы неде?
8. Потенциометрлік титрлеу қисықтары қандай координаттарда тұрғызылады?
9. Қышқылды-негізді потенциометрлік титрлеу қисықтар түрлері қандай?
10. Потенциометрлік титрлеу қисығындағы эквивалентті нүкте қалай анықталады?
11. Ерітіндідегі компоненттің концентрациясы мен потенциалы арасындағы байланысты көрсететін тендеуді жазыңыз?

5.2. Кулонометрия

Кулонометрия электр мөлшерін есептеуге негізделген, электр тогының әсерінен анықтайтын затқа жұмсалған электр мөлшерін ($E=\text{const}$) өлшеу – тура кулонометрия, ал анықтайтын затпен химиялық реакцияға қатысатын титрантқа жұмсалған электр мөлшерін ($I=\text{const}$) өлшеу жанама кулонометрия деп аталады. Кулонометрия сезгіштігі жоғары, эталонсыз, талдаудың нақты әдісі болып табылады. Әдістің негізін қалаушы Максвелл Фарадей, ол (1834 ж) заттың және энергияның массалар сақталу заңын пайдаланып, электролиздің екі заңын тұжырымдады:

- электродта электролизге ұшыраған қосылыстың мөлшері – ерітіндіден өткен электр мөлшеріне тура пропорционал;

- бірдей мөлшерде электр тогы өткен кезде электродтың бетінде немесе электрод бетінен бөлінген әртүрлі қосылыстардың массасы – олардың электрхимиялық эквивалентіне пропорционал.

Электр мөлшерінің өлшем бірлігі болып кулон (Кл) және Фарадей (Ф) алынады. Кулон – 1 с ішінде 1 А ток өткен кездегі электр мөлшері, 1 Кл=1 А·с. Фарадей – 1 моль эквивалентті заттың электрхимиялық өзгеріске ұшырауына сәйкес келетін электр мөлшері. Фарадей $6,02 \cdot 10^{23}$ электрон санына тең немесе ол 96487 Кл.

Электрхимиялық эквивалент – 1 Кл электр тогы өткен кезде электрод бетінде немесе электрод бетінен бөлінген заттың массасы.

Фарадей заңының негізі электролиз процесі арқылы кез келген қосылыстың 1 моль эквиваленті бөліну үшін бір ғана электр мөлшері қажет, ол Фарадей саны F деп аталады және мына теңдікпен өрнектеледі:

$$F = \frac{QM}{m} \eta,$$

мұндағы Q – электродта эквивалентті молярлы массасы (M/n) бар m грамм зат бөліну үшін жұмсалатын электр мөлшері, (Q = It); M – анықтайтын заттың молярлы массасы; n – электрон саны; m – электр өзгеріске ұшыраған зат массасы; η – ток эффективтілігі (%) немесе ток бойынша шығым.

Өлшенген электр мөлшері бойынша есептелген массаның сенімді нәтижелерін алу үшін электрхимиялық реакция теңдеуі стехиометриялы болу керек, сондай-ақ электрод бетінде қажетті реакция ғана жүру керек, ток бойынша шығым 100 % болу керек. Берілген теңдеуді қолдана отырып M, t, n және т.б. параметрлерді есептеуге болады.

Электр мөлшерін есептеу

Кулонометриялық ұяшықта электролизді әртүрлі жағдайларда орындай аламыз, яғни заттың массасын анықтауға жұмсалған электр мөлшерін $I = \text{const}$ (гальваностатикалық кулонометрия) және $E = \text{const}$ (потенциостатикалық кулонометрия) кезінде орындалады.

Талдау үшін химиялық ток интеграторын немесе кулонометрлерді қолдануға болады. Кулонометр – тұйықталған тізбекте ток бойынша шығым 100 % болатын стехиометриялы электрхимиялық реакция орындалатын электролиттік ұяшық.

Кулонометрде түзілген заттың массасы бойынша жоғарыда келтірілген теңдеуді қолданып электр мөлшерін есептеуге болады. Қосылыстың массасын анықтау үшін гравиметрлік (күмісті және мысты) және титриметрлік (иодты) кулонометрлер қолданылады.

Күмісті кулонометр. Күмісті кулонометрдің электролиттік ұяшығы күміс (I) нитраты ерітіндісіне батырылған платина катодынан және күміс анодынан тұрады. Ток өткен кезде катод бетінде металдық күміс тұнады. Тұнба бар катодты кеуекті шыны тигельде жинақтап, жуып, 150°C температурада тұрақты массаға дейін кептіріп, күмістің массасын тауып, электр мөлшерін есептейді (Фарадей заңы бойынша 1 Кл электр тогы өткен кезде 1,118 мг күміс тұнады).

Мысты кулонометр. Мысты кулонометрдің электролиттік ұяшығы платина катоды мен анодынан тұрады. Олар күкірт қышқылымен қышқылданған мыс (II) сульфатының ерітіндісіне батырылған. Электролиз нәтижесінде катодта мыс металл күйінде бөлінеді. Электролизге дейінгі және кейінгі катод массаларын пайдалана отырып, мыстың массасын анықтап, электр мөлшері есептеледі. (1 Кл электр тогы өткен кезде 0,3295 мг мыс тұнады).

Иодты кулонометр. Иодты кулонометрдің электролиттік ұяшығы өзара кеуекті диафрагмамен бөлінген платина аноды мен катодынан тұрады. Анод 10 %-тік калий иодидімен, катод калий иодидіндегі иод ерітіндісімен толтырылады. Электролиз нәтижесінде анодта $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{I}_2$, ал катодта $\text{I}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{I}^-$ реакциялары жүреді. Электролиз аяқталған соң анодта бөлінген иод массасы стандартты натрий тиосульфатымен анықталады. Мысты және күмісті кулонометрлер дәлдігі жоғары құрылғы, дегенмен практикада қолдану тиімсіз. Өте аз мөлшерде жүрген электр мөлшерін анықтау үшін газды кулонометрлер пайдаланылады.

Әдістің түрлері

Жоғарыда айтылып кеткендей кулонометриялық әдіс екі жағдайда орындалады.

Тура кулонометрия электрхимиялық активті заттарды анықтауға мүмкіндік береді. Бұл әдіс электрод бетіндегі анықтайтын компоненттің электрхимиялық айналуларына негізделген. Тура кулонометрия өлшеулері тұрақты потенциалда жүргізіледі. Тура кулонометрияда көбінесе жұмысшы электродтың потенциалы тұрақты болып келеді. Қосалқы реакциялар түзілмеу үшін, сондай-ақ ток бойынша шығым 100 % болу үшін электродтың потенциалын дұрыс таңдау маңызды. Ол үшін алдын ала электролиз процесі орындалатын жағдайда токтың потенциалға байланысты тәуелділіктерін зерттейді.

Электролиз процесінде $E = \text{const}$ кезінде ток күші уақыт бойынша өзгерісі келесі теңдеумен өрнектеледі:

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

I_t – t уақыт ішіндегі ток күші; I_0 – электролиздің бастапқы кезіндегі ток күші; k – А электродының ауданына, заттың диффузиялық коэффициентіне D , ерітіндінің көлеміне V және диффузионды қабаттың қалыңдығына δ тәуелді константа.

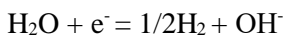
$$k = 0,43 A \cdot D / V \cdot \delta$$

Электрод бетінде анықтайтын заттың тотығуы немесе тотықсыздануы ұзақ уақытты қажет етеді. Сондай-ақ электрод бетіне анықтайтын затты толық бөлу мүмкін емес. Сол себепті электролиз процесін әдеттегідей $I = 0$ дейін жүргізбейді, яғни талдауға қажетті токты ғана жібереді. Егер қателік 1 % болса, онда электролиз $I_t \sim 0,01I_0$ кезінде аяқталады. Ал егер қателікті 0,1 % жеткізу қажет болса $I_t \sim 0,001I_0$ болуын қадағалау қажет. Электрхимиялық реакцияның аяқталу уақытын азайту үшін электродтың беттік ауданы үлкен, ерітіндінің мөлшері аз және қарқынды араластырылу керек. Кей жағдайда диффузия коэффициентін арттыру үшін температураны көтеру қажет болады. Егер де электролиз процесі үшін жағдайлар дұрыс тандалса, талдау 30 минут ішінде аяқталады.

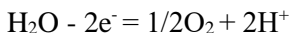
Тура кулонометрия – сезгіштігі жоғары, нақты талдау әдісі. Егер анықталу уақыты 5 секундтан аспайтын болса, онда жалпы қателігі 0,5 %-тен аспайды. Қазіргі кезде заманауи құралдар арқылы (электролиз процесі кезінде 10^3 с ішінде 1 мкА ток өткен кезде) зерттелетін компоненттердің 10^{-9} г мөлшерін анықтауға болады. Тура кулонометрия – эталонсыз, оңай автоматтандырылатын әдістің бірі. Тура кулонометрия тұрақты потенциалда газдар құрамындағы оттектің құрамын анықтауда қолданылады.

Кулонометрлік титрлеу тұрақты ток кезінде жүзеге асырылады, процесс электрод бетінде анықталатын қосылыс титрантпен электрхимиялық реакцияға түсуге негізделген. Қолданылатын титрантты электргенерирленген титрант деп атайды, ал қолданылған электродты генераторлы электрод деп атайды. Егер титрант анықтайтын компонентпен стехиометриялы, әрі өзара тез әрекеттессе, жұмсалған электр мөлшері арқылы анықталатын компоненттің массасы есептеледі.

Электргенерирленген титрантты еріткіштер қолдану арқылы пайдаланады. Мысалы ретінде суды қарастыруға болады, реакция генераторлы электродқа байланысты, егер генераторлы электрод катод болса



ал генераторлы электрод анод болатын болса, реакция теңдеуі былай орындалады:



Осылайша алынған электргенерирленген OH^- және H^+ иондарын қышқылдар мен негіздерді титрлеу үшін қолдануға болады.

Кулонометриялық титрлеу әдісінде титрант алу арнайы ұяшықтағы қосалқы реагенттер қолданылады. Осындай мақсатта пайдаланылатын электргенерирленген титранттардың қолданылуы 10-кестеде келтірілген.

10-кесте

Кулонометрлік титрлеудің қолданылуы

Титрант	Қосалқы реагент	Генераторлы электрод бетіндегі реакция	Қолданылуы
Қышқылды-негізді титрлеу			
ОН ⁻ Н ⁺	H ₂ O H ₂ O	$2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \leftrightarrow 2\text{OH}^- + \text{H}_2$ $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{H}^+ + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^-$	Қышқылдарды титрлеу Негіздерді титрлеу
Тұндырып титрлеу			
Ag ⁺	Күміс аноды	$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	Cl ⁻ , Br ⁻ , I ⁻ иондарын және күкіртқұрамды органикалық заттар титрлеуде қолданылады.
Тотығу-тотықсыздану титрлеу			
Mn ³⁺ Br ⁺ CuCl ₃ ²⁻ Cl ₂ I ₂	MnSO ₄ KBr CuCl ₂ KCl KI	$\text{Mn}^{2+} \leftrightarrow \text{Mn}^{3+} + \text{e}^-$ $2\text{Br}^- \leftrightarrow \text{Br}_2 + 2\text{e}^-$ $\text{Cu}^{2+} + 3\text{Cl}^- + \text{e}^- \leftrightarrow \text{CuCl}_3^{2-}$ $2\text{Cl}^- \leftrightarrow \text{Cl}_2 + 2\text{e}^-$ $2\text{I}^- \leftrightarrow \text{I}_2 + 2\text{e}^-$	Fe ²⁺ , H ₂ C ₂ O ₄ Sb ³⁺ , I, фенолдар Cr ⁶⁺ , IO ₃ ⁻ I, As ³⁺ S ₂ O ₃ ²⁻ , As ³⁺

Әдісте титрант алу үшін электролиз тұрақты ток көзінде орындалады. Ток бойынша шығымды 100 % қамтамасыз ету үшін, сондай-ақ электрод бетіндегі қосалқы реакцияларды болдырмау үшін қосалқы реагент артық мөлшерде қолданылады. Жұмсалған электр мөлшері арқылы анықтайтын заттың құрамын анықтауға болады. Сондай-ақ қоспаларды титрантпен әрекеттестірмеу үшін алдын ала электролиз процесін жүргізу керек.

Кулонометрлік титрлеу реакциясының аяқталу уақытын визуальды (тотықсыздандырғыш ретінде крахмал немесе қышқылды-негізді титрлеуде фенолфталеин қолданылады) және құралдық әдістерді (рН-метрия, амперометрия, спектрофотометрия) қолдана отырып, тіркей аламыз.

Кулонометрлік титрлеудің бірнеше артықшылықтары бар:

1) қарапайым әдіспен күрделі титранттарды электрлеуге мүмкіндік береді. Кейбір титранттарды стандарттаудың, сақтаудың, сондай-ақ оны дайындаудың қажеті жоқ. Титрантты алу үшін тұрақты ток көзінің болғаны жеткілікті.

2) In situ титрантының нақты концентрациясын анықтауға мүмкіндік береді. Егер генерация процесінің ток бойынша шығым 100 % көрсетсе, сондай-ақ электрхронометр құрылғысы болса, ток күшін реттей отырып, аз мөлшерде титрантты қосуға болады. Мұндай әдіспен қосу – ерітіндінің сұйылмауына қолайлы.

Бақылау сұрақтары

1. Кулонометриялық әдіс үшін ток шығымының маңыздылығын ашыңыз?
2. Кулонометриялық әдісте қолданылатын ұяшықтың айырмашылығын келтіріңіз?
3. Электр мөлшерін өлшеудің теңдеуін қорытындылап беріңіз?
4. Тура және жанама кулонометрия әдісінің қолданылу аумағы, ерекшеліктері.
5. Электргенерирленген кулонометриялық титранттар қалай алынады?
6. Электргенерирленген титранттар алу процесінде қосалқы реагенттің артық мөлшері не үшін қажет?
7. Кулонометриялық титрлеудің потенциометриялық титрлеуден артықшылығы неде?
8. Кулонометриялық титрлеу қалай орындалады және эквиваленттік нүкте қалай анықталады?

5.3. Вольтамперометрия

Вольтамперометрия электролиттік ұяшықтан өтетін ток күші мен сыртқы кернеу арасындағы тәуелділікке негізделген әдіс, алынған поляризация сызықтары вольтамперограммалар деп аталады. Вольтамперограммалар қосылыс туралы сандық және сапалық мәлімет беріп және электрхимиялық активті заттардың табиғаты мен талданатын ерітіндінің концентрацияларын анықтап бере алады. Вольтамперограмма сызықтары электродтағы процестің механизмін айқындап береді. Вольтамперометрия – сезгіштігі жоғары (анықтау шегі $\sim 10^{-3}$ – 10^{-11} моль/л) және экспресті әдіс болып табылады.

Вольтамперометрия – көпэлементті талдау әдістерінің бірі, яғни талданатын объект ішіндегі 4-5 компонентті бірден анықтай алады. Ток күші мен концентрация арасындағы сызықты тәуелділік үлкен интервал аралықта қарастырылады және өндірістегі, табиғи, биологиялық, медициналық фармацевтикалық және басқа объектілерді талдауда қолданылатын органика-

лық және бейорганикалық қосылыстарды анықтауға мүмкіндік береді.

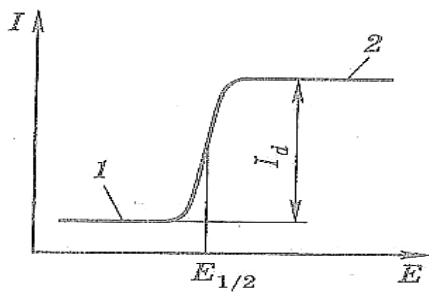
Вольтамперометрияда екі (индикаторлы микроэлектрод, салыстыру электроды) және үш (индикаторлы микроэлектрод, салыстыру электроды, қосымша электрод) электроды бар ұяшықтар қолданылады.

Индикаторлы электродтың (жұмысшы) негізгі қызметі – электрондарды тасымалдау. Мұндай электродтарды ток өткізетін, химиялық инертті (фонды электролит пен еріткіштерге инертті) қасиеті бар материалдардан жасалады, яғни олар сынап, асыл металдар (платина, алтын), сондай-ақ графит және оның модифицирленген түрі – шыны көміртек, пирографит. Электрод материалы электродтың поляризация интервалына қарай таңдалады. Қолданылатын индикаторлы электродтың түріне қарай әдіс полярография және вольтамперометрия болып жіктеледі. Егер де индикаторлы электрод ретінде тамшылап тұрған сынап электроды қолданылса, ток күші мен кернеу арасындағы тәуелділік – полярограмма, сәйкесінше әдіс полярография деп аталады. Полярография әдісін 1922 жылы чех ғалымы Я. Гейровский ұсынған және әдістің ашылуы әрі дамуы үшін еңбегі 1959 жылы Нобель сыйлығымен марапатталған.

Кез келген индикаторлы (жұмысшы) электрод нәтижесінде, соның ішінде стационарлы сынап қолданылған жағдайда талдау вольтамперометриялық әдіске жатады, ол фонды электролит қатысындағы электрхимиялық реакцияның және электрод материалының потенциалдарымен шектеледі. Неғұрлым потенциал интервалы аумағы кең болса, соғұрлым электрод әмбебап. Вольтамперометриялық әдісте поляризацияланатын электродтағы электролиз процесі нәтижесінде вольтамперлік тәуелділік $I=f(E)$ алынады, ол 15-суретте келтірілген.

Вольтамперограммалар стационарлы немесе айналмалы платина (графит) электродында тіркеледі. Егер электрод 1 минутта 400 айналым жылдамдықпен орындалса, электрхимиялық активті заттардың стационарлы диффузия процесіне жағдай жасалады да, вольтамперограмма S түріндегі формада болады. Егер электрод айналмаса, тәуелділікте максимум нүктесінен кейін токтың төмендеуі басталады. Айналмалы электродтың

нәтижелері стационарлы электродпен салыстырғанда жоғары болып келеді.



15-сурет. Волтамперметрлік тәуелділік

Тәуелділікті үш аумаққа бөлуге болады: 1) егер жұмысшы электрод потенциалы бөлінетін электр активті компоненттің потенциалынан кем болса, электродтың кинетикалық поляризациясы орындалады және онда электрхимиялық реакция жүрмейді. Ұяшық арқылы өткен ток көзінің пайда болуы электрод бетінде түзілген қос электрлік қабатқа (ҚЭҚ) байланысты, неғұрлым ҚЭҚ тоғы көп болса, соғұрлым әдістің сезгіштігі төмен. 2) бұл аумақта электрхимиялық активті компоненттің реакциясы нәтижесінде потенциалдың бөлінуі орындалады, жұмысшы электрод деполяризацияланады. 3) электрод бетінде зерттелетін ион концентрациясы нөлге тең болады, электродтың концентрациялық поляризациясы орындалады.

Вольтамперограммаларды тіркеу кезінде электрод беті жаңармайды, сондықтан электрод реакция өнімдерімен ластанады. Дұрыс нәтижелерді алу үшін электрод бетін вольтамперограммаларды тіркеу алдында тазарту қажет. Тазартудың механикалық және электрхимиялық әдістері бар. Механикалық әдіс – фильтр қағазына алюминий оксидін және хром оксидінің ұсақ дисперсті ұнтағын полимерлеу немесе электрод бетінен жұқа қабатты бөліп алу. Электрхимиялық әдіс электродты ұзақ уақыт ішінде жоғары немесе төмен потенциалда ұстап тұруы немесе потенциалдың үлкен интервалында электродтың циклдік поляризация процесінің жүруі болып табылады. Графит электродын

тазарту ыңғайлы, сондықтан бұл электрод жиі қолданылады. Графиттен басқа электродтарды шыны көміртек, пирографит, көмір ұнтағынан жасайды. Сонымен қатар пастаны байланыстыратын органикалық еріткіштер де (силоксан, нуйол) қолданылады. Мұндай электродтардың поляризация интервалы $+ 1,3 - 1,0$ В аралығын құрайды.

Электродтың қасиетін бетіне жұқа қабат, яғни модификатор қосып өзгертуге болады. Мұндай электродтар химиялық модифицирленген электродтар деп аталады. Модификаторды электрод бетіне орнату үшін хемосорбция процесін немесе ковалентті байланыстың әсерінен біріктіру әдістері қолданылады.

Жиі қолданылатын сынап индикаторлы электродтың құрылысының негізгі бөлшегі болып табылады. Сынап – бөлме температурасында сұйық біртекті, тегіс, әрі таза металл. Сынаптан беттік ауданның қайталанғыштық қасиетке ие болғандықтан, электрод жасауға ыңғайлы болып келеді. Электродты қылтүтік көмегімен жасаудың үш тәсілі бар:

- сынапқа толы резервуармен жалғанған қылтүтік. Сынаптың қысымымен белгілі уақыт аралығында резервуардан сынап тамшыларды шығару (тамшылы сынап электрод);
- сынапқа толы герметикалық жабық жұқа қылтүтіктен, яғни микровинт арқылы қажетті тамшыны шығару (стационарлы сынап тамшысы);
- сынапқа толы резервуармен жалғанған қылтүтіктен, яғни электромагнит (соленоид) көмегімен сынап тамшысын шығару.

Сынап электродының заманауи құрылысының негізгі артықшылығы – сынап тамшысының беттік ауданының тұрақты болуы.

Вольтамперометриялық әдісте зерттелетін электрхимиялық активті заттардың табиғаты мен талданатын ерітіндінің қасиетіне қарай алынатын сандық және сапалық мәліметтердің алыну жағдайын қарастырайық.

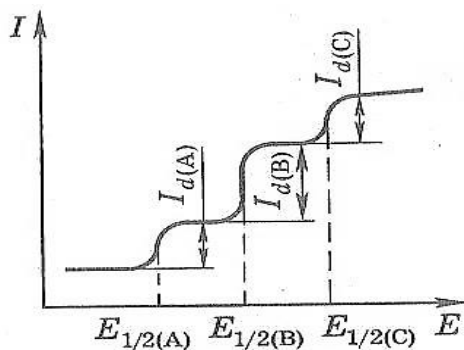
Сапалық талдау

Вольтамперметрлік тәуелділігіндегі кез келген нүктеге сәйкес потенциал Гейровский-Илькович теңдеуімен өрнектеледі:

$$E = E_{1/2} + \frac{0,059}{n} \cdot \lg \frac{I_d - I}{I},$$

мұндағы E және I – тәуелділіктің кез келген нүктесіндегі потенциал мен ток күші; n – электрон саны; I_d – шекті диффузиялық ток; $E_{1/2}$ – жартылай толқын потенциалы.

Жартылай толқын потенциалы диффузиялық ток шамасына тәуелсіз, сондықтан ол зерттелетін ионның *сапалық сипаттамасын* береді. Жартылай толқын потенциалының $E_{1/2}$ мәні зерттелетін қосылыстың қаншалықты оңай тотықсызданатынын көрсетеді, яғни $E_{1/2}$ теріс мәні аз болған сайын тотықсыздану оңай орындалады. Құрамында бірнеше ион бар ерітіндінің тәуелділігі 16-суретте келтірілген.



16-сурет. Құрамында тотықсызданатын бірнеше ион бар ерітіндінің полярограммалары

Жартылай толқын потенциалы тотығу-тотықсыздану жүйесінің стандартты потенциалымен байланысты және тек қана мынадай ерекшеліктерімен айқындалады:

- электродтың кинетикалық поляризациясы;
- адсорбциялық құбылыстың әсері;
- тұндыру және комплекс түзілу реакция әсері. Жартылай толқын потенциалы фонды электролиттің құрамына байланысты, соған сәйкес иондардың әртүрлі фондағы стандартты жартылай толқын потенциалдары анықтама-лық кестелерде беріледі.

Сандық талдау

Вольтамперметрлік тәуелділіктен зерттелетін ионның *сандық сипаттамасы* болып шекті диффузиялық ток (I_d) шамасы алынады, ол зерттелетін қосылыстың концентрациясына және жұмысшы электродтың құрылымына тәуелді.

$$I_d = 605zD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}\cdot C,$$

мұндағы I_d – диффузиялық ток; z – ион заряды; D – диффузия коэффициенті; m – 1с ішінде бөлінетін сынап массасы; τ – тамшы түзілетін уақыт; C – ерітіндідегі ион концентрациясы.

Теңдеудегі параметрлер жұмысшы электродтың қасиетіне байланысты және жұмыс барысында өзгермейді, сол себепті тұрақты мәндерді біріктіріп константаға ауыстыруға болады, осы жағдайда теңдеу былай жазылады:

$$I = k\cdot C$$

теңдеудегі k мәні үшін диффузия коэффициентін анықтау сәл күрделі. Оны анықтау үшін белгісіз қосылыстың концентрациясын анықтау тәсілдерінің барлық түрі қолданылады: градуирлеу график әдісі; стандартты ерітінділер әдісі; қосу-алу әдісі.

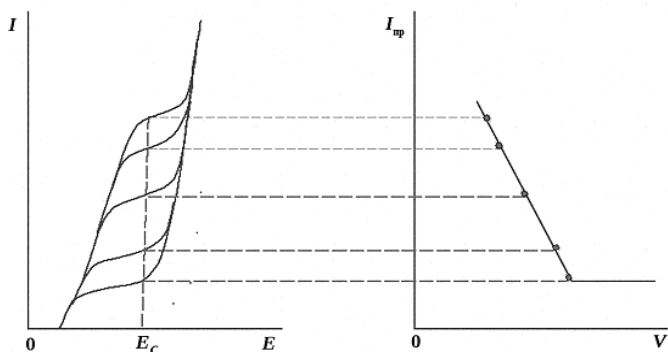
Амперметрлік титрлеу

Практикада вольтамперметрияның жанама түрі – амперметрлік титрлеу кеңінен қолданылады, ол белгілі тұрақты кернеуде электрхимиялық ұяшықтағы электродтар арасындағы ток шамасын өлшеуге негізделген. Амперметрлік титрлеу тәуелділігі 17-суретте берілген.

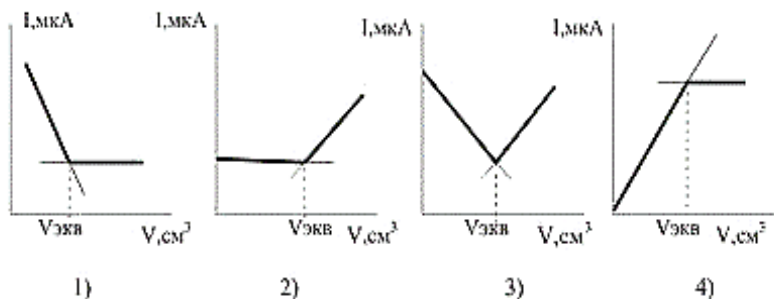
Амперметрлік титрлеуде электррактивті қосылыстың электрхимиялық реакцияға түсуіне байланысты титрлеу қисықтары алынады (18-сурет). Титрлеудің эквивалентті нүктесі диффузиялық токтың өсу немесе төмендеуі арқылы анықталады.

Егер де титрленетін зат, титрант және реакция өнімі де электррактивті болмаса титрлеу қисығында диффузиялық ток

тұрақты болады да, төмендейді, реакцияның аяқталғанын тіркеу үшін амперметрлік индикатор қолданады.



17-сурет. Зерттелетін қосылыстың активтілігіне сәйкес вольтамперметрлік $I=f(E)$ және амперметрлік титрлеу $I=f(V)$ қисықтары



18-сурет. Амперметрлік титрлеу қисықтары
 1) титрленетін зат активті; 2) титрант активті; 3) титрленетін зат және титрант активті; 4) реакция өнімі активті

Амперметрлік титрлеу барысында титриметриялық әдісінде қолданылатын реакция теңдеулерінің барлық түрлері: тұндыру, комплекс түзілу және тотығу-тотықсыздану реакциялары қолданылады. Олардың кейбір түрлері 11-кестеде жинақталған.

Амперметрлік титрлеуде қолданылатын кейбір реакция түрлері

Зерт-телетін ерітінді	Титрант	Фон	Элек-трод	Потен-циал, В	Электрхи-миялық активті қосылыс
Тұндыру реакциялары					
Ba ²⁺	K ₂ CrO ₄	0,1 М NaOH	Там-шылап тұрған сынап (ТТС)	-1,0	CrO ₄ ²⁻
SO ₄ ²⁻	Pb(NO ₃) ₂	0,1 М CH ₃ COOH	ТТС	-0,8	Pb ²⁺
Al ³⁺	8-оксими-нолин	pH = 3,5 ацетатты буфер	ТТС	-1,45	8 – оксими-нолин
Zn ²⁺	K ₄ [Fe(CN) ₆]	0,1М K ₂ SO ₄	Pt	1,0	Fe(CN) ₆ ⁴⁻
Комплекс түзілу реакциялары					
Zn ²⁺	ЭДТА	pH = 4,7 ацетатты буфер	ТТС	-1,4	Zn ²⁺
Bi ³⁺	ЭДТА	pH = 2 натрий тартрагы	ТТС	-0,2	Bi ³⁺
Fe ³⁺	ЭДТА	0,1 М HCl	Pt	0,9	ЭДТА
Тотығу-тотықсыздану реакциялары					
Fe ²⁺	K ₂ Cr ₂ O ₇	1 М HCl	Pt	1,0	K ₂ Cr ₂ O ₇
Fe ²⁺	Cl ⁴⁺	1 М H ₂ SO ₄	Pt	1,2	Cl ⁴⁺
Fe ³⁺	Аскор-бин қышқы-лы	1 М H ₂ SO ₄	Pt	0,95	аскорбин қышқылы

Амперметрлік титрлеудің артықшылығына әдістің тез орындалатыны, қолданылатын құрал-жабдықтың қарапайымдылығы мен қолжетімділігі жатады.

Бақылау сұрақтары

1. Вольтамперметриялық әдісте қолданылатын ұяшықтардың ерекшеліктерін сипаттаңыз.
2. Деполяризатор дегеніміз не?
3. Полярограммалар алу үшін неге индифферентті электролиттің артық мөлшері алынады?
4. Жартылай толқын потенциалы қандай факторларға тәуелді?

5. Қандай жағдайда шекті ток диффузионды деп аталады?
6. Вольтамперметрлік қисықтардан сапалық және сандық мәндер қалай анықталады?
7. Қандай жағдайда қоспа құрамындағы қосылыстарды анықтауға болады?
8. Күрделі объектілерді талдауда белгісіз заттың концентрациясын анықтаудың қандай тәсілдері қолданылады?
9. Амперметрлік титрлеу қисықтары қалай тұрғызылады?
10. Амперметрлік титрлеу әдісінің артықшылығы және қандай заттарды талдауға болады?

5.4. Кондуктометрия

Кондуктометрия әдісі зерттелетін ерітіндінің меншікті электр өткізгіштігін өлшеуге негізделген әдіс. Ерітіндінің электрөткізгіштігі (W немесе G) кедергіге (R) кері шама:

$$W = \frac{1}{R}$$

Электрөткізгіштің өлшем бірлігі 1/Ом немесе сименс См.

Әдісте аналитикалық белгі электрод арасындағы кеңістікте молекулалардың иондарға диссоциациялануы және сырттан берілген кернеу әсерінен иондардың миграциялануы арқылы орындалады. Осыған орай кондуктометрия тек қана ерітінділерді зерттей алады және әдіс кондуктометриялық ұяшықта жүреді. Кондуктометриялық ұяшық – зерттелетін ерітінді күйылатын функциялары бірдей екі бірдей электродтан тұратын шыны құты. Өлшеу жүргізуге шыны құтының геометриялық формасы әсер етеді, оның сипаттамасы боп ұяшықтың (құтының) константасы (θ) алынады:

$$\theta = \frac{l}{S}$$

l – электрод арасындағы арақашықтық; S – электродтың беттік ауданы.

Қолданылатын электродтар платинадан, тоттанбайтын болаттан және т.б. материалдардан жасалады, олар бірдей, инертті, бір-біріне параллель, нақты орнықтырылған $l - const$ және бір-

дей беттік ауданы $S = \text{const}$ бар болу керек. Өлшеу құралдары ретінде кондуктометрлер (электр өткізгіштік өлшенеді) немесе айнымалы ток көпіршіктері (электр кедергісі өлшенеді) пайдаланылады.

Кондуктометриялық әдіс орындалуына қарай тура және жанама, берілетін айнымалы ток жиілігіне қарай төмен жиілікті (50 Гц) және жоғары жиілікті (>1 МГц) болып бөлінеді.

Ом заңы бойынша электрлік кедергі былай өрнектеледі:

$$R = \frac{U}{I},$$

мұндағы U – кернеу, V (потенциалдар айырымы), I – ток күші, A .

Ол меншікті кедергімен байланысты:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S},$$

мұндағы ρ – меншікті кедергі, $\text{Om} \cdot \text{см}$. Егер $l = 1 \text{ см}$ және $S = 1 \text{ см}^2$ болатын болса $R = \rho$, яғни меншікті кедергі 1 см^3 ерітінді үшін дұрыс.

Меншікті кедергіге кері шама *меншікті электрөткізгіш* деп аталады және ол χ белгісімен белгіленеді.

$$\chi = \frac{1}{\rho} (\text{Om}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}) \text{ немесе } (\text{Cm}/\text{см})$$

$$\chi = \frac{1}{R} \frac{l}{S} = G \theta,$$

мұндағы $G = 1/R$ – электролит ерітіндісінің электрөткізгіштігі (Om^{-1} немесе Cm (сименс)), θ – ұяшық тұрақтысы (см^{-1}). Ұяшық тұрақтысын тәжірибе жүзінде градуирлеу графигі арқылы анықтайды. Көп жағдайда KCl ерітіндісінің электрөткізгіштігі қолданылады, ол ерітіндінің концентрациясына тәуелді.

Меншікті электр өткізгіштігін өлшеу үшін жиналатын құрылғы қарапайым ұяшық, оны бір иықты жүйе ретінде компенсациялық электр құрылғысы ретінде қосып кедергіні өлшейді. Электродтар платина, күміс немесе шойыннан тұрады. Ұяшықта өлшенген кедергіні R пайдаланып меншікті электр өткізгіштікті есептеуге болады.

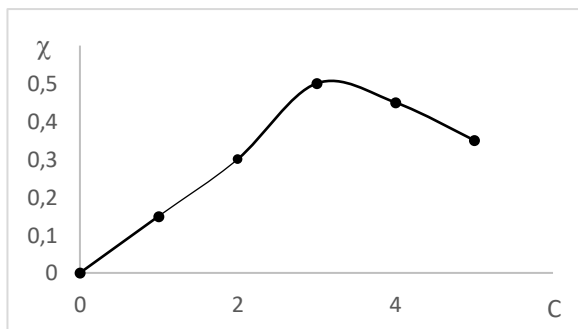
Меншікті электрөткізгіштік аддитивті шама ол ерітіндідегі барлық иондарға тәуелді:

$$\chi = \alpha \cdot C \cdot (z_+ \cdot \lambda_+ + z_- \cdot \lambda_-),$$

мұндағы α – диссоциациялану дәрежесі; C – ерітінді концентрациясы моль экв/см³; z_+, z_- – иондардың заряды; λ_+, λ_- – иондардың қозғалғыштығы.

Аналитикалық белгі арқылы ерітіндінің сапалық құрамы анықталмайды, қоспада құрамын анықтау күрделі. Аналитикалық белгі алу үшін көптеген факторлардың әсері бар:

- электролит табиғаты (α және $\lambda_+ \uparrow$ соғұрлым $\chi \uparrow$);
- еріткіш табиғаты (диэлектрлік өтімділік (ϵ) \uparrow сайын соғұрлым $\chi \uparrow$);
- тұтқырлық $\eta \uparrow$ сайын соғұрлым $\chi \downarrow$;
- температура $t \uparrow$ соғұрлым $\chi \uparrow$, $\eta \downarrow$. Зерттеуді тұрақты температурада өткізген жөн;
- электролит концентрациясы (сұйытылған ерітінділерде $\chi = f(C)$ түзу сызықты, ал концентрлі ерітінділер үшін ауытқулар болады 19-сурет).



19-сурет. Меншікті электрөткізгіштігінің концентрацияға тәуелділігі

Әдісте иондардың қозғалғыштығына қарай есептеулер жүргізілетіндіктен эквивалентті электрөткізгіштікті (λ) қолданған жөн, ол электродтар арақашықтығы $l=1$ см болған жағдайдағы құрамында 1 моль-экв электролит бар ерітіндінің электрөткіз-

гіштігі, оның өлшем бірлігі $\text{См}\cdot\text{см}^2/\text{моль}\cdot\text{экв}$. Эквивалентті электрөткізгіштік есептеу арқылы анықталады.

$$\lambda = \frac{\chi \cdot 1000}{\text{Сэкв}}$$

Эквивалентті электрөткізгіштікке әсер ететін факторлар:

1) электролит табиғаты

$$\lambda = \alpha \cdot (\lambda_+ + \lambda_-) \text{ немесе } \lambda_{\pm} = F \cdot U_{\pm},$$

мұндағы α – диссоциациялану дәрежесі; λ_+, λ_- – иондардың қозғалғыштығы; F – Фарадей саны; U_{\pm} – иондардың қозғалу жылдамдығы. Аса сұйытылған ерітінділерде $C \rightarrow 0$ болғанда $\alpha \rightarrow 0$ тең, сонда *иондардың тәуелсіз қозғалу заңы* Кольрауш теңдеуімен сипатталады:

$$\lambda^0 = \lambda_+^0 + \lambda_-^0,$$

мұндағы λ^0 – аса сұйытылған ерітінділердің шекті электрөткізгіштігі; λ_+^0 және λ_-^0 – иондардың шекті қозғалғыштығы (анықтамалық мәндер).

2) температура, t артқан сайын эквивалентті электрөткізгіштік артады.

3) электролит концентрациясы, C артқан сайын эквивалентті электрөткізгіштік кемиді. Сұйытылған күшті электролиттер $z_{\pm} = 1$ үшін Онзагер теңдеуі орындалады:

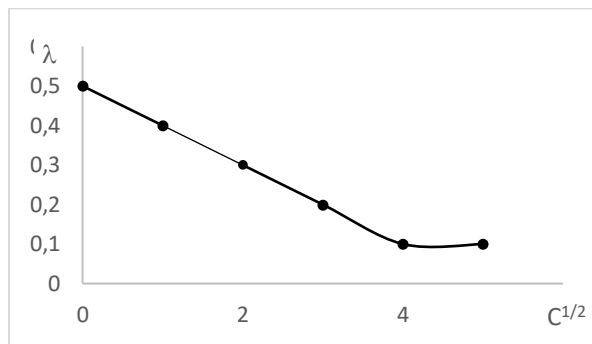
$$\lambda = \lambda^0 - B \cdot C^{1/2},$$

мұндағы B – тұрақты константа, теңдеу бойынша тәуелділік $\lambda = f(C^{1/2})$ координаталарында 20-сурет тұрғызылады.

Тура кондуктометрия әдісі аналитикалық мақсатта электролит ерітіндісінің бақылауын және көптеген өндірістік процесстерді бақылау үшін кеңінен қолданылады. Мысалы, қағаз өнеркәсібінде, сұйық тағамдардың құрамын, дистилденген судың тазалығын тексеруде және т.б. Әдістің артықшылығы қарапайым, сезімтал, дәлдігі жоғары (2%).

Кондуктометрлік титрлеу арқылы кеткен титрант көлеміне байланысты электрөткізгішті өлшеу арқылы титрлеудің соңғы

нүктесін анықтауға болады. Титрлеу қисығы ерітіндінің электрөткізгіштігі мен титрант көлемі немесе титрлеу дәрежесі арқылы тұрғызылады. Кондуктометриялық титрлеуде сулы және сусыз орталарда тұндыру, комплекс түзу, қышқылды-негіздік реакциялары қолданылады.



20-сурет. Эквивалентті электрөткізгіштіктің концентрацияға тәуелділігі

Бақылау сұрақтары

1. Ерітіндінің электрөткізгіштігі неге тәуелді?
2. Кондуктометриялық ұяшықтың ерекшелігі қандай?
3. Электрөткізгіштікті тіркеу үшін қандай параметрлерді қолдану керек?
4. Кондуктометриялық әдістің жіктелу түрлерін атаңыз?
5. Тура және жанама кондуктометрия әдісінің қайсысы селективті?
6. Кондуктометриялық титрлеу әдісі арқылы күшті қышқыл мен әлсіз қышқылдың титрлеу қисығын тұрғызып, айырмашылығын көрсетіңіз?
7. Кондуктометриялық әдісте қолданылатын электродтар үшін қолайлы жағдайлар, неге?

5.5. Электрgravиметрия

Электрхимиялық талдау әдістерінің көне түрінің бірі – электрgravиметрия, ол 1864 жылдан бері қолданылып келеді. Қазіргі уақытта бұл әдіс құйма құрамындағы мысты, қалайыны, қорғасынды, кадмийді және мырышты анықтау үшін қолданылады. Электрgravиметрия әдісі – эталонсыз әдіс және аталған элементтерді анықтауда дәлдігі мен дұрыстығы жағынан басқа

әдістерден анағұрлым жоғары нәтиже көрсетеді. Дегенмен де талдау орындалу үшін ұзақ уақыт қажет, сол себепті қазіргі таңда әдіс өте аз қолданылады.

Әдіс электролиз нәтижесінде электрод бетінде, әдетте платиналы тор бетінде жинақталған зерттелетін қосылыстың массасын өлшеуге негізделген. Электролиз процесі не тұрақты ток көзінде, не тұрақты потенциалда орындалады.

Егер де берілетін электрод потенциалын потенциостат көмегімен бақылап отыратын болса, қоспа құрамындағы компоненттерді бір-бірінен бөліп алуға болады. Әдістің жоғары селективтілігі Нернст теңдеуі арқылы сипатталады: анықталатын компоненттің концентрациясы 10 есе өзгеру үшін электрод потенциалын бар болғаны $0,059/n$ шамасына ғана өзгерту керек. Егер де қоспадағы компоненттерді анықтау шарты бастапқы ерітіндінің концентрациясын 10^5 рет төмендету болса, онда бір зарядты иондарды бөлу үшін потенциалдар айырымы – 0,3 В, ал екі зарядты иондар үшін – 0,1 В. Мысалы, мыс құймасының құрамындағы компоненттерді тізбектей анықтау қымыздық қышқылды ортадан – 0,2 В-та катодта мыс бөлінеді, электродты өлшеп алып потенциалды – 0,4 В-қа көтерсе висмут, одан әрі көтерсе – 0,6 В-та қорғасын бөлінеді. Егер мыс, висмут және қорғасын бөлінгеннен кейінгі ерітіндіні қышқылдаса, оксалатты комплексті қосылыс бұзылып, – 0,65 В-та қалайы бөлінеді.

Электрgravиметрияның тағы бір тәсілі – өздігінен орындалатын электролиз немесе басқаша *ішкі электролиз* әдісі. Электролиз процесі сыртқы кернеу көзінсіз гальваникалық элементте өздігінен жүрген химиялық реакцияның электролизі арқылы орындалады. Әдіс қарапайым болғанмен, орындалу жағынан көп уақытты қажет етеді. Егер де анод дұрыс таңдалса, көптеген компоненттердің селективті анықталуын жүргізуге болады. Мысалы, платиналы катодта мысты анодпен құрамында мыс, темір, никель және мырыш бар мыс сульфаты ерітіндісінен күмісті анықтауға болады.

Тест тапсырмалары

1. Сырттан потенциал берілмей орындалатын әдіс

1. Кондуктометрия

2. Вольтамперометрия

3. Кулонометрия
4. Потенциометрия

2. Талдаудың электрхимиялық әдісінде қандай электродтар салыстырмалы электрод ретінде қолданылады?

1. Сутек электроды
2. Шыны электроды
3. Платина электроды
4. Хлоркүмісті, каломельді

3. Көрсетілген теңдеудің қай түрі каломельді электродтың потенциалын есептеуде қолданылады?

1. $E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}^0} + \frac{0,058}{2} \lg C_{\text{Hg}_2^{2+}}$
2. $E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}^0} + \frac{0,058}{2} \lg C_{\text{Hg}_2^{2+}} - 0,058 \lg C_{\text{Cl}^-}$
3. $E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}^0} + \frac{0,058}{2} K_s \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \frac{0,058}{2} \lg C_{\text{Hg}_2^{2+}} - 0,058 \lg C_{\text{Cl}^-}$
4. $E = E^0_{\text{Hg}_2^{2+} / \text{Hg}^0} + \frac{0,058}{2} K_s \text{Hg}_2\text{Cl}_2 - 0,058 \lg C_{\text{Cl}^-}$

4. Қаныққан хлоркүмісті электродтың стандартты потенциалы нешеге тең (25°C):

1. 0 В
2. 0,201 В
3. 100 В
4. 0,500 В
5. 0,244 В

5. Шыны электроды электродтардың қандай жіктелу түріне жатады?

1. I ретті
2. Мембранды
3. II ретті
4. Индифферентті

6. II ретті электрод түріне жататын электродтарды көрсетіңіз:

1. Шыны, хингидронды
2. Хлоркүмісті, каломельді
3. Платина, графит
4. Күмісті, амальгамды.

7. Хлоркүмісті электродтың потенциалын анықтаңыз?

1. $E = E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + 0,058 \lg C_{\text{Ag}^+}$
2. $E = E^0_{\text{Ag}^+ / \text{Ag}^0} + 0,058 \lg C_{\text{Ag}^+} - 0,058 \lg C_{\text{Cl}^-}$

$$3. E = E^0_{Ag^+ / Ag^0} + 0,058 \lg K^0_{s AgCl} - 0,058 \lg C_{Cl^-}$$

$$4. E = E^0_{Ag^+ / Ag^0} + 0,058 \lg K^0_{s AgCl} + 0,058 \lg C_{Ag^+}$$

8. *Вольтамперметриялық әдісте қосылысты идентификациялау қалай анықталады:*

1. Полярографиялық толқын биіктігін өлшеу
2. Диффузиялық ток күшін өлшеу
3. Жартылай толқын потенциалын анықтау
4. Шекті токқа сәйкес потенциалды анықтау

9. *Полярографиялық әдісте ерітіндіге индифферентті электролит не үшін қосылады?*

1. Полярографиялық максимумды бәсеңсіту үшін;
2. Зарядталған тоқты төмендету үшін;
3. Ерітіндіден оттекті жою үшін;
4. Миграциялық ток мәнін минимумға келтіру үшін
5. Ерітіндінің рН өзгерту үшін.

10. *Полярографиялық максимумды қалай төмендетуге болады?*

1. Ерітіндіге индифферентті электролит қосу;
2. Ерітінді арқылы инертті газ үрлеу;
3. Ерітіндіге натрий сульфитін қосу;
4. Ерітіндіге беттік активті заттарды қосу, әсіресе желатин.

11. *Берілген теңдеулердің қайсысы қайтымды полярографиялық толқын теңдеуін сипаттайды?*

$$1. E = E_{1/2} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{I_{пр.д} - I}{I}$$

$$2. I_{шек.} = 0,62 n F D^{2/3} m^{1/2} t^{-1/6} C$$

$$3. I_{шек.} = 0,627 n F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6}$$

$$4. E = E_{1/2} + \frac{0,058}{2n} \lg \frac{I_{пр.д} - I}{I}$$

$$5. I_{шек.} = 0,627 n F D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} C$$

12. *Вольтамперограммалар қандай координаталарда алынады:*

1. Ток күші – потенциал
2. Ток күші – деполаризатор концентрациясы
3. Ток күші – жартылай толқын потенциалы
4. Потенциал – ток күші

13. *Амперметрлік титрлеу үшін индикаторлы электрод қалай таңдалады?*

1. Сутектің тотықсыздану потенциалы бойынша
2. Ортаның қышқылдығы бойынша

3. Электрхимиялық реакцияның стандартты потенциал аумағының анықталуы бойынша
4. Оттектің бөліну потенциалы бойынша
5. Салыстырмалы электрод бойынша

14. Амперметрлік титрлеуде тамшылап тұрған сынап электроды қандай жағдайда қолданылады?

1. Өртүрлі анодты реакцияларды орындауда ($\sim +1,8$ В)
2. Өте қышқылды ерітінділерде
3. Анықтау потенциалы теріс мәнді катодты процестердің орындалуында ($\sim - 2,0$ В)
4. Потенциалы оң мәнді катодты процестердің орындалуында

15. Амперметрлік титрлеуде миграциялық токты қандай тәсілмен жоюға болады?

1. Электродтың дұрыс таңдалуы
2. Сұйытылған ерітінділерді қолдану
3. Ерітінді араластырып тұру
4. Фонды электролитті қосу

16. Мырышты калий гексацианоферратымен амперметрлік титрлеу реакцияның қандай түріне жатады:

1. Комплекс түзу
2. Тотығу-тотықсыздану
3. Қышқылды-негіздік
4. Тұндыру

БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ

1. Основы аналитической химии: В 2-х книгах. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др., под редакцией Ю.А. Золотова.– М.: Высшая школа, 1996. – 383 с.
2. Основы аналитической химии: В 2-х книгах. Кн. 2. Общие вопросы. Методы разделения: учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др., под редакцией Ю.А. Золотова. – М.: Высшая школа, 1996. – 461 с.
3. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2-х ч. Кн. 1. Титриметрический гравиметрический и методы анализа: учебник для студентов, обучающихся по химико-технол. спец. – М.: Дрофа, 2002. – 368 с.
4. Васильев В.П. Аналитическая химия: В 2-х ч. Кн. 2. Титриметрический гравиметрический и методы анализа: учебник для студентов, обучающихся по химико-технол. спец. – М.: Дрофа, 2003. – 384 с.
5. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х ч. Кн. 2: Физико-химические методы анализа: Учеб. для студентов, обуч. по химико-технол. спец. – 3-е изд., стереотип. – М.: Дрофа, 2003. – 384 с.
6. Васильев В.П. Аналитическая химия. Сборник вопросов, упражнений и задач: Пособие для вузов / В.П. Васильев, Л.А Кочергина, Т.Д. Орлова; Под редакцией В.П. Васильева. – 2-е изд., перераб. и дополнен. – М.: Дрофа, 2003. – 320 с.
7. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): В 2-х кн. Кн.1. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2003. – 615 с.
8. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика): В 2-х кн. Кн.2. Общие теоретические основы. Качественный анализ: учебник для вузов. – М.: Высшая школа, 2003. – 559 с.
9. Дорохова Е.Н., Прохорова В.Г. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа: учебник для почвенно-агрохим. спец. ун-тов и вузов. – М.: Высшая школа, 1991. – 256 с.
10. Физико-химические методы анализа. Практическое руководство: учеб. пособие для вузов / В.Б. Алесковский, В.В. Бардин, М.И. Булатов и др., под ред. В.Б. Алесковского – Л.: Химия, 1988. – 376 с.
11. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия: оқулық. – Алматы: Экономика, 2011. – 474 б.

12. Сағадиева Қ.Ж. Физико-химиялық әдістер. Фотометриялық анализ. – Алматы, 1992.
13. Сағадиева Қ.Ж. Физико-химиялық анализдеу әдістеріне методикалық нұсқаулар. – Алматы, 1984.
14. Сағадиева Қ.Ж. Физико-химиялық әдістер. Потенциометриялық титрлеу. – Алматы, 1988.
15. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. – М.: Химия, 1989.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ	4
1. ҚОРШАҒАН ОРТА ОБЪЕКТІЛЕРІ ЖӘНЕ ТАЛДАУ ОБЪЕКТІЛЕРІН (АУА, СУ, ТОПЫРАҚ, БИОЛОГИЯЛЫҚ НЫСАНДАР ЖӘНЕ Т.Б.) БАҚЫЛАУШЫ ҚЫЗМЕТТЕР.	6
1.1. Санитарлық-химиялық бақылау ұйымы.....	8
2. ТАЛДАУДАҒЫ АНАЛИТИКАЛЫҚ БАҚЫЛАУ ПРОЦЕСІ ЖӘНЕ ОНЫҢ ОРЫНДАЛУЫНЫҢ МАҢЫЗДЫ САТЫЛАРЫ	10
2.1. Талдауға үлгі алу	12
2.2. Талдауға үлгіні алдын ала дайындау.....	14
2.3. Талдаудағы аналитикалық бақылаудың метрологиясы мен стандартизациясы.....	17
2.4. Аналитикалық талдаулар әдістемелері мен құралдарының метрологиялық бақылануы.....	21
3. ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІНІҢ ЖІКТЕЛУІ.....	28
3.1. Талдаудың химиялық әдістері. Гравиметрия.....	31
3.2. Талдаудың химиялық әдісі – титриметрия.....	42
4. СПЕКТРОСКОПИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ.....	56
4.1. Спектрофотометрия	72
4.2. Люминесцентті талдау әдісі.....	88
4.3. Нефелометрия және турбидиметрия	95
4.4. Атомды-абсорциялық талдау	101
4.5. Атомды-эмиссиялық талдау.....	107
5. ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ ТАЛДАУ ӘДІСТЕРІ	114
5.1. Потенциометрия және потенциометриялық титрлеу	120
5.2. Кулонометрия.....	131
5.3. Вольтамперометрия.....	137
5.4. Кондуктометрия	145
5.5. Электрgravиметрия.....	149
БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ	154

Оқу басылымы

Исмаилова Акмарал Газизовна

**ҚОРШАҒАН ОРТА ОБЪЕКТІЛЕРІН
ТАЛДАУДАҒЫ ХИМИЯЛЫҚ
ЖӘНЕ АСПАПТЫҚ ӘДІСТЕР**

Оқу құралы

Редакторы *К. Мухадиева*
Компьютерде беттеген *Н. Базарбаева*
Мұқабасын безендірген *Ф. Қалиева*

Мұқабаны безендіруде сурет
www.cadelta.ru сайтынан алынды.

ИБ №11768

Басуға 27.03.2018 жылы қол қойылды. Пішімі 60x84 ¹/₁₆.
Көлемі 9,75 б.т. Офсетті қағаз. Сандық басылым. Тапсырыс №1504.
Таралымы 100 дана. Бағасы келісімді.
Әл-Фараби атындағы Қазақ ұлттық университетінің
«Қазақ университеті» баспа үйі.
050040, Алматы қаласы, әл-Фараби даңғылы, 71.

«Қазақ университеті» баспа үйі баспаханасында басылды.