**1 дәріс. Физико-химиялық талдау әдістердің жалпы сипаттамасы, олардың жіктелуі, артықшылықтары мен кемшіліктері. Химиялық талдаудың метрологиялық негіздері.**

Аналитикалық химия заттың химиялық құрамын анықтауға қажетті химиялық анализ әдістерін жасап, сол әдістерді жүзеге асырумен және олардың теориялық негіздерін зерттеумен шұғылданатын химия ғылымының бір саласы және ол студенттердің ойлау қабілеттерін қалыптастыра отырып, физика - химиялық анализді  және әр түрлі ғылыми-зерттеу тәсілдерін жүргізуді үйретеді.

Қазіргі кездегі физика-химиялық әдістерге электрохимиялық, хроматографиялық, спектралды және күрделі аналитикалық құралдар мен мәліметтерді компьютер арқылы өңдеуге негізделген басқа да әдістер жатады.

Физика-химиялық әдістердің қазіргі заманғы физика-химиялық процестердің жоғары температуралық шарттарымен қиындатылатын, әрекеттесетін заттардың күрделілігі мен көптүрлілігімен сипатталатын металлургияда үлкен маңызы бар.

Талдаудың физика-химиялық әдістерінің маңызды ерекшелігі олардың экспресстілігі болып табылады, нәтижені алудың темпі жоғары. Қазіргі автоматты квантометрлер зертханаға сынаманы енгізгеннен кейін бірнеше минуттан кейін-ақ нәтижені алуға мүмкіндік береді. Шикізаттың құрамы туралы, химиялық қайта түзеу деңгейі туралы және т.б. қазіргі ақпараттар технологқа технологиялық процесстің өтуіне араласуға және керекті түзетулер мүмкіндік береді. Талдаудың экспресстілігі металлургияның өнеркәсіпте де елеулі маңызға ие, ол жерде болаттың құрамын талдау нәтижесіне байланысты құйма жүрісі бойынша түзетуге болады. Талдаудың жылдамдығына байланысты балқыту уақытын қысқарту энергетикалық және басқа шығындарды төмендетіп үлкен экономикалық эффект береді.

Талдаудың физика-химиялық әдістерде қолданылатын көптеген құралдар талдау процесін немесе кейбір оның сатыларын автоматтандыруға мүмкіндік береді. Талдау кейбір физика-химиялық әдістер көмегімен деструкциялық емес талдаумен, яғни талданатын үлгіні бұзбай жүргізілуі мүмкін, ол өнеркәсіптің кейбір салаларында, сонымен қатар криминалистика, медицина және т.б. үшін үлкен мәнге ие. Деструкциялық емес талдау рентгенофлуоресцентті, радиоактивті және кейбір басқа әдістермен жүргізіледі. Көп жағдайда қандай да бір элементтің сынамадағы жалпы мөлшері емес, ал оның үлгі бетінде таралуы – локальді талдау – үлгінің берілген «нүктесіндегі» элементті анықтау үлкен тәжірибелік қызығушылық тудырады. Бұл талдау металтануда және жеке қосылыстың құрамы материал сапасын анықтайтын басқа аймақтарда, сонымен қатар минералогияда, криминалистикада, археологияда және т.б. маңызды мәнге ие. Локальді талдау рентгеноспектрлік әдіспен орындалады. Электрондар диаметрі 1 мкм және одан да аз (электронды зонд) өте жұқа шоғырға жиналады және үлгінің қызықтыратын нүктесіне бағыттайды. Пайда болған рентген сәулелерінің сипаттамалары бойынша «нүктедегі» элементтердің мөлшері туралы пайымдайды. Локальді талдаудың мақсаты үшін, сонымен қатар лазерлі микроспектроскопия техникасы қолданылады.

Қазіргі кезде аналитикалық химияда компьютерлерді қолдану тек талдау нәтижелерін есептеу және статикалық өңдеу үшін ғана бағалы емес, сонымен бірге басқа да аналитикалық міндеттерді шешу үшін де маңызды. Компьютер көмегімен аналитикалық сигналды сенімді анықтауға, қабысатын сигналдардың анық шешілуін жүргізуге және т.б. болады. Спектрофотометрлерге және басқа аналитикалық құралдарға орнатылған компьютерлер бұл құралдардың мүмкіндіктерін едәуір кеңейтеді.

Физика-химиялық әдіспен талдаудың қателігі орташа 2-5% құрайды, ол талдаудың классикалық әдістердің қателігінен жоғары. Алайда, қателікті бұлай салыстыру дұрыс емес, себебі әртүрлі концентрациялық аймаққа жатады. Анықталатын компоненттің азғантай мөлшерінде (10-3% және одан да аз) талдаудың классикалық химиялық әдістері мүлдем жарамсыз, жоғары концентрацияларда физика-химиялық әдістер химиялық әдістермен жақсы бәсекелеседі, ал кулонометрия сияқты талдау әдісі олардан дәлділігі бойынша асып түседі.

Талдаудың физика-химиялық әдісінің қателігі прецизионды аналитикалық құралдарды құрастыру және жаңа аналитикалық әдістемелерді жасау арқылы төмендеу тенденциясы болатынын ескерген жөн.

Алайда, талдаудың химиялық әдістері өзінің маңыздылығын жоғалтқан жоқ. Олар мөлшері көп кезде өте жоғары дәлділік талап ететін және уақыт бойынша аса бір шектеу жоқ жерлерде ауыстырылмайтын әдіс (мысалы, дайын өнім талдауы, арбритажды талдау, эталондарды дайындау).

Көптеген физика-химиялық әдістердің негізгі кемшілігі оларды тәжірибеде қолдану үшін эталондар, стандартты ерітінділер және градуирленген графиктер талап етілуінде болып табылады.

Талдаудың физика-химиялық әдістерінің тобында физикалық әдістерді ажыратады. Бірақ бұл үшін қатаң және бірыңғай критерий жоқ, сондықтан физикалық әдістердің бөлінуінің принципиалды мәні жоқ.

Талдаудың физика-химиялық әдістерінің жалпы саны едәуір көп – ол бірнеше ондықты құрайды. Олардың ішінде тәжірибелік мәні көбірек келесілері болып келеді:

1. спектралды және басқа оптикалық әдістер;
2. электрохимиялық әдістер;
3. талдаудың хроматографиялық әдістері.

Келтірілген үш топтың ішінде әдістердің саны бойынша ауқымды және тәжірибелік мәні бойынша маңызды талдаудың спектралды және басқа оптикалық әдістердің тобы болып келеді. Оған зат пен электромагнитті сәулелену әрекеттескен кезде пайда болатын әр түрлі эффектерді өлшеуге негізделген эмиссионды-атомды спектроскопия, атомды-абсорбциялық спектроскопия, инфрақызыл спектроскопия, спектрофотометрия, люминесценция және басқа әдістер жатады.

Электрлік өткізгіштік, потенциал және басқа қасиеттерді өлшеуге негізделген талдаудың электрохимиялық әдістерінің тобына кондуктометрия, потенциометрия, вольтамперометрия әдістері және т.б. жатады.

Кез келген анализ әдісінде аналитикалық сигнал алынады және өлшенеді. Аналитикалық сигнал – бұл заттың химиялық немесе физикалық қасиеттерінің пайда болуы мен байқалуы.

Өздеріңе аналитикалық химия курсынан белгілі заттарды ашу және идентификациялау үшін олардың сандық мөлшеріне тәуелсіз қасиеттері алынады. Заттың бұндай сандық мөлшеріне тәуелсіз қасиеттерін интенсивті қасиеттері деп атайды, ал заттың сандық мөлшеріне тәуелді қасиеттерін экстенсивті қасиеттері деп атайды. Экстенсивті қасиеттергдің ерекшелігі - оларға аддитивтілік тән, яғни жинақталу (қосынды). Интенсивті қасиеттер олар бір-біріне қосылып жинақталмайды, олар теңеседі немесе орташаланады.

**Интенсивті қасиеттерге** – температура, қысым, потенциал, спектр сызықтарының жиіліг жатады.

**Экстенсивті қасиеттерге** – масса, көлем, ток күші, спектральды сызықтар қанықтығы жатады.

Осылайша сапалық анализ интенсивті қасиеттерге, ал сандық анализ экстенсивті қасиеттерге негізделетінін көруге болады.

Аналитикалық сигнал өз табиғаты бойынша спецификалық, яғни тек белгілі бір атомға, не болмаса молекулаға немесе басқа бөлшектерге ғана тән болады. Бірақ практикада әртүрлі заттардың аналитикалық сигналдары бір-біріне өте жақын орналасқан болады, сондықтан оларды бөліп ажырату қиынға соғады. Сонымен қатар белгілі бір заттың аналитикалық сигналына еріткіштің, басқа да реагенттердің аналитикалық сигналдары қабаттасады. Сондықтан нағыз шын сигналға жақынырақ сигнал алу үшін әртүрлі тәсілдер қолданады. Мысалы, алдын ала бөлу әдістерін қолдану. Әрине кедергі келтіретін қоспалардан толық арылу мүмкін емес. Сондықтан кедергі келтіретін сигналдарды ескеру үшін бос сынама алынады. Бос сынамада барлық компоненттер болады, тек анықталатын компонент қана болмайды. Бос сынама анализдің барлық стадиялары арқылы өткізіледі, бос сынамадан алынған сигналды жалпы сигналдан шегеріп тастайды. Алайда практикада идеалды бос сынама алу мүмкін емес. Оған еріткіш пен қосылатын реагенттердің сигналдары өз әсері тигізеді. Алынатын аналитикалық сигналдың түріне байланысты анализ әдістерін 1) химиялық; 2) физика-химиялық; 3) физикалық деп бөледі.

Физика-химиялық әдістерді: 1) электрохимиялық; 2) спектроскопиялық (оптикалық) деп үлкен екі топқа топтастыруға болады. Бұл әдістерде аналитикалық сигнал сыртқы валенттік электрондардың қатысуымен пайда болады. Бұл аналитикалық сигнал заттың табиғаты мен және концентрациясымен байланысты болады. Мыс тотығу-тотықсыздану потенциалы концентрациямен Нернст теңдігі арқылы байлансады. Жұтылға жарықтың мөлшері Б-Л-Б заңымен байланысты.

Сигнал заттың энергияның әр түрімен (электр энергиясы, электромагниттік сәуле және т.б.) әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады.

Физ-хим. әдісте сигнал ерітіндідегі заттың энергиямен әрекеттесуі нәтижесінде пайда болады. Сондықтан бұндай жүйелерді тек таза аналитикалық мақсатта ғана емес, сонымен қатар химиялық процестерді зерттеуде, ерітіндіде өтетін химиялық тепе-теңдіктерді зерттеуде қолдануға болады.

Физикалық әдістердің ерекшелігі бұларда аналитикалық сигнал ішкі электрондардың немесе атом ядроларының қатсуымен пайда болады. Анализдің жүргізілуі көп жағдайда заттардың агрегаттық күйіне байланыссыз болады.

Физикалық анализ әдістері мен физика-химиялық анализ әдістерінің арасына дәл шекара қойылмайды. Оларды біріктіріп инструментальды әдістер деп атайды.

Инструментальды әдістердің өзіндік ерекшеліктері бар:

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

Анализ әдістерінің негізгі сипаттамасы ретінде; **сезімталдықты, анықтау шегін, қайталанымдылықты дәне дәлдігін** айтуға болады.

1. **Сезімталдық** – бұл өлшенетін сигнал «*у*» - тің концентрацияға «*с*» - ға байланысты өзгеруін сипаттайтын параметр. Сезімталдықты сандық жағынан бағалау үшін сезімталдық коэффициенті *S* қолданылады.

 немесе. Осылайша *S* – бұл  функциясының бірінші туындысы.

Практикада *у* пен *с* арасындағы түзу сызықты байланысты қолданған тиімді болып табылады:



Бұндағы  – сезімталдық коэффициенті;  - бұл с=0 – ге тең болғандағы (анықталатын компонент жоқ болғандағы) *у* – тің мәні. Яғни бос сынамадағы *у* –тің мәні.

Осыдан,  - деген *у* пен *с* арасындағы байланысты көрсететін түзу сызықтың көлбеу бұрышымен анықталатынын көруге болады. Бұл қисықтарды градуирленген график деп атайды.

1. **Қайталанымдылық** - өлшеу нәтижесі бойынша кездейсоқ қателерді және қайталанатын (параллельді) өлшеулердің бір-бірінен ауытқу дәрежесін көрсететін мән. Қайталанымдылық критерийі ретінде өлшеулердің орта мәнінен () ауытқуды ()және максимальды мәнмен минимальды мән арсындағы айырмашылық аумағын () айтады. Егер *у* мәндерінің ауытқу дәрежесі қалыпты таралу яғни Гаусс теңдігімен сипатталса, онда қайталанымдылықты бағалау үшін дисперсияны *V* , стандартты ауытқуды *S* немесе салыстырмалы аауытқуды *Sr* есептейді:

;



;

Әдетте аналитикалық сигналды өлшеу нәтижелері қалыпты таралу заңына бағынады.

1. **Анықтау шегі**, - сенімді Р ықтималдығы бойынша анықталатын ең төменгі концентрация:



Бұндағы *умин* - аналитикалық сигналдың берілген құрылғыда өлшеуге болатын шекті (ең аз) мәні;

 - осы шаманың бос сынамадағы орташа мәні.

*S –* сезімталдық коэффициенті.

1. **Дәлдігі** - өлшенген шаманың шындығында алыну керек мәнге жақындығын көрсететін параметр.

Дәлдік систематикалық қатемен анықталады. Ал систематикалық қате – ол құрылғының жұмысына, оның шкаласынынң көрсетулеріне, аналитиктің жеке ерекшеліктеріне, есептеу қателеріне (жуықтау дәрежесі) және ең негізгісі методикалық қателерге байланысты болады.

Методикалық қатенің пайда болуы мынаған байланысты:

1. анализденетін материалдың біртекті болмауы;
2. анализ әдісінің дұрыс таңдалмауы;
3. анализденетін объектіге қоспалардың әсер етуінен;
4. еріткіштердегі қоспалардың әсерінен.

Систематикалық қателерді жою жолдары:

1. құрамы мен қасиеттері дәл анықталған, ресми белгіленген және арнайы дайындалған стандартты үлгілерді қолдану;
2. навесканың салмағын өзгерту арқылы;
3. қоспа қосу әдісін қолдану арқылы;
4. анализ нәтижесін тәуелсіз әдістермен салыстыру арқылы.

Егер нағыз алыну керек мән  белгілі болса, онда дәлдік дегеніміз ол , яғни нағыз шын мән мен орташа мәннің айырымы. Әдетте нағыз шын мән белгісіз болады, оған жақынырақ мән алынады.

Егер систематикалық қате анықталып, содан соң жойылса, онда анықтау нәтижесін былай көрсетеді:

 бұндағы

 - орташа мән; *S* – стандартты ауытқу; *n-* анықтаулардың саны: *tp*- Стьюдент коэффициенті.

Спектроскопиялық анлиз әдістері – бұл заттың электромагниттік сеулемен әрекеттесуіне негізделген әдістер. Бұндай әрекеттесудің нәтижесінде жарық шығару, жарық жұту және жарықты шашырату құбылыстары байқалады. Пайда болған сигналдар зат туралы сапалық және сандық мәліметтер береді. Заттың табиғаты мен байланысты сапалық мәліметті сигнал жиілігі береді (интенсивті қасиет), ал заттың мөлшеріне байланысты болатын сандық мәліметті - сигналдың қанықтығы береді (экстенсивті қасиет).

Оларды мынадай топтарға топтастыруға болады:

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

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

**Әдебиет**

1. Бадавамова Г.Л., Минажева Г.С. Аналитикалық химия, Оқулық Алматы, Экономика. 2011.- 474 б.
2. Аргимбаева А.М. Талдаудың физика-химиялық әдістері. Алматы,2013,-204 б.(оқу құралы).
3. Васильев В.П. Аналитическая химия. В 2-х ч. Кн.2: Физико-химические методы анализа.- М.: Дрофа, 2003.- 384с.
4. Дорохова Е.Н., Прохорова В.Г. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высш. шк., 1991. – 256с.
5. Харитонов Ю.Я. Аналитическая химия (аналитика). В 2-х кн. Кн.2. Количественный анализ. Физико-химические (инструментальные) методы анализа. – М.: Высш. шк., 2003.- 559с.