Физикалық химия

Дәріс № 15
Тақырып: Зерттеу әдістері

МАҚСАТЫ: Талдаудың физика-химиялық әдістерімен таныстыру.

ЖОСПАР:

1. Талдаудың физика-химиялық әдістерінің жалпы сипаттамасы
2. Физикалық химиядағы зерттеу әдістері
3. Спектроскопиялық талдау әдістері
4. Электрохимиялық талдау әдістері
5. Хромотографиялық талдау әдістері

ӘДЕБИЕТТЕР:

Негізгі әдебиеттер

1. Akhmetova S.O., Abilkasova S. O. Physical and colloid chemistry [Текст/Электронный ресурс]. - Almaty : ATU, 2019. - 138 p. - ISBN 978-601-263-500-3

2. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р., Сүлейменова М.Ш., Абилкасова С.О. Физикалық химия: оқу құралы. - Алматы: АТУ, 2014. - 264 с. ISBN 978-601-263-285-9

3. Кулажанов К.С., Таусарова Б.Р., Сулейменова М.Ш. Физическая химия [текст] : учебное пособие. - Алматы : АТУ, 2016. - 353 с. - ISBN 978-601-263-341-2

4. Зарубин, Д.П. Физическая химия [Текст] : учебное пособие. - М : ИНФРА-М, 2019. - 474 с. - ISBN 978-5-16-010067-8.

5. Щукин, Е.Д. Коллоидная химия [текст] . - 7-е изд.,испр. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 444 с. - ISBN 978-5-9916-6948-1

6. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : оқулық / Х. Қ. Оспанов, Д. Х. Қамысбаев, Е. Х. Абланова, Г. Х. Шәбікова. - Өнд., толық., 3-бас. - Алматы : Полиграфкомбинат, 2014. - 544 б. - ISBN 978-601-7427-45-0

7. Кудряшева, Н.С. Физическая и коллоидная химия [Текст/Электронный ресурс]: учебник / Н. С. Кудряшева, Л.Г. Бондарева. - 2-е изд.,перераб. и доп. - М : Юрайт, 2016. - 379 с. - (Серия: Бакалавр.Прикладной курс). - ISBN 978-5-9916-7159-0

8. Құлажанов Қ.С., Таусарова Б.Р.,Әбілқасова С.О. Коллоидтық химия [текст]: Оқу құралы. - Алматы : АТУ, 2017. - 285 б. - ISBN 978-601-263-383-2

Қосымша әдебиеттер:

1. Эткинс П.,де Паула Дж. Физикалық химия [Текст/Электронный ресурс] : Оқулық. 3-бөлім. Жылдамдықтар өзгеруінің механизмдері / Эткинс П.,де Паула Дж. ; Ауд. Е.Х. Абланова. - Алматы : Дәуір, 2014. - 512. - ISBN 978-601-217-498-4

2. Белик, В.В. Физическая и коллоидная химия [текст] : учебник. - 9-е изд., стер. - М : Академия, 2015. - 288 с. ISBN 978-5-4468-2311-6

3. Murzagaliyeva, M.G. Physical chemistry for mathematicians in tasks and questions [Текст] : educational manual / M. G. Murzagaliyeva, A. K. Zhusupova, A. S. Tusupbekova. - Almaty : Qazaq university, 2015. - 100 p. - ISBN 978-601-04-1570-6

4. Ospanova, Zh.B. Physical chemistry of foams and aerosols [Текст] : educational manual Ospanova Zh.B., K. B. Musabekov. - Almaty : Qazaq university, 2016. - 72 p. - SBN 978-601-04-2100-4.

Талдаудың физика-химиялық немесе құралдық әдістері аналитикалық реакция нәтижесінде орындалған зерттелетін қосылыстың физикалық параметрін (аналитикалық белгі) құрал-жабдық көмегімен өлшеуге негізделген әдіс. Кез-келген дайын өнімнің сапасын анықтауда физика-химиялық талдау әдістерінің (ФХТӘ) ролі зор. Әсіресе дәрі-дәрмек тазалығы, тағам құрамын, объектілердің құрамын, қоршаған орта ластануын зерттеуде кеңінен қолданылады.
Талдаудың физика-химиялық әдістерінің ерекшеліктері: - әдістің сезімталдылығы шамамен ~ 10-10 % құрайды, - селективті, - Тез орындалады, яғни экспрессті, - технологиялық процесті қашықтықтан және дистанционды басқара алады, - оңай автоматтандырылады, - белгісіз қосылыстың сапалық және сандық мәліметін бірден бере алады және т.б. Талдаудың физика-химиялық әдістерінің кемшілігі: - кейде (үнемі емес) аналитикалық нәтижелердің талғампаздығы химиялық әдістермен салыстырғанда анағұрлым төмен, - физикалық және физика-химиялық әдістерінің анықтау қателігі шамамен 5% (кей жағдайда 20%), ал химиялық әдістер 0,1-0,5% аспайды, - эталондардың қолданылуы, - қолданылатын құрал-жабдықтардың құнының жоғарылығы.

Спектроскопиялық әдістер зерттелетін қосылыстың жарықпен электромагнитті сәулелену құбылысына негізделген. Зерттелетін қосылыс пен жарықтың әрекеттесуі нәтижесінде пайда болатын құбылыстар: жұтылу, шағылу, шашырау, сыну және түсу және т.б. Соның нәтижесінде мына параметрлер өлшеніледі: қозған атомдардың сәулелену қарқындылығы, монохроматты сәулеленудің жұтылуы, жарықтың сыну көрсеткіші және т.б., әрі бұл параметрлер зерттелетін объект құрамындағы қосылыстың концентрациясының функциясы болып табылады.
Спектроскопиялық әдісте құбылысқа зерттелетін қосылыс атом және молекула күйінде түсе алатын болғандықтан талдау атомдық спектроскопия және молекулалық спектроскопия деп екі үлкен топқа бірігеді. Талдау әдістері жарықтың құбылысына қарай:
■ жарықтың шашырауы – эмиссиялық (мысалы, флуориметрия, эмиссионды спектральды әдіс, жалынды фотометрия),
■ жарықтың жұтылуы – абсорбциялық (мысалы, колориметрия, фотоколориметрия, спектрофотометрия, атомды-абсорбциялық ААС) болып бөлінеді.

Бастапқыда спектроскопиялық әдістер деп заттың электромагниттік сәулеленумен әрекеттесуіне негізделген әдістер қарастырды. Енді бұл ұғым кеңірек түсіндіріледі, оның ішіне электрондық және иондық зондтар және акустикалық құбылыстарға негізделген әдістер (мысалы,акустикалық спектроскопия) кіреді. Спектроскопиялық әдістерге сонымен қатар массспектрометрия жатады, оның негізі иондарды бөлу процесіне негізделген

Электрохимиялық талдау әдістері

Электрохимия жалпы алғанда химиялық энергияның электр энергиясына және керісінше, электр энергиясының химиялық энергияға айналуын зерттейді. Электрохимиялық реакциялар электр тогының әсерінен өтеді немесе өздері электр тогын беретін ток көздері болады. Зерттеудің электрохимиялық әдісі – электролиттік ұяшықта, яғни гальвани элементі мен тізбегінде жүретін электрохимиялық процестерге негізделген. Химиялық реакциялар мен электрохимиялық реакциялардың көптеген жалпы қасиеттері болғанымен, олардың айырмашылықтары да бар.

Яғни электрохимиялық реакциялар өздеріне тән ерекше жағдайларда және электрохимиялық жүйеде өтеді. Сондықтан электрохимиялық анализдеу әдісі пәнінің мақсаты – электрохимиялық жүйеде жүретін реакциялар, иондық жүйелердің физика-химиялық қасиеттерін және фазалар арасында, зарядталған бөлшектер қатысында өтетін құбылыстар мен процестер көмегімен затқа сандық және сапалық анализ жасау әдістерін

зерттеу.

Электрохимиялық әдістер электродта жүретін процеске байланысты жіктеледі:

1. өлшенетін сигнал ерітінді көлеміндегі электрохимиялық қасиеттің өзгерісіне негізделген, электродтық реакциямен байланысы жоқ әдістер (төменгі және жоғары жиілікті кондуктометрия);
2. электродтық реакйия нәтижесінде ток фазааралық шекарадан өтпей, онда тепе-теңдік потенциалының орнауына негізделген әдістер (потенциометрия);
3. электрод пен оған жақын ерітінді арасындағы электродтық реакция нәтижесінде электрондар немесе иондар фазааралық шекарадан өтіп, ток тудыруға негізделген әдістер (вольтамперометрия, амперометрия, кулонометрия, электрогравиметрия).

Электродты реакция нәтижесінде ерітіндідегі зат толық реакцияға ұшырауы немесе электродтық қабат бірігуі мүмкін, бірақ заттың көлемдік концентрациясы өзгермейді. Ерітінді көлеміндегі анықталатын зат концентрациясы өзгермейтін электрохимиялық әдістер титриметрияда титрлеудің соңғы нүктесін индикациялау үшін қолданылады. Электрохимиялық әдістер көмегімен шешілетін химиялық міндеттер оны басқа аспаптық әдістерден қарағанда ыңғайлы, кейде мүмкін болатын жалғыз әдіс ретінде қабылдауға итермелейді. Бұл әдістер арқылы бейорганикалық және органикалық заттарды анализдеуге болады.

Артықшылығы:

1. сезгіштігі жоғары (полярография, кулонометрия);
2. анықтау концентрациясының шегі үлкен ($1*10^{-9}$ моль/л);
3. терімділігі және жылдамдығы жоғары (ионометрия және электрогравиметрия);
4. орындау операциясы қарапайым;
5. бағасы арзан (кондуктометрия, потенциометрия);
6. әдісті орындау барысында ерітіндіні концентрлеу мүмкіншілігі қарастырылған (инверсиялық вольтамперометрия);
7. басқа әдістерді қосымша қолдану мүмкіншілігі бар (хроматография, экстракция);
8. орындалатын барлық аналитикалық циклді автоматизациялау мүмкіншілігі қарастырылған.

Хроматография (IUPAC бойынша анықтамасы) – қоспаның компоненттерін екі фазаның арасында бөлуге негізделген физикалық бөлу әдіс. Екі фазаның біреуі (жылжымалы фазасы) екіншісі (стационарлық-қозғалмайтын) болады. Жылжымалы фаза қозғалмайтынстационарлық фазаның бойымен белгілі бір бағытта жылжиды, яғни қозғалады.

Колонкалы хроматографияда қоспа компоненттерінің одан өтіп шығуы үшін әртүрлі уақыт қажет болады, осының негізінде оларды бір бірінен бөлуге болады.

Қозғалмайтын-стационарлық фазада мықтырақ ұсталатын қосылыстар колонка арқылы ұзағырақ өтеді.

Хроматографиялық әдісті 1903 жылы орыс ғалымы Цвет ұсынған;

- Хроматография - қоршаған орта объектілерін зерттеуде кең түрде қолданылады;

- Қозғалмайтын (стационарлық) фаза ретінде қатты зат немесе сұйықтықты қабықшамен қапталған қатты зат алынады, әдетте оны сорбент деп атайды;

- Жылжымалы фаза ретінде сұйық немесе газ қолданылады, ондай сұйық фаза қозғалмайтын фаза арқылы өтеді, кейде ол қысыммендеберіледі;

Хроматографияның негізі – дифференциалдық (әркелкі) миграция, яғни әртүрлі молекулалардың қозғалу жылдамдықтарының әртүрлілігіне негізделген бөлу.

Хроматографиялық әдістің артықшылықтары мыналар:

1. Хроматографиялық бөлудің: - динамикалық сипаты бар; - бөлінетін компоненттердің сорбциялау-десорбциялау актілері бірнеше рет қайталанады; - сол себепті хроматографиялық бөлудің статистикалық сорбция және экстракция әдістерімен салыстырғанда эффективтілігі жоғары.

2. Бөлу кезінде сорбаттар мен қозғалмайтын фаза әрекеттесулерінің әртүрлі типтерін пайдаланады: физикалықтан бастап хемосорбциялыққа дейінгі типтерін. Бұл селективті түрде бөлінетін заттардың қатарын кеңейтуге мүмкіндік береді.
3.Бөлінетін заттарға әртүрлі қосымша өрістер беруге болады (гравитациялық, электрлік, магнитті және т.б.), бұлар бөлу жағдайдаларын өзгерте отырып, хроматографияның мүмкіндіктерін кеңейтеді.
4. Хроматография – бұл бір мезгілде бірнеше компонентті бөлумен қатар олардың анықталуында біріктіретін гибридті әдіс.
5. Хроматография бірнеше аналитикалық (бөлу, идентификация, анықтау сияқты) және препаративті (тазалау, оқшаулау, концентрлеу сияқты) мәселелерді шешуге мүмкіндік береді. Бұндай міндеттерді оларды біріктіре отырып, “on line” түрінде жүргізу арқылы шешуге болады.

ХРОМАТОГРАФИЯЛЫҚ БӨЛУДІҢ ПРИНЦИПТЕРІ

Бөлу сорбент қабаты арқылы компоненттердің қозғалу жылдамдығының әртүрлілігіне байланысты жүзеге асырылады. Бөлу эффектісі хроматографиялық қоспаның компоненттері белгілі бір бөлу жүзеге асырылатын қашықтықты берілген қосылысқа тән жылдамдықпен өтуіне негізделген. Теориялық тұрғыдан алғанда, компоненттердің қозғалу жылдамдығы еріткішке, заттардың табиғатына, олардың концентрациясына байланысты болмауы керек, бірақ кейде практикада бұл принциптер іске аспайды. Хроматографиялық процесс - тепе-теңдік процесі, ол тепе-теңдіктің жаңа күйіне әкелетін сорбция және десорбция, еру және элюирлеудің қарапайым актілерінен тұрады. Хроматографиялық бөлудің негізгі күрделі мәселесі: пиктердің уақыт өте келе шайылуы. Градиентті хроматографияда барлық пиктер өте жіңішке келеді. (Қандайда бір физикалық шаманың белгілі бір ұзындықта қозғалу барысында өсу немесе кему бірлігі – градиент деп аталады).