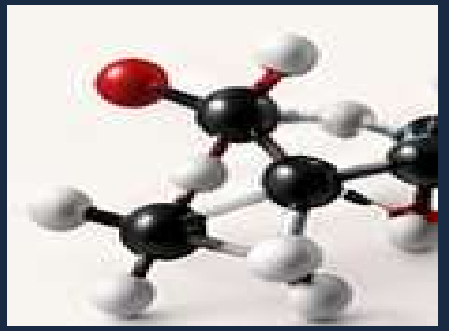
Дәріс 7. Заттар мен материалдарды физика-химиялық талдау әдістері. Әдістердің жіктелуі. Әдістердің негізгі сипаттамалары.





Дәріскер: х.ғ.к., доцент

Кудьярова Ж.Б.

Дәрістің мақсаты: білім алушыларды материалдарды зерттеудің физика-химиялық әдістерімен таныстыру, әдістерді жіктеу және негізгі сипаттамаларын талдау

Физикалық зерттеу әдістерінің жалпы сипаттамасы

Химия ғылымға айналған сәттен бастап (одан да бұрын - алхимия кезеңінде) реакциялық ыдыста не бар және ол заттармен қандай өзгерістер болатынын анықтау қажеттігі туды. Бастапқы реагенттердің құрамы, олардың құрылымы мен қасиеттері, соңғы және аралық өнімдердің құрамы, реакция жүруіне және олардың нәтижесіне берілген шарттардың әсері, химиялық өзгерістер жылдамдығы туралы және т.б. сауалдар пайда болды. Осы сауалдарға жауап беру үшін қарапайым және күрделі химиялық әдістер талдауының түрлері - сандық және сапалық талдаулар жасалды. Бірақ XX ғасырдың басында бұл әдістер ғалымдардың тілегін қанағаттандыра алмады. Элементтік құрамы мен функционалдық топтарын анықтаумен қатар, зат бөлшектерінің құрылысын (геометриялық) және олардың өзгеру динамикасын ескеру қажеттігі туды, ал оны таза химиялық әдістермен жасау мүмкін емес болды.

Анықталатын қосылыстар белгілі агрегаттық күйде жиілігі әртүрлі немесе энергиясы әртүрлі бөлшектер шоғымен және электромагниттік сәулемен зондталып, заттан өткен немесе шағылысқан сәулелердің сипаттамасынан алынатын әдістер ақпараттары бірінен соң бірі дами бастады. Сипаттамалар электрон тығыздығының бөлшекте таралуына, олардың конфигурациясына, электронды-тербелмелі-айналмалы деңгейлердің таралуына, сонымен қатар атом ядроларының құрамына тәуелді. Сонымен, біздің айтып өткен сипаттамаларымыз атомдар мен молекулалардың ***физикалық*** қасиетіне сәйкес келетіндіктен, қарастырылатын әдістер тобы ***физикалық зерттеу әдістері*** деп аталады.

Химиядағы физикалық зерттеу әдістерінің түрлері бүгінгі күнде өте көп, сондықтан ғалым-химик оларды жақсы түсініп, мүмкіндіктерін, әлсіз, күшті жақтарын білуі қажет, мәселелерді шешуде қолдана білуі керек. Осы курстың көлемінің шектеулілігіне байланысты, химиктердің практикасында кең тараған оптикалық атомды эмиссиялық және абсорбциялық спектроскопия (АЭС пен ААС), жарықтың комбинациялық шашырауы (ЖКШ), инфрақызыл (ИҚ), ультракүлгін (УК) спектроскопиялары, рентгенді талдау (рентгенді құрылымды (РҚТ) және рентгенді фазалы талдау (РФТ)), рентгенді фотоэлектронды спектроскопия (РФЭС), ядролық магнитті резонанс (ЯМР), электрондық парамагниттік резонанс (ЭПР) спектроскопиялары, масс-спектрометрия, газды хроматография, электронды-зонды әдістер сияқты физикалық зерттеу әдістері қарастырылады. (Егер жоғарыдағы келтірілген анықтамаға сүйенетін болсақ, газды хроматография әдісі физикалық зерттеу әдістеріне жатпайды. Осы курсқа газды хроматография әдісі мен оның жалпы идеологиясы, аспаптың бейнеленуі химик-студенттерге басқа жалпы курстарда қарастырылмайтынына байланысты еніп отыр). Жоғарыда келтірілген әдістердің кең таралуының себебі, мысалы, органикалық химия бойынша жазылған жұмыстарда алынған заттар ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия немесе ЯМР-спектроскопия әдістерімен сипатталмаса, онда нәтижелерді халықаралық журналдарға мақала ретінде басылымға жіберілмейді.



Химиядағы негізгі мәселелердің бірі - молекуланың химиялық құрылымын идентификациялау және анықтау. Қазіргі кезде осы мәселені шешу үшін олардың мүмкіндіктерінің көптігі және дәлдігі мен сезімталдығы аса жоғары болғандықтан, әрі қолайлығына қарай (оларды қолданғанда уақыт көп жұмсалмайды) көбінесе физикалық зерттеу әдістері қолданылады. Алдымен зат идентификацияланады, яғни келесі кезеңдерде сапалық талдау жасалады (егер талданатын қоспа болса, онда сандық талдау да жасалады):

1. Элементтік талдау және брутто-формуласын анықтау;
2. Заттың жіктелуі (негізгі функционалдық топтарды және көміртегі қаңқасының фрагментін анықтау); 3
3. Құрылымдық формуласын анықтау;
4. Қажет болған жағдайда сандық талдау жасау;
5. Молекуланың конфигурациясы және конформациясы туралы негізгі мағлұмат алу.



Физикалық зерттеу әдістерінде екі есеп қарастырылады, олар:

тура есеп және кері есеп. Физикалық қасиеттердің жиынтығынан тұратын затпен әсерлескеннен кейін сәуленің, өрістің немесе бөлшек ағынының өзгеруін анықтау әдістердің ***тура есебі*** деп аталады. Химиктер үшін осы өзгерістер негізінде, яғни физикалық әдістерді қолданудағы эксперимент нәтижесінде заттың физикалық қасиеттерін немесе молекуланың параметрлерін анықтайтын ***кері есепті*** шығару маңызды болып табылады. Кері есепті шығару арқылы әдістің мүмкіндігін, оның сезімталдығын, дәлдігін, қолайлылығын, практикалылығын сипаттауға болады. Бірақ, өкінішке орай, зерттелетін объектінің тура есепке кіретін барлық параметрлерін анықтау мүмкін емес.

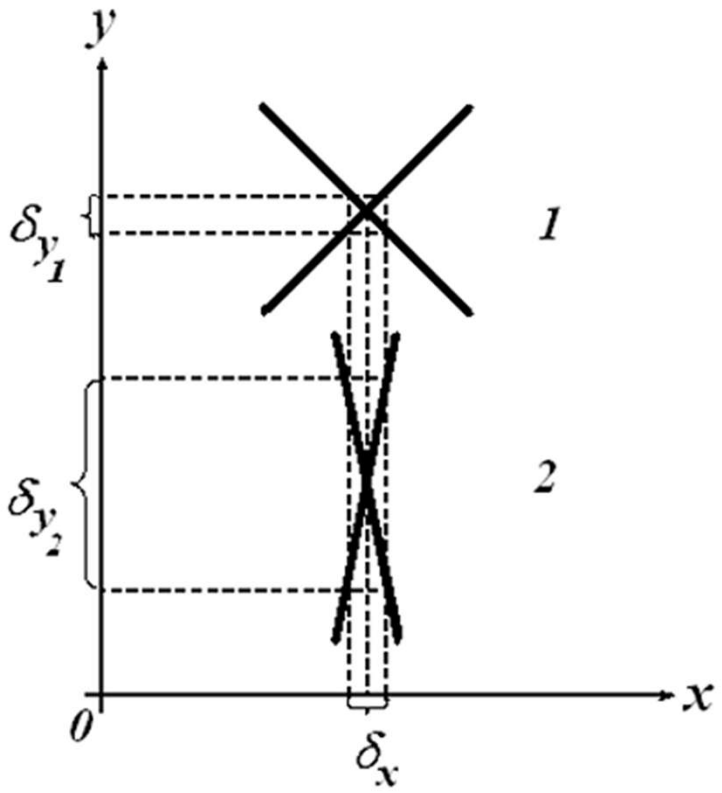
Кері есепті екі түрге бөледі – ***дәлдікпен*** және ***дәлдіксіз*** қойылған есептер. Егер кері есеп дәлдікпен қойылған болса, онда:

1) әрбір өлшенетін нәтиженің шешімі (молекула параметрлері) болады;

2) бұл шешім біреу ғана (жалғыз);

3) алғашқы шарттың аз өзгерістерінде шешім тұрақты күйінде болады.

Кері есептің дәлдігі (1 және 2-пункттер бойынша), мысалы, тербелмелі спектроскопияда күш тұрақтыларын анықтағанда, яғни күш тұрақтылары нормалды тербелістің жиіліктер мөлшерінен артық болғанда, теңдеулер мөлшерінің жеткіліксіздігімен анықталады, дәлдіксіз қойылған есептің тағы бір сипаттаушы белгісі – күрделі молекуланың геометриясын спектрден табылатын 3 инерция моменті бойынша ғана анықтауға талаптану болып табылады. Егер өлшеу қателіктері есепте анықталатын параметрлердің шамасына әсер етпейтіндей болса, кері есептің дәлдігі 3-пункт бойынша сақталады.



1 - шарты дұрыс қойылған жүйе

$(a_1 \neq a_2,\ b_1 \neq b_2)$

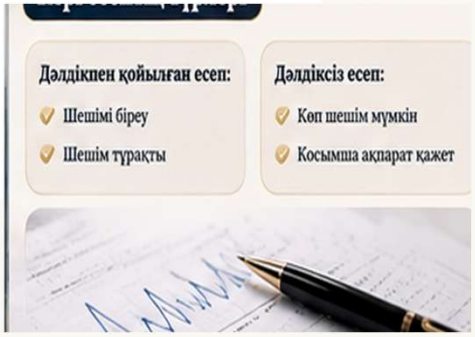
$$\begin{cases} y_1 = a_1 x_1 + b_1 \\ y_2 = a_2 x_2 + b_2 \end{cases}$$

2 - шарты дұрыс қойылмаған жүйе

$(a_3 \approx a_4,\ b_3 \approx b_4)$

$$\begin{cases} y_3 = a_3 x_3 + b_3 \\ y_4 = a_4 x_4 + b_4 \end{cases}$$

1-сурет. Түзулердің қиылысу нүктелерін анықтау есебі



Физикалық зерттеу әдістерінің жіктелуі

Физикалық зерттеу әдістерінің жалпы сипаттамасы мен жалпы жіктелуі зондтайтын сәулелердің, өрістердің, бөлшектердің энергиялары арасындағы арақашықтық негізінде құрылады. Төменде келтірілген 1-кестеден көрініп тұрғандай, қолданылатын энергиялардың арақашықтығы әртүрлі әдістер үшін реті бойынша ерекшеленеді.

Сонымен қатар физикалық зерттеу әдістерінің келесі жіктелу нұсқалары да кең тараған:

- заттардың өріспен, сәулемен, бөлшектермен әсерлесу сипаты бойынша (оптикалық спектроскопия және радиоспектроскопия; дифракциялық, электрлік, ионизациялық және т.б. әдістер);
- заттың анықталатын қасиеттері мен молекула параметрлері бойынша (геометриялық құрылысын, дипольдік моментін, әртүрлі энергетикалық күйлерді анықтау әдістері);
- таралуы бойынша (аспаптарды қолданудың ең қарапайым түрінен жоғарғы қиындықты түрлеріне дейін, басқаша айтқанда – әр әдіспен заттарды идентификациялау тереңдігі бойынша) жіктелу.

1-кесте

Кейбір физикалық зерттеу әдістерінің энергетикалық сипаттамасы

Физикалық зерттеу әдістері	Рентгенді спектро-скопия	Масс-спектро-метрия	Электронды УК-спектро-скопия	Тербел-мелі ИҚ-, ЖКШ спектро-скопиясы	Газды хромато-графия	ЭПР-спектро-скопия	ЯМР-спектро-скопия
Энергия, Дж/моль	$10^{9} \div 10^{7}$	$10^{7} \div 10^{6}$	$10^{6} \div 10^{4}$	$10^{4} \div 1$	$10^{2} \div 10$	$10 \div 10^{-1}$	$10^{-2} \div 10^{-3}$
Толқын ұзындығы, нм	$10^{-2} \div 1$	-	$3 \div 800$	$900 \div 10^{6}$	-	$\approx 3 \cdot 10^{7}$	$\approx 5 \cdot 10^{9}$

Физикалық зерттеу әдістерінің ең маңызды жалпы сипаттамалары:



- құрылғының сезімталдығы;
- айыру қабілеті;
- сипаттамалық уақыты.

Сезімталдық – берілген әдіс үшін талдауға жеткілікті интенсивтілігі бар сигнал беретін заттың минималды мөлшерімен анықталады (көп жағдайда сигнал интенсивтілігі шудың деңгейінен екі есе артық болу керек деген талап қойылады).

Әдістің ***айыру қабілеті*** деп аспаптардың спектрде бір-біріне жақын орналасқан сызықтарды бөліп тіркеу қабілетін айтады. Жалпы айтқанда, аспаптың айыру қабілеті неғұрлым жоғары болса, спектрден соғұрлым көп мағлұмат алуға болады. Бірақ айыру қабілетін өсіргенде сезімталдығының төмендеуіне алып келеді, сондықтан мұндай жағдайларда талданатын заттың жеткіліксіздігіне байланысты сезімталдығының өсуі мен айыру қабілетінің төмендеуі арасындағы ымыраға барады.

Әдістің ***сипаттамалық уақыты*** соңғы уақыт аралығында сәуленің немесе бөлшек ағынының затпен әсерлесуі жүретін шамамен анықталады. Егер осы уақыт аралығында зерттелетін жүйеде әртүрлі күйлер арасында ауысулар болса, онда әсерлесу нәтижесі осы күйлер бойынша орташаланады. Мысал ретінде келесі конформациялар арасындағы ауысуларды қарастыруға болады:

«кресло» ⇔ «ванна»; протонды алмасу A-H...B ⇔ A...H-B; кето-енолды таутомерия және т.б.

Сәулеленудің белгілі кванттық қатынастарын пайдаланып, әдістің сипаттамалық уақытын Δt табамыз:

$$\Delta E = h\nu \qquad \text{(К.1)}$$

$$\Delta E \cdot \Delta t \geq \hbar \qquad \text{(К.2)}$$

бұдан $$\Delta t \geq \frac{\hbar}{\Delta E} = \frac{1}{2\pi\nu} \qquad \text{(К.3)}$$

немесе $$\Delta t \geq \frac{\lambda}{2\pi c} \qquad \text{(К.4)}$$

және бөлшек шоғы үшін:

$$\Delta t \geq \frac{\hbar}{E} = \frac{h}{m\nu} \cdot \frac{1}{\pi\nu} = \frac{\lambda}{\pi\nu} \qquad \text{(К.5)}$$

мұндағы, Е - фотонның немесе бөлшектің энергиясы; ν – сәулелену жиілігі; h – Планк тұрақтысы; $\hbar$ – 2π - ге бөлінген Планк тұрақтысы; λ – толқын ұзындығы; m – бөлшек массасы; c – жарық жылдамдығы; v – бөлшек жылдамдығы.

Сонымен, Δt осы әдісте қолданылатын сәулелену жиілігіне кері пропорционал. Зерттелетін күйлердің орташа өмір сүру уақытын $\tau = 1/k_1$ деп қабылдайық, мұндағы k_1 – бірінші реттік ауысулардың жылдамдық тұрақтысы; онда әрбір күйдің энергетикалық деңгейі $\delta E \approx \hbar / \tau$ аралығында жайылып түседі, сонда жаңағы күйден ауысқанда сызықтың ені келесі теңдеумен өрнектеледі:

$$\delta\nu = \delta E / h = \frac{1}{2\pi\tau} \qquad \text{(К.6)}$$

Егер ауысулардың өзара өзгеретін жиілігі ν_1 және ν_2 молекулалардың арасында жүретін болса, бірақ жиіліктер айырмашылығы $\Delta\nu = \nu_1 - \nu_2$ екі сызықтың орташа енінен $\delta\nu = (\delta\nu_1 + \delta\nu_2)/2$ аз болса, онда сызықтар бірігіп кетеді. Сонымен, сызықтардың бірігу шарты келесі қатынаспен бейнеленеді:

$$\delta\nu = \frac{1}{2\pi \cdot \tau} > \Delta\nu \qquad \text{(К.7)}$$

немесе

$$\tau < \frac{1}{2\pi\Delta\nu} \qquad \text{(К.8)}$$

Осыған байланысты, егер сипаттамалық уақыт $\Delta t < \tau$ болса, онда екі сызық байқалады. Бірақ, егер кері қатынас орындалса, онда жылдам процесті бақылау үшін Δt аз болатындай әдісті таңдап алу керек.

Бақылау сұрақтары:

1. Материалдарды зерттеудің физика-химиялық әдістерін жіктеңіз.
2. Әдістердің негізгі сипаттамаларын талдаңыз.
3. Құрылғының сезімталдығы мен айыру қабілетін түсіндіріңіз.
4. Әдістің сипаттамалық уақытына тоқталыңыз.

Әдебиеттер:

1. Полуэктова В. А., Мухачева В. Д. Физико-химические методы анализа. Теория и практика: учебное пособие. — М.; Вологда: Инфра-Инженерия, 2025. — 200 с.
2. Шишмарёв В.Ю. Технические измерения и приборы. –М.: Академия, 2022. – 380с.
3. Плисс Е. М. Физико-химические методы анализа: учебник для вузов. — М.: Юрайт, 2025. — 198 с.
4. Инструментальные методы в химии / под ред. В. В. Лунина, А. К. Буряка. — М.: КУРС, 2024. — 360 с.
5. Березина С. Л., Горячева В. Н., Елисеева Е. А., Шабатина Т. И. Физико-химические методы анализа. Часть 1. — М.: Издательство МГТУ им. Н. Э. Баумана, 2020. — 72 с.

Назарларыңызға рахмет!

