5 dərs

Kalibrləmə qrafikinin qurulması üsulu ilə spektrofotometrik təyinat.

Kalibrləmə qrafikləri yalnız fiziki və fiziki-kimyəvi analiz üsullarında istifadə olunur. Fiziki və fiziki-kimyəvi proseslərin uğurlu təsviri haqqında nəzəri fiziklərin qalib hesabatları fonunda sual yaranır: əgər hər şey bu qədər yaxşı öyrənilibsə, onda ümumiyyətlə, kalibrləmə qrafiklərinə nə ehtiyacımız var? Onlar nəzəri cəhətdən nəzərə alınması çətin olan təhlil prosesinə təsir edən bütün amilləri nəzərə almaq üçün lazımdır. Bu növ amillərə kimyəvi reaksiyanın mürəkkəb kinetikası, anomal tarazlıq sabitləri, aktivlik əmsalları və s. Buradan belə nəticə çıxır ki, nəzəri proqnozlara vaxt ayırmaqdansa, kalibrləmə planını qurmaq daha asandır.

Kalibrləmə qrafikinin qurulması prinsipi sadədir. Tərkibində yoxlanan maddənin miqdarı məlum olan bir neçə standart məhlul hazırlanır (5-6 məhlul, nadir hallarda 4-dən az). Hər bir standart məhlulda analitik siqnal (optik sıxlıq) bu tip analizdə istifadə olunan alətlə ölçülür (spektrofotometr). Ölçmə nəticələrinə əsasən, optik sıxlıq və qatılıq arasında asılılığı göstərən qrafik qurulur. Qurulmuş qrafik kalibrləmə qrafikidir. Bundan əlavə, hər şey daha da sadələşir: analiz edilən məhlulda ölçmələr aparılır, burada analitin konsentrasiyası müəyyən edilməlidir. Analitik siqnalın dəyərini aldıqdan sonra kalibrləmə qrafikindən istifadə edərək bu siqnala uyğun konsentrasiya tapılır. Bu, analiz prosedurunu tamamlayır.

Sadəlik sadəlikdir, lakin kalibrləmə qrafikinin qurulmasının bəzi texniki detallarını izah etmək lazımdır. Kalibrləmə qrafiki haqqında danışarkən, onlar həmişə (bir neçə istisna olmaqla) düz xətt deməkdir. Düz xətt ya optiki sıxlığın konsentrasiyaya qarşı təbii funksiyasıdır, ya da kalibrləməni düz etmək üçün eksperimental məlumatlar xəttiləşdirilir.

Spektrofotometrik analiz metodu üçün kalibrləmənin qurulmasına bir misal verək. Rəngli məhlulların optik sıxlığı məhluldakı rəngli maddənin konsentrasiyasından xətti asılıdır. Bunu Bouger-Lambert-Beer qanunu sübut edir:

A = ε \* C \* l,

harada

D - optik sıxlıq;

ε - molar udma əmsalıdır;

C - məhlulun molar konsentrasiyası, mol/l;

l – qat qalınlığı, sm.

Beləliklə, kalibrləmə qrafikinin forması haqqında nəticə birmənalı deyil: qrafik düz xətt olmalıdır və sıfırdan başlamalıdır.

Ancaq kalibrləmə çox vaxt sıfırdan başlamır və kalibrləmə əyrisinin xətti konsentrasiya hədləri var. İkinci xüsusiyyətlə uzun müddət məşğul olmaq mümkündür və heç bir faydası yoxdur, buna görə də yalnız xətti kalibrləmə bölgəsindən istifadə edərək, bu faktı qəbul edəcəyik və buna dözəcəyik. Ölçmə xəttinin sıfırdan başlamasına mane olan adətən iki səbəb var. Birinci səbəb ciddi deyil və asanlıqla aradan qaldırıla bilər. Bu, küvetlərin bir qədər fərqli ölçülərə və ya şüşə qüsurlarına malik olmasından ibarətdir. Bu fərq kiçikdir və 0,001-0,002 vahid optik sıxlığa çata bilər. Bu fərqi ölçmək çətin deyil, kyuvetləri analiti olmayan fon məhlulu ilə doldurmaq və məhlulların bir-birinə nisbətən optik sıxlığını ölçmək kifayətdir.



**C**

Yoxlanılan maddənin konsentrasiyasından xüsusi udma göstəricisi ilə xətti asılılığı ilə kalibrləmə qrafikinin qurulması variantları:

A - Buqer-Lambert-Ber qanunu müşahidə olunur, düz xətt sıfır nöqtəsini tərk edir, kalibrləmə qrafikinin düzgün versiyası

C - sistematik amilin təsiri var, bu amilin nəzərə alınacağı boş nümunə ilə müqayisədə onu ölçmək məsləhətdir.

B - maddənin aşağı konsentrasiyaları ölçülmədiyi üçün ölçmə səhvdir. Qrafik fərqli bir kalibrator və ya başqa alətdə yenidən işlənməlidir.

B qrafiki alındığı zaman, ondan istifadə edə bilərsiniz, lakin faktoru hesablayarkən nəzərə alınmalı olan sistematik bir səhv var:



burada a y oxunda 0-dan kalibrləmə qrafikinin əvvəlinə qədər olan seqmentdir.

B qrafiki alınarsa, ondan istifadə edilə bilməz, çünki kalibratorun aşağı konsentrasiyaları bu qrafikdən müəyyən edilmir.

Kalibrləmə xətti küvetin ölçülərindəki fərqdən daha böyük bir dəyərlə sıfırdan başlamazsa, onda analitlə məhlulun rənginə səbəb olan reagentin qismən parçalanmasından danışa bilərik. Başqa sözlə, reagentin parçalanması nəticəsində müəyyən ediləcək maddə ilə reaksiyaya girən az miqdarda maddə əmələ gəlir. Əlbəttə ki, buna göz yuma bilərsiniz, amma bunu etməmək və reagenti təmizləməyə məruz qoymaq daha yaxşıdır. Bu bu, sonrakı analizlərin etibarlılığını əhəmiyyətli dərəcədə azaldan mənfi reaksiyaları istisna etmək üçün edilməlidir.

Kalibrləmə qrafikini qurarkən müəyyən tələblər var.

1. Sıfır və minimum kalibrləmə nöqtəsi arasında xətti müəyyən etmək lazımdır: bunun üçün aşağı konsentrasiyalı kalibratorlardan istifadə edilməlidir, yəni çox aşağı konsentrasiyalar üçün kalibrləmə sxemi çəkilməlidir ki, burada hesablamalar aparmaq mümkün olsun.

2. Qanunun yüksək konsentrasiyalarda saxlanmasını təmin etmək üçün kalibrləmə nöqtəsinə yaxın maddənin maksimum konsentrasiyasını ölçmək lazımdır.

3. Variasiyanın təsirini təxmini olaraq qiymətləndirin. Bunun üçün 20 dəfə üçüncü (orta) konsentrasiyanı təyin edin, orta hesab və standart kənara çıxmanı hesablayın. Arifmetik orta ilə yeni bir qrafik çəkin. Əsas diaqramdakı bütün nöqtələr yeni çəkilmiş xəttdən standar kənaraçıxmadan 1,2-dən çox kənara çıxmamalıdır.

Ciddi şəkildə riayət edilməli olan daha bir qayda var: kalibrləmə əyrisindən kənarda analitik təyinatlar etməyin. Bu, yaxşı bir şeyə gətirib çıxarmaz, çünki böyük bir sistematik səhv əldə etmək riski böyükdür. Ancaq burada xoşagəlməz bir istisna var. Kalibrləmə xətti sıfırdan başlayırsa (əgər nəzəri olaraq sıfırdan başlamalıdırsa), onda aşağı kalibrləmə həddinin altında müəyyən etmək mümkündür. Düz xətt sıfırdan gəlməlidirsə, lakin ondan gəlmirsə, onda bir maddənin aşağı konsentrasiyalarını təyin edərkən səhv etmək riski qaçılmaz olaraq dəfələrlə artır!