

İNSTRUMENTAL ANALİZ METODLARI

DƏRSLİK

**R.Ə. ƏLİYEVƏ
S.R. HACIYEVƏ
A.Q. HÜSEYİNLİ**

*Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin Elmi-Metodiki
Şurasının « Kimya və kimya texnologiyası » bölməsinin
17 yanvar 2007-ci il tarixli 23 nömrəli protokolu ilə
dərslik kimi təsdiq edilmişdir.*

«Elm və təhsil»
Bakı – 2010

543
264

Elmi redaktorlar:

prof. E.İ.Əhmədov
dos. P.R.Məmmədov

Rəyçilər:

prof. Ə.N.Qurbanov
prof. Ö.M.Əliyev

**Dərslük Bakı Dövlət Universitetinin Tədris-Metodik
Şurası tərəfindən nəşrə tövsiyyə edilmişdir**

R.Ə.Əliyeva, S.R. Hacıyeva, A.Q.Hüseynli. Instrumental analiz metodları.
Bakı, «Elm və təhsil», 2010 – 280 səh.

Instrumental analiz metodları dərsliyi ali təhsilli kadrların hazırlanması üçün nəzərdə tutulmuşdur. Kitabda müasir dərslük proqramına uyğun olaraq, ən önəmli instrumental analiz metodları barədə yığcam və əhatəli materiallar verilmişdir.

Dərslükdən proqram yükləri uyğun olan universitetlərin kimya, kimya-texnologiya, biologiya, tibb və əczaçılıq fakültələrinin tələbələri, magistrlər, aspirantlar, elmi işçilər və müəllimlər istifadə edə bilərlər.

ISBN 978-9952-8024-2-9

© R.Əliyeva, S.Hacıyeva, A.Hüseynli 2010

ÖN SÖZ

Instrumental analiz metodları universitetlərin tədris prosesində əsas yerlərdən birini təşkil edir. Müasir texnikanın inkişafı və təkmilləşdirilməsi, yeni texnoloji proseslərin hazırlanması, sənaye, farmakoloji və qida məhsullarının keyfiyyətinə nəzarət, yüksək saflığa malik olan maddələrin alınmasında instrumental analiz metodlarını tətbiq etmədən həyata keçirmək mümkün deyil.

Sovet dönəmində ana dilimizdə olan kitablar yox dərəcəsindəydi. Ölkəmiz müstəqilliyini qazandıqdan sonra universitetlərimizdə ana dilimizdə yazılan kitabların sayı artmaqdadır. Tələbələrimizin əcnəbi dillərini yaxşı bilməmələrindən belə fənlərin yaxşı mənimsənilməsini çətinləşdirir. Ana dilində yazılan yeni kitablar tələbələr tərəfindən oxuduqlarında asanlıqla mövzuları anlayaraq öyrənmələrini yaxşı təmin edə bilər.

Ana dilimizdə yazılmış çoxlu sayda dərsləklərin olmaması, tələbələrin hər hansı bir elmlə əlaqədar dərsi tam olaraq qavramaq və öyrənmə bilmək üçün ədəbiyyatda çox sayda əcnəbi dilində olan mənbələrdən istifadə etməkdə çətinlik çəkirlər. Çox təəssüf ki, instrumental analiz metodlarından dərslər alan tələbələrimiz, müəllimlərin mühazirələrindən başqa ana dilimizdə mənbə tapmamaqdadırlar. Ona görə də kimya, biologiya, ərzaçılıq və mühəndislik fakültələrində instrumental analiz metodları fənnini alan tələbələr çox çətin qavrayır.

Bütün bunları nəzərə alaraq analiz metodlarını və cihazların çox sürətlə inkişaf etməsi ilə əlaqədar olaraq tələbələrimiz üçün çox önəmli olan instrumental analiz metodları dərslərini ana dilimizdə yazmağa qərar verdik. Kitabı ana dilimizdə bütün tələbələrin asanlıqla anlaya biləcəyi bir şəkildə hazırladıq. Ona görə də kitabda gözdən qaçmış yanlışlıqlar və xətalər ola bilər.

Instrumental analiz metodları dərslərinin yazılmasında,

instrumental analiz metodlarına aid çoxlu sayda kitablardan və məqalələrdən istifadə edilmişdir. Kitabda hər bir metodun qısa nəzəri əsasları, müasir cihazların iş prinsipləri və sxemləri, şəkillər və praktiki işlər verilmişdir.

Kitabın nəşrə hazırlanmasında əməyinə hörmətlə yanaşdığımız Hüseyinli Telmana, Kamrana, Səbinəyə, Elşənə və əməyi olan hər kəsə təşəkkürlərimizi bildiririk.

AMEA-nın müxbir üzvü, prof. R.Ə.ƏLİYEVƏ
prof. S.R.HACIYEVƏ
dos. A.Q.HÜSEYİNLİ

BÖLMƏ I

ANALİTİK METODLARIN TƏSNİFATI

Analitik kimya maddə nümunələrinin kimyəvi tərkibini göstərən metodları tədqiq edən bir elmdir. Analitik kimya vəsfi olaraq atom və molekul haqqında məlumat verir və ya maddələrdəki funksional qrupları müəyyən edir. Miqdarı olaraq isə bu birləşmələrin miqdarı haqqında məlumat verir.

Analitik metodlar əsasən klassik və instrumental metodlar olaraq sinifləndirilir. Bu sinifləndirmə daha çox tarixi bir sinifləndirmədir. Bəzən klassik metodlar yaş-kimyəvi metodlar olaraq adlandırılarkən, yüz ilə yaxın bir zamandır ki, instrumental metodlar bu metodları üstələməkdədir.

Klasik metodlar. Tətbiqi kimyanın ilk illərində, analizlərin çox hissəsi analizi təyin edilən nümunədəki birləşmələrin (analitlərin) çökmə, ekstraksiya və ya qovma metodlarından istifadə etməklə bir-birlərindən ayrılması şəklində təyin edilirdi.

Vəsfi analiz üçün ayrılan birləşmələr daha sonra uyğun reaktivlərlə işlənilib rəngləri, qaynama və ya ərimə nöqtələri, müxtəlif həlledicilərdə həll olmaları, qoxuları, optik xassələri və ya sındırma əmsalı yolu ilə təyin edilə bilən hala gətirilirdi. Miqdarı analiz üçün təyin edilən maddə miqdarı qravimetrik və ya titrimetrik ölçmələrlə təyin edilirdi.

Qravimetrik analizdə, təyin edilən maddənin kütləsi və ya analizdən əldə edilmiş bir başqa birləşmənin kütləsi təyin edilirdi. Titrimetrik analizdə isə ölçməsi təyin edilən maddə ilə tamamilən reaksiyaya girən standart bir reaktivin kütləsi və ya həcmi tapılırdı.

Klasik metodlar hələ də bir çox laboratoriyalarda təyin edilən maddələrin ayrılması və təyini üçün istifadə edilməkdədir. Ancaq zaman keçdikcə bunların istifadəsi azalmaqda və yerlərini instrumental metodlar almaqdadır.

Instrumental metodlar. XX əsrin sonlarında kimyaçıları, analitik problemlərin həllində klassik metodlardan istifadə etməklə yanaşı, başqa xassələrə malik istifadə yollarını araşdırmağa başladılar. Beləliklə, təyin edilən maddələrin keçiricilik, elektrod potensialı, şüa absorpsiyası və ya emissiyası, kütlə-yük nisbəti, flüoressens kimi xassələrinin qeyri-üzvi, üzvi və biokimyəvi miqdarı analizlərdə istifadə edilməyə başlandı. Bunların da içində xromatoqrafik və elektroforetik metodlar qovma,

ekstraksiya və çökdürmə metodlarının yerini alaraq vəsfi və miqdarı təyinatlardan öncə mürəkkəb nümunələrin birləşmələrinə ayrılmasında böyük rol oynadı. Ayırma və təyinat üçün istifadə edilən bu metodların hamısı instrumental metodlar olaraq adlandırıldı.

Instrumental metodların köməyiylə aparılan təyinatlar yüz ildən çoxdur ki, məlumdur. Ancaq bunların kimyaçılar tərəfindən tətbiqindəki gecikmə, sadə və etibarlı cihazların olmaması üzündəndir. Əslində çağdaş instrumental metodların inkişafı elektron və kompüter sənayesindəki inkişafdən asılıdır.

Instrumental metodların tipləri. Bu mübahisə üçün vəsfi və miqdarı analizdə istifadə edilən fiziki və kimyəvi xassələrin diqqətə alınması əhəmiyyətli olacaqdır. Cədvəl 1.1-də instrumental analizdə əsasən istifadə edilən metodların xarakterik xassələrindən bir çoxu verilmişdir. Cədvəldə istənilən xassələrin bir çoxu təyin edilən maddənin ölçülə bilməsinə cavab verməsi üçün bir enerji mənbəyinə ehtiyac var. Məsələn, atom emissiya analiz metodunda qaz halında təyin edilən maddə atomlarını əmələ gətirmək üçün, əvvəlcə təyin edilən maddənin yüksək temperaturaya yüksəlməsi lazımdır. Daha sonra bu atomlar yüksək enerji səviyyələrinə kimi həyəcanlanırlar.

Həyəcanlanmış atomların verdiyi xarakterik elektromaqnit şüa cihaz tərəfindən ölçülür. Həyəcanlanma üçün istifadə edilən enerji mənbələri öncəki misalda olduğu kimi, ani bir temperatur dəyişməsi, spektrdən seçilən bir elektromaqnit şüa, elektrik xassələrindən birinin (potensial və ya yük) həyəcanlanması və ya maddənin təbiətində olan xassələr şəklində ola bilər.

Cədvəl 1.1-də görünən ilk altı xassənin təyin edilən maddənin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsirdə olması ilə əlaqədar olduğuna diqqət edək. İlk beş xassədə, şüa enerjisi təyin edilən maddə tərəfindən əldə edilir. Bundan sonrakı beş xassə elektromaqnit şüası ilə nümunənin qarşılıqlı təsirdə olması nəticəsində meydana gələn dəyişiklikləri göstərir. Daha sonra dörd elektrik xassələrə malik olanlar göstərilmişdir. Son olaraq dörd fərqli xassələrə malik olanlar qrup halında verilmişdir. Kütlə/yük nisbəti, reaksiya sürəti, termiki xassələr və radioaktivlik.

Cədvəl 1.1-dəki ikinci sütun, müxtəlif fiziki və kimyəvi xassələrə əsaslanan instrumental metodları verilmişdir. Instrumental və klassik metodlar arasından ən yaxşı metodların seçilməsinin hər zaman asan olmadığını unutmamaq lazımdır. Instrumental metodlardan, ancaq bəziləri klassik metodlardan daha həssas ola bilər.

Bəzi birləşmələr və ya elementlər üçün müəyyən instrumental metodlar həssas olarkən, bəzi maddələrin təyində qravimetrik və ya həcmi (volimetrik) klassik metodlar daha az xətalara malik olması ilə səciyyələnilir.

Cədvəl 1.1. Instrumental metodlarda istifadə edilən fiziki və kimyəvi xassələr

Xarakterik xassələr	İnstrumental metodlar
Şüa emissiyası	Emissiya spektroskopiyası (X-şüaları, UB, görünən, elektron), Flüoressensiya, fosforessensiya və (lüminessensiya (x-şüaları, UB, görünən),
Şüa absorbsiyası	Spektrofotometr və fotometr, x-şüalar, UB, görünən, İQ; fotoakustik spektroskopiya; nüvə maqnit və elektron spin rezonans spektroskopiya
Şüa səpələnməsi	Turbidimetriya, nefelometriya; Roman spektros- kopiya
Şüa sınması	Refraktometriya
Şüa difraksiyası	X-şüaları və elektron difraksiya metodları
Şüa istiqaməti (rodasiyası)	Polarimetriya; Optik rotar dispersiyası; Dairəvi dixroizm
Elektrik potensialı	Potensiometr, xronopotensiometr
Elektrik yükü	Kulonometriya
Elektrik cərəyanı	Amperometriya, Polyaroqrafiya
Elektrik müqaviməti	Konduktometriya
Kütlə	Qravimetriya
Kütlə/yük nisbəti	Kütlə spektrometriyası
Reaksiya sürəti	Kinetik metodlar
Termiki xassələr	Termiki qravimetrik və titrimetrik. diferensial hesablama kolorimetriya; diferensial termiki analiz; termiki konduktometrik metodlar
Radioaktivlik	Aktivasiya və izotop seyrəltmə metodları

İnstrumental metodlarla hər zaman daha mürəkkəb və daha bahalı cihazların istifadə edilməsi şərt deyildir.

Doğrudan da cədvəl 1.1-də verilən qravimetrik analizdə istifadə edilən elektron tərəzi, cədvəldəki digər bəzi metodlarda istifadə edilənlərdən daha mürəkkəb və daha müasir bir cihazdır.

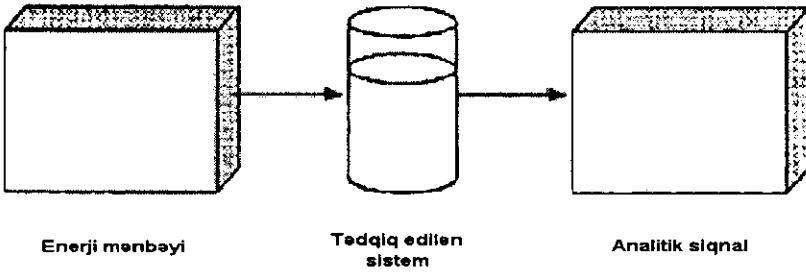
Daha öncə göstərildiyi kimi cədvəl 1.1-də verilən metodlara əlavə olaraq, bir-birinə yaxın və bənzər maddələrin ayrılmasında istifadə edilən başqa metodlar da vardır.

Bu ayrılma metodlarının bir çoxu xromatoqrafiya və ya elektroforezə əsaslanır. Xromatoqrafik ayırmadan sonra analizin tamamlanması üçün cədvəl 1.1-də verilən metodlardan biri istifadə edilə bilər. Məsələn, termiki keçiricilik, ultrabənövşəyi və infraqırmızı absorbsiya, sındırma əmsalı və elektrik keçiriciliyi bu məqsədlə istifadə edilir.

1.1. Analiz üçün cihazlar

Kimyəvi analizdə istifadə edilən cihaz maddənin fiziki və kimyəvi xassələrində məlum olmayan xassələri insan tərəfindən anlaşılana qədər gətirən bir alətdir. Buna görə də bir analitik cihaz işləyən sistem ilə tətbiqedici arasında əlaqə saxlayır. Təyin edilən maddədən informasiyanın alınması üçün öncə bir informasiyanın verilməsi lazımdır. Şəkil 1.1-də xəbərverici olaraq elektromaqnit şüa, elektrik, mexaniki və ya nüvə enerjisi ola bilər.

İnformasiya verilən, sistemdən miqdarı və təbiəti etibarlı ilə fizika və kimyanın qanunları ilə izah edilə bilən cavab signalının maddədən çıxmasını saxlayır. Alınan informasiya verilən ilə maddə arasındakı təsirdən sonra meydana gələn hadisəni əhatə edir. Məsələn, görünən sahədə dar bir şüa pikinin maddə üzərinə salınması və təyin edilən maddə tərəfindən şüanın adsorbsiyasının ölçülməsi verilə bilər. Şüa şiddəti, nümunə ilə təsirdən öncə və sonra ölçülür. Bu şiddətlərin nisbəti nümunədəki təyin edilən maddə qatılığının bir ölçüsüdür.



Şəkil 1.1. Instrumental ölçmə prosesini göstərən blok diaqramı.

Ümumiyyətlə, analitik məqsədlə istifadə edilən cihazların bəziləri cədvəl 1.2-də verilmişdir. Ölçmə işlərində informasiyanın bir şəkildən başqa bir şəklə çevrilməsinə köməkçi olan bir çox rejim vardır. Bu rejimlərin necə işləmələrini anlatmaq üçün informasiyanın necə kodlandığını və ya xarakterik elektrik signal (potensial, gərginlik, yük) olaraq bir sistemdən digərinə necə keçildiyinin anlaşılması çox əhəmiyyətlidir. Şəkil 1.2-də informasiya sahələri xəritəsində göstərildiyi kimi onları elektrik və qeyri-elektrik olaraq təsnif edirlər.

Qeyri-elektrik sahəsi. Ölçmə işləmləri qeyri-elektrik sahələrdə başlayır və sona çatır. Məlum olan bir təcrübədəki fiziki və kimyəvi xassələr bu verilən sahələrdə tapılır. Bu xassələr arasında uzunluq, sıxlıq, kimyəvi birləşmə, şüa şiddəti, təzyiq kimi cədvəl 1.1-də göstərilənlər ola bilər. Qeyri-elektrik olmayan bir sahədə ölçmə aparmaq mümkündür.

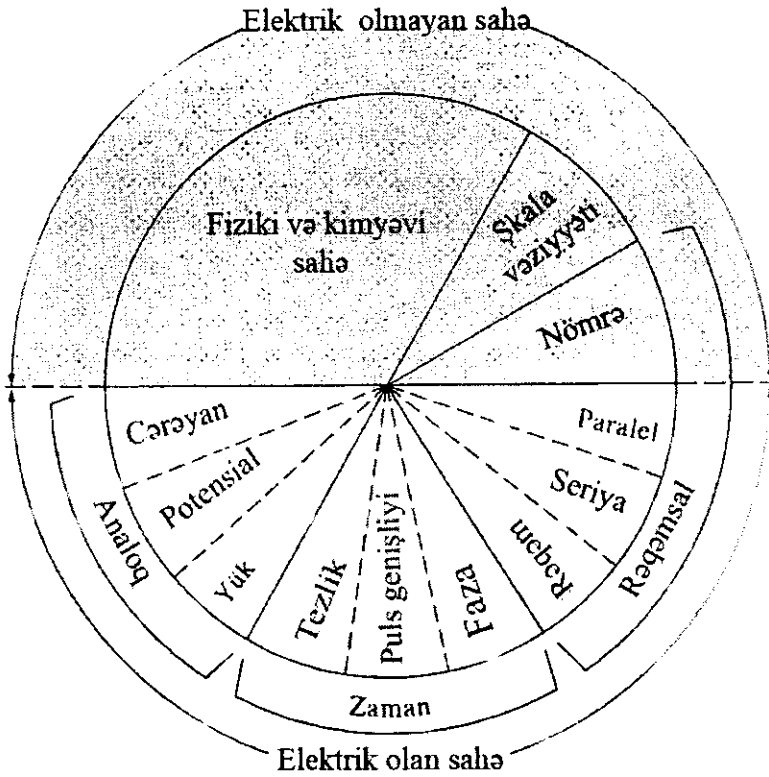
Cədvəl 1.2. Bəzi cihaz birləşmələri

Cihaz	Enerji mənbəyi	Analitik siqnal	Giriş çevirici	Çevrilmiş informasiyanın verilmə sahəsi	İnformasiyanın işlənməsi	Çıxan informasiyanı qeyd edən cihaz
Fotometr	Volfram lampası, şüşə filtri	Azalmış işıq dəstəsi	Fotosel	Elektrik cərəyanı	Ölçü şkalası	Cərəyan ölçən
Atom emissiya spektrometri	Alov	UB və ya görünən	Fotoçoxaldıcı sistem balonu	Elektrik potensialı	Yüksəldici	Yazıcı
Kulometr	Cərəyan mənbəyi	Cərəyan	Elektrodlar	Elektrik cərəyanı	Yüksəldici	Yazıcı
pH-metr	Nümunə şüşə elektrod	Hidrogen ionunun aktivliyi	Şüşə kalomet elektrodu	Elektrik potensialı	Yüksəldici	Rəqəmli vahid
X-şüaları toz difraktometri	X-şüaları balonu, nümunə	Dağılmış şüa	Fotoqraf lenti	Zahiri görüntü	Kimyəvi çevirici	Lentdə qara görüntü
Rəng müqayisəedici	Günəş şüaları	Rəng	Göz	Optik sərhəd siqnalı	İnsan beyni	Gözlə rəng görmə

Məsələn, bərabər qollu bir tərəzi ilə maddənin kütləsini tapmaq üçün tərəzinin qəfəsindəki maddənin kütləsi ilə tərəzinin digər qəfəsindəki standart maddə kütləsini fərqləndirmək (müqayisə etmək) lazımdır. Maddənin kütləsini müəyyən etməkdə istifadə edilən məlumat, təcrübəni aparan şəxs tərəfindən kodlanır və kütlələri toplayaraq məlumatı təqdim edir.

Elektron cihazlar, bildiyimiz kimi əldə olan məlumatlara informasiyanı tətbiq edər və ya onları bir sahədən digər bir sahəyə çevirə bilərlər. Elektron cihazların olması və onların sürətli, çox sayda mürəkkəb informasiyaların işləyə bilməsi səbəbiylə, elektron olmayan cihazların istifadə edilməsi ilə aparılan məlumatlar artıq keçmişdə qaldı. Buna baxmayaraq axtardığımız informasiya təyin edilən maddələrin xassələri ilə başlar və bir say ilə sona çatır. Bütün ölçmələrdəki məqsəd, son aldığımız sayılı qiymətin, təyin edilən maddənin fiziki və ya kimyəvi xassələri ilə bir nisbətə olmasıdır.

Elektrikli sahələr. İnformasiyanın elektrik xassəsi olaraq kodlanma işləri (şəkil 1.2) analog sahələr, zaman sahələri və qiymət sahələri olaraq qruplara ayrılırlar.



Şəkil 1.2. Verilən sahələrin xəritəsi. Kölgəli sahə – elektrik olmayan sahədir. Aşağı sahə isə elektrik olan sahədir. Rəqəmli sahə hər iki sahəyə aiddir (*Banvell C.N. Fundamentals of Molekular Spektroskopy. London 1987 CA*).

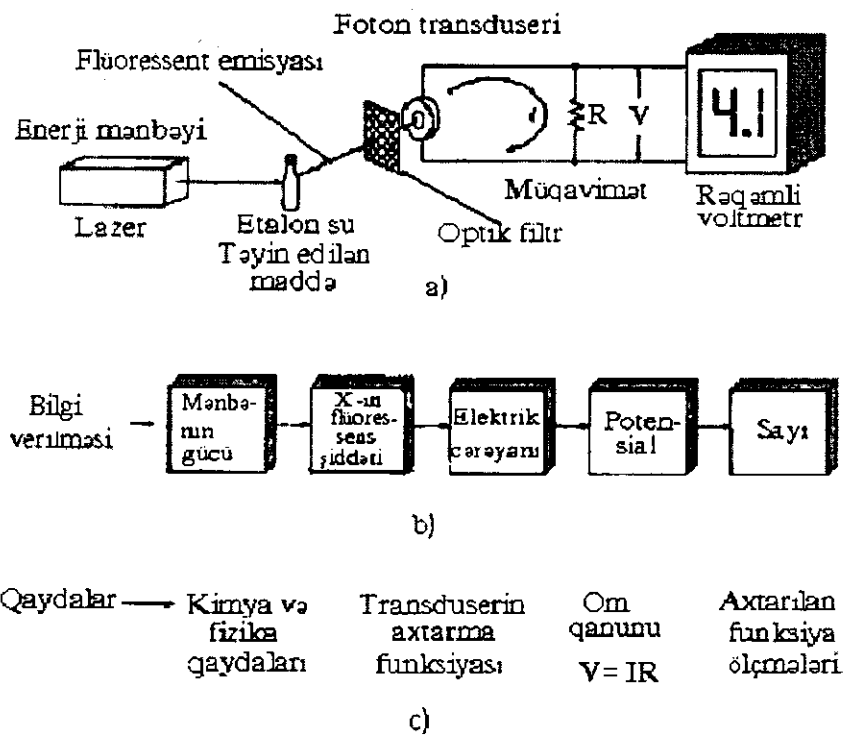
Qiymət sahə üç elektrikli sahə və bir qeyri-elektrik sahəsi olaraq dörd yerə ayrılır. Çünki hər hansı bir görüntüdə verilən qiymətlər elektronik olaraq kodlanır.

Ölçmə zamanı sahələrarası dönən seriyası olaraq göstərilir. Məsələn, şəkil 1.3-də çox az miqdarda ($1 \mu\text{g}$) xinin olan standart nümunəsinin molekulyar flüoressens şiddətinin (sıxlığının) ölçülməsi göstərilmişdir.

Analizin nəticələri sudaki xininin qatılığı şəkil 1.3-də göstərilən lazer şüası ilə həyəcanlanmadan sonra alınır. Şüa xinin molekulları ilə təsirdə olur və xininə məxsus spektral sahədə flüoressens emissiyasının əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Əmələ gələn şüanın şiddəti qatılıq ilə mütənəsbidir. Xininin qatılığı ilə əlaqəsi olmayan şüa optik filtrlə uzaqlaşdırılır. Qeyri-elektrik sahələrdə alınan flüoressens şüanın şiddəti giriş transferləri (göndərmələri) adlı bir cihaz ilə elektrikli sahəyə çevrilərək kodlanır.

Təcrübədə istifadə edilən çevirici fototranzistor adlanır.



Şəkil 1.3. Flüorimetrin blok sxemi. (Guilbault G.G. Practical Fluorescence. New York, Marsel 1990):

a) cihazın ümumi sxemi; b) cihazda müxtəlif verilən sahələri arasında məlumatın getmə istiqaməti; c) ölçmə sırasında verilən sahədə dönmə qaydaları .

Giriş tranzistoru sudan əldə edilən flüoressens şüası elektrikli sahədə şüa şiddəti ilə mütənasib olan elektrik cərəyanına (I) çevrilir. Elektrikli çıxış ilə səthə verilən şüa şiddəti arasındakı riyazi əlaqə, tranzistorun çevirmə (dönmə) funksiyası adlanır.

Fototranzistordan alınan gərginlik, R müqaviməti üzərindən keçirilərək potensial (V) əmələ gətirir. Om qanununa görə gərginlik ilə mütənasib olan bu potensial eyni zamanda flüoressens şüa şiddəti ilə də mütənasibdir. Son olaraq rəqəmsal voltmetr ilə potensial ölçülür və nümunədəki xininin qatılığı ilə mütənasib bir qiymət olaraq qeyd edilir.

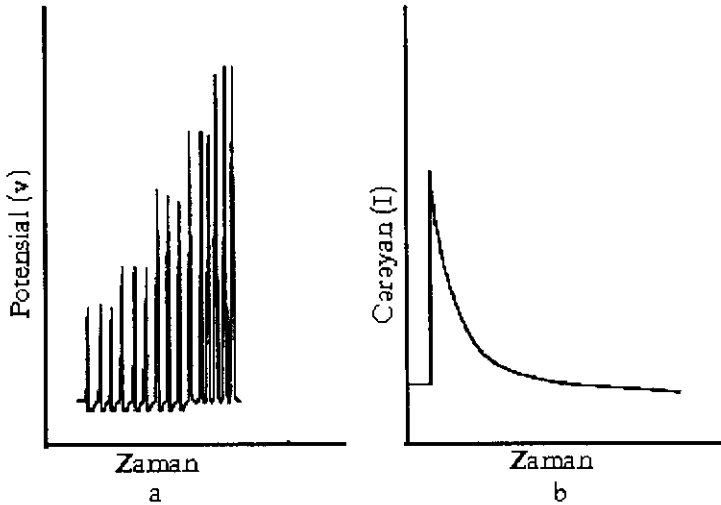
Voltmetrlər, alfa göstəricilər, elektrik motorları, kompyuter ekranları və daha bir çox bənzər cihazlar elektrikli sahədən gələn siqnalı, məlumatları qeyri-elektrik sahəyə çevirməsi üçün çıxış tranzistorları adlanırlar. Şəkil 1.3-də görülən flüorimetrin rəqəmsal voltmetri, mürəkkəb

bir çıxış tranzistorudur. Potensialı, maye bir kristal üzərində bir rəqəm halına çevrilir. Bu rəqəmlər cihazı istifadə edən şəxs tərəfindən oxunub qiymətləndirilir.

Analoq sahələr. Bu sahələrdəki informasiyalar volt, gərginlik, yük və ya güc kimi elektrik xassələri olaraq kodlanır. Bu qiymətlər şəkil 1.4-də verilmiş tipik analoq siqnallarda göstərilədiyi kimi, genişlənmə zamana görə intensiv olar.

Şəkil 1.4-də verilən zamanın funksiyası olaraq qeyd edilmiş olmasına baxmayaraq, dalğa uzunluğu, maqnit sahə şiddəti və ya temperatur kimi dəyişikliklər uyğun şərtlər altında müstəqil dəyişən ola bilər. Ölçülən fiziki və ya kimyəvi iki analoq siqnal arasındakı əlaqə, nüvə maqnit rezonans spektroskopiyası, infraqırmızı spektroskopiyaya və diferensial termiki analiz kimi çox sayda instrumental metodlar istifadə edilir və metodlarda sərfəlidir.

Şəkil 1.4 a-da içində qırmızı rəngli $\text{Fe}(\text{SCN})^{2+}$ olan reaksiya qarışığının bir monoxromatik şüa mənbəyi olan fototranzistordan keçməkdədir. Nümunə qatılığı dəyişdikcə potensial dəyişməsi də müşahidə edilə bilər.



Şəkil 1.4. Analox siqnallar (*Holler F.J. Mathcal Applications For Analytical Chemistry.,Tokyo 1994*):

- Axıcı injeksiyalı analiz təcrübəsində fotometrik deteksiya sistemindən alınan cihaz cavabı;
- Pulslu bir şüa mənbəyindən şüanın fotokatoda düşməsi ilə fotoçoxaldıcıda meydana gələn gərginlik.

Zaman sahələri. Bu sahələrdə olan məlumatlar siqnal genişliyi olmasa da siqnal dalğalanmalarının zamanla dəyişməsi ilə yığılaraq toplanır.

Şəkil 1.5-də zamana qarşı bir analog böyüklüyün qeyd edildiyi üç müxtəlif zaman sahəsi siqnalı göstərilmişdir. Bu siqnal təcrübədə əldə edilən siqnalın şəkildəki cizginin üzərində (HI) və ya altında (LO) olduğunu müəyyən etmək üçün istifadə edilir.

Şəkil 1.5-də üfiqi kəsikli cizgi sərhəd siqnalını göstərir. Sərhədin yuxarısındakı hər siqnal HI ilə, altdakı siqnal isə LO ilə göstərilmişdir. Siqnalın HI-dən LO-ya keçidi və əksinə aralarında zaman əlaqələri daxil olan məlumatlardan ibarətdir.

Periodik siqnalları əmələ gətirən cihazlarda, vahid zamanda siqnalın dövr sayı tezlik, hər bir dövr üçün lazımı olan zaman da period adlandırılır. Tezlik sahəsində informasiyaların kodlandığı instrumental sistemlərə misal olaraq Raman spektroskopiyasını və neytron aktivizasiya analizini göstərmək olar.

Bu metodlarda fotonların detektora çatma tezlikləri təyin edilə bilən maddənin emissiya şiddəti və daha doğrusu qatılığı ilə mütənasibdir. Ard-arda iki LO və HI keçidləri arasındakı zaman period və bir LO-dan HI-yə; HI-dən LO-ya olan keçidlər arasındakı vaxt puls genişliyi adlanır.

Rəqəmsal (dijital) sahələr. Hesablama sahədə məlum olan informasiya iki səviyyəli sxem ilə kodlanır. İnformasiya məlumatları bir lampa bir şüa emissiya diodu və ya bir açar kimi düşünülə bilər. Bu sistemlərin xassələri, hər birinin yalnız iki formada olmasıdır. Məsələn, lampalar və ya açar yalnız Aç-bağla (ON-OFF) şəklində işləyir. Səviyyə siqnalları da sadəcə HI və ya LO ola bilər.

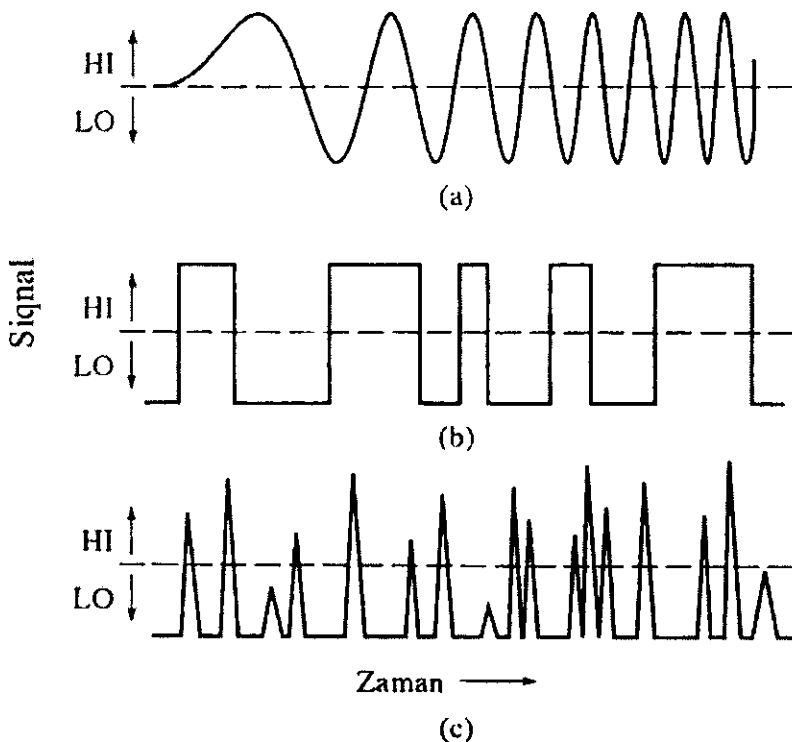
Açarların Aç-bağla prinsipini anlamaq asandır. Ancaq zaman sahəsindəki elektron siqnallar üçün HI və LO arasındakı fərqi anlamaq üçün gözəl bir siqnal qəbul edilməsi lazımdır. Belə bir qəbul təcrübənin şərtləri və istifadə etdiyimiz sistemin xassələrindən asılıdır. Məsələn, şəkil 1.5 -də göstərilən siqnal bir nüvə reaktordakı pulslardır. Ölçmədə məqsəd, müəyyən bir zaman aralığında pulsların sayılması və şüanın şiddətinin ölçülməsidir.

Kəsikli cizgi ilə göstərilən siqnal, həm çox kiçik siqnalları gözədən qaçırmamaq, həm də təcrübə ilə əlaqəsiz yüksək siqnalları atmaq üçün müəyyən bir səviyyədə seçilir.

Əgər siqnal, sərhəd siqnalını şəkildə olduğu kimi on dörd dəfə kəsərsə, o zaman on dörd dəfə nüvə hadisəsinin olması düşünülə bilər. Hadisələr sayıldıqdan sonra rəqəmlər hesablama sahəsində 14 sayı ilə kodlanır.

Şəkil 1.2-dəki (səh.10) rəqəm sahə xəritəsində deyildiyi kimi

rəqəmsal (dijital) sahə həm elektrikli, həm də qeyri-elektrik sahəyə keçir. Yuxarıdakı misalda olduğu kimi nüvə hadisələri bir elektron sayğacı ilə toplanır və rəqəm olaraq interpretasiya edilir. Təcrübə apararı tədqiqatçı, görüntünü oxuyub qiymətləndirdiyi zaman ölçülən xassəni verən sayı yenə elektron olmayan sahədedir.



Şəkil 1.5. Zaman sahə siqnalrı (*Holler F.J. Mathcal Applications For Analytical Chemistry, Sydney, Tokyo 1994*).

Nüvə hadisəsini təmsil edən hər HI-LO verilənləri bir informasiya parçasıdır və rəqəmsal sahədə təməl vahididir. Belə şəkildə toplanan rəqəmlər sayılan rəqəmsal rəqəm olaraq qəbul edilir. Məsələn, şəkil 1.5 a-dakı siqnal $n=8$ sayına qarşı gəlir.

Çünki siqnalda səkkiz tam dönmə vardır. Şəkil 1.5 b-dəki siqnal $n=5$ və şəkil 1.5 c-dəki siqnal isə $n=14$ -ə qarşı gəlməkdədir. İnformasiyanın bu şəkildə yerini dəyişməsi təsirli olmasına baxmayaraq çox məhsuldar deyildir. İnformasiyanın kodlanmasında daha yaxşı yol rəqəm və əlifba rəqəmləri göstərmək üçün ikili sistemi istifadə etməkdən ibarətdir. Bu cür kodlanmanın necə aparılmasını anlamaq üçün şəkil 1.6-dakı siqnalara baxmaq kifayətdir.

Şəkildəki siqnalın rəqəm sayı, əvvəlki kimi $n=5$ qiymətini təmsil etməkdədir. Siqnalı izləyib ossilyasiyaları saymaq. Verilən zaman, siqnalın dövr sayı ilə mütənəsidir. Şəkil 1.6-da olduğu kimi tək bir zaman aralığından beş dəfə uzun bir zaman aralığı lazımdır. Zaman aralıqları ardıcıl olaraq sıfırdan başlayaraq nömrələnmişdir.

İkili kodlama sistemində şəkil 1.6 b-dəki misalda göstərildiyi kimi, hər ardıcıl zaman aralığı üçün bir sayılan qiymət təyin edilir. Məsələn, sıfırıncı zaman aralığı $2^0=1$, birinci zaman aralığı $2^1=2$, ikinci zaman aralığı $2^2=4$ və s. şəkildə göstərilir. Hər bir zaman aralığında yalnız siqnalın HI və ya LO olub-olmamasına qərar verməyimiz lazımdır. Əgər zaman aralığında siqnal HI isə bu aralığa qarşı gələn digər siqnallar toplanaraq əlavə edilir.

Şəkil 1.6.b-də 0 və 2 aralıqlarında siqnal HI-dir. Cəm:

$$1 \times 2^0 + 0 \times 2^1 + 1 \times 2^2 = 5$$

şəkildə göstərilir. Beləliklə, sadəcə üç zaman aralığının olduğu kosmosda $n=5$ sayı qeyd edilir.

Şəkil 1.6.a-dakı misalda eyni sayı tapmaq üçün beş zaman aralığına ehtiyac vardır. Bu sərhədli misalda ikili-kodlu rəqəmlər sayılan rəqəmlərdən iki dəfə çoxdur.

Daha maraqlı bir misal şəkil 1.6 a-dakı siqnala bənzər $n=10$ sayıldığında ikili kodlama sxemindəki LO HI-LO informasiyaları ikili qiymətləri 0-dan $2^{10}=1024$ və ya 0000000000-dan 1111111111-a qədər göstərilməsinə imkan verir. Rəqəmlərdəki yaxşılaşma $1024/10$ və ya təqribən 100 dəfə böyükdür.

Digər bir ifadə ilə, sayılan rəqəm sxemi 1024 sayısının göstərməsi üçün 1024 ədəd zaman aralığı işləməsinə məcbur edir. Halbuki ikili kodlama sisteminin səmərəli olmasının səbəbi ilə, bir çox rəqəmsal informasiya sistemdə kodlanaraq transfer edilir (göndərilir) və kodlama ləğv edilir. Tək bir keçid xəttində ikili sistemdə kodlanaraq göstərilən rəqəmlər seriyası kodlanmış ikili rəqəm və ya qısa olaraq seriya rəqəm olaraq adlanır. Seriya rəqəm keçidlərinə misal olaraq kompüter modemidir. Modem tək bir keçirici üzərindən telefon yolu ilə informasiyaları kompyuterlər arasında ötürən cihazdır.

Rəqəmlərin rəqəmsal (dijital) sahədə kodlanmasında daha aktiv bir metod şəkil 1.6 c-dən görünməkdədir. Burada üç ikili sayını göstərmək üçün, üç ampul istifadə edilmişdir. $2^0=1$; $2^1=2$ və $2^2=4$. Ancaq açarlar, tellər, şüa yayan diodlar və ya informasiya kodlaya bilən hər hansı bir elektron rejimdə istifadə edilə bilər.

Bu sxemdə AÇ=1 və BAĞLA=0 olaraq alınaraq, çevirici termin

olacaqdır. Buna bir misal olaraq, maye xromatoqrafiyadan çıxan mayədə olan maddələri göstərmək və ya qeyd etmək üçün istifadə edilən ultrabənövşəyi detektoru deyər bilərik.

Tranzistor termini isə qeyri-elektrik sahəsindən informasiyanı elektrikli sahəyə və ya tərsinə çevirən rejimlər üçün istifadə edilir. Fotodiodlar, fotoçoxaldıcılar və səthinə düşən şüa şiddəti ilə mütənasib olaraq gərginliyi və ya potensial əmələ gətirən digər elektron fototedektorlar, çeviricilərə misaldır.

Alqılayıcı (sensor) termini də geniş bir mənada istifadə edilir. Alqılayıcılar, kimyəvi seçici bir tanıma fazası ilə əlaqəli tranzistordan ibarətdir.

Kvars kristal mikrotərəzi əsasən maraqlı və öyrədici bir alqılayıcıdır. Bu cihaz kvarsın pyezoelektrik xassələrindən istifadə etməklə hazırlanmışdır. Kvars mexaniki olaraq deformasiya olduğu zaman, səthində elektrik potensialı əmələ gətirir.

Kristalın səthinə potensial uyğunlaşdığı zaman, kvars kristal deformasiyaya uğrayır. Bir kristal uyğun bir elektrik dövrəsinə bağlanırsa, kristalın kütləsi sabit bir tezlikdə rəqs edir. Bunun üçün kütlə sabit qalmalıdır.

Bəzi kristalların bu xassələri pyezoelektrik təsiri adlanır. Kvars kristalların bu xassəsindən istifadə edərək bir çox dəqiq və həssas analitik cihaz istehsalında istifadə edilən müasir həssas saatların, sayıcıların, tezlik ölçənlərin əsasını əmələ gətirir.

Bir kvars kristalı bəzi molekulları seçici olaraq absorbsiya edən bir polimer ilə örtülürsə, molekullar absorbsiya olunduğunda kütlə artır və bununla bağlı olaraq kristalın rezonans tezliyi azalır. Səthdən molekullar uzaqlaşdıqca kristal orijinal tezliyinə dönür. Dəyişən kütlə ΔM ilə tezlik dəyişməsi, ΔF arasında əlaqə aşağıdakı formulla verilir:

$$\Delta F = \frac{CF^2 \Delta M}{A} \quad (1)$$

burada M -kristal kütlə, A -səthi sahə, F -tezlik, C -mütənasiblik sabitidir.

Yuxarıdakı bərabərlik kristalın tezliyinin həssas bir şəkildə ölçülməsi halında, kristalın kütləsində meydana gələn kiçik dəyişmələrin ölçülə bilməsini göstərir.

Çıxdı - oxuma qaydaları. Çıxdı-oxuma qaydası bir elektrik sahəsindəki informasiyanın bir insan tərəfindən anlaşılma bilməsidir. Yəni informasiyanı bu sahəyə çevirən tranzistordur.

Tranzistordan gələn signalı fərqli yollarda çıxdı-oxuma qaydalarında görmək mümkündür; katod şüa balonunun şayının sayılı və ya qrafik

şəklində çıxdısı, sayılı göstərgədə bir çox rəqəmlər, metrik cihazda bir qələmin rejimi, yazı kağızında cızılan şəkillərdir. Bəzi vəziyyətlərdə çıxdı-oxuma qaydası analitik qatılığı doğru qiymətləndirməyə imkan verir.

Cihazlarda mikrohissələr və kompyuterlər. Çağdaş analitik cihazlar artıq müxtəlif informasiya çeviricilərlə təchiz edilmişdir. Bu çeviricilər arasında işləyən yüksəldicilər, inteqral dövrələr, analoq-dijital (analoq-rəqəmsal), (rəqəmsal- analoq) dijital-analoq çeviricilər, sayğaclar, mikrohissələr və kompyuterləri misal olaraq göstərmək olar.

Bu cihazların güclərini və imkanlarını anlama bilmək üçün istifadə edənin, bunların necə işlədikləri və funksiyaları haqqında informasiya alması lazımdır.

1.3. Analitik metodların seçilməsi

Cədvəl 1.1-dən göründüyü kimi bir analizin aparılması üçün çox sayda müxtəlif metodlar vardır. Bunların arasından hər hansı birinin seçilməsi olduqca çətindir.

Problemin müəyyən edilməsi. Ağıllı bir metod gerçəkləşdirə bilmək üçün analitik problemin açıq bir şəkildə təyin edilməsi əsasdır. Belə bir təyin üçün aşağıdakı sualların cavablandırılması lazımdır:

1. Doğruluq nə olmalıdır?
2. Nə qədər nümunə mövcuddur?
3. Nümunədəki təyin edilən maddə qatılığı hansı aralıqdadır?
4. Nümunədəki hansı maddələr təyinata təsir edə bilər?
5. Nümunə matrisinin fiziki və kimyəvi xassələri nələrdir?
6. Neçə ədəd nümunə analiz ediləcəkdir?

Analiz üçün nə qədər zaman və diqqətin olmasının bilinməsi ilə əlaqədar olaraq 1-ci sualın cavabı çox önəmlidir. 2 və 3-cü sualların cavabları ilə metodun həssaslığı və işlənəcək qatılıq aralığı göstərilir. 4-cü sualda cavab seçicilikdir. 5-ci sualın cavabı da əhəmiyyətlidir. Çünki cədvəl 1.1-dəki bəzi analitik metodlar əsasən sulu məhlullara tətbiq edilir. Bəzi metodlar qaz nümunələrinə daha asanlıqla tətbiq edilir. Bəzi metodlar isə bərk nümunələr üçün uyğundur.

İqtisadi tərəfdən baxıldığında işlənəcək analiz sayının bilinməsi çox əhəmiyyətlidir (sual 6).

Əgər işlənəcək analizin sayı çox isə, cihaz, metodu təkmilləşdirmək və dərəcələmək üçün (attestasiya) daha çox zaman və pul xərclənə bilər. Digər tərəfdən yalnız bir neçə analiz işlənəcəksə, sadə, fəqət daha çox zaman alan bir metodun istifadə edilməsi əhəmiyyətli olur.

Cihazların aparıcı (performans) xassələri. Rəqəmli ölçülər. Bir analitik problemin həll olmasında instrumental metodun kifayət edib-etməsinə qərar verilməsində istifadə ediləcək miqdarı performans ölçüləri cədvəl 1.3-də verilmişdir.

Xarakterik olaraq rəqəmli ölçmə adı verilən saylarla bizə analitik metodlar arasında seçmə imkanı verir.

Cədvəl 1.3-də verilən rəqəmli ölçülər tədqiq ediləcəkdir. Metod seçimində digər xassələr aşağıdakı kimidir:

- 1 – sürət; 2 – asanlıq; 3 – tədqiqatçının yüksək mütəxəssliyi;
4 – qiymət və cihazın asanlıqla alınması; 5 – analiz qiyəti .

Doğruluq. Eyni yolla əldə edilən təcrübədə alınan rəqəmlərin arasındakı uyğunluq dərəcəsinə analitik rəqəmlərin doğruluq və ya dəqiqlik adı verilir. Dəqiqlik eyni zamanda sistematik və ya təsadüfi (qeyri-müəyyən) xətlərin bir ölçüsüdür.

Cədvəl 1.3. Analitik metod seçmə üçün sayılı ölçmələr

No	Performans xassələr	Rəqəmli ölçmə
1	Dəqiqlik	Mütləq standart kənara çıxma Nisbi standart kənara çıxma Varyasiya əmsalı, varyans
2	Kənara çıxma	Mütləq və sistematik xəta, nisbi sistematik xəta
3	Həssaslıq (hissetmə)	Dərəcəli hissetmə, analitik hissetmə
4	Təyin sərhəddi	Şahid standart kənara çıxmanın üç misli +şahid
5	Qatılıq aralığı	Miqdari qatılıq sərhədindən (LOQ) doğru qatılıq sərhəd aralığına (LOL)
6	Seçicilik	Seçicilik əmsalı

Dəqiqlik üçün rəqəmli ölçülər mütləq standart kənara çıxma, nisbi standart kənara çıxma, variyasiya və variyasiya əmsalıdır. Bu terminlər cədvəl 1.4-də verilmişdir.

Kənara çıxma (Bias). Kənara çıxma aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir:

$$\text{bias} = \mu - X_i \quad (1.1)$$

μ – nümunə içindəki təyin edilən maddənin qatılığı üçün tapılan orta qiymət, X_i – isə nümunədəki həqiqi qatılıqdır.

Kənara çıxmanın təyini üçün qatılığı məlum olan bir və ya bir neçə standart etalon maddənin analizinin aparılması lazımdır.

Cədvəl 1.4. Analitik metodların doğruluğu üçün ölçmələr

№	Terminlər	*
1	Mütləq standart kənara çıxma, S	$S = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (X_i - \bar{X})^2}{N - 1}}$
2	Nisbi standart kənara çıxma (RSD)	$RSD = \frac{S}{\bar{X}}$
3	Orta qiymətdən standart kənara çıxma, Sm	$Sm = \frac{S}{\sqrt{N}}$
4	Variasiya əmsali, CV	$CV = \frac{S}{\bar{X}} 100\%$
5	Variasiya	S^2

* X_i - i -ci ölçmənin rəqəmli qiyməti; \bar{X} - N ölçmənin orta qiyməti $\frac{\sum_{i=1}^N X_i}{N}$ -ə bərabərdir.

Ancaq bu tip analizin nəticələri həm sistematik, həm də təsadüfi (rasqalə) xətalara yol verir. Əgər çoxlu sayda analiz aparılırsa, məlum olan bir inanılma səviyyəsində orta qiyməti tapmaq mümkündür. Bu orta qiymət ilə standart etalon maddə içindəki qatılıq arasındakı fərq kənara çıxmır.

Bir standart nümunə ilə 20 təkrar analizi aparmaq praktik mümkün deyilsə, kənara çıxmanın varlığı və ya yoxluğu məlum bərabərliklərlə hesablanı bilər.

Həssaslıq. Bir cihaz və ya bir metodun həssaslığı, təyin edilən maddə qatılığında kiçik fərqləri ayıra bilmək qabiliyyətinin bir ölçüsüdür. Həssaslığı iki faktor izah edir: dərəcəli əyrinin bucaq əmsali və ölçmə cihazının dəqiqliyi və ya təkrarlılığı.

Hər hansı iki metodun dəqiqliyi bərabər olarsa, dərəcəli əyrinin bucaq əmsali olan metod daha həssasdır. Eynilə əgər iki metodda da düz xəttin bucaq əmsali bərabər isə, daha yaxşı dəqiqliyi olan metod daha həssasdır.

IUPAC (International Union Pure and Applied Chemists) tərəfindən qəbul edilən həssaslığın miqdarı tanınması dərəcəli əyrinin həssaslığı olaraq qəbul olunmuşdur. Dərəcəli qrafikin həssaslığı ölçmənin aparıldığı qatılığa qarşı gələn nöqtədə dərəcəli əyrinin bucaq əmsalındır. Analitik kimyada istifadə edilən dərəcəli qrafiklərin bir çoxları düzdür və aşağıdakı bərabərliklə ifadə edilir:

$$S = mc + S_{bl} \quad (1.2)$$

S-ölçülən signal, c- təyin edilən maddə qatılığı, S_b -kor təcrübə üçün tapılan cihazın signalı (düz xəttin ordinat oxundan ayırdığı parçanın qiymətidir), m-düz xəttin bucaq əmsalıdır. S_{bl} , düz xəttin y oxunu kəsdiyi nöqtədir. Bu cür ayrılarda dərəcəli qrafikin həssaslığı qatılıqdan asılı deyildir. Daha doğrusu m ifadəsinə bərabərdir.

Dərəcəli qrafikin həssaslığı hər ölçmənin dəqiqliyini nəzərə almaqda rəqəmli bir ölçüdür. Analitik həssaslıq γ üçün aşağıdakı bərabərliyi Mandel və Stiehler təklif etmişlər:

$$\gamma = \frac{m}{S_s} \quad (1.3)$$

m-dərəcəli əyrinin bucaq əmsalı, S_s -ölçmənin standart kənara çıxmasıdır. Analitik həssaslığın çatışmayan cəhəti, onun S_s qatılığı ilə dəyişdiyi üçün analitik həssaslığın qatılıqdan asılı olmasıdır.

Müşahidə edilən sərhəd. Məlum olan bir etibarlı intervalda təyin edilən maddənin ən kiçik qatılığı və ya kütləsi müşahidə edilən sərhəd olaraq qəbul edilir. Bu müşahidə edilən sərhəd analitik signalın böyüklüyü fonun signalındakı statistik kənara çıxmaya nisbətindən asılıdır.

Digər bir ifadə ilə analitik signal təsadüfi xətalardan əmələ gələn gürultü signalındakı kənara çıxmanın k dəfə qədər böyük olmadığı anda, analitik signalı, məlum olan bir dəqiqliklə görmək mümkün deyil. Müəyyən edilə bilən ən kiçik analitik signal (S_m), orta qiymətə sahib signalı (\bar{S}_{bl}) ilə onun standart kənara çıxmasının k dəfə cəminə bərabər olaraq alınır. Yəni:

$$S_m = \bar{S}_{bl} + K_{sbl} \quad (1.4)$$

Təcrübi olaraq 20-30 təcrübə ilə S_m tapılır. (1.4) bərabərliyindən istifadə edərək S_m , müşahidə edilən sərhəd olaraq C_m aşağıdakı bərabərliklə hesablanı bilər:

$$C_m = \frac{S_m - \bar{S}_{bl}}{m} \quad (1.5)$$

Müşahidə edilən sərhədlə əlaqədar olaraq Lonq və Vinefordner $k=3$

alınmasını təklif etmişlər.

Misal 1. Alov emissiyası ilə aparılan qurğusunun təyininə alınan rəqəmlər ilə ən kiçik kvadratlar metodundan istifadə edərək aşağıdakı tənliyə uyğun bir dərəcəli əyri qurulmuşdur.

$$S = 1,12 C_{Pb} + 0,312$$

Nö	Qatılıq, ppm Pb	Təkrar sayı	Orta qiymət, S	S
1	10.00	10	12.6200	0.1500
2	1.00	10	1.1200	0.0250
3	0.00	24	0.0296	0.0082

Bərabərlikdə C_{Pb} ppm olaraq qurğusunun qatılığını, S isə qurğusunun emissiyası cizgisinin nisbi şiddətini göstərməkdədir. Alınan təkrar edilən təcrübə rəqəmləri aşağıda göstərilmişdir: Buna görə aşağıdakıları hesablayın:

- dərəcəli əyrinin həssaslığı;
- 1 və 10 ppm Pb üçün analitik həssaslığı;
- müşahidə edilən sərhəddi.

Həlli:

- cədvəldən dərəcəli əyrinin həssaslığı g (m) düz xəttin bucaq əmsəlidir. Yəni $m = 1,12$.
- 10 ppm-də $\gamma = m/S_s = 1,12/0,15 = 7,5$;
1 ppm-də $\gamma = 1,12/0,025 = 45$.
- (1.4) tənlikdən istifadə edərək:

$$S_m = 0,0296 + 3 \times 0,0082 = 0,054.$$

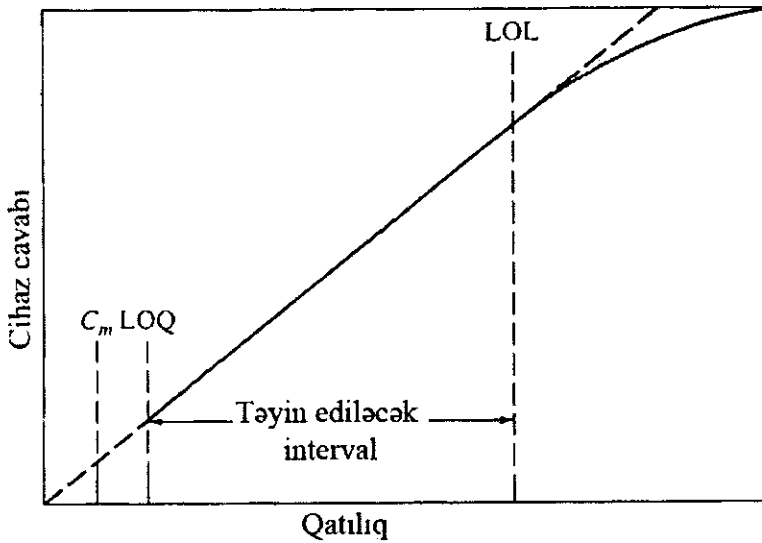
Hesablandıqdan sonra (1.5) bərabərliyində yerinə qoyularsa

$$C_m = \frac{0,054 - 0,0296}{1,12} = 0,022 \text{ ppm Pb tapırıq.}$$

Təyinat intervalı. Analitik metodun təyinat aralığı şəkil 1.7-də göstərilmişdir. Bu aralıq təyin edilə bilən ən kiçik qatılıqdan (LOQ), dərəcəli əyrinin doğruluğundan kənara çıxma göstərdiyi (doğruluq sərhədi və ya LOL) qatılığa qədər olan aralığını təşkil edir. Ən kiçik müşahidə edilə bilən sərhədi, ümumiyyətlə, kor təcrübə və təcrübədə tapılan standart kənara çıxmanın on misli, yəni $10 S_{bl}$ olaraq əldə edilir.

Bu nöqtədə nisbi standart kənara çıxma 30%-ə yaxındır. Bu xəta

qatılıq artdıqca sürətlə azalır. Müşahidə edilə bilən sərhəddə nisbi standart kənara çıxma 100 %-dir.



Şəkil 1.7. Analitik metodun təyin aralığı LOQ = miqaları ölçmə sərhədi; LOL= doğrunun cavab sərhədi.

Seçicilik. Analitik metodların seçiciliyi, nümunə matrisində olan digər maddələrin təyinatə təsirini xarakterizə edir. Təəssüf ki, digər maddələrin iştirakı ilə müstəqil bir maddəni təyinetmə metodu yoxdur.

Maneçilik törədən ionların təsirini ən aza endirmək üçün müxtəlif yollarla qarşısı alınır. Məsələn, A təyin edilə bilən maddəni və maneçilik törədə bilən B və C maddələrini təşkil edən bir nümunə olduğunu göz önünə alaq. C_A , C_B və C_C üç maddənin qatılığı; m_A , m_B və m_C olar. Bunların dərəcəli əyrilərinin həssaslıqları isə cihaz siqnalının cəmi (1.3) bərabərliyinin dəyişdirilmiş bir şəkli ilə ifadə edilə bilər:

$$S = m_A C_A + m_B C_B + m_C C_C + S_{bi} \quad (1.6)$$

Metodun A üçün seçicilik əmsalını B-yə görə ifadə edək

$$K_{B,A} = m_B / m_A \quad (1.7)$$

Beləliklə, seçicilik əmsalı, metodun B və A maddələrinə görə nisbi cavabını tamamlaya bilər. A-nın C-yə görə seçicilik əmsalı da bənzər şəkildə aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$K_{C,A} = m_C / m_A \quad (1.8)$$

Yuxarıdakı bərabərlikləri (1.4) tənlikdə yerinə yazsaq, aşağıdakı bərabərliyi ala bilərik:

$$S = m_A (C_A + K_{B,A}C_B + K_{C,A}C_C) + S_i \quad (1.9)$$

Seçicilik əmsalları sıfırdan başlayaraq birdən daha böyük qiymətlərə qədər dəyişən bir aralıqda ola bilər. Təcrübədə təyin edilən maddə siqnalında azalma olması halda, əmsalın neqativ qiymət almasına gətirib çıxara bilər. Yəni yuxarıdakı misalda B maddəsinin varlığı (1.7) bərabərlikdəki S - də azalmaya səbəb olduğu üçün m_B və $m_{B,A}$ neqativ qiymətlər ala bilər.

Misal 2. K^+ ionu üçün seçici elektrodun Na^+ ionuna görə seçicilik əmsalı 0,052 olaraq hesablanmışdır. Aşağıdakı qatılıqlarla Na^+ ionu olan $3,00 \times 10^{-3}$ M K^+ ionu məhlulunda K^+ ionunun təyini üçün nisbi xətanı tapın.

a) $2,00 \times 10^{-2}$ M; b) $2,00 \times 10^{-3}$ M; c) $2,00 \times 10^{-4}$ M. Fon məhlullar üçün S_{bi} -in qiymətinin sıfır olduğunu qəbul edin.

Həlli:

a) (1.9) bərabərlikdən:

$$S = m_K^+ (C_K^+ + K_{Na^+, K^+} C_{Na^+}) + 0$$

$$S/m_K^+ = 3,00 \cdot 10^{-3} + 0,052 \cdot 2,00 \cdot 10^{-2} = 4,04 \cdot 10^{-3}$$

Əgər Na^+ ionu olmasa idi $S/m_K^+ = 3,00 \cdot 10^{-3}$ tapılırdı C_K^+ ionundakı nisbi xəta S/m_K^+ ionundakı nisbi xəta ilə bərabər olacaqdır. Buna görə də

$$E_{rel} = \frac{4,04 \cdot 10^{-3} - 3,00 \cdot 10^{-3}}{3,00 \cdot 10^{-3}} \cdot 100\% = 35\%$$

Eynilə

$$b) E_{nisbi} = 3,5\%; c) E_{nisbi} = 0,35\%$$

1.4. Instrumental metodların dərəcəli qrafikləri

İki metoddan başqa bütün analitik metodlar üçün dərəcəli əyri lazımdır. Dərəcələnmə, ölçülən analitik signal ilə təyin edilən maddə qatılığı arasındakı əlaqənin aşkara çıxdığı bir prosesdir. Bu iki metod qravimetrik və kulometrik metodlardır. Bu metodlarda ölçülən xassə ilə təyin edilən maddə qatılığı arasındakı əlaqə, bilinən fiziki sabitlərdən dəqiq bir şəkildə hesablanı bilər.

Ən çox istifadə edilən üç dərəcələnmə metodu, dərəcəli əyrinin hazırlanması və istifadəsi, standart əlavə etmə metodu və daxili standartlar metodudur. Dərəcəli əyri metodunda, təyin edilən maddə qatılığı dəqiq olaraq məlum olan bir neçə standart məhlul cihaza verilir və cihazın verdiyi cavab qeyd edilir. Normal olaraq cihazın cavabı kor təcrübə (şahid təcrübə) məhlulunun hazırlanmasından sonra istifadə edilir.

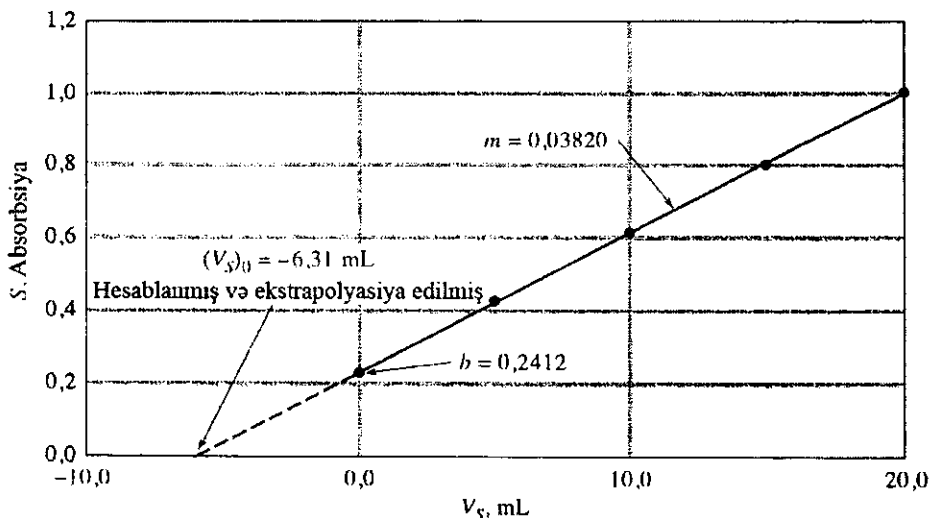
İdeal olaraq təyin edilən maddə məhlulu, nümunənin təyin edilən maddə xaricindəki bütün birləşmələrini təşkil etməlidir. Sonra təyin edilən maddə qatılığına qarşı alınan cihazın cavabı qrafikə keçirilir. Şəkil 1.8-də tipik bir dərəcəli əyri göstərilmişdir. Şəkil 1.8-dən görüldüyü kimi qatılığı məlum olmayan bucaq əmsalı (m) və kəsilmə nöqtəsi (b) və ya ekstrapolyasiya ilə hesablanı bilər.

Belə əyriyə işçi əyrisi və ya analitik əyri adları da verilə bilər. Bu misalda olduğu kimi məlum olan bir qatılıq aralığında, ümumiyyətlə, düz xətlilik göstərən əyriyə alınır. Çünki bunlar düz olmayan dərəcəli əyriyə görə daha az xəta verirlər. Ancaq bəzi hallarda düz olmayan əyriyə əldə edilə bilər. Bu halda qatılıq ilə detektor cavabı arasında daha doğru bir əlaqə qura bilmək üçün daha çox sayda dərəcələnmə rəqəmləri olmalıdır. Dərəcəli əyridən ən kiçik kvadratlar metodu ilə nümunə qatılıqları doğru olaraq hesablanı bilər.

Standart əlavə etmə metodları. Matrisin təsirinin çox olduğu mürəkkəb nümunələrin analizində standart əlavə etmə metodları əsasən çox əhəmiyyətlidir. Matris termini – bir analitik nümunəni əmələ gətirən müxtəlif birləşmələrin hamısını ifadə etmək üçün istifadə edilən bir sözdür. Müxtəlif standart əlavə metodları vardır. Ən çox istifadə edilən metodlarda, eyni miqdarda alınan nümunələrə artan nisbətlərdə standart əlavəsi tökülür. Ölçmə aparmadan öncə məhlullar məlum olan bir həcmə qədər durulaşdırılır.

Nümunə miqdarının az olduğu halda, məlum olan bir miqdar nümunə üzərinə artan nisbətlərdə standart əlavəsi tökülə bilər. Ölçmələr standart məhlulda hər bir əlavədən sonra nümunə ilə standart məhlulla ayrı-ayrı aparılır. Standart əlavə etmə metodlarının müxtəlif hallarında nümunə matrisi hər bir əlavədən sonra eyni olur. Yalnız bir fərq ondadır

ki, təyin edilən maddə qatılığı və ya təyin edilən maddə artığının əlavə edildiği hallarda qatılıq fərqli olur. Reaksiya qarışığının digər bütün birləşmələri də eynidir. Çünki standartlarda eyni miqdarda nümunə vardır.



Şəkil 1.8. Standart əlavə etmə metodu üçün dərəcəli qrafik.

Təyin edilən maddə qatılığı C_x olan bir nümunə məhlulundan V_x həcmində bir neçə məhlul alağ. Bunların həcmi V_1 olan ölçülü kolbalarda olduğunu düşünək. Hər kolba qatılığı C_s olan standart təyin edilən maddə məhlulundan V_s həcmində əlavələr tökülür. Uyğun reaktivlərdən tökdükdən sonra məhlullar cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Məhlulların cihazla ölçmələri işlənir və S cavabları qeyd edilir. Cihaz cavabı qatılıqla mütənasib olduğu halda aşağıdakı bərabərliyi yazmaq bilirik:

$$S = \frac{kV_s C_s}{V_1} + \frac{kV_x C_x}{V_1} \quad (1.10)$$

Burada k -mütənasiblik sabitidir. S ifadəsi V_s -in funksiyası olaraq

$$S = mV_s + b$$

qrafiki ilə göstərilən bir tənlikdir, m -düz xəttin bucaq əmsalı, b -kəsmə nöqtəsidir.