

See discussions, stats, and author profiles for this publication at: <https://www.researchgate.net/publication/338147133>

Tahlilning fizika–kimyoviy usullari o'quv qo'llanma (grif).

Book · December 2019

CITATIONS

0

READS

2,995

1 author:



[Malika Saidova](#)

Tashkent State Technical University

89 PUBLICATIONS 189 CITATIONS

[SEE PROFILE](#)

Some of the authors of this publication are also working on these related projects:



Recycling of metallurgical slags [View project](#)



Metallurgy [View project](#)

**O‘ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O‘RTA MAXSUS
TA’LIM VAZIRLIGI**

A. A.YUSUPXODJAYEV, M.S. SAIDOVA.

TAHLILNING FIZIKA-KIMYOVIY USULLARI

O‘zbekiston Respublikasi oliy va o‘rta maxsus ta’lim vazirligi
tomonidan oliy o‘quv yurtlari “5310300 - Metallurgiya” ta’lim
yo‘nalishi talabalari uchun o‘quv qo‘llanma sifatida tavsiya etilgan

Toshkent - 2020

Yusupxodjayev A.A., Saidova M.S. Tahlilning fizika - kimyoviy usullari. O‘quv qo‘llanma. – T.: 2020. - 231b.

O‘quv qo‘llanmada “Tahlilning fizika-kimyoviy usullari” fanida moddalarni tarkibini va miqdorini aniqlash, aniqlashda maxsus tahlil usullarini qo‘llash, tahlil usullarini klassifikatsiyasi, ishlash printsiplari, tahlilning fizika-kimyoviy usullarining uskunalarini ularning ishlash printsiplari va qo‘llanilish sohalari to‘g‘risida batafsil tushunchalar keltirilgan. Bu esa tahlilning aniqligini, tezligini oshirishni, hamda texnologik jarayonlarni avtomatlashtirishni talab etadi. Shuning uchun ham tahlilning fizika-kimyoviy (instrumental) va avtomatlashtirilgan fizik usullariga katta e‘tibor berilgan.

Shu soha talabalari, magistr lari, kasb-hunar kollejlari talabalari va ilmiy – tekshirish hamda sanoat korxonalarida faoliyat yuritayotgan muxandis – texnik xodimlarga foydali bo‘lishi mumkin.

Taqrizchilar:

B.N.Xamidullayev — “MRI” geoinnavigatsion texnologiyalar va mineral xom ashyolarini kompleks qayta ishlash markazining boshlig‘i:

X.R.Valiyev — “Metallurgiya” kafedrasini mudiri, texnika fanlari nomzodi, dosent.

Annotasiya

Kimyoviy modda toza bo'lsa, o'ziga xos xususiyatlarni namoyon qiladi. Uning tarkibiga juda oz miqdorda bo'lsa ham (10-5%) begona moddalarning yoki elementning aralashgan holda "ifloslangan" bo'lishi modda xususiyatini keskin o'zgartirib yuborishi mumkin. Shuning uchun hozirgi vaqtda bu vazifani faqatgina fizik-kimyoviy tahlillar yordamida bajarish mumkin.

Fizik-kimyoviy usullarning afzalligi: tahlilni uzoq masofadan turib boshqarish. Masalan, rentgen-fluorestscent metod bilan oydagi tuproqni tahlil qilish bunga yaqqol misol bo'la oladi. Bu usullarda ishlatiladigan asboblarning jarayonni sistemalashtirishga imkon beradi.

Аннотация

Если вещество находится в чистом состоянии, то оно проявляет свои свойства. Даже если в составе данного вещества имеются примеси хоть в очень малом количестве (10-5 %), а также если эти вещества загрязнены различными примесями, то они в свою очередь могут быть причиной полного изменения свойства веществ.

Преимуществом физико-химического метода анализа является возможность контролирования процессом на расстоянии. Явным примером является использование метода рентгено флюористцента для выполнения анализа почвы взятой из Луны. Использование оборудования для данного случая позволяет систематизировать сам процесс.

Annotation

If chemical things will be pure, it shows its internals. Mixing with other elements (about 10-5%), dusting with them, it will strong change its internals. That is way, nowadays such kind of assignments checking only with physic-chemical analyses.

Importance of physic-chemical analyses methods are possibility control process from far distance. For example, by using X-ray fluorescent analysis (RFA) we can analyze soil from the Moon. By using these methods gives systematization of processes.

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI.....

KIRISH.....

I-BOB. TAHLILNING KIMYOVIY USULLARI.

1.1.Fanning maqsadi, xususiyatlari, qo‘llanilish sohalari.....

1.2. Analitik tahlilning umumiy sxemasi.....

1.3. Tahlilning nazariy asoslari. Tahlilda qo‘llaniladigan reaksiyalar.....

1.4. Sifat tahlilning maqsadi vazifalari va usullari.....

1.5.Kasrli va tartibli tahlil. Ionlarni niqoblash va niqob-sizlantirish.....

1.6. Miqdoriy tahlil. miqdoriy tahlil usullari va klassifikatsiyasi.....

1.7.Gravimetrik va elektrogravimetrik tahlil. tahlillar mohiyati.....

1.8. Hajmiy (titrimetrik) tahlil. hajmiy tahlilning mohiyati.....

1.9.Hajmiy tahlilda qo‘llaniladigan reaksiyalarga qo‘yiladigan talablar va tahlilning klassifikatsiyasi.....

1.10. Yodometriya va permanganatometriya usullari.....

1.11. Kislotali asosli titrlash.....

1.12. Cho‘ktirish-kimyoviy analiz usuli.....

1.13. Tahlilga yo‘l qo‘yiladigan xatoliklar sistematik va tasodifiy xatoliklar.....

2-BOB. TAHLILNING FIZIKA VA FIZIKA-KIMYOVIY USULLARI

2.1. Optik tahlil usullari.....

2.2. Fotometrik tahlil usuli va tahlildagi xatoliklar.....

2.3. Fotometrik o‘lchash texnikasi va asboblari.....

2.4.Spektral usullarining fizik mazmuni va spectral tahlilda qo‘llaniladigan asbob-uskunalar.....

2.5. Atom–absorbsion spektroskopiya.....

2.6. Atom–flyorosensiya.....

2.7. Polyarografik usul.....

2.8. Polarimetrik usul nazariyasi.....	
2.9. Potensiometriya usuli.....	
2.10. Xromatografik tahlil. Xromatografiya usulining umumiy xususiyatlari.....	
2.11. Konduktometrik usulning nazariyasi.....	
2.12. Kulonometrik taxlil usuli.....	
2.13. Radiokimyoviy tahlil usul.....	

СОДЕРЖАНИЕ

РЕДИСЛОВИЕ.....	
-----------------	--

ВВЕДЕНИЕ	
----------------	--

ГЛАВА-1. ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДА АНАЛИЗА.

1.1. Цель изучения предмета и области применения.....	
1.2. Общая схема аналитического анализа	
1.3. Теоритические основы анализа. Реакции применяемые в анализах.....ююююю.....	
1.4. Цель изучения и задание качественного анализа.....	
1.5. Систематический и дробный анализ, маскировка и демаскировка ионов.....	
1.6. Весовой анализ и классификация методов весового анализа.....	
1.7. Гравиметрический и электрогравиметрический методов анализа.....	
1.8. Титрометрический (объемный) анализ.....	
1.9. Условия предъявляемое для использование реакции и классификация в объемном анализе.....	
1.10. Йодометрический и Пермангонометрический методы....	
1.11. Кислотно-основное титрование.....	
1.12. Осаждение-химический метода анализа.....	
1.13. Погрешность анализа, систематические и случайные погрешности.....	

ГЛАВА 2. ФИЗИЧЕСКИЕ И ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ АНАЛИЗА.

2.1. Оптические методы анализа.....	
2.2. Фотометрический анализ и погрешность анализа.....	
2.3. Фотометрические измерительные техники.	
2.4. Физический смысл спектрального метода анализа использование оборудования для этого метода.....	
2.5. Атомно-абсорбционный спектроскопия.....	
2.6. Атомно-флуоресценция	
2.7. Полярографический метод.....	
2.8. Теория поляриметрического метода.....	
2.9. Потенциометрический метод.....	
2.10. Хроматографические методы анализа. Цель изучения хро- матографического анализа.....	
2.11. Теория кондуктометрического метода.....	
2.12. Кулонометрический анализ.....	
2.13. Радиохимический метод	

CONTENTS

THE FOREWORD.....	
INTRODUCTION.....	
CHAPTER 1. CHEMICAL METHOD OF ANALYSIS.	
1.1. Aim of subject, internals, using directions.....	
1.2. Main schema of analitic analysis.....	
1.3. Theoritical main of analysis. Reaction by using analysis.....	
1.4. Methods, assessments and aim of quality analysis.....	
1.5. Disguising and non disguising ions order and denominate analysis.....	

1.6. Weight analysis classification and methods of weight analysis....	
1.7. Gravimetric and electro gravimetric analysis.....	
1.8. Nature analysis.....	
1.9. Classification of analysis and demands to reactions used volume analysis.....	
1.10. Iodometric and permanganometric analysis.....	
1.11. Oxide base titration.....	
1.12. Cementation-chemical method analysis.....	
1.13. Inaccuracy of analysis, systematic and imponderabilia inaccuracy	

CHAPTER 2. PHYSICAL AND PHYSIC-CHEMICAL METHODS OF ANALYSIS.

2.1. Methods of optic analysis.....	
2.2. Equipments and techniques photometric measuring.....	
2.3. Photometric measuring technics	
2.4. Physical aim spectral method analysis and using equipments for it	
2.5. Atomic and absorbing spectrometry (AAS).....	
2.6. Atomic-fluorescence	
2.7. Polarographic method.....	
2.8. Theory polarographic method.....	
2.9. Potentiometric analysis.....	
2.10. Chromatographic analysis. main of chromatographic method.	
2.11. Theory of conductometric method.....	
2.12. Coulometer analysis.....	
2.13. Radiochemical analysis.....	

SO‘Z BOSHI

“Tahlilning fizika-kimyoviy usullari” kursi ixtisosga o‘qiydigan talabalar uchun mo‘ljallangan va bundan tashqari ushbu qo‘llanmadan o‘rta maxsus yurtlarining talabalari va hamda kimyoviy tahlil bilan shug‘ullanadigan barcha xodimlar foydalanishlari mumkin. Ushbu o‘quv qo‘llanma ikki bobdan iborat bo‘lib, birinchi bob analitik tahlilning umumiy sxemasi, sifat va miqdoriy tahlildan iborat bo‘lib unda gravimetrik va titrometrik tahlil usullari keltirilgan. Ikkinchi bob esa tahlilning fizika va fizika – kimyoviy usullari bobida optik tahlil usullaridan atom – absorbsion spektroskopiya, polyografik, polarimetrik, potensimetriya, xromatografik, fotometrik, konduktometrik, kulonometrik va radiokimyoviy tahlil usullari keltirilgan.

Xar qaysi bobning oxirida materialni yanada chuqurroq o‘zlashtirishga mo‘ljallangan, o‘z – o‘zini tekshirish uchun savollar berilgan.

Qo‘llanmada keltirilgan mavzularni o‘zlashtirish nisbatan yengilroq bo‘lishi uchun tasviriy vositalar (sxemalar, rasmlar)dan foydalanildi.

Mualliflar qo‘llanmani yaratilishida o‘zlarining qimmatli maslahatlari va yordamlarini ayamagan ustoz va murabbiylar, metallurgiya mutaxassislariga o‘z minnatdorchiliklarini bildiradilar.

Mualliflar

KIRISH

Tahlilning fizika – kimyoviy usullari fani metallurgiya sari mahsulotlarni (eritma, modda, metall, birikma, konsentrat va boshqa fizikaviy, kimyoviy xossalari)ga asoslangan holda asbob – uskunalar yordamida ularni sifatini nazorat qilish usullari, tarkib miqdorini, tuzilishini aniqlash haqida ma'lumot beradi. Fanning vazifasi tahlil usullarini ishlab chiqarish, ularni qo'llash, hamda ushbu usullarni nazariy asoslarini keng miqdorda o'rganishdan iborat. Bunda metallurgik sanoat mahsulot-larining muhim shakllari va birikmalarining turli sharoitda mavjudligi hamda analitik holati, koordinatsion birikmalarining barqarorligi, ularning tarkibini aniqlash, ularning kimyoviy va fizikaviy xususiyatlarini o'rganish kiradi.

Moddalarning kimyoviy va fizikaviy xususiyatlari tahlilning asosiy usullaridan hisoblanadi. Moddaning tahlil qilganda, modda qanday komponentlardan tashkil topganligi, komponentlarning miqdori qanchaligi, qanday holdaligi aniqlanadi.

Tahlilning aniqligi qo'yiladigan maqsadga bog'liq. Texnika jadal rivojlanishi moddaning tekshirish usullariga tobora yangi talab qo'yilmoqda. Yaqin vaqtlarga qadar modda tarkibida 10^{-2} - $10^{-3}\%$ yoki 0,001 % gacha konsentratsiyada bo'ladigan qo'shimchalarni aniqlash va cheklanish kifoya edi. Keyingi vaqtlarda atom materiallari sanoatda paydo bo'lishi va jadal rivojlanishi, shuningdek qattiq, otashbaror maxsus qotishmalar va po'lat ishlab chiqarishning o'sishi usullarini sezgirligini 10^{-5} - $10^{-8}\%$ gacha oshirishni talab qildi va qo'shimchalarning shu darajadagi kam miqdori ham material xossalari keskin o'zgartirish va ba'zi texnologik jarayon yo'nalishini bo'zishi mumkinligi aniqlandi.

Tahlilning aniqligi moddadagi komponentlarning miqdoriga bog'liq. Moddadagi komponentning miqdori ko'p bo'lsa, aniqlik shuncha ko'p bo'ladi.

Tahlilning aniqligi natijaning qanday maqsadda ishlatilishiga ham bog'liq. Ohirgi tayyor mahsulotlarga yuqori aniqlik, metallurgiya jarayonlardagi oraliq mahsulotlar uchun unchalik yuqori bo'lmagan aniqlik va tezlik talab etiladi. Hozirgi kunda tahlilning mexanizatsiyalashtirilgan va avtomatlashtirilgan usullari mavjud.

1-BOB. TAHLILNING KIMYOVIY USULLARI

1.1. FANNING MAQSADI, XUSUSIYATLARI, QO‘LLANILISH SOHALARI

D.I. Mendeleevning elementar davriy sistemasida berilliydan astatga tomon diagonal o‘tkazilsa, u holda dioganalning o‘ng tomoni yuqorisada metallmas elementar, chap tomon pastida metall elementar bo‘ladi. Dioganal yaqinida joylashgan elementlar (Al, Be, Ni, Ge, Nb, Sb) ikki xossaliga bo‘ladi. Davriy sistemada 107 elementdan 85 tasi metallardir. Metallar tabiatda erkin holatda (yombi metallar) va asosan kimyoviy birikmalar holida uchraydi. Aktivligi eng kam bo‘lgan metallar yombi metallar holida uchraydi. Ularning asosiy vakillari oltin bilan platinadir. Kumush, mis, simob qalay tabiatda yombi holida ham birikmalar holida ham uchraydi. Tarkibida metallar va ularning birikmalari bor sanoatda metallar olish uchun yaroqli bo‘lgan minerallar va tog‘ jinslari rudalar deyiladi. Ruda tarkibida 2 ta va undan ko‘p metallarning birikmalari bo‘lsa, bunday rudalar polimetall rudalar deyiladi. Rudalardan metallar olish metallurgiyaning vazifasidir. Metallurgiya bu tabiiy xom ashyodan sanoatda metallar olish usuli haqidagi fan. Hozirgi metallurgiyada 75 xildan ko‘p metallar va ular asosida turli tuman qotishmalar olinadi. Metallar olishning usullariga qarab piro, gidro va elektro metallurgiya bo‘ladi. Metallarni birikmalardan olishning barcha usullari oksidlanish – qaytarilish jarayonlariga asoslangan. Metallarning korroziyalanishi deganda metallarning tevarak atrofidagi muhit ta’siridagi yemirilishi tushuniladi. Bu o‘z - o‘zidan boradigan oksidlanish–qaytarilish jarayonidir. Korroziya ikki xil kimyoviy va elektro kimyoviy bo‘ladi.

Tahlilning fizika – kimyoviy usullari fani metallurgiya sari mahsulotlarni (eritma, modda, metall, birikma, konsentrat va boshqa fizikaviy, kimyoviy xossalari asoslangan holda asbob – uskunalar yordamida ularni sifatini nazorat qilish usullari, tarkib miqdorini, tuzilishini aniqlash haqida ma’lumot beradi. Fanning vazifasi tahlil usullarini ishlab chiqarish, ularni qo‘llash, hamda ushbu usullarni nazariy asoslarini keng miqdorda o‘rganishdan iborat. Bunda metallurgik sanoat mahsulotlarining muhim shakllari va birikmalarining turli sharoitda mavjudligi hamda analitik holati, koordinatsion birikmalarining barqarorligi, ularning tarkibini

aniqlash, ularning kimyoviy va fizikaviy xususiyatlarini o'rganish kiradi.

Moddalarning kimyoviy va fizikaviy xususiyatlari tahlilning asosiy usullaridan hisoblanadi. Moddaning tahlil qilganda, modda qanday komponentlardan tashkil topganligi, komponentlarning miqdori qanchaligi, qanday holdaligi aniqlanadi.

Tahlilning aniqligi qo'yiladigan maqsadga bog'liq. Texnika jadal rivojlanishi moddaning tekshirish usullariga tobora yangi talab qo'yilmoqda. Yaqin vaqtlarga qadar modda tarkibida 10^{-2} - $10^{-3}\%$ yoki 0,001 % gacha konsentratsiyada bo'ladigan qo'shimchalarni aniqlash va cheklanish kifoya edi. Keyingi vaqtlarda atom materiallari sanoatda paydo bo'lishi va jadal rivojlanishi, shuningdek qattiq, otashbaror maxsus qotishmalar va po'lat ishlab chiqarishning o'sishi usullarini sezgirligini 10^{-5} - $10^{-8}\%$ gacha oshirishni talab qildi va qo'shimchalarning shu darajadagi kam miqdori ham material xossalarini keskin o'zgartirish va ba'zi texnologik jarayonlarni bo'zishi mumkinligi aniqlandi.

Tahlilning aniqligi moddadagi komponentlarning miqdoriga bog'liq. Moddadagi komponentning miqdori ko'p bo'lsa, aniqlik shuncha ko'p bo'ladi.

Tahlilning aniqligi natijaning qanday maqsadda ishlatilishiga ham bog'liq. Ohirgi tayyor mahsulotlarga yuqori aniqlik, metallurgiya jarayonlardagi oraliq mahsulotlar uchun unchalik yuqori bo'lmagan aniqlik va tezlik talab etiladi. Masalan: mis konsentratini, yallig' qaytarma pechda kuydirish jarayonida desulfurizatsiya miqdorini ma'lumvaqt davomiyligida aniqlash talab qilinadi.

Hozirgi kunda tahlilning mexanizatsiyalashtirilgan va avtomatlashtirilgan usullari mavjud.

Tahlilning fizika - kimyoviy usullarining yana bir muhim afzalligi, tahlilni masofadan o'tkazish imkoniyatidir. Misol tarzida Oy tuprog'ida Lunaxod ichida o'rnatilgan rentgenoflyuorestsent moslama vositasida bevosita tekshirishni, Mars atmosferasini tekshirishni keltirish mumkin.

Bundan tashqari radiaktiv, zaharli moddalarni, yuqori haroratdagi jarayonlarni tahlil qilishda qo'llaniladi.

“Tahlilning fizika-kimyoviy usullari” fani “Analitik kimyo” fanining bir bosqichidir. Analitik kimyo moddaning kimyoviy tarkibi, miqdori va uning to'zi-lishini aniqlash

usullari haqidagi fandir.

Analitik kimyo muhim nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Deyarli barcha kimyo qonunlari analitik kimyo usullari yordamida topiladi. Turli materiallar, buyumlar, ma'danlar, minerallar, oy tuprog'i. Davriy sistemadagi elementlar analitik kimyo usullari orqali topiladi.

Materiallar tahlili ko'pgina texnologik jarayonlarda, ishlab chiqarish sohalarini kuzatib borishda va amalga oshirishda muhim ahamiyatga ega. Masalan, metallurgiya sanoatda metall eritishni tekshirib turish yoki ish jarayonida nohushlikka olib keluvchi ba'zi bir qoldiqni, aralashmani gidrometallurgik ishlab chiqarishdan to'liq ajratib olishda muhim ahamiyatga ega. Analitik kimyo geologiya, geokimyo, qishloq xo'jaligi, farmasevtika, lakbo'yoqchilik, neft-kimyo sanoati va ko'pgina xalq xo'jaligining boshqa sohalarida ham muhim ahamiyatga ega.

Analitik kimyodagi ko'pgina usullar va ularning uslublari qadim zamonlardan ma'lum edi. Bu avvalo, asbobsozlik sa'nati yoki quruq tahlil usuli bilan probirkada tahlil qilish, ya'ni namunani eritmay va eritma ishlatmay bajariladigan jarayondir. Probirkani tahlil qilish yo'li bilan asl metallning tozaligini nazorat qilib, uning qotishma, madan tarkibidagi miqdorini aniqlash mumkin.

XVII asr o'rtalarida sanoatning turli tarmoqlarida ishlab chiqarishning rivojlanishi yangi tahlil va izlanishlar talab qildi, chunki probirkali tahlil endi kimyo va boshqa sanoat talablarini qondirolmay qolgan edi.

R. Boyl' kimyoviy tahlil haqida umumiy tushunchalarni ishlab chiqdi. Usul zamonaviy sifat tahlilni "hol usuli" yo'li bilan, ya'ni eritma bilan ishlash reaksiyalarini, o'sha vaqtda ma'lum bo'lgan sifat tahlilning bir nechta reaksiyasini (ammiak, xlor) kislota va asosni aniqlashda lakmusni qo'lladi va boshqa muhim yangiliklarni taklif qildi.

M.V. Lomonosov birinchi bo'lib kimyoviy tahlilda tarozini muttasil qo'llay boshladi. U o'z izlanishlari va analitik kimyo texnologiyasidagi tadqiqotlari yordamida qo'llanilgan ishlarni umumlashtirib yangi "Konchilik ishi metallurgiyasining birinchi asoslari" kitobini yozdi.

A.L. Lavuaz'e havo, suv va boshqa moddalar tarkibini aniqlash va

yonishningkislrod nazariyasini kashf qildi

Analitik kimyo fanining rivojiga D. Dal'ton, J. G. Gey-Lyussak, A. Avagadro, T. E. Lovits, M. V. Severgin, I. YA. Bertselius, D. I. Mendeleevlar katta hissa qo'shishdi.

D. I. Mendeleev tomonidan tuzilgan davriy qonun analitik kimyo fanida juda katta o'zgarishlar bo'ldi. Hozirgi analitik kimyo ancha tezkor, aniq, avtomatlashgan, moddani parchalamay turib tahlil qilish yo'liga o'tib oldi.

“Tahlilning fizika-kimyoviy usullari” fanining maqsadini qisqacha qilib quyidagicha ifodalash mumkin:

1. Tahlilning fizika-kimyoviy usullarining nazariy asoslarini rivojlantirish, ilmiy asoslash, mavjud usullarni takomillashtirish, yangi tahlil usullarini yaratish va avtomatlashtirish;

2. Mikroaralashmalarni konsentratsiyasini aniqlash va moddalarni ajratish usullarini ishlab chiqish;

3. Tabiiy birikmalarni, texnik materiallarni tahlil qilish usullarini takomillashtirish va yangilarini yaratish;

4. Amaliyotda, ishlab chiqarishda, texnikada va ilmiy izlanishlarda analitik nazoratni qo'llash;

5. Amaliyotda, ishlab chiqarishda, texnikada va ilmiy izlanishlarda analitik nazoratni, tahlilni avtomatlash-tirish, boshqarishni kompyuterlashtirish.

Tahlilning fizika – kimyoviy usullarining yana bir muhim afzalligi, tahlilni masofadan o'tkazish imkoniyatidir. Misol tarzida Oy tuprog'ida Lunaxod ichida o'rnatilgan rentgenoflyuorestsent moslama vositasida bevosita tekshirishni, Mars atmosferasini tekshirishni keltirish mumkin.

Nazorat savollari:

1. Tahlilning fizika–kimyoviyusullari fanining vazifasi nimadan iborat?
2. Tahlilning fizika–kimyoviyusullari fani qaysi fanning bosqichi hisoblanadi?
3. Tahlilning aniqligi nimaning miqdoriga bog'liq?
4. Fanning maqsadi nimadan iborat?

1.2. ANALITIK TAHLILNING UMUMIY SXEMASI

Istalgan tahlilni bajarishda quyidagi asosiy bosqichlarni ko'rsatish mumkin:

1. Saralash va namunalarni o'rtacha holga keltirish, hamda namuna tortimini olish;
2. Eritish, parchalash;
3. Taqsimlash (aniqlanuvchi komponentni ajratish) va konsentrlash (kohsentratsiyasini oshirish);
4. Miqdorini o'lchash;
5. Tahlilni natijasini hisoblash.

Bu holatlar har doim ham bir usulda qo'llanavermaydi. Ayrim vaqtlarda namunalarni eritish yoki komponentlarni oldindan ajratish zarur bo'lavermaydi. Bunday bosqichlar masalan, metallar va qotishmalarni emission spektroskopik yoki bazi bir radiometrikusullarida tahlil qilish vaqtida zarur bo'lmaydi .

Analitik aniqlashning umumiy sxemasiga usulni tanlash va tahlil yo'lini asoslab berish bosqichlarini kiritish mumkin. Ammo, bir-biriga mos kelmaydigan ko'pgina talablar bu masalalarni umumlashtirib hal qilish imkoniyatiga to'sqinlik qiladi. Tahlil usulini tanlash hollarda namunadagi aniqlanuvchi komponentni taxminiy miqdori hamda undagi qoldiqqa bog'liq bo'ladi. Aniqlanishdagi xatolikning kattaligi, tahlil bajarish tezligi (vaqti) kerakli uskunalarning bo'lishi va bir qator boshqa faktorlarni ham hisobga olishga bog'liq bo'ladi.

Uskunalarini tanlashda tahlilning aniqlik talabiga, bajarilish tezligiga va tejamkorlikka etibor berish kerak.

Namunani o'rtacha holga keltirish va tortib olish

Ko'pincha ishlab chiqarish muassasalarida kimyoviy tahlilga keltirilgan xom ashyoni masalan, qandaydir ma'danlar, qo'shimcha materiallar, yonilg'i va hokazolarni o'rtacha tarkibli holga keltirish, talab qilinadi. Tahlil uchun laboratoriyaga keltirilgan namuna haqiqatan ham tahlil qilinuvchi materialning o'rtacha tarkibini qayd qiladigan ishonchli bo'lishi kerak. Tahlil keng ma'noda faqat tahlilga olingan modda tarkibini, ya'ni namunaning boshlang'ich tub mohiyatini tarkibini tashkil qilgan grammlar miqdori yoki gramm ulushini

ko'rsatadi. Gazsimon yoki suyuq moddalardan ana shunday namuna olish nisbatan qiyin emas, chunki ular odatda gomogen holda bo'ladi. Ayniqsa tahlil qilinuvchi material qattiq holda, yirik bo'laklar yoki har xil kattalikda bo'lsa, u holda bunday operatsiyani bajarish ancha murakkab bo'ladi. Bunday katta hajmdagi tahlil qilinuvchi namunadan ishonchlinamuna olish uchun yo'l qo'yilgan xatolikni eng oz miqdoriga keltirishga mo'ljallangan usullar ishlab chiqarilgan. Bu usullar qonun bo'yicha maxsus analitik GOSTga yoki namuna olish uchun alohida ko'rsatmani o'z ichiga oladi.

Namunalarni kimyoviy tarkibini, miqdorini tahlil qilishga kirishishdan avval, mazkur namunani diqqat bilan kuzatish, tahlil qilishga tayyorlash kerak. So'ngra tahlil qilishga kirishish mumkin. Aniqlanayotgan namunalarni tahlilga tayyorlash, tahlil qilishni butun bosqichlari ichida asosiy qismni tashkil etadi. Namunalarni tayyorlash namunani va tekshirish maqsadiga bog'liq. Aniqlanayotgan namuna qattiq (tuzlar, metallar, qotishmalar, rudalar, minerallar va hakazolar), suyuq (suyuqliklar va eritmalar) va gazsimon (individual gazlar yoki gaz aralashmalari) bo'lishi mumkin.

Aniqlanayotgan namunani to'liq tahlil qilish uchun milligrammlar bilan o'lchanadigan juda oz miqdorini olish kifoya qiladi. Juda ko'p vaqtlarda ko'p miqdordagi moddani o'rtacha tarkibini aniqlash kerak bo'ladi. Bunday paytlarda aniqlash uchun olingan oz miqdordagi namuna butun moddani o'rtacha tarkibiga mos kelishi kerak. Oz miqdordagi, butun moddaning kimyoviy tarkibiga va xususiyatiga javob beradigan namuna, o'rtacha namuna deyiladi. Kukun shaklidagi moddalardan o'rtacha namuna olishni bir necha maxsus usullari mavjud. Agar modda qattiq shaklda bo'lsa, u maxsus tegirmonlarda yoki havonchalarda maydalanadi, g'alvirdan o'tkaziladi, so'ngra yaxshilab aralashtirilib, maxsus usullarda o'rtacha namuna olinadi. Agarda tahlil uchun suyuqlik olingan bo'lsa, u yaxshilab aralashtiriladi, so'ngra ma'lum bir qismi olinadi. Olingan namunalar tahlil tugallangandan so'ng saqlab qo'yiladi.

Texnik tahlil o'zida ikkita majburiy operatsiyani mujassamlagan:

- 1) tahlil qilish uchun namunalar olish;

2) olingan namunalarni tahlil qilish.

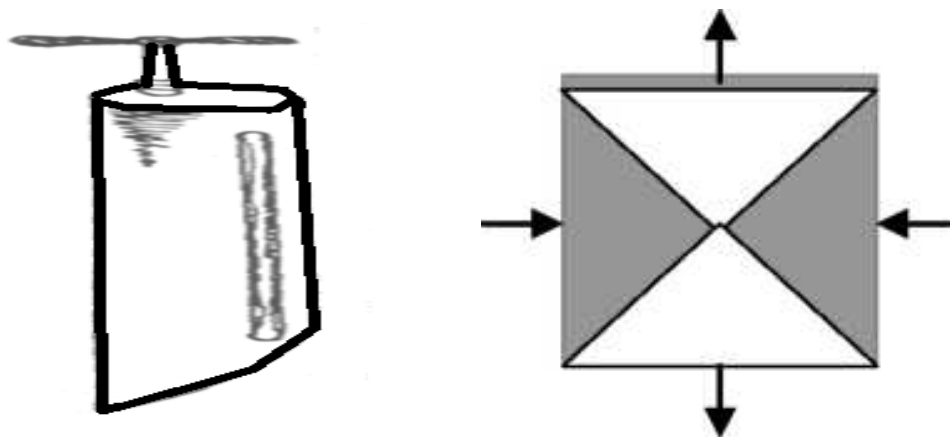
Namuna olish asosiy va javobgarlikka katta ish hisoblanadi. Tahlil uchun bir gramm atrofida namuna olinadi va ushbu olingan namuna 100 tonnagacha bo'lgan material bilan tarkibi bir xil bo'lishi kerak.

Noto'g'ri olingan namuna butun tarkibni xususiyatiga ta'sir qiladi va olingan natija hech qanday ahamiyatga ega bo'lmaydi. Namuna olish usullari turli xil bo'lib, moddaning agregat holatiga (qattiq, suyuq yoki gazsimon) va bir jinslilik darajasiga bog'liq. Modda qancha bir jinsli bo'lsa shuncha o'rtacha namuna olish oson kechadi, ya'ni modda tarkibida elementlar soni qancha bir xil bo'lsa, namuna olish osonlashadi. Bir jinsli moddalarni turli joydan hoxlagan miqdorda namuna olib tahlilda to'g'ri natijalar olish mumkin.

Tahlilga olingan namunalar birlamchi, laboratoriya va analitik namunalariga bo'linadi.

Sochiluvchan materiallardan birlamchi namuna olish sharoitga bog'liq. Saqlash joylaridan (omborlardan, taxlab qo'yilgan yuklardan, uyumlardan) tashish joylaridan, yuklashdan vagonga joylashdan birlamchi namuna olish maxsus uskunalarda bajariladi.

Namunalarni quyidagi maxsus uskunalaridan olinadi: belkuraklar, hokondozlar, turli xil mexanik namuna olgichlar va boshqalar. Qoplar, bochkalar, yashiklarda joylashgan kukunsimon materiallardan namuna maxsus qalamchalarda (shuplarda) (1.1-rasm) olinadi.



1.1-rasm. Sochiluvchan materiallardan namuna olish uchun qalamcha.

Qalamcha ingichka temir yoki mis nov bo‘lib, uni bir tomoni uchqurlangan ikkinchi uchini esa dastagi bo‘ladi. Tahlil uchun namuna olishda qalamcha vertical yoki gorizontal holda aniqlanishi kerak bo‘lgan materiallar kiritiladi. Bunda qalamcha noviga sochiluvchan materiallar kiradi, so‘ngra qalamcha tortib olinadi.

Birlamchi namunani laboratoriya namunasiga ajratishda quyidagi qoidalarga amal qilinadi:

1. Birlamchi namuna zich yopiladigan, tashishga qulay idishga olinadi va issitilmaydigan joyda yahshi yopiladigan yashiklar ichida saqlanadi. Birlamchi namunani saqlash muddati bir sutkadan oshmasligi kerak;

2. Namuna namligi o‘zgaruvcha bo‘lishi mumkin, shuning uchun namunani ajratish tez bajarilishi kerak;

3. Maydalash moslamalarini materiallari mustahkam bo‘lishi kerak, chunki tahlil qilinadigan namunaga moslama detallarini yoyilishidan, qirilishidan hosil bo‘lgan zarrachalar aralashmasligi kerak;

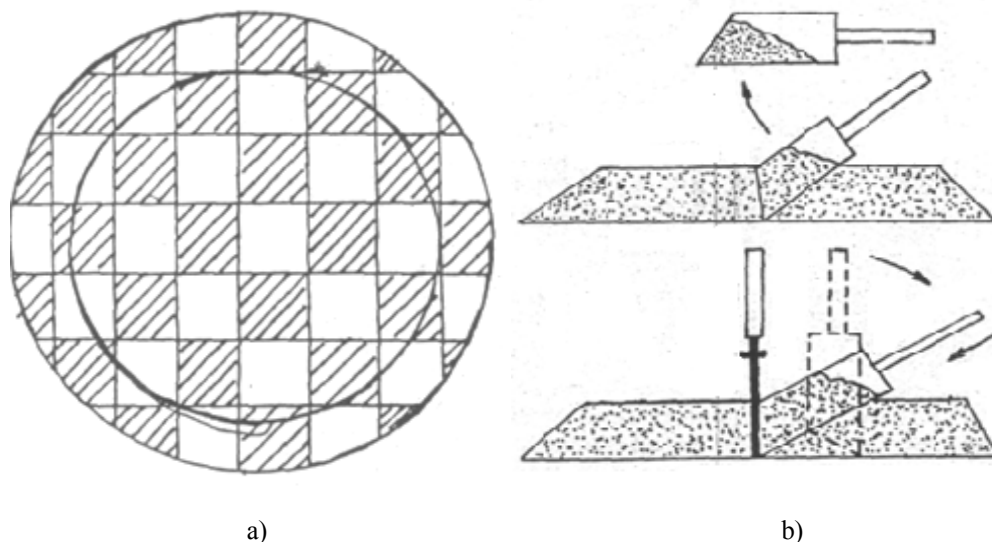
4. Namunadan olingan porsiyalarni har birini o‘lchami va tarkibi bo‘yicha bir xil bo‘lishi kerak;

5. Bo‘lak-bo‘lak jismlarni hammasini maydalash kerak, bunda qiyin maydalanuvchan bo‘laklarni tashlab yuborish ruxsat etilmaydi.

Namunalarni tahlil qilishdagi keyingi operatsiya aralashtirishdir. Aralashtirishni bir necha usullari mavjud. Bular asosan mexanik va qo‘l kuchi usullariga bo‘linadi. Aralashtirilgan namunadan laboratoriyada tahlil qilish uchun ma‘lum qismi olinadi. Bu jarayon namunalarni tahlilga tayyorlashning asosiy qismlaridan hisoblanadi.

Ushbu jarayon quyidagicha bajariladi:

Namuna tekis joyga yoyilib, 15-20 teng kvadratlarga bo‘linadi. Bunda kvadratlarning tomonlari 50 mm dan bo‘lishi kerak (1.2-a rasm); shaxmat tartibi bo‘yicha diagonallardan, bor chuqurlikda hakondozda namuna olinadi; hakondoz dastavval yoyilgan namunaga vertical holatda qo‘yiladi, so‘ngra ushlaydigan qismi pastga bosilib, kvadrat ichidagi namunani iloji boricha hammasi olinadi (1.2-b rasm).



1.2-rasm. Laboratoriyaga jo‘natish uchun namuna olish shemasi:

- a- kvadratga bo‘lingan uyum;
- b- hakandoz bilan namuna olish.

Bunday materiallardan ishonchli namuuna olishning keng tarqalganyo‘lla-ridan biri, bir xil tarkibli moddani tahlil qilinuvchi materialning turli uzluksiz tar-tibda olish hisoblanadi. Laboratoriyaga keltirilgan ishonchli namuna nisbatan katta massaga ega bo‘ladi. Uni maxsus tegirmonda yoki boshqa yo‘l bilan maydalanadi, hamda kvartovaniya usuli bilan namuna oluvchi avtomatdan foydalanib o‘rtacha namuna olinadi. Namuna saralash vaqtiga uni kvadrat holidagi yoyiladi va diagonal ko‘rinishida to‘rtburchakka bo‘linadi. Ikkita qarama - qarshi tomoni tashlab yuboriladi. Boshqa ikki bo‘lagi esa birlashtiriladi, maydalanadi va qaytadan kvadrat holiga to‘rt qismga bo‘linadi. Ikkita qarama-qarshi tomoni yana tashlab yuboriladi va ushbu operasiya materialning ko‘rinishiga qarab bir necha 10 grammdan 1 kg gacha bo‘lgan o‘rtacha namuna shakliga keltiriladi. Ushbu namuna maydalanadi, elanadi va og‘zi shliftli zich idishga solinadi. Namunani tahlilga olishdan oldin uni bir qismi agat hovonchada qayta maydalanadi. Metall holidagi nusxadan namuna olishda undan stanokda un yoki qirindi hosil qilinadi.

O‘rtacha namuna olishga alohida ahamiyat berish kerak. Agar ular tasodifiy tarkibli namunadan iborat bo‘lsa, u holda tahlil natijasi o‘z ahamiyatini yo‘qotadi.

V.F.Gillebrand, G.E.Landellarni «Anorganik tahlil bo'yicha amaliy qo'llanma» fundamental kitobi va boshqalarning tasdiqlashicha tahlilga olinadigan modda nusxasi ba'zan tahlilni bajarishga nisbatan eng muhim operatsiya hisoblanadi. Masalan: boshlang'ich xomashyo komponenti haqida noto'g'ri, to'liq bo'lmagan axborot va namuna noto'g'ri olish hisobiga texnologik jarayonlar birmuncha qiyin, ayrim hollarda umuman teskari tomonga borishi mumkin.

Tayyorlangan o'rtacha namunadan odatda analitik tarozida tahlil uchun 5 gr namuna olinadi. Uning uchun namunadagi aniqlanuvchi modda miqdoriy tahlilda qo'llaniladigan usulning ham xususiyatini hisobga olish kerak. Jarayon masalan granulometrik usulda bajarish kerak bo'lsa, tahlilga olinadigan namunani shunday hisoblash kerakki, cho'kma massasi 0,05 dan 0,3 gramm oralig'ida bo'lsin. Massasi kamaytirilsa tortish aktida yo'l qo'yilgan nisbiy xatolik ham sezilarli darajada ortadi. Cho'kma massasining katta bo'lishini hisobga olinmasa tahlilning bajarish vaqti cho'zilishi mumkin. Tayyorlangan analitik natijalarning qayd qilishda namuna massasi yoki odatda uni hisoblash yo'li ko'rsatiladi. Odatda havoda quritilgan gidroskopik (nam tortish) bo'lmagan namunalarni tortish unchalik ehtiyotkorlikni talab qilmaydi. Tortish vaqtida namuna gidroskopik bo'lsa, namunani olish choralari analitik yozuvlarda qayd qilinadi.

Namunani parchalash, eritish

Bunday operatsiyani bajarishda namunaning barcha komponentlarini eritma holiga aylantirishga harakat qilinadi va qizdirish yoki eritish bilan bog'liq bo'lgan operatsiyalarda, uning yo'qolishiga yo'l qo'yilmaydi. Qattiq modda tortimini eritish uchun qo'shimcha qum yoki suv hammomida qizdirish yo'li bilan mineral kislotalarda ishlanadi. Ko'pincha kislotalar aralashmasi, masalan, podsho arog'i (konsentrlangan neytrat va xlorid kislotalar arashmasi) yoki kislotani oksidlovchi bilan (vodorod oksid, brom) yoki kamdan-kam kislotalarni qaytaruvchilar bilan aralashmasi qo'llaniladi. Agar namunadagi asosiy komponentlar taxminan ma'lum bo'lsa, erituvchi tayyorlash osonlashadi. Ko'pchilik sulfidli ma'danlar xlorid kislotada qizdirish bilan ishlanadi, so'ng nitrat va xlorid kislotadan yana yangi porsiya qo'shiladi. Namunani parchalashni sulfat kislotada isitish bilan tugatiladi.

Ma'dan tarkibidagi qo'rg'oshin, mis va boshqa metallarni aniqlashda shu usuldan foydalaniladi. Agar oltingugurt aniqlanishi kerak bo'lsa, u holda namuna to'tovchi neytrat kislota bilan, vaqtlarda sulfidni sulfatgacha oksidlash uchun brom qo'shib ishlatiladi. Bunda oltingugurtni vodood sulfid holda yo'qolishiga yo'l qo'ymaslik kerak.

Surma, arsen, germaniy va boshqa bazi bir elementlarni aniqlashda namunani dastlab xlorid kislota bilan ishlashdan voz kechish kerak, umuman xlorid kislotali eritmani isitish kerak emas, agar bu elementlarni isitmasdan bajarish mumkin bo'lmasa, u holda teskari sovitgich orqali xloridlar uchuvchanligining oldi olinadi va xatolikka yo'l qo'yilmaydi.

Eritishda kislotalarni qaytaruvchilik xossasidan kamdan-kam foydalaniladi. Bunga misol qilib piroyo'zit MnO_2 va boshqa oksidlangan ma'danlarni xlorid kislotada eritishni keltirish mumkin. Bunday vaqtlarda piroyo'zit tortimi erkin xlorid ajralib bo'lgunga qadar xlorid kislota bilan ishlanadi.

Namuna tarkibida organik moddalar va eng asosiysi tabiiychiqindilarning bo'lishi ko'pincha anorganik moddalar tahlilini qiyinlashtiradi. Chunki organik moddalar aniqlanayotgan polimer bilankompleks hosil qilishi mumkin. Bular esa cho'kma vujudga kelishiga qarshilik ko'rsatishi yoki boshqa analitik usullar samarasini kamaytirish mumkin. Shunday qilib tahlilni olib borish uchun namunadagi organik jismlarni butunlay parchalash kerak bo'ladi. Parchalash "quruq" yoki "ho'l" usul orqali olib boriladi. "Quruq" usulga namunani yuqori haroratdagi gaz alangasida yoki mufel pechida, naysimon pechda parchalashlar kiradi. "Ho'l" usul bilan namuna uzoq vaqtgacha konsentrlangan nitrat kislota yoki nitrat kislotani sulfat kislota bilan aralashmasi, ba'zida oksidlovchi(xlorat, permanganat) lar bilan parchalanadi.

Moddalarni parchalash uchun erituvchi bilan ishlash yetarli bo'lmaydi. Bunday hollarda namunani aniqlashda turli erituvchilar bilan qizdirib suyultiriladi. Erituvchilar sifatida ishqoriy metall birikmalari ularning korbanatlari, boratlari, peroksidlari va boshqalar (ishqorli qizdirish) yoki gidrofosfatlar, pirosulfatlar (kislotali qizdirish ishlatiladi).

Taqsimlash (aniqlanuvchi komponentni ajratish)

Bu usul aniqlanadigan va xalaqit beradigan modda xossasiga, hamda tahlil usullarini tanlashga ham bogʻliq. Moddalarni aniqlanuvchi komponentlarini ajratishda va kohsentratsiyasini oshirishda, amaliy ishlarda kimyoviy, fizikaviy va fizika-kimyoviy usullardan foydalaniladi. Keyinchalik bu usullarda aniqlanuvchi komponentlarni ajratishni va kohsentratsiyasini oshirishni toʻliqroq koʻrib chiqamiz

Miqdoriy oʻlchash

Miqdoriy oʻlchashda analitik signal jadalligi, yani tahlil qilinuvchi modda komponent miqdori bilan uning xossasini oʻzaro bogʻliqligi aniqlanadi. Gravimetrik tahlilda analitik signal jadalligi, quritilgan yoki choʻgʻlantirilgan choʻkma massasi, titrometrik tahlilda reaksiyaga sarflangan eritma hajmi, fotometrik usulda eritma rangining jadalligi (optik zichligi) va hokazolar hisoblanadi. Namunadagi komponent miqdori tenglama boʻyicha hisoblanadi. Bogʻlanish tenglamasidan olingan natija orqali namunadagi tahlil qilinuvchi element miqdori quyidagi tenglama boʻyicha oʻlchanadi:

$$P = f(c)$$

bunda, P - analitik signal jadalligi;

c - kohsentratsiya.

Funksional bogʻliqlikning koʻrinishi asosan analitik signal xususiyati bilan aniqlanadi. Bogʻliqlik chiziqli, logarifmli va hokazo koʻrinishlarda ham boʻlishi mumkin. Bogʻliqlik tenglamasi sifatida nazariy asoslangan va emperik (tajribalarga asoslangan) usulda topilgan signal jadalligi bilan kohsentratsiya oraligʻidagi bogʻliqlik ishlatilish mumkin.

Tahlil natijalarini hisoblash.

Bu bosqich tahlilning oxirgi bosqichi hisoblanadi. Tahlil natijalarini hisoblash uncha murakkab boʻlmagan formulalardan foydalanishga asoslangan, odatda tahlil natijalarini hisoblashlar qatʼiy muayyan qiyinchiliklar keltirmaydi. Shunga qaramay bu bosqichda ehtiyotkorlikka katta eʼtibor berishni talab qiladi. Tahlil natijalarini hisoblashlarda yoʻl qoʻyiladigan xatoliklar tahlilni etiborsiz va notoʻgʻri bajarish ham huddi shunday notoʻgʻri natijalarga olib keladi.

Nazorat savollari:

1. Tahlilni bajarish bosqichlari necha xil bo‘ladi?
2. Namunani o‘rtacha holga keltirishdan maqsad nima?
3. Parchalash qaysi usul orqali olib boriladi?
4. Analitik signal jadalligi formulasini yozing.

1.3. TAHLILNING NAZARIY ASOSLARI. TAHLILDA QO‘LLANILADIGAN REAKSIYALAR

Sifat va miqdoriy tahlilda ishlatiladigan, moddani kimyoviy tarkibini, tuzilishini o‘zgarishi bilan sodir bo‘ladigan kimyoviy o‘zgarishlar analitik reaksiyalar deyiladi.

Analitik reaksiyalar, ularga qo‘yiladigan reaksiyalarga to‘liq, javob berishi va aniq, belgilangan shartlarga amal qilingan holda amalga oshirilishi kerak.

Analitik reaksiyalar quyidagi masalalarni yyechishda qo‘llaniladi:

- 1) aniqlanayotgan element va uning birikmalarini tarkibini topishda;
- 2) turli xil moddalarni tarkibini va miqdorini aniqlashda;
- 3) kam eruvchan birikmalarni cho‘ktirishda;
- 4) suvda erimaydigan birikmalarni eriydigan birikma shaklga o‘tkazishda;
- 5) turli xil elementlarni past oksidlanish darajasidan yuqori oksidlanish darajasiga o‘tkazishda;
- 6) turli xil elementlarni yuqori oksidlanish darajasini past oksidlanish darajasiga qaytarishda;
- 7) elementlarni yoki ularning birikmalarini parchalashda, aralashmalarni ajratishda;
- 8) tahlil qilinayotganda aniqlashga xalaqit beradigan elementlarni maskirovkalash (niqoblashda);
- 9) maskirovkalangan (niqoblangan) elementlarni demaskirovkalash (nikob-sizlantirish) da;

10) tahlil qilishda aniqlanayotgan namunani aniqlanayotgan obektdan turli xil yo‘llar bilan ajratishda, kislotalar va ishqorlar oksidlovchi va qaytariluvchilar bilan qayta ishlaganda.

Analitik reaksiya turlari

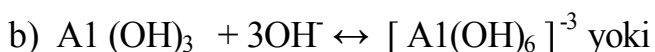
Tahlilda ishlatiladigan u yoki bu elementlarni aniqlaydigan, bir-biridan ajratadigan va miqdorini topadigan reaksiyalar ionlar orasida sodir bo‘ladi. Ionlarni xususiyatlari ushbu ionlari hosil qiluvchi D.N.Mendeleevni davriy sistemadagi elementlarni vaziyatiga, elektron strukturasiga, zaryadiga, radiusiga, massasiga, boshqa ionlar bilan kimyoviy bog‘lanishning tipiga, potentsialni ionizatsiyasiga, ionlarni holatiga bog‘liq bo‘ladi. Tahlilda qo‘llaniladigan reaksiyalar xususiyatiga ko‘ra quyidagi guruhlariga bo‘lish mumkin:

1. Kompleks molekular (suv, gazlar, kuchsiz elektrolitlar, kompleks ionlar) hosil bo‘lishi bilan sodir bo‘ladigan kislotali asosli reaksiyalar;

2. Kuchli kislota, vodorod yoki gidrooksil ionlari neytralizatsiyalanishi va bir vaqtni o‘zida bufer eritmani (kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos) dissotsiatsiyalanishi bilan sodir bo‘ladigan bufer ta’sirli reaksiyalar;

3. Suvni elektrolitik dissotsiatsiyalanishi muvozanatini buzilishi va kuchsiz kislota yoki kuchsiz asos hosil bo‘lishi bilan sodir bo‘ladigan tuzlarni gidrolitik parchalanish (gidroliz) reaksiyalar;

4. Cho‘kmalarni kislotalarda (a) va ishqorlarda (b) erishi bilan sodir bo‘ladigan amfoter birikmani protopo - donorli va protopo – aksentorli reaksiyalar:



5. Turli xil rangli cho‘kmalarni hosil qilishi bilan sodir bo‘ladigan cho‘ktirish reaksiyalar. Masalan: CaC_2O_4 – oq Fe $[\text{Fe}(\text{CN})_6]_3$ – ko‘k, qora, SdS – sariq, HgJ - qizil, CdS - fazoviy pushti (telesnorozoviy), PbJ_2 -tilla rang Ag_3AsO_3 – sariq rang va xakozo.

6. Gazlar, kuchsiz elektrolitlar va kompleks ionlar hosil bo‘lishi bilan sodir

boʻladigan choʻkmalarni kislotalarda, asoslarda, ammiak va hokazolarda erish reaksiyalari.

7. Turli xil ionnitlar va molekulalarni kompleks hosil qiluvchilarni atomlari bilan birikishi bilan sodir boʻladigan kompleks hosil qiluvchi reaksiyalar;

8. Elektronlarni oʻtishi bilan sodir boʻladigan oksidlovchi qaytaruvchi reaksiyalar.

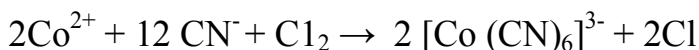
9. Anionlarda yoki kationlarda sodir boʻladigan ion almashinish reaksiyalari.

10. Tahlilni kinetik usullarida qoʻllaniladigan katalitik reaksiyalar.

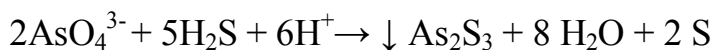
11. Tahlil qilinayotgan eritmaga solingan elektrodalarda sodir boʻladigan oksidlovchi qaytariluvchilarda hosil boʻladigan elektr kimyoviy reaksiyalar.

12. Kislotali - asosli oʻzaro taʼsirlanish, oksidlanish – qaytarilish, kompleks hosil qilish choʻktirish eritish va h.k. jarayonlar bilan bogʻlangan kombinirlangan reaksiyalar. Masalan:

a) oksidlanish - qaytarilish – kompleks hosil qilish



b) oksidlanish - qaytarilish - choʻktirish



c) eritish - oksidlanish - qaytarilish



d) oksidlanish - qaytarilish - kislotali - asosli oʻzaro taʼsirlanish, kompleks hosil qilish, eritish



Muhitni eritmalardagi ionlarni holatiga taʼsiri

Muhit eritmadagi moddalarni holatiga taʼsir oʻtkazishi muhitni xususiyatiga bogʻliq boʻladigan holda eritmalarda bir elementni turli xil ionlari hosil boʻlishi mumkin.

Yuqori oksidlanish darajali bir qator elementlar suvli eritmalarda oddiy ionlar shaklida mavjud boʻlmaydi (N^{5+} , S^{6+} , Mn^{7+} , W^{6+} va hokazo), balki murakkab ionlarnin NO^{-3} , SO_4^{2-} , MnO_4^- , WO_4^{2-} - hosil qiladi.

1 – jadval. Muhitni ionlarni holatiga ta'siri

Nordon muhit	Kuchsiz nordon muhit	Neytral muhit	Kuchsiz ishqoriy muhit	Ishqoriy muhit
HSO_4^- , H_2SO_4 ; H_2CO_3 $(\text{H}_2\text{O}^+$ $\text{CO}_2)$,	SO_4^{2-} , HSO_4^- HCO_3^- H_2CO_3	SO_4^{2-} HCO_3^-	SO_4^{2-} CO_3^{2-} , HCO_3^-	SO_4^{2-} CO_3^{2-}
H_2PO_4^- , H_3PO_4 ,	H_2PO_4	HPO_4^{2-} H^2PO_4^-	PO_4^{3-} , HPO_4^{2-}	PO_4^{3-}
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ + yoki Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ + $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot \text{Zn}^{2+}$, ZnOH^+	ZnOH^+ $\text{Zn}(\text{OH}) \cdot (\text{OH})_2$ yoki $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$\text{Zn}(\text{OH})_2$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{OH})_3]^-$ yoki $\text{HZnO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$ yoki $\text{ZnO}_2^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ + yoki Al^{3+}	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ + $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5 \cdot \text{OH}]^+$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot (\text{OH})_2]^+$, yoki Al^{3+} , $\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$\text{Al}(\text{OH})_2^+$ $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{OH})_3$ yoki $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3 \cdot (\text{OH})_3$, $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{OH})_4]^-$ yoki $\text{AlO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot (\text{OH})_4]^-$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O}) \cdot (\text{OH})_5]^{2-}$ yoki $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$, yoki $\text{AlO}_2^- \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{HAlO}_3^{2-} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{AlO}_3^{3-} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

Solvatlar. Tahlilda va analitik kimyoda ishlatiladigan ko'pgina reaksiyalar eritmalarda o'tadi. Ergan modda ionlari va molekulari erituvchi molekulari bilan birikadi. Natijada solvatlar deb nomlangan mahsulot hosil bo'ladi. Solvatlar hosil qiluvchi jarayonlar solvatizatsiya deyiladi. Ayrim hollarda erigan modda zarra-chalari suv molekulari bilan ta'sirlashadi va gidratatsiya jarayoni deyiladi.

Qaytmas va qaytar reaksiyalar

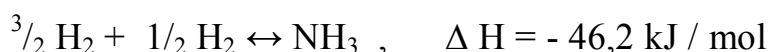
Faqat bir yo'nalishda boradigan va reaksiyaga kirishayotgan boshlang'ich moddalar ohirgi mahsulotlarga to'liq aylanadigan reaksiyalar qaytmas reaksiyalar deyiladi. Bunday reaksiyaga kaliy xloratning (bertoliy tuzining) qizdirilganda parchalanishi misol bo'la oladi:



Kaliy xloratning hammasi kaliy xlorid bilan kislorodga aylangandan keyin-gina to'xtaydi. Qaytmas reaksiyalar unchalik ko'p emas. Ko'pchilik reaksiyalar qaytar bo'ladi.

Bir vaqtning o'zida bir-biriga teskari ikki yo'nalishda boradigan reaksiyalar qaytar reaksiyalar deyiladi.

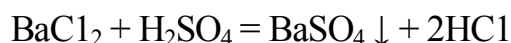
Qaytar reaksiyalarning tenglamalarida chap va o'ng qismlari orasida qarama-qarshi tomonlarga yo'nalgan ikkita strelka qo'yiladi. Bunday reaksiyaga vodorod bilan azotdan ammiak sintezi misol bo'la oladi:



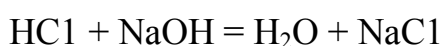
Moddalarni tahlil qilganda qaytar reaksiyalar, odatda, bir qancha qiyinchiliklar tug'diradi. Shu sababli ular turli usullar, harorat, bosimni o'zgartirish bilan amalda qaytmas qilinadi.

Quyidagi hollarda reaksiyalar qaytmas bo'ladi:

1. Hosil bo'ladigan mahsulotlar reaksiya doirasidan chiqib ketadi cho'kma holida tushadi yoki gaz holida uchib ketadi, masalan,



2. Kam dissotsialanadigan birikma, masalan suv hosil bo'-ladi:



3. Reaksiyalarda ko‘p energiya chiqadi, masalan magniyning yonishi:



Qaytmas reaksiyalarning tenglamalarida chap va o‘ng qismlari orasiga tenglik ishorasi yoki strelka qo‘yiladi.

Qaytar reaksiyalar oxirigacha bormaydi va kimyoviy muvozanat qaror topishi bilan tugallanadi.

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi

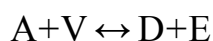
Reaksiya tezligiga reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyalarining ta’sirini birinchi bo‘lib rus olimi Beketov N.N. aniqlagan. Bu bog‘liqlik keyinchalik kimyoviy kinetikaning asosiy qonunini (ko‘pincha ta’sir etuvchi masalalar qonuni) deb tariflandi.

Kimyoviy reaksiyalarning tezligi deganda sistemaning hajmi o‘zgarmaganda reaksiyaga kirishayotgan moddalardan birining konsentratsiyasini vaqt birligi ichida o‘zgarishi tushiniladi.

Bunda reaksiyada ishtirok etayotgan moddalarning qaysi biri haqida gap borayotganligining ahamiyati yo‘q: ularning hammasi bir-biri bilan tenglamasi orqali bog‘langan va moddalardan birining konsentratsiyasining o‘zgarishiga qarab qolgan barcha moddalar konsentratsiyalarining tegishlicha o‘zgarishi haqida fikr yuritish mumkin. Odatda konsentratsiya mol/l da, vaqt esa sekunt yoki minutda ifodalanadi.

Kimyoviy reaksiyaning tezligi vaqt o‘tishi bilan o‘zgaradi. Kimyoviy reaksiyaning tezligi reaksiyaga kirishayotgan moddalarning tabiatiga, reaksiyaning borish shart-sharoitlariga: konsentratsiya C ga, harorat T ga, katalizatorning ishtirok etish-etmasligiga, bosimga bog‘liq.

Qaytar reaksiyalarda aniqlanayotgan A modda V reagent bilan D va E mahsulotlarni hosil bo‘lishi natijasida sodir bo‘ladi:



A moddani V modda bilan o‘zaro ta’siridagi to‘g‘ri reaksiyaning tezligi doimiy haroratda ushbu moddalar konsentratsiyasiga to‘g‘ri proporsional bo‘ladi:

$$v_1 = k_1 [A] [V]$$

bu yerda : v_1 – to‘g‘ri reaksiyaning tezligi ;

k_1 – ta’sirlashayotgan moddalarni tabiatiga, haroratga va bosimga bog‘liq proportsionallik koeffitsiyenti (tezlik konstantasi);

$[A]$ va $[V]$ – A va V moddalarning molyar konsentratsiyasi .

D va E moddalarni o‘zaro ta’siridagi teskari jarayonning tezligi quyidagiga teng:

$$v_2 = k_2 [D] [E]$$

bu yerda: v_2 – teskari jarayonning tezligi ;

k_2 – ushbu jarayon uchun proportsionallik koeffitsiyenti (tezlik konstantasi);

$[D]$ va $[E]$ – D va E moddalarni molyar konsentratsiyasi.

Nazorat savollari:

1. Analitik reaksiyalar qaysi masalalarni yechishni o‘z ichiga oladi?
2. Tahlilda qo‘llaniladigan reaksiyalarni necha guruhlariga bo‘lish mumkin?
3. Qaytar va qaytmas reaksiyalar deb nimaga aytiladi?
4. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi qachon o‘zgaradi?

1.4. SIFAT TAHLILNING MAQSADI VAZIFALARI VA USULLARI

Sifat tahlilining asoschisi deb ingliz kimyogari va fizikagi Robert Boyl hisoblanadi. U kimyoviy tahlilni umumiy tushunchalarini yaratdi va o‘sha paytda aniq bo‘lgan sifat reaksiyalarini bir sistemaga keltiradi. Xlor, ammiak, sulfatlar uchun reaksiyalar taklif qildi va kislota asoslarda indikator sifatidahozirga qadar ishlatilib kelinayotgan lakmusni birinchi marta ishlatdi.

Shved olimi T.O. Bergman hozirgi kungacha saqlanib kelgan, sifat tahlilning tartibli borishini ishlab chiqqan. U tahlilning quruq usulini takomillashtirdi. Bunda T.O.Bergmen kalil trubkasini qo‘lladi.

Fransuz olimi L. J. Tenar birinchi marta amaliyotda tahlilni umumiy tartibli borishini qo‘lladi. U oltingugurtli birikmalarda kationlarni xususiyatiga ko‘ra bo‘linishiga asoslangan tahlilni, tartibli borishi o‘rganilgan analitik kimyo haqida kitob yozdi. Keyinchalik tahlil usullari juda tezlik bilan rivojlandi va takomillashdi.

Murakkab moddalarning tarkibini aniqlaydigan, yangi kimyoviy elementlar kashf qiladigan va ularni atom og'irliklarini o'lchaydigan yangi usullar vujudga keldi. Bu yo'nalishni takomillashtirishga shved olimi I. YA. Bertselius katta hissa qo'shdi. Seziy, selen, toriy va tantal elementlarini kashf qilinishi shu olim nomi bilan bog'langan.

Sifat tahlil natijasida tekshirilayotgan namuna (element, modda, eritma, jism) qanday kimyoviy elementlardan, qanday ionlardan tashkil topganligining, uni tarkibiga qanday atom yoki molekulalar guruhlar kirishini aniqlash mumkin. Bundan tashqari bu usul tekshirilayotgan namunaning tarkibiy qismlarini va struktura tuzilishini juda katta aniqlik aniqlashga yordam beradi. Buning uchun kimyoviy, fizikaviy va fizika - kimyoviy (instrumental) tahlil usullari qo'llaniladi.

Sifat tahlil quyidagilarni yyechishni o'z ichiga oladi:

1. Berilgan moddani tabiatini (organik yoki neorganikligini);
2. Tahlil qilinayotgan moddaning turini (kislota, tuz, asos, kompleks birikma va hokazo);
3. Noma'lum moddaning atom, molekulyar, ion tarkibini aniqlashni;
4. Aniqlanayotgan moddani tarkibiy qismlarga ajratishni (kationlarga va anionlarga);
5. Tabiiy birikma va texnik materiallardagi (masalan, rudadagi konsentratdagi, qotishmadagi va hokazolardagi) aniqlanayotgan kimyoviy elementni topishni;
6. Aniqlanayotgan mahsulotdagi kimyoviy birikmalarni aniqlashni (masalan, gazlardagi, suyuqliklardagi, qattiq jismlardagi suvni, suv va havodagi ammiakni va hokazolarni);
7. Birikmalardagi element yoki birikma aralashmalarini aniqlashni. Masalan, po'latdagi oltingugurt va fosforini, silikatlardagi temirni, sulfat kislotadagi qo'rg'oshin ionlarini, yuqori tozalikdagi alyuminiy qotishmalardagi galliy, vismut, surmani, tabiiy muhitdagi zararli aralashmalarni va hokazolarni;

Noma'lum namunani tarkibi o'rganilayotganda sifat tahlil har doim miqdoriy tahlilga ta'sir etadi. Ya'ni namunani miqdoriy tarkibini aniqlash, uni sifat tahlil

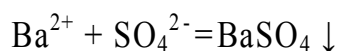
qilganda qanday usullardan foydalanganligi va tahlildan olingan natijalarga bog'liq bo'ladi.

Sifat tahlil aniqlanayotgan moddani analitik alomatlariga, kimyoviy o'zgarishiga, uni xususiyatiga (rangi, fizik tuzilishiga, kristall yoki amorf strukturasiga, o'ziga xos hidiga va hokazolariga) asoslanadi.

Analitik alomatlarga moddalarni cho'kmaga tushishi, gazga aylanishi kabi xarakterli xususiyatlaridan tashqari quyidagilar kiradi:

1. Suvda, kislotada, ishqorda, organik eritmalarda eruvchanligi;
2. Qizdirishga (qisman va butunlay), qizdirib o'chirishga, termik parchalashga va ko'mirga aylantirishga munosabati;
3. Oksidlovchilarga, tiklovchilarga va kontsentrlangan sulfat kislotaga ta'sirchanligi;
4. Eritmaning rangini o'zgarishiga;
5. Yondirgich (gorelka) ning rangsiz olovini rangini o'zgarishiga;
6. Ma'lum formadagi kristallarni hosil qilishiga;
7. Erituvchilar (Na_2CO_3 , $\text{NaNH}_4\text{HPO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$) bilan qizdirganda o'zgarishi va hokazolar.

Masalan, bariy sulfat uchun quyidagilar analitik alomat – oq rang, suvda, kislotada va asosda erimasligi, CaC_2O_4 uchun - oq rang, suvda va mineral kislotalarda erimasligi, $\text{CaCO}_3 + \text{CO}$ da termik parchalanishi; kristallogidratlar uchun - qizdirilganda suvni ajralishi; organik birikmalar uchun toblanganda ko'mirga aylanishi; oksidlovchilar uchun – ularga ta'sir ettirilganda neytral yoki nordon eritmalarda yodni ajralishi; karbonatlar uchun - ularga kislotalar ta'sir ettirilganda uglerod (II) oksidini ajralishi; Ba^{2+} ioni uchun unga SO_4^{2-} ta'sir ettirilganda cho'kmaga BaSO_4 shaklida tushishi:



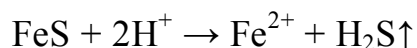
ammiak uchun – o'tkir hidi; ayrim metallar (mis, oltin, temir) uchun -o'ziga xos rangi; alyuminiy uchun - massasi hisoblanadi.

Kimyoviy xususiyatlari bir-biriga juda yaqin bir qncha moddalarni aralashmalari tahlil qilinganda, ularni dastavval tarkibiy qismlarga ajratiladi. Shundan so'ngra

alohida ionlarga (moddalarga) xususiyatli reaksiyalar ta'sir ettiriladi. Shuning uchun sifat tahlili moddalarni (ionlarni) alohida reaksiyalarni aniqlashdan tashqari, bu moddalarni tarkibiy qismlarga ajratish usullarini ham o'z ichiga oladi.

Sifat tahlilda aniqlanayotgan namunani tarkibini aniqlashda, ushbu namunani xususiyatli kimyoviy yoki fizikaviy xususiyatlari ishlatiladi. Bunda aniqlanayotgan namuna tarkibidagi elementni nemetall ajratish sifat tahlilda ularni identifikatsiya toza holda ajratishga hojat qolmaydi. Lekin metallarni, qilish uchun ishlatiladi, biroq tahlil usuli bu yo'li juda qiyin. Alohida elementlarni aniqlashda kimyoviy reaksiyalarga asoslangan juda oddiy va qulay usullar ishlatiladi. Bu reaksiyalar elementlarni ionlari uchun xususiyatli va aniq belgilangan sharoitda utadi.

Temir (II) sulfidida oltingugurtni aniqlash uchun, aniqlanayotgan modda namunasiga xlor vodorod kislota ta'sir ettiriladi. Bunda temir (II) sulfid eriydi va reaksiya natijasida hosil bo'ladigan oltingugurt vodorodni hidini sezish mumkin:



Sifat tahlilning eng muhim xususiyatlari quyidagilardan iborat:

1.O'ziga xoslik, ya'ni aniqlanayotgan komponentni boshqa aralashmalar ishtirokida aniqlash;

2.Sezgirlik (aniqlanishchegarasi) - nihoyatda kam miqdordagi yoki konsentratsiyadagi komponentlarni aniqlash.

Sifat tahlilning bir necha usullari amaliyotda keng qo'llaniladi. Ular quyidagilardir:

1. "Ho'l" va "quruq" tahlil.
2. Kimyoviy tahlil.
3. Fizikaviy tahlil.
- 4 Makro-yarim mikro va mikro tahlil usullari.
5. Tomchi tahlil.
6. Mikrokrystalloskopik tahlil.
7. Kukunlarni surkash, ishqalanish usuli.
8. Moddalarni qizdirish va eritishga asoslangan tahlil usullari.

9. Spektral sifat tahlil.

10.Xromatografik tahlil usullari.

11.Kinetik tahlil.

Sifat tahlilning turlari: Kimyoviy tahlilida moddani aniqlash eritmalarida olib borilsa **“ho‘l”** tahlil usuli deyiladi. Buning uchun aniqlanayotgan namuna eritma holiga o‘tkaziladi, so‘ngra hosil bo‘lgan eritmaga kerakli reaksiyalar ta’sir ettiriladi. Aniqlanayotgan eritmani eritma holiga o‘tkazishda disterlangan suvdan, uksus va mineral kislotalardan, ammiakni suvli eritmasidan, organik erituvchilardan foydalaniladi. Bir qancha sharoitlarda aniqlanayotgan namuna **“quruq”** tahlil yo‘li bilan tahlil qilinadi. Bunda aniqlanayotgan namuna eritma holiga o‘tkazilmaydi balki namuna tashqi kurinishiga, uchuvchanligiga egiluvchanligiga, tok o‘tkaziluvchanligiga, qizdirilganda olov ta’sir ettirilganda o‘zgarishlariga qarab tahlil qilinadi. Moddalarni tarkibini aniqlash ularni kimyoviy xususiyatlaridan foydalanilsa, tahlilning **kimyoviy usuli** deyiladi. Tahlilning kimyoviy usuli amaliyotda keng qo‘llaniladi. Lekin ularni bir qancha kamchiliklari mavjud, ya’ni ayrim hollarda namunani tarkibini aniqlash uchun aralashmalardan ajratish va toza holga keltirish kerak bo‘ladi. Kimyoviy reaksiyalardan foydalanmay aniqlanayotgan na’muna tarkibini aniqlaydigan tahlil usullari **fizikaviy tahlil** usullari deyiladi. Fizikaviy tahlil usullariga aniqlanayotgan moddaning optik, elektro, magnit, issiqlik va boshqa fizikaviy xususiyatlarini o‘rganishga asoslangan usullar kiradi. Oz miqdordagi namunani tahlil qilish ya’ni 0,1 grammdan kam bo‘lmagan moddani 1 ml. eritma qo‘shib tahlil qilish **makro usul**, bundan ham kam miqdordagi namunani tahlil qilish **mikro tahlil** usuli deyiladi. Tomchi tahlil qilinganda kapilyarlik (g‘ovaklik) va yuzaga singish (yutilish) hodisalari yordamida, bir paytda ishtirok etadigan turli xil ionlarni aniqlash va ajratish mumkin. Tomchi tahlilda alohida reaksiyalar farfor, shisha plastinkalarda yoki filtr qog‘ozda amalga oshiriladi.

Mikrokristalloskopik tahlil kristal shaklli birikma hosil qiladigan reaksiyalar yordamida kationlar va anionlarni aniqlashga asoslangan va hosil bo‘lgan kristallar mikroskopdan foydalanib kuzatiladi, bunda juda oz miqdordagi

moddalarni ham tekshirish mumkin va vaqt juda oz sarf bo‘ladi. Bir qancha elementdarni aniqlash uchun ya’ni poroshoksimon aniqlanayotgan modda qattiq reagent bilan farfor plastinkaga surkaladi. Aniqlanayotgan element rangi va hidi bilan ajralib tura-digan, xususiyatli birikmalar hosil bo‘lishiga qarab aniqlanadi. Moddani **qizdirish** va **eritishga** asoslangan tahlil usulida aniqlanayotgan moddani o‘zi yoki biror reagent bilan birgalikda qizdiriladi yoki eritiladi, bunda moddaning rangi o‘zgarishi, gazsimon maxsulot ajralishi mumkin. Metallarni qizdirganda gorelkani rangga bo‘yashidan ajratish mumkin: K-binafsha, Na – sariq, Ca - g‘isht rangiga o‘xshash qizil, Ba - sarg‘ish yashil, Si - yashil rang beradi. Spektral sifat tahlil xir bir elementning o‘ziga xos chiziqlari spektr hosil qilib nurlanishiga asoslangan. Xromotografik tahlil usuli turli konsentrat-siyalarda olingan anorganik va organik qattiq, suyuq hamda gazsimon moddalarni ajratish va aniqlashda imkon beradi.

"ho‘l" va "quruq" usullar.

Kimyoviv tahlilda moddani aniqlash eritmalarda olib borilsa "ho‘l" tahlil usuli deyiladi.

Buning uchun aniqlanayotgan namuna eritma holiga o‘tqaziladi, so‘ngra hosil bo‘lgan eritmaga kerakli reaksiyalar ta’sir ettiriladi. Aniqlanayotgan namunani eritma holiga o‘tkazishda distillirlangan suvdan, uksus va mineral kislotalardan, podsho arog‘idan, ammiakni suvli eritmasidan, organik erituvchilardan va hakozolardan foydalaniladi.

Ishlatilayotgan erituvchilarni tozaligi tahlilda to‘g‘ri natijalar olishning eng asosiv ko‘rsatgichi hisoblanadi. Chunki keyingi tahlillarga erituvchi tarkibdagi aralashmalar halaqit beradi. Temir (III) ionini kaliy (II) geksasianoferrat va NH_4 lar yordamida aniqlash usuli "ho‘l" tahlil usuliga misol bo‘ladi.

Bir qancha sharoitlarda aniqlanayotgan namuna "quruq" tahlil yo‘li bilan tahlil qilinadi. Bunda aniqlanayotgan namuna eritma holiga o‘tqazilmaydi, balki namunani tashqi ko‘rinishiga, uchuvchanligiga, egiluvchanligiga, tok o‘tqazuvchanligiga, qizdirilganda olov ta’sir ettirilganda o‘zgarishlariga qarab tahlil qilinadi.

Masalan, paramolibdat ammoniv tarkibida mis borligini aniqlash uchun, u olovda qizdiriladi. Qizdirish natijasida paramolibdat ammoniv tarkibida mis bo'lsa, u qora rang beradi. Aks holda paramolibdat ammoniv o'zgarishsiz qoladi.

Tahlilni kimyoviv usullari

Moddalarni tarkibini aniqlashda ularni kimyoviv xususiyatlaridan foydalanilsa, tahlilni kimyoviv usullari deviladi.

Tahlilni kimyoviv usullari amaliyotda keng qo'llaniladi. Lekin ularni bir qancha kamchiliklari mavjud, ya'ni ayrim hollarda namunani tarkibini aniqlash uchun aralashmalardan ajratish va toza holga keltirish kerak bo'ladi. Moddalarni toza holga keltirish juda katta qiyinchiliklar tug'diradi, ayrim hollarda esa bajarib bo'lmaydigan masala hisoblanadi. Bundan tashqari aniqlanayotgan namunadan aralashmalarning miqdori oz (10% dan kam) bo'lsa, aniqlanayotgan namunadan tahlil uchun ko'p miqdorda olishga to'g'ri keladi.

Tahlilni fizikaviv usullari.

Kimyoviv reaksiyalardan foydalanmav aniqlanayotgan namuna tarkibini aniqlaydigan tahlil usullari fizikaviy tahlil usullari deyiladi. Fizikaviy tahlil usullariga aniqlanayotgan moddaning optik, elektro, magnit, issiqlik va boshqa fizikaviy xususiyatlarini o'rganishga asoslangan usullar kiradi.

Keng qo'llaniladigan sifat tahlilning fizikaviy usullariga quyidagilarni kiritish mumkin:

1. Spektral sifat tahlil.
2. Lyuminessent (fluorescent) sifat tahlil.
3. Rentgen tizimli tahlil.
4. Mass - spektrometrik tahlil.

Spektral sifat tahlil aniqlanayotgan namuna tarkibiga kiradigan elementlarni emission spektrlarini kuzatishga asoslangan.

Lyuminessent tahlil aniqlanayotgan namunada ultrabinafsha nurlar ta'sirida yuzaga keladigan flyuminessensiyanı (yorug'likni nurlanishini) kuzatishga asoslangan. Ushbu usul tabiiy organik birikmalarni, minerallarni, bir qancha elementlarni tahlil qilishda qo'llaniladi.

Rentgen tizimli tahlilda rentgen nurlari yordamida atomlar (yoki ionlar) o'lchamlarini va ularni aniqlanayotgan namunadagi o'zaro joylashishini aniqlaydi. Ya'ni, modda tarkibini va undagi aralashmalarini kristallik panjaralarining strukturasini aniqlash mumkin. Bu usul moddani kimyoviy qayta ishlashga va uni katta miqdori kerak bo'lmaydi.

Mass-spektrometrik tahlil usuli alohida ionlashtirilgan zarrachalarni aniqlashga asoslangan.

Tahlilning fizikaviy usullarini kimyoviy usullardan bir qancha afzalliklari mavjud. Bir qancha masalalarda kimyoviy kimyoviy usul bajara olmaydigan tahlillarni fizikaviy usul bilan tahlil qilish mumkin. Fizikaviy usuldan foydalanib, kimyoviy usulda ajratish qiyin bo'lgan elementlarni ajratish mumkin va ko'rsatkichlarni to'xtovsiz, avtomatik qayd qiladi.

Makro - yarim mikro - va mikro tahlil usullari

Mikrokimyoviy tahlil usuliga M.V.Lomonosov 1744 yilda tuzlarni sifat tahlil qilishda mikroskopni qo'llashi bilan asos solindi. Keyinchalik rus akademigi T.E.Lovich bu usulni takomillashtirdi. 1881 yil T.G. Berins sifat makrotahlilni asoslarini yaratdi.

Kimyo fani yaratilishini dastlabki davrlarda aniqlanayotgan moddani tahlil qilish uchun namunadan ko'p miqdorda olishga to'g'ri keladi. Oz miqdordagi namunalarni tahlil qilish bir qancha qiyinchiliklar tug'diradi.

Hozirgi kunda bu muammolarni yechish maqsadida makro, yarim mikro va mikro tahlil usullari yaratilgan.

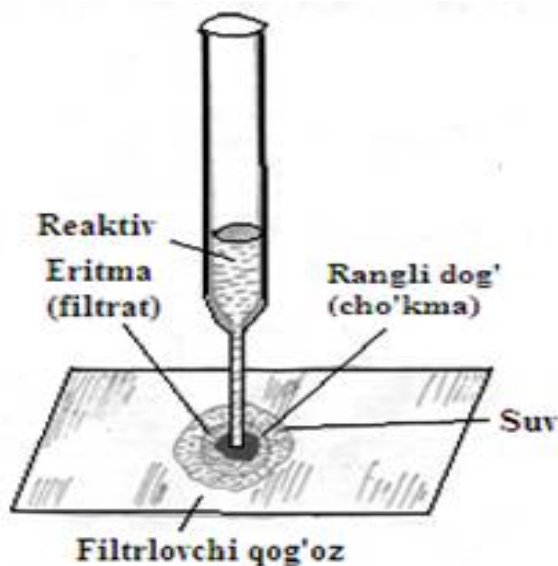
Makro usulda 0,1 grammdan kam bo'lmagan moddani 1 ml eritma qo'shib tahlil qilish mumkin. Reaksiya probirkalarda bajariladi. Bundan ham kam miqdordagi namunalarni tahlil qilinganda mikro usullardan foydalaniladi.

Bu usullar maxsus ish usullarini va maxsus moslamalarini qo'llashga asoslangan. Tahlilni bajarishga juda oz miqdordagi modda (10-10 gramm) va oz hajmdagi eritma (10-10 ml) sarflanadi.

Tomchi tahlil

Bu usul bilan tahlil qilinganda kapillyarlik (g'ovaklik) va yuzaga singish (yutilish) hodisalari muhim rol o'ynaydi, ya'ni bu hodisalar yordamida bir paytda ishtirok etadigan turli xil ionlarni aniqlash va ajratish mumkin. Tomchi tahlilda alohida reaksiyalar farfor, shisha plastinkalarda yoki filtr qog'ozda amalga oshiriladi. Plastinka yoki qog'ozga tahlil qilinayotgan eritma va kerakli reaktiv tomchisi tushiriladi. Buning natijasida ranggi o'zgarishi yoki kristall hosil bo'ladi.

Filtr qog'ozda reaksiya bajarayotganda, qog'ozni kapillyar-adsorbsion xususiyatidan foydalaniladi. Suyuqlik qog'oz bilan suriladi (shimib olinadi), rangi o'zgargan birikma qog'ozni uncha katta bo'lmagan yuza qismiga singadi (1.3-rasm), buning natijasida reaksiya sezuvchanligi ortadi.



1.3-rasm. Suzish qog'ozida tomchili tahlilni bajarilishi.

Nazorat savollari:

1. Sifat tahlilning asoschilarini kimlar?
2. Sifat tahlil nimalarni yechishni o'z ichiga oladi?
3. Sifat tahlilning fizikaviy usullariga nimalar kiradi?
4. Sifat tahlilning kimyoviy usullari deb nimaga aytiladi?

1.5. KASRLI VA TARTIBLI TAHLIL. IONLARNI NIQOBLASH VA NIQOBSIZLANTIRISH

Kasrli tahlil

Yakka sonlarni aniqlash uchun aniqlanayotgan eritmadan alohida portsiyalar olinadi va aniqlanayotgan ion bilan sharoitlarda tasnifiy (spetsifik) ta'sirlashadigan reaktivlar qo'shiladi. Spetsifik reaksiyalar qullab va dastlabki eritmaning alohida portsiyalarni ishlatib, ionlarni cheklangan sonini aniqlash mumkin. Har doim ham alohida ionlarni aniqlash uchun xarakterli cho'kmalar yoki ranglar beradigan spetsifik reaktivlar topib bo'lmaydi. Reaksiya natijasida o'xshash maxsulotlar beradigan yoki tahlil jarayonida turli xil qiyinchiliklar tug'dirishga sabab bo'ladigan begona ionlar ishtirokida alohida ionlarni aniqlashda tahlil oldiga qiyin masala qo'yadi. Agar begona ionlarni konsentratsiyasi aniqlanishi kerak bo'lgan ionni konsentratsiyasini oshirib yuborsa, masala bundan ham qiyinlashadi. Shuning uchun murakkab aralashmalarni tahlil qilganda aniqlanayotgan eritmaning alohida portsiyalaridan aniqlanayotgan ion ajratib olinadi, so'ngra xususiyatli reaksiyalar yordamida ushbu ionni eritmadagi ishtiroki isbot qilinadi.

Xalaqit beradigan ionlarni ajratib olmasdan, har qanday ketma – ketlikda ham, boshlangich eritmani alohida portsiyalaridan aniqlanayotgan ionni aniqlaydigan reaksiyalarni qo'llashga asoslangan tahlil usuli, kasrli tahlil deyiladi. Kasrli tahlil usuli N.A.Tananaev tomonidan mukammal ishlab chiqilgan. Kasrli tahlil usuli aniqlanayotgan eritmaning ko'p bo'lmaganna'munasi aniqlanayotgan ionni aniqlashga halaqit beradigan har qanday ionlarni ta'sirini bartaraf etadigan reaktivlar (yoki bir qancha reaktivlarni aralashmalar) bilan ishlov berishga asoslangan. «Masalan, xalaqit beradigan ionlar kam eruvchan cho'kma holida cho'ktiriladi. Cho'kma filtrlanadi va filtratda aniqlanayotgan ion xususiyatli reaksiya yordamida topiladi. Bunda kation va anionlarni aniqlash tartibi unchalik ahamiyat kasb etmaydi. Kasrli tahlilda birinchi navbatda yuqori sezuvchan xususiyatli reaksiyalar qo'llaniladi. Bu reaksiyalar aniqlanayotgan ionni

boshqa ionlar ishtirokida ham topishga imkon beradi. Bu usul ko'p vaqt talab qilmaydi va halaqit beradigan ionlarni ajratadigan uzoq operatsiyalarni o'rninialmashtiradi. Kasrli tahlil usul tarkibi taxminan ma'lum bo'lgan aralashma tarkibidagi ionlarni miqdorini (birdanbeshtagacha) juda tezda topish imkoniyatini beradi. Bunday sharoitda aniqlanayotgan namunani to'lik sifat tahlil qilish talab qilinmaydi, balki namunada ma'lum komponentlarni bor yuqligi aniqlanadi.

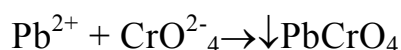
1-masala

Qo'rg'oshin (II) ionini Pb^{2+} berilgan namunada bor yo'qligini toping. Berilgan namuna tarkibida Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Hg^{2+} , Ba^{2+} , Cr^{2+} , Ca^{2+} ionlari mavjud.

Qo'rg'oshin ionini berilgan namunada ishtirokini bilishga bir qancha ionlar Ag^+ , $[Hg_2]^{2+}$, Ng^{2+} , Ba^{2+} , Sr^{2+} va xromatlarni kam eruvchancho'kmalari halaqit beradi. Shuning uchun aniqlashga halaqit beradigan ionlardan qo'rg'oshin (II) ionini ajratish kerak. Bunga quyidagicha erishish mumkin:

Namunaga sulfat kislota ta'sir ettiriladi. Bunda Pb^{2+} ion bilan birga $[Hg_2]^{2+}$, Ba^{2+} , Sr^{2+} , Ca^{2+} ionlarini sulfatlari ham cho'kmaga tushadi. Lekin ushbu elementlarni sulfatlari cho'kmaga atsetat ammoniy ta'sir ettirilganda erimaydi, ko'rg'oshin sulfat esa atsetat ammoniyda eriydi.

Erimaydigansulfatlar filtrlash yo'li bilan ajratib olinadi. Olingan eritmaga xrom oksidi SrO^{2-}_4 ta'sir ettiriladi. Agarda eritmada qo'rg'oshin ionlari R^{2+} bo'lsa, $RbSrO_4$ shaklida cho'kmaga tushadi va sariq rangda namoyon bo'ladi:



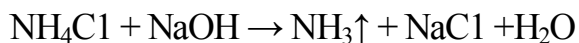
Ushbu sariq rangli eritmada Pb^{2+} ionlarini ishtirokini bildiradi

2-masala

NH_4^+ - ionini aniqlash va ajratish.

Buning uchun aniqlanayotgan aralashmadan besh tomchidan ikkita probirkaga solinadi. Birinchi probirkaga (birinchi namuna) 2 normalli K_2SO_3 yoki $NaOH$

eritmalaridan, ikkinchi probirkaga (ikkinchi namuna) normalli K_2SO_3 yoki KOH eritmalaridan besh tomchidan qo'shiladi. So'ngra ikkala probirka ham qaynaguncha past olovda qizdiriladi. Bu aniqlanayotgan aralashmada ammoniy tuzi bor bo'lsa, ikkala probirkadan ham NH_3 ajralib chiqadi:



yoki ion formada: $NH_4^+ + OH^- \rightarrow NH_3\uparrow + H_2O$

Ajralayotgan NH_3 ni quyidagilardan aniqlash mumkin.

1. Hididan.

2. Qizil lakmus qog'ozini distillirlangan suvda namlab, chiqayotgan bug'ga tekkizilganda, ko'k rangga o'tishidan yoki rangsiz fenolftalein qog'ozini qizil ranga o'tishidan. Bunda lakmus va fenolftalein qog'ozlari probirkaga tekkizmasdan ushlash kerak, lakmus va fenolftalein qog'ozlariga ishqor tekmasligi kerak.

3. Kontsentirlangan xlor vodorod kislotada ho'llangan shisha tayoqchani probirka og'ziga yaqinlashtirganda, ammoniy xlorid "tutuni" hosil bo'lishidan.

4. Simob (I) nitrat eritmasida ho'llangan filtrlovchi qog'oz ni rangini qora rangga o'zgarishidan.

Tartibli tahlil. Aniqlanayotgan namunani to'liq tahlil qilishni, yakka ionlarni ma'lum tartibda aniqlashga rioya qilib bajarish mumkin, bunday usul tartibli tahlil deyiladi. Tartibli tahlilni bajarishda aniqlanayotgan aralashmalardan alohida ion guruhlari ajralib chiqadi. Shuning uchun tahlil uchun aniqlanayotgan eritmadan ko'proq olinadi.

Ionlarni guruhlarga ajratish ma'lum ketma-ketlikda olib boriladi. Buning uchun ionlarni o'xshash va turli xil xususiyatlarini reaktivlarga nisbatan ta'sirini nisbati qo'llaniladi. Ionlar guruhi gruppachalarga ajratiladi, so'ngra ushbu gruppachalar chegarasida yakka ionlarga ajratiladi va ular xususiyatli reaksiyalar yordamida aniqlanadi.

Ionlarni guruhlarga bo'lishda quyidagi usullar qo'llaniladi:

- 1) ionlarni kam eruvchan birikma holida cho'ktirish;
- 2) ionlarni normal oksidlovchi qaytaruvchi potentsiallariga muvofiqlikda metallar bilan tiklash;

3) ionlarni tanlab adsorbsiyalash.

Biror modda ustida tahlil ishlari bajarilayotganda qo'shimchareaksiyalarga to'qnash kelinadi. Bu qo'shimcha reaksiyalar tahlilni borishini qiyinlashtiradi, ma'lum bir komponent bilan reaksiyaga kirishadigan reaktiv, aniq-lanayotgan moddada boshqa ionlar bilanta'sirlashib ketadi. Bu hodisalar bir qancha quyidagi ko'ngilsiz, keragi yo'q ko'rinishlarga olib keladi:

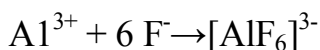
- reaksiya va reaktivlarni sezuvchanligini kamaytiradi;
- cho'kmaga tushishi kerak bo'lgan modda bilan boshqa moddalar cho'kadi;
- cho'kmaga tushgan moddani qisman yoki butunlay erishi;
- eritmani yoki cho'kmani rangini keragi yo'q, tomonga o'zgarishi.

Begona ionlarni ta'siri kompleks hosil qiluvchi moddalar, oksidlovchilar, tiklovchilar qo'llash bilan yo'qotiladi. Bu usul xalaqit qiluvchi ionlarni niqoblash (maskirovka) deyiladi.

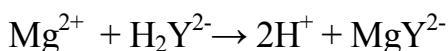
Niqoblovchi neorganik moddalar sifatida sianidlar, rodanidlar, floridlar, fosfatlar, ishqor metallarni tiosulfatlari ishlatiladi. Bundan tashqari niqoblovchi kompleks hosil qiluvchi moddalar deb nomlanadigan, organik modda guruhi ham ma'lum. Bularga askorbin, vino, limon, shavel, salitsil kislotalari va ularni tuzlari, hamda kompleksonlari, tiomochevina, etilendiamin, dietilenditio-karbamat, atsetilatseton, unitiol (natriy 2,3-dimerkap-topropan- sulfonat) va boshqalar kiradi.

Quyida xalaqit qiluvchi ionlarni kompleks holiga o'tkazib niqoblaydigan reaksiyalar keltirilgan:

- Ge^{IV} , Al^{3+} , Be^{2+} ionlari uchun:



Ag^+ , Ca^{2+} , Co^{3+} , Hg^{2+} ionlari uchun:



Niqoblashni muvaffaqiyatli chiqishi ko'pgina omillarga bog'liq. Bu omillarni asosiysi - eritma pH i hisoblanadi.

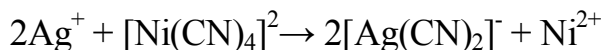
Niqoblangan ionlarni niqobsizlantirish

Ko'p hollarda, turli xil usullar qo'llanmay niqobsizlantirilgan ionlar eritmaga

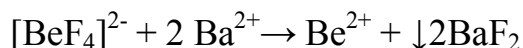
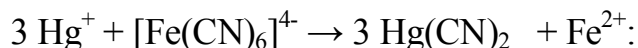
erkin holda o‘tadi. Niqoblash jarayoniga teskari jarayon kompleks ionlarni kompleksga bog‘lanmagan ionlar hosil qilish niqobsizlantirish deyiladi. Niqobsizlantirish ham niqoblash kabi sifat va miqdoriy tahlilda keng qo‘llanadi.

Niqobsizlantirishga quyidagi reaksiyalar misol bo‘la oladi:

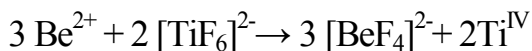
nikel ionlari uchun:



temir (III) ionlari uchun:



titan ionlari uchun:



Nazorat savollari:

1. Kasrli tahlil deganda nimani tushunasiz?
2. Ionlarni aniqlashda nimani hisobga olish kerak?
3. Ionlarni guruhlariga ajratish ketma-ketligini ayting.
4. Ionlarni niqoblash deb nimaga aytiladi?

1.6. MIQDORIY TAHLIL. MIQDORIY TAHLIL USULLARI VA KLASSIFIKATSIYASI

Miqdoriy tahlil birikma yoki modda aralashmalarining tarkibiy qismlarini (element, aralashma va hokazo) miqdoriy nisbatini aniqlash imkoniyatlarini beradi.

Miqdoriy tahlil sifat tahlilga nisbatan aniqlanayotgan mahsulotdagi moddaning umumiy miqdorini yoki aniqlanayotgan mahsulotdagi alohida komponentlarni miqdorini aniqlash imkoniyatlarini beradi.

Miqdoriy tahlil kimyo sanoatidan tashqari, ruda, mineral, metall va uni qotishmalarini kimyoviy tarkibini, tarkibiy qismlarni miqdorini aniqlashda qo‘llaniladi.

Bu tahlil umumiy kimyo, kimyoviy texnologiya, foydali qazilmalarni tekshirish,

metallurgiya, biokimyo, o'g'itshunoslik va bir qator boshqa fanlar bilan chambarchas bog'langan.

Miqdoriy tahlilni ilmiy asosi kimyoviy reaksiyalarda modda massasini saqlanish qonuni kashf qilingandan so'ng yaraldi.

Ko'p vaqtlar davomida bu tahlil turi moddalar texnologiyasini bir bo'limi deb qarab kelindi. Qimmatbaho metallarni, ularni qotishmalaridan aniqlash usuli, minerallarni tekshirish usuli miqdoriy tahlilni rivojlanishiga turtki bo'ldi.

Komponentlarni tarkibini miqdoriy aniqlashda komponent qo'zg'atadigan analitik signallarning jadalligi o'lchanadi.

Analitik signal jadalligi, analitik signalni paydo bo'lish L qo'zg'otadigan modda miqdori (konsentratsiyasi) ga proporsional.

Analitik signalning jadalligini o'lchash kerakli o'lchash asboblari orqali o'tqaziladi. Masalan, gravimetrik tahlildagi analitik signal og'irlik analitik tarozilarda, titrometrik tahlildagi analitik signal eritmalarini hajmi byuretkalar yordamida, spektrofotometriyadagi analitik signal yorug'lik-ning yutilishi spektrofotometr bilan, spektrografiya-dagi analitik signal yorug'likni nurlanishini jadalligi spektro-graf yordamida, polyarografiya-dagi analitik signal tok yacheykasi orqali o'tayotgan kuch - polyarograf bilan o'lchanadi.

Signal jadalligi va komponentning konsentratsiya-sining miqdori o'zaro bir qiymatli funksional bog'lanish hosil qiladi va matematik funksiya $y=Sx$ ko'rinishida bo'ladi (1.4-rasm).

$y=Sx$ funksiya teng darajali funksiya.

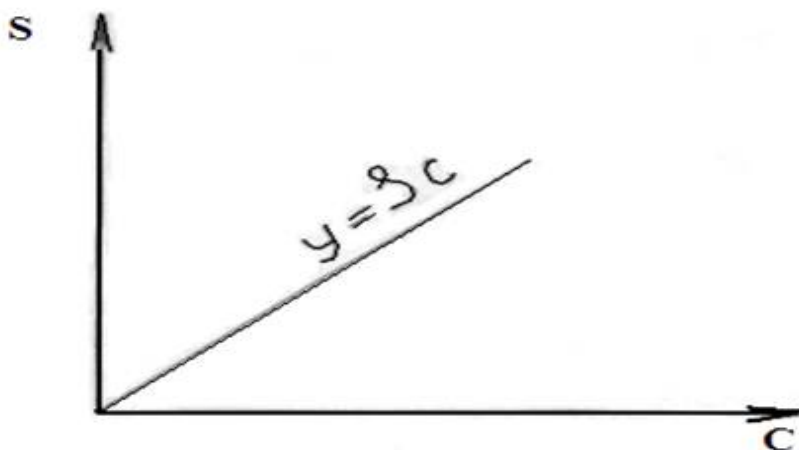
Bunda: S -sezgirlik koeffitsiyenti; x - signal jadalligi.

Agar $S=const$ bo'lsa, S ning burchagi tik nishablikda bo'ladi. Agar S kattalik o'zgaruvchan bo'lsa, sezgirlik koeffitsiyenti birinchi bosqichli tengdarajali nuqtaga teng bo'ladi. Bu analitik maqsadlar uchun unchalik to'g'ri kelmaydi.

Teng darajali funktsiyani topish uchun sezgirlik koeffitsiyenti S ning qiymatini topish kerak. Buning uchun tekshirilayotgan moddadan olingan namunani tahlil qilish kerak. Agar namunani miqdori tahlil qilinayotganda, kimyoviy toza modda qo'llangan bo'lsa bular standart moddalar deyiladi. Buning uchun

kimyoviy tozamodlarda aralashmalarning aralashmalarni miqdori 0,05% dan ko'p bo'lmashligi kerak. Miqdorni o'lchash uch xil yo'l bilan olib boriladi:

- teng darajali funksiya usuli;
- standartlar usuli;
- standart qo'shimchalar usuli.



1.4-rasm. $Y = Sc$ funksiya grafigi

Teng darajali funksiya usulida turli xil, lekin namunani aniq tarkibini bilgan holda tahlil o'tkaziladi. Olingan ma'lumotlar asosida sezgirlik koeffitsiyenti (S) hisoblanadi yoki teng darajali funksiya grafigi chiziladi. Tarkibi noaniq namuna tekshirilayotganda signalning jadalligi (s) aniqlanadi, namunaning tarkibi formula orqali yoki grafikdan topiladi.

To'g'ri chiziqli bog'lanishlar uchun standartlar usuli qo'llaniladi. Dastavval u standartlar ko'rinishida aniqlanadi:

$$Y_{st} = S c_{st} \quad (a)$$

So'ngra aniqlanayotgan namunaning miqdori quyidagicha topiladi:

- elementar tahlil masalan organik birikmalarni elementar (a) ning (b) ga nisbati quyidagiga teng bo'ladi:

$$U_{st} / U_{aniq} = S_{st} / S_{aniq}, \quad (b)$$

bunda, $S_{aniq} = S_{st} (U_{aniq} / S_{st})$

Standart qo'shimchalar usuli ham to'g'ri chiziqli bog'lanishlar uchun

qoʻllaniladi.

Analitik signallarini qiymati aniqlanayotgan modda konsentratsiyasini yoki miqdorini aniqlaydi. Aniqlashlarni bir qancha usullari mavjud:

- yakka aniqlash;
- paralell aniqlash;
- dinamik tahlil;
- ekspress aniqlash;

- **selektiv aniqlash** (aniqlanayotgan namunadagi bir qancha elementlar yoki birikmalar ichidan faqat bir element yoki birikmani aniqlash);

-**elementar tahlil** (organik birikmalarni, koʻproq uglerod, vodorod, azot, kis-lorod miqdori aniqlanadi).

koʻp elementli tahlil (tarkibi murakkab boʻlgan materiallarni tekshirish);

-**funksional tahlil** (organik birikmadagi funksional gruppalarni miqdoriy aniqlash usuli);

- **molekulyar tahlil** (Birikma aralashmalaridan ajratib olinadi va birikmani konstantasi oʻlchanadi(erish harorati, yorugʻlikni sinish koʻrsatgichi va boshqalar);

- **komponent tahlil** (namunani sifat va miqdoriy tarkibini aniqlash);

- **moddiy (haqiqiy) tahlil**;

-**subyektiv usullar** (aniqlanayotgan namunani xarakterini, jadalligini koʻz bilan koʻrib baholashga asoslangan);

-**obyektiv usullar** (kerakli asboblarda yordamida analitik signallarni yuqori va past aniqlikda oʻlchashga asoslangan);

-**instrumental usullar** (maxsus priborlar, asboblarda yordamida aniqlanayotgan obʻektni tarkibiy qismlaridan birini konsentratsiyasini bir qancha fizik xususiyatlarini oʻlchashga asoslangan).

-**qoʻshimchalar usulida** aniqlanayotgan eritmani bir yoki undan koʻp namunalarga koʻp miqdorda boʻlmagan aniqlanayotgan moddani standarteritmasi qoʻshiladi.

-makroaniqlash, mikrokimyoviy aniqlash, detsi-grammli usulni nisbatan katta miqdorini (0,1 gramm va ko‘p) va eritmani ko‘p hajmini (10 ml va ko‘p) analitik tahlil qiladi .

-mikro aniqlash, mikro tahlil, milligrammli usulda kam namunalar (10^{-3} 10^{-2} gramm) va aniqlanayotgan eritmani kam hajmi (1 ml atrofida) ustida analitik operatsiyalar bajariladi.

-arbitraj (nizoli) tahlil - bu materiallarni Davlat standarti talablariga javob berishi bermasligini aniqlaydigan kontrol tahlildir.

Miqdoriy tahlilni klassifikatsiyalanishi

Miqdoriy tahlil quyidagicha klassifikatsiyalanadi:

I. Kimyoviy tahlil usullari

1. Gravimetrik usullar.
2. Titrometrik usullar (stexiometriklik nuqtasini vizualindikatsiyalanishi bilan).

II. Fizikaviy tahlil usullari

1. Spektral usullar.
2. Elektrokimyoviy usullar.
3. Termik usullar.
4. Detsimetrik usullar.
5. Radiometrik usullar.

III. Fizika - kimyoviy tahlil usullari

1. Polyarografik usullar.
2. Titrometrik usullar (stexiometriklik nuqtasini fizika-kimyoviy indikatsiyalanishi bilan).
3. Optik usullar (molekulyar spektroskopiya).
4. Xronometrik usullar.
5. Nishonlangan atomlar usuli.

IV. Duragay usullar

1. Ekstraksion usullar.

2.Xromotografik usullar.

V.Biologik usullar

Nazorat savollari:

1. Miqdoriy tahlil usuli nimani miqdorini aniqlashga asoslangan?
2. Miqdorni o'lchash necha xil o'l bilan olib boriladi?
3. Standart moddalar deb nimaga aytiladi?
4. Miqdoriy tahlilni klassifikatsiyalarini nimalardan iborat?

1.7. GRAVIMETRIK VA ELEKTROGRAVIMETRIK TAHLIL. TAHLILLAR MOHIYATI

Gravimetrik tahlil deb, miqdoriy tahlilning aniqlanadigan modda miqdorini, tekshiriladigan namuna massasini o'lchash bilan olib boriladigan aniqlash usuliga aytiladi.

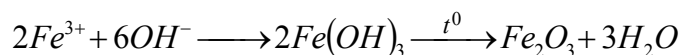
Gravimetrik tahlil modda massasini aniqlashga asoslangan.

Gravimetrik tahlil uch turga bo'linadi:

- 1) ajratish;
- 2) cho'ktirish;
- 3) haydash;

1. Ajratish usulida aniqlanayotgan modda aralashmadan ajratib tozalanadi va massasi analitik tarozida tortiladi. Masalan: Temir bilan oltingugurtning aralashmasidan temirni magnit tortilish xususiyatidan foydalanib ajratish mumkin.

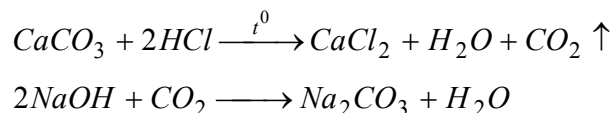
2. Cho'ktirish usulida aniqlanadigan modda kimyoviy reaksiya yordamida tarkibi aniq bo'lgan qiyin eriydigan birikma holida cho'ktiriladi. Bunda cho'kma qizdirilib tarkibi aniq bo'lgan boshqa moddaga aylantiriladi va shu moddaning massasi analitik tarozida tortilib modda miqdori aniqlanadi. Masalan:



aniqlanadigan cho'ktiriladigan tortiladigan modda shakl.

3. Haydash usulida aniqlanadigan modda uchuvchan birikma holida haydaladi. Bunda aniqlanadigan modda qizdirish yoki boshqa modda (reaktiv) ta'sirida uchuvchan birikma hosil qiladigan holiga o'tkazish bilan ajratiladi. Haydash usullari to'g'ri va teskari bo'lishi mumkin.

To'g'ri haydash usullarida aniqlanadigan modda biror o'ziga hos yutuvchiga yutiladi va yutuvchi massasining oshishiga qarab aniqladigan moddaning miqdori hisoblanadi.



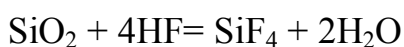
Teskari aniqlash usullarida aniqlanadigan modda to'liq parchalangandan keyin qolgan massasi o'lchanadi. Haydashdan oldingi va keyingi massalar farqi aniqlanadigan modda miqdorini hisoblash imkonini beradi.

Gravimetrik tahlileng qadimgi va eng aniq, tahlil turlaridan biri. Tahlilning asosiy kamchiligi uzoq vaqt davom etishidir. Lekin ayrim hollarda ushbu usuldan boshqa usullarni qullab bo'lmaydi. Masalan, mahsulot balansini hisoblashda. Tahlilning aniqligi tahlil olib borish metodikasiga amal qilishga va cho'kmani tozaligiga bog'liq.

Gravimetrik tahlilda aniqlanuvchi modda yoki biror uchuvchan birikma kurinishida haydaladi (haydash usullari) yoki eritmadan qiyin eruvchi birikma ko'rinishida cho'ktiriladi (cho'ktirish usuli). Haydash usuli bilan, masalan kristallgidratlardagi kristal suv aniqlanadi. Qizdirish davrida birikma bo'zilmay, faqatgina suvni ajratib boshqa kimyoviy o'zgarishlarga uchramasa kristallgidratdagi kristallizasion suvni *miqdori haydash* usuli bilan aniqlanadi.



Ko'pincha SiO_2 aniqlash uchun fluorid kislota bilan reaksiyasidan foydalaniladi. Kimyoviy reaksiya natijasida uchuvchan SiF_4 hosil bo'ladi:



Shunga o'xshash reaksiya mahsulotlaridan biror uchuvchan birikma beruvchi korbonatlar, ba'zi nitratlar va boshqalarni aniqlashda ham qullaniladi. Tahlil qilinuvchi komponent miqdori qizdirish natijasida modda massasining o'zgarishi

(ko‘pincha kamayishi) yoki gazsimon reaksiya mahsulotining biror moddaga yutilishi natijasida uning massasini ortishi buyicha aniqlanadi.

Cho‘ktirish usuli haydash usuliga nisbatan amalda keng qulamda qullaniladi va uning amaliy ahamiyati ham ancha kattadir.

Eritmadan aniqlanuvchi komponentni cho‘ktirilsa, unga cho‘ktirilgan shakl deyiladi.

Masalan, sulfatni cho‘ktiruvchi shakli, BaSO_4 temir (III) ionniniki esa $\text{Fe}(\text{OH})_3$ bo‘ladi. Cho‘kma filtrlanib yuvilgandan keyin quritiladi, yuqori temperaturada qizdirilib tortiladi va doimiy og‘irlikka keltiriladi. Cho‘kma quritilganda, yuqori temperaturada qizdirilgan vaqtda kimyoviy jarayon vujudga kelishi mumkin, masalan:



Gravimetrik tahlilda har qanday cho‘kma ham cho‘ktiriladigan shaklda qo‘llanavermaydi.

Aniqlanishi kerak bo‘lgan moddani suyuq eritma holiga o‘tkazamiz. Eritmaga cho‘ktiruvchi eritma qo‘shamiz, ma’lum bir komponent suvda ajraladi. Cho‘kmaga to‘shgan moddaning hammasini ajratib olish kerak. Eritmada faqat analitik tarozida aniqlash mumkin bo‘lmagan cho‘kmani qolishi mumkin. Oddiy analitik tarozilarning sezgirligi 0,0001 gramm. Bundan kelib chiqib shunday xulosaga kelish mumkin:



1.5-rasm. Elektron tarozi

Eritmada erimagan birikmalarning, cho‘kmaga tushmaydigan birikmalarning va analitik tarozida aniqlash mumkin bo‘lmagan cho‘kmaning og‘irligi 0,0001 gramm 1 litr suvda bo‘lishi kerak. Bunga suyuqlik bilan yuvilganda qolgan birikmalar ham kiradi. Bunda erimaydigan moddani eruvchanligi tekshirilayotgan moddada $0,0001 / 100 = 10$ grammdan oshmasligi kerak.

Yirik kristall cho‘kmalar va oson seziluvchi cho‘kmalar filtr qog‘ozda yuviladi. Amorf cho‘kmalarini odatda filtrdan o‘tkazishdan oldin dekantasiya usulidan foydalanib iliq suyuqlikda (ko‘pincha suv) yuviladi. Buning uchun cho‘kma ustidagi tiniq eritma ehtiyotkorlik bilan filtr orqali so‘ziladi. Cho‘kmani dekantasiya qilib yuvish qayta cho‘ktirish jaranida qo‘llaniladi. Buning uchun birinchi hosil qilingan cho‘kma to‘liq filtrdan o‘tkaziladi. Dekantasiya usuli bilan yuvilgandan so‘ng eritiladi (filtrdagi oz miqdordagi cho‘kma ham) va qayta cho‘ktiriladi. Filtr qog‘ozdagi cho‘kma bir necha marta oz miqdordagi yuvuvchi suyuqlik bilan yuviladi. Tayyorlangan yuvuvchi suv bilan cho‘kmani ko‘p hajmdagi suv bilan yuvishdan ko‘ra, oz-oz hajmda yuvish yanada yaxshiroq samara beradi.

Tahlilni oxirgi bosqichlaridan qizdirish va sovitib tortish natijasida namuna o‘zgarmas og‘irlikga keltiriladi, so‘ngra tarozida tortiladi. Hisob kitoblar qilinib, tahlil natijalari o‘rganiladi.

Qizdirish 100-125°C haroratda maxsus pechlarga olib boriladi. Bunda haroratni keskin ortishi jarayonini o‘zgarishiga olib keladi.

100-125°C haroratda bir soat mobaynida qizdirilgan namuna maxsus moslamalarda (eksikator) sovitiladi. Maxsus moslamalarni sovitishda namuna o‘z xossasini o‘zgartirmaydi. Ochiq, havoda sovitilganda qizib turgan namuna atrofdagi namlikni o‘ziga tortib olishi va o‘z xossasini o‘zgartirishi mumkin.

Amalda qo‘llanilishi. Gravimetrik tahlil - eng universal usullardan biridir. U deyarli istalgan elementlarni aniqlash uchun qo‘llaniladi. Gravimetrik tahlilni ko‘p qismida bevosita aniqlash usulidan foydalaniladi. Ya’ni aniqlanuvchi aralashmadan faqat kerakli komponent ajratiladi va shaxsan o‘zi birikma kurinishda tortiladi. Davriy sistema elementlaridan bir qismi (masalan, ishqoriy metall bir qator boshqa birikmalar) ko‘pincha bilvosita yo‘l bilan tahlil qilinadi. Bunday hollarda avvalo

ikkita ma'lum komponent ajratilib, Gravimetrik shaklga o'tkaziladi. So'ngra birikmadan biri yoki har ikkisi boshqa Gravimetrik shaklga o'tkaziladi va yana cho'ktirilgan har bir komponent miqdori uchun murakkab bo'lmagan usullar bo'yicha hisoblanadi.

Aniqlanayotgan moddaning eritmasidan o'zgarmas elektr toki o'tishi natijasida elektrodda moddaning miqdoriy ajralishiga asoslangan. Og'irlik qolipi yoki formasi bo'lib ajralgan modda xizmat qiladi.

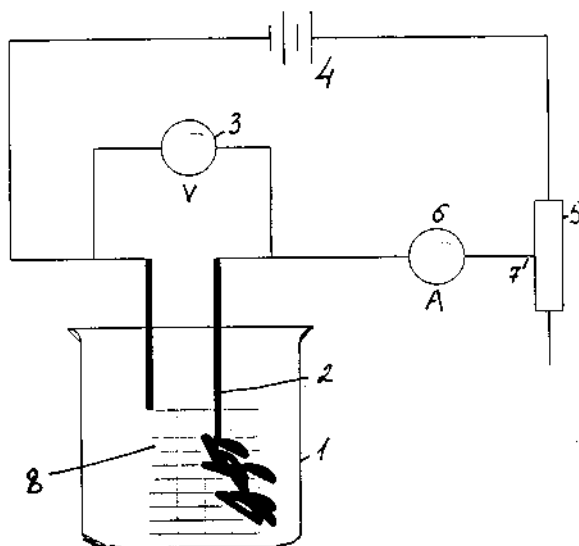
Elektrod sifatida ko'pincha platinali setka va spirallar qo'llaniladi. Aniqlanayotgan moddaning eritmasiga cho'kkan elektrodga qandaydir kuchlanish ulanadi. Qachonki u ma'lum belgilangan kattalika, yetganda, zanjirda tuxtovsiz tok oqadi. Bu kuchlanishni ko'payishi natijasida yuz beradi (elektrolitni elektrolitik ajralishi parchalanishi, elektroliz). Zanjirda elektroliz boshlanishdagi tashqi kuchlanishni minimal miqdori ajralishidagi kuchlanishi deyiladi va quydagicha belgilanadi E_{ajr}

Amaliy jihatdan elektrodda moddaning ajralishi ancha yuqori kuchlanishlarda yuz beradi.

Ajralishdagi kuchlanish bilan, amaliyotda qo'llaniladigan kuchlanishni farqi o'ta kuchlanish deyiladi. O'ta kuchlanishni paydo bo'lishi elektro-kimyoviy va konsentration qutblanish hodisasida o'rganilgan. Elektrokimyoviy qutblanish elektrodda aniqlanayotgan modda bilan bir vaqtda gaz hosil qiluvchi maxsulotlarni (H_2, O_2, Cl_2) ajralishiga bog'langan. Bu hodisa elektroddagi ajralgan metall cho'kmani sifatini yomonlashishiga, bulutsimon, teshik-teshik cho'kmalarni hosil bo'lishiga olib keladi. Bu elektrodni yuzasiga yaxshi yopishmaydi. Bunday hodisadan qutilish uchun elektrodga depolyarizator qushilishi kerak. Bu elektrolizda gaz hosil qiluvchi mahsulotlarni va bulutsimon cho'kmalarni hosil bo'lishini oldini oladi. Elektro-kimyoviy qutblanish elektrolitda ajralayotgan modda o'sayotgan kristallarini paydo bulishini rostlaydigan rostlash tok zichligi bog'lik bo'ladi. Masalan, tokni past kuchlanishlarida elektrodda mayda mustahkam o'tirgan kristallari ko'rinishidagi metallning tez ajralishi yuz beradi. Tokning yuqori zichligida elektrod bilan

kuchsiz bog‘langan yirik kristallar shoxlarini hosil qiladi.

Konsentrlagan qutblanishda elektrodlangan yuzani eritma qushilishi yuz beradi. Bu eritmani yaxshilab aralashtirish bilan yuqotish mumkin. Ushbu usul tashqi E.Y.U.K qo‘llanganligi uchun tashqi E.Y.U.K li elektroliz deyiladi. Qurilma sxemasi quyidaga 1.6 - rasmda tasvirlangan.



1.6- rasm. Tashqi elektroliz qurilmasini sxemasi

1-elektrolizer; 2-platinali anod; 3-voltmetr; 4-o‘zgarmas tok manbasi; 5-reostat; 6-ampermetr; 7-reostat sirgalgichi; 8-platinali katod.

Elektrogravimetrik usulda tashqi E.Y.U.K qo‘llamasdan ham *tahlil* qilish mumkin. Bu ichki elektrolizdir. Ichki elektrolizni kamchiligi aniqlanayotgan metallni bir qism ionlari anodga cho‘kishi natijasida metallni sementasiyalanib qolishidir. Sementasiyalanishni elektrolitlar orasidagi kontaktning yomonligidan anoddagi manfiy zaryadlarni yetarli tez o‘lchamasligi. Shuning uchun anodda elektrolitlar-ni ortishi yuz beradi va manfiy potensial uni shunchalik kuchaytiradiki aniqlana-yotgan metall ionlarni ma’lum qismi anodda tiklanadi. Anodni materialiga ancha elektromusbat metall qushilganida, ushbu jarayon juda oson yuz beradi. Masalan, ruxdan yasalgan anod temir bilan ifloslangan bo‘lsa.

Sementasiyalashda himoyalaniş uchun , anod va katod fazalarini diafragma, plastinkalari bilan tusish kerak yoki anodni yupka kolloid plenka bilan koplash kerak,

bundan tashqari anodni yuqori tozalikdagi metall dan qilish ham mumkin.

Quyidagi 2-jadvalda ba'zi metallarni kuchlanishi keltirilgan.

2- jadval.

Metallarni kuchlanishi.

Metall	Elektrolit	E, B
Rux	ZnSO ₄	2,55
Nikel	NiSO ₄	2,09
Qo'rg'oshin	Pb(NO ₃) ₂	1,52
Kadmiy	CdSO ₄	2,03
Kobolt (II)	CoSO ₄	1,92
Mis (II)	CuSO ₄	1,47
Kumush	AgNO ₃	0,70

V ni bilib eritmadagi metallni kohsentratsiyasini bilish mumkin : Masalan, CuSO₄ $E_p = V = E_A - E_K$; $E_k = E_A - 1,49$

Buyerda , E_A – anoddagi kuchlanish;

E_k - katoddagi kuchlanish.

E_A – o'ta kuchlanganligini hisobga olib 1,7 V

$$E_k = 1,7 - 1,49 = 0,21 \text{ V}$$

$$0,21 = 0,34 + (0,059 / 2) \cdot \lg [Cu^+] - 0,13 = 0,03 \lg [Cu^{++}]$$

$$\lg [Cu^{++}] = - 0,13 / 0,03 = - 4,33$$

$$[Cu^{++}] = 10^{-4,33} = 4,7 \cdot 10^{-5} \text{ m / l}$$

Nerst tenglamasi bo'yicha:

$$E = E_o + (R T / n F) \ln C \text{ yoki}$$

$$E = E_o + (0,059 / n) \lg C$$

Bu yerda , $R = 8,313 \text{ Dj}$

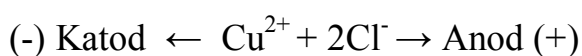
$$T = K$$

$$F = 96500 \text{ K}$$

Elektroliz prosesslar. Elektr toki manbai yordamida olib boriladigan oksidlanish-qaytarilish jarayoni elektr energiyasini kimyoviy energiyaga aylantirishni amalga oshirib beradi. Bunday jarayonni *elektroliz* deb ataladi.

Elektrolitlar eritmasiga elektrodlar tushirib, ularni doimiy elektr toki manbai bilan ulanganda musbat zaryadlangan ionlar (kationlar) katod (manfiy zaryadli elektrod) tomon, manfiy zaryadga ega bo'lgan ionlar esa anod (musbat zaryadli elektrod) tomon siljishi yuzaga keladi. Katod yuzasida kationlar o'ziga elektronlarni qabul qilib qaytariladi, anionlar esa anod yuzasi bilan to'qnashib o'zlarining elektronlarini beradi, yani anionlar oksidlanadi.

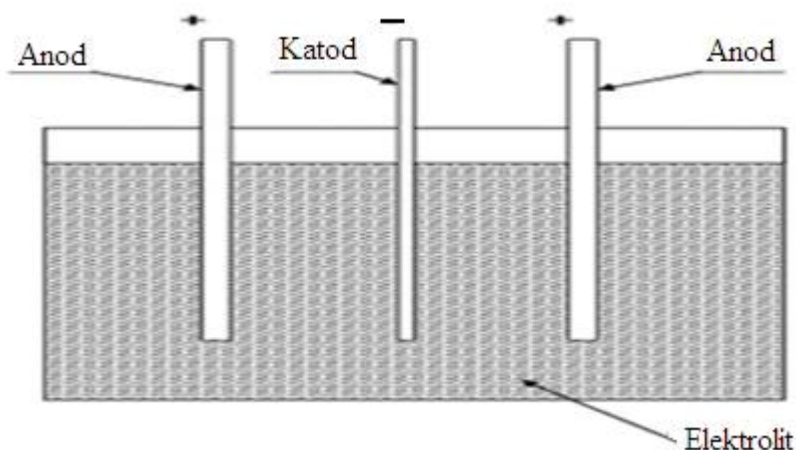
Masalan, CuCl_2 ning suvdagi eritmasida Cu^{2+} va Cl^- ionlari katod va anod tomon yo'naladi:



Elektrolidlardagi jarayonlar:



Mis ionlari katoddan elektron biriktirib oladi va erkin metall holigacha qaytariladi, xlor ionlari elektronlarini beradi, atomlar xlogacha oksidlanadi va ikkita xlor atomi birikib gaz holdagi molekulaga aylanadi.



1.7-rasm. Misni elektrolitik tozalash sxemasi

Elektroliz jarayoning mohiyati ham shunda –katodda qaytarilish, anodda esa oksidlanish jarayoni amalga oshadi.

Sanoatda elektroliz jarayonidan foydalanib marganets, kobalt, rux, kadmiy va boshqa metallarni, kaliy gidroksid, xlor, kislorod, vodorod va boshqa ko'pgina mahsulotlar olinadi.

Tuzlarni hosil qiluvchi kislata va ishqorlar xossalriga qarab ularning

elektroliz jarayonida turli holatlar bo'lishi mumkin (1.7-rasm).

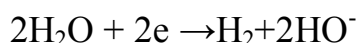
1) bunday tuzlar tarkibidagi metal ionining oksidlanish-qatarilish standart potentsiali noldan katta bo'lganda **katodda** faqat tuz hosil qiluvchi asos kationi (Cu-Au) qaytariladi.

2) neytral eritma elektroliz qilinganda metallning standart elektrod potentsiali - 0,41 B dan musbat qiymatiga ega bo'lsa, katodda shunday metal qaytariladi.

3) agar metallning standart elektrod potentsiali magniynikidan musbatroq qiymatga ega bo'lsa, katodda bir vaqtning o'zida metal va vodorod hosil bo'ladi.

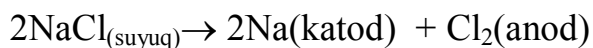
Elektroliz qilinayotgan tuz konsentratsiyasi, jarayonni olib borishdagi *tok zichligi* (tok kuchining elektrod sathiga nisbati), temperatura va boshqa sharoitlarning o'zgarishi elektroliz mahsuloti, gaz va metallning miqdorlariga ta'sir qiladi. Bunday hollarda miqdoriy hisoblarni bajarish natijalari aniq bo'lmaydi.

Katodda vodorodning hosil bo'lishi kislotali sharoitda to'g'ridan – to'g'ri H^+ ionlarining qaytarilishi natijasi bo'ladi. Neytral yoki ishqoriy sharoitda esa bu jarayonda suv molekulasi elektrkimyoviy qaytarilishi yuz beradi:



Elektroliz jarayonlari qo'yidagilarda ko'zatiladi:

1. Elektrolizdan foydalanib, ishqoriy va ishqoriy yer metallari hamda ayrim aktiv metallar ularning birikmalaridan ajratib olinadi. Misol,



2. Elektrolizdan foydalanib, gazlar, ayrim kislotalar va boshqa moddalarni ajratib olish mumkin. Masalan,



3. Metallarni ustki qismini boshqa metallar bilan qoplashda elektrolizdan foydalaniladi.

4. Elektroliz sanoatda nihoyatda katta ahamiyatga ega. Usiz hozirgi kimyo sanoatining juda ko'p sohalarini tasavvur qilib bo'lmaydi.

Anod jarayonida bo‘ladigan reaksiyalar ko‘p holatlar bilan bog‘liq. Agar anod sifatida qiyin oksidlanadigan metall, grafit, platina va oltin bo‘lsa (ularni *inert anodlar* deb ataladi) uning kimyoviy jihatdan o‘zgarishi kuzatilmaydi.

Elektroliz davomida metal oksidlanishi mumkin, unday elektrodini *aktivanod* deb yuritiladi.

Mis sulfidni mis anodi ishtirokida olib borilgan elektroliz davomida katodda mis ajralib chiqadi, chunki $E_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}}^0 = 0,34 \text{ B}$ (bu qiymat $-0,41 \text{ B}$ dan katta). Anodda mis metali oksidlanadi. (+) katod

Bu jarayonni unchalik toza bo‘lmagan misni va boshqa metallarni elektrolitik usulda tozalash — *rafinatsiya* qilish usuli deb ataladi.

Bunday metallar (Cu, Ni, Cr, Zn, Ag, Cd, Fe, Sn) elektronlarni tashqi anodga o‘zlari uzatadi.

Nazorat savollari:

1. Gravimetrik va tlektrogravimetrik tahlillar nimani aniqlashga asoslangan?
2. Gravimetrik tahlil necha turga bo‘linadi?
3. O‘ta kuchlanish deb nimaga aytiladi?
4. Ajralishdagi kuchlanish deb nimaga aytiladi?

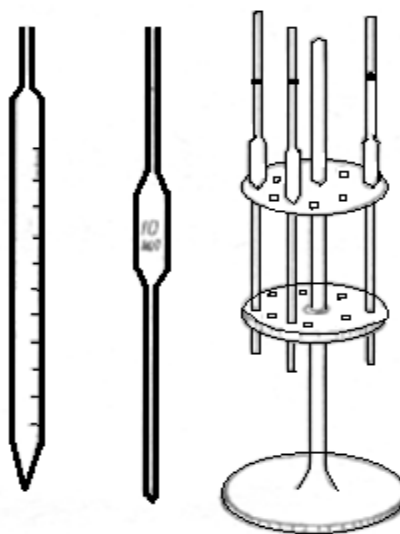
1.8. HAJMIY (TITRIMETRIK) TAHLIL. HAJMIY TAHLILNING MOHIYATI

Hajmiy tahlil bajarilish tezligi jihatidan tortma tahlilga nisbatan katta afzalliklarga ega. Hajmiy tahlilda reksiya mahsulotini tarozida tortish o‘rniga, reaksiyaga sarflangan va konsentratsiyasi yoki, boshqacha aytganda, titri aniq ma’lum bo‘lgan reaktiv eritmasining hajmi o‘lchanadi va shuning uchun aniqlash tez bo‘ladi. Ya’ni titrimetrik tahlilda ekvivalent miqdorida reaksiyaga kirishayotgan moddalarning aniq hajmi o‘lchanadi va ulardan birining ma’lum konsentratsiyasi asosida ikkinchisining noma’lum konsentratsiyasi aniqlanadi. Konsentratsiyasi ma’lum bo‘lgan va uning yordamida boshqa eritmadagi moddaning miqdori aniqlanadigan eritma titrlangan yoki standart ishchi eritma deb ataladi.

Titrlash deb, odatda, 1 ml eritmadagi erigan moddaning grammlar soniga aytiladi. Masalan, H_2SO_4 ning titrlash 0,0049 g/ml ga teng, ya'ni bu sulfat kislotasi shu eritmasining har bir millilitrida 0,0049 g H_2SO_4 bo'lishini ko'rsatadi. Titrlash T harfi bilan belgilanadi:

$$T_{H_2SO_4} = 0,0049 \text{ g/ml}$$

Titrlash aniq ma'lum bo'lgan eritma titrlangan eritma deyiladi. Tomchilatgich uchun qurilma 1.8-rasmda keltirilgan.

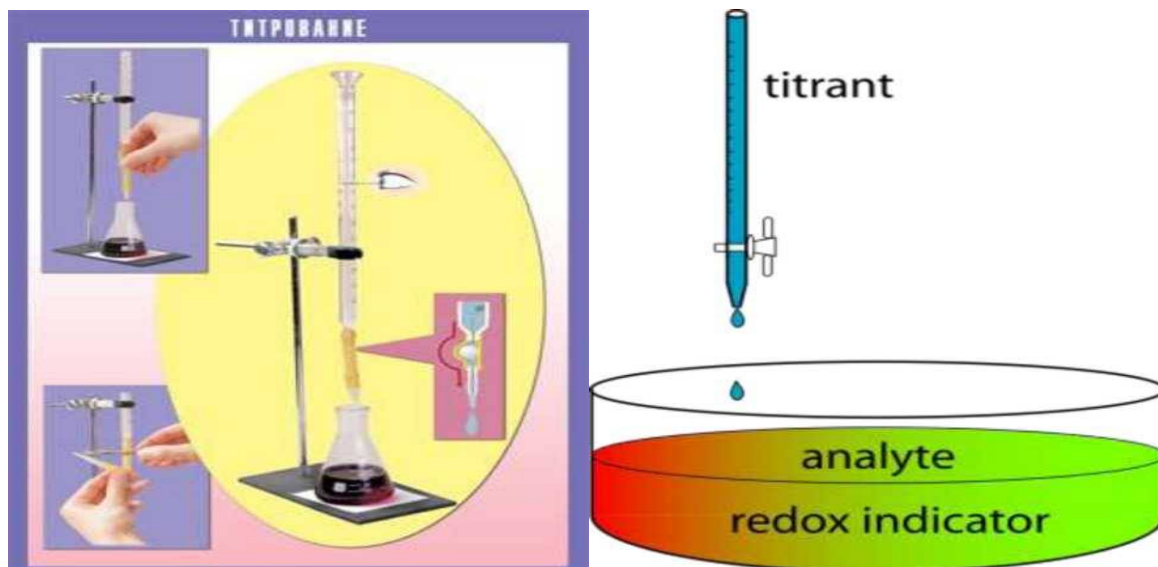


1.8-rasm. Tomchilatgich uchun qurilma

Tahlil reaktivning titrlangan eritmasi byuretkada deb ataladigan o'lchov idishiga solinadi va aniq o'lchamgacha keltiriladi, shundan keyin hajmiy tahlilning eng muhim operatsiyalaridan biri titrlash aniq ishchi eritmani konsentratsiyasi aniqlanishi kerak bo'lgan modda eritmasiga asta-sekin qo'shish, ya'ni titrlashdir (titrlash operatsiyasi). Eritmalarni titrlash – ikkala eritmadagi erigan moddalarning o'zaro ekvivalent miqdorini topishdir. Titrlashning qo'shilgan reaktiv miqdori aniqlanayotgan modda miqdoriga ekvivalent bo'lgan payt **ekvivalent nuqta** deb ataladi. Ekvivalent nuqtani aniqlash eritma rangining o'zgarishiga, titrlanayotgan eritmaning fizik-kimyoviy xossalari o'zgarishiga yoki indikatorlar qo'llanishiga asoslanadi.

Ekvivalent nuqtaga erishilgandan so'ng titrlash to'xtatiladi. Titrlash aniq ishchi eritmaning sarflangan hajmi va konsentratsiyasiga asoslanib tahlil natijasi

hisoblanadi. Aytaylik, eritmadagi sulfat kislota miqdorini aniqlash kerak bo'lsin. Buning uchun konussimon kolbaga tahlil qilinadigan eritmadan aniq hajmi o'lchab pipetka bilan (1.9-rasm) va unga byuretka orqali tomchilatib titri aniq natriy gidroksid eritmasi tomiziladi. Ekvivalent nuqtasini aniqlash uchun fenolftaleindan foydalaniladi, chunki eritma bir tomchi ortiqcha natriy gidroksid ta'siridan ham pushti rangga bo'yaladi. Kislota eritmalarida esa fenolftalein rangsiz bo'ladi.

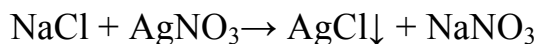
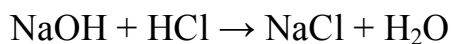


1.9-rasm. Titrlash uskunasi

Titrlashga sarflangan reaktiv eritmasining hajmini byuretkadan o'lchab olingan miqdor eritmaning titriga ko'paytirilsa, reaktivning grammlarda ifodalangan miqdori topiladi. Bundan reaksiyaning tenglamasi bo'yicha eritmadagi aniqlanayotgan modda miqdorini agar eritmaning hajmi ma'lum bo'lsa, uning titrini topish qiyin emas. Analitik tarozida tortish byuretkada hajm o'lchashga nisbatan aniqroq bo'lgani uchun, tortma tahlil hajmiy tahlilga nisbatan aniqroq bo'ladi. Lekin to'g'ri ishlansa bu farq shunchalik oz bo'ladiki, ko'pincha uni nazarga olmaslik ham mumkin. Shuning uchun, tahlilni tezroq bajariladigan hajmiy metod bilan olib borishga harakat qilinadi.

Titrlashni turli usullar yordamida amalga oshirish mumkin.

To'g'ri, teskari va almashtirib titrlash usullari ma'lum. To'g'ri titrlashda aniqlanayotgan modda eritmasiga oz-oz miqdorida titrant beriladi. Masalan,

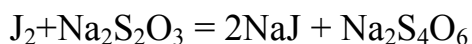
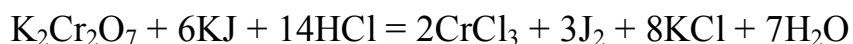


Teskari titrlashda ikkita titrantdan foydalaniladi. Tekshirilayotgan moddaga avval titrant 1 dan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi. Titrant 1 ning reaksiyaga kirishmay, ortib qolgan qismini titrant 2 bilan titrlaymiz. Titrant 1 moddasi bilan reaksiyaga kirishish uchun sarf bo‘lgan miqdori uning hammasi bo‘lib qo‘shilgan miqdoridan titrlash uchun sarf bo‘lgan miqdorining ayirmasidan topiladi. Masalan, eritmadagi NaCl miqdorini AgNO₃ eritmasi yordamida to‘g‘ri titrlash yo‘li bilan aniqlash mumkin, natriy xloridning miqdorini shuningdek, teskari titrlash usuli bilan ham aniqlash mumkin, buning uchun ortiqcha miqdorda titrant AgNO₃ eritmasidan qo‘shiladi va uning AgNO₃ reaksiyaga kirishmagan qismini titrant 2 eritmasi bilan titrlanadi. NaCl bilan reaksiyaga kirishgan kumush nitrat eritmaning miqdori V, uning umumiy qo‘shilgan miqdori V₁ va V₂ – NH₄CNS moddasi eritmasi bilan titrlangan miqdori orasidagi farq bilan aniqlanadi:

$$V = V_1 - V_2;$$

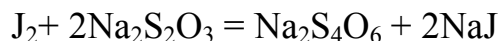
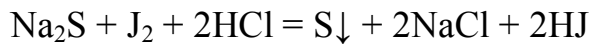


qachonki, moddani to‘g‘ri yoki teskari titrlash usullari mumkin emas bo‘lsa, almashtirib titrlash usulidan foydalaniladi. Bunda tekshirilayotgan moddaga shunday bir modda qo‘shiladiki, u ta’sirlanishi natijasida ma’lum ekvivalent miqdorda mahsulot hosil bo‘ladi, mos keladigan titrant yordamida titrlanadi. Masalan, K₂Cr₂O₇, KJ va HCl qo‘shib aniqlanadi. Oksidlanish - qaytarilish reaksiyasi natijasida hosil bo‘lgan U₂ning miqdorini Na₂S₂O₃ bilan titrlab aniqlanadi:

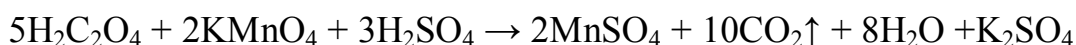
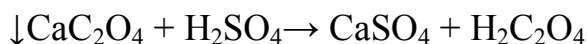
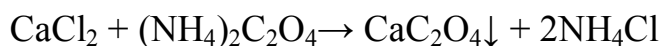
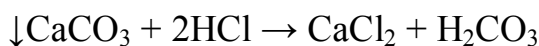


Teskari titrlash sekin boradigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida ishlatiladi. Bunda titrlanayotgan aralashmaga titrant (1) dan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi va ma’lum muddat tindiriladi (reaksiya oxirigacha borishi uchun). Keyin titrantning ortiqcha miqdori boshqa titrant 2 yordamida titrlanadi. Bu usul masalan, olganda,

sulfidlarni aniqlash uchun ishlatiladi. Natriy sulfid eritmasiga titrant 1-J₂ eritmasidan ortiqcha miqdorda qo‘shiladi, uning shu ortiqcha miqdorini titrant 2-Na₂S₂O₃ eritmasi bilan titrlanadi, reaksiya quyidagicha boradi:



Almashib titrlash usuli, aniqlanayotgan moddaning biror boshqa modda bilan reaksiyaga kirishishi natijasida hosil bo‘lgan mahsulotga ekvivalent miqdorida ajralib chiqadigan o‘rinbosar moddani aniqlashda ishlatiladi. Bu usul yordamida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga kirishmaydigan moddalar titrlanadi. Masalan, CaCO₃ ni HCl da eritib, tahlil qilish mumkin. Eritma neytrallashtirilgandan keyin ammoniy oksalat (NH₄)₂C₂O₄ yordamida CaC₂O₄ holida cho‘kmaga tushiriladi. Cho‘kmaga H₂SO₄ yordamida ishlov beriladi va hosil bo‘lgan oksalat kislota (o‘rinbosar modda) KMnO₄ eritmasi bilan titrlanadi, reaksiyalar quyidagicha sodir bo‘ladi:



Titrlashga asos bo‘ladigan har qanday reaksiya bir qator talablarga javob berishi kerak.

Nazorat savollari:

1. Hajmiy tahlil mohiyati nimadan iborat?
2. Titr va titrlashning farqini ayting?
3. Ekvivalent nuqta qanaqa qilib aniqlanadi?
4. Teskari titrlashda qaysi reaksiyalarda ishlatiladi?

1.9. HAJMIY TAHLILDA QO‘LLANILADIGAN REAKSIYALARGA QO‘YILADIGAN TALABLAR VA TAHLILNING KLASSIFIKATSIYASI

Hajmiy tahlilning tortma tahlildan eng muhim farqi shundaki, titrlashda reaktiv ortiqcha miqdorda emas, balki reaksiya tenglamasiga aniq muvofiq keladigan aniqlanayotgan moddaga kimyoviy jihatdan ekvivalent bo‘lgan miqdorda olingan. Tahlil natijalarini hisoblash ham ekvivalentlikka asoslangandir.

Titrlashda ekvivalent bo‘lish paytini aniq bilib olish, yoki boshqacha aytganda, ekvivalent nuqtani belgilab olish, tahlilning hajmiy metodini qo‘llashda zarur shartlaridan biri.

Hajmiy tahlilda reaksiyadan foydalanishning muhim shartlaridan muhim shartlaridan ikkinchi reaksiyaning miqdor jihatdan ketishi bo‘lib, u reaksiya muvozanat konstantasining tegishli qiymati bilan xarakterlanadi. Bu konstanta ancha katta bo‘lishi yoki, boshqacha aytganda, teskari reaksiyaning muvozanat konstantasi kichik bo‘lishi kerak. Aks holda aniq titrlash mumkin bo‘lmay qoladi.

Titrlashda yetarli darajada tez boradigan reaksiyalarnigina qo‘llash mumkin. Sekin boradigan reaksiyalarda ekvivalent nuqtani belgilash juda qiyin, yoki butunlay mumkin emas, bunda eritmani titrlashda albatta o‘tkazib yuboriladi.

Bundan tashqari qo‘shilayotgan reaktivning titrlangan eritmasi faqat aniqlanayotgan modda bilan reaksiyaga kirishishga sarf bo‘lishi lozim. Yoki titrlashda tahlil natijalarini aniq hisoblashga halal beradigan qo‘shimcha reaksiyalar sodir bo‘lmasligi kerak. Yana, eritmada tegishli reaksiyaning borishiga yoki uning ekvivalent nuqtasini belgilashga to‘sqinlik qiladigan boshqa moddalar bo‘lmasligi lozim.

Hajmiy tahlil usullarining klassifikatsiyasi.

Hajmiy (titrometrik) tahlilda turli xil kimyoviy reaksiyalar qo‘llaniladi. Reaksiya tipiga qarab hajmiy tahlil metodlari ham bir necha turga bo‘linadi:

- 1) ionlarning o‘zaro ta’siriga asoslangan metodlar;
- 2) oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarga asoslangan metodlar;
- 3) kompleks hosil bo‘lishiga asoslangan metod.

Birinchi gruppaga neytrallash va cho'ktirish, ikkinchi gruppaga turli oksidlanish-qaytarilish, uchinchi gruppaga elektrolitlar eritmasidagi kompleks hosil bo'lish reaksiyalari kiradi.

Neytrallash usul neytrallash reaksiyalariga asoslangan. Ularni umumiy ko'rinishda quyidagicha ifodalash mumkin:



Bu usul eritmalaridagi kislota va ishqorlar konsentratsiyalarini aniqlashda ko'p qo'llaniladi. Shuningdek, eritmadagi gidrolizlanuvchi tuzlar konsentratsiyasini aniqlashda ham neytrallash usulidan foydalanish mumkin.

Eritmadagi ishqorlar yoki suvdagi eritmalarda gidrolizlanishi natijasida ishqoriy muhit hosil qiluvchi tuzlar konsentratsiyasini aniqlashda standart ishchi eritmalar sifatida kislota eritmasi ishlatiladi. Bu turdagi aniqlashlar *atsidimetriya* (lotincha "akidum" kislota) deb ataladi.

Kislotalarning konsentratsiyasini yoki gidrolizlanish tufayli kislota muhit hosil qiluvchi tuzlar konsentratsiyasini aniqlashda standart ishchi eritmalar sifatida ishqorlar eritmasi ishlatiladi. Bunday tahlillar *alkalimetriya* (alkali-ishqor) deb ataladi.

Neytrallash usulida ekvivalent nuqtasini aniqlash uchun indikator rangining o'zgarishidan foydalaniladi. Indikatorlardan fenofalein, lakmus, metiloranj metil qizil ko'p qo'llaniladi.

Cho'ktirish metodida aniqlanadigan ion standart ishchi eritma bilan ta'sirlashib, qiyin eruvchan birikma hosil qilib cho'kmaga tushadi. Cho'kma hosil bo'lish jarayonida muhit o'zgaradi, bundan foydalanib, ekvivalent nuqtani aniqlash mumkin bo'ladi. Masalan, titrimetrik tahlilda Cl^- ionlarini aniqlashda tekshirilayotgan eritma AgNO_3 eritmasi bilan titralanadi. Indikator sifatida K_2CrO_4 tuzi eritmasi qo'shiladi. Tekshirilayotgan eritmadagi Cl^- ionlari AgCl holida cho'kmaga to'liq o'tganda keyin qo'shilgan AgNO_3 qizil g'isht rangli Ag_2CrO_4 cho'kmasini hosil qiladi. Ag_2CrO_4 cho'kmasi hosil bo'la boshlashi sezilgan zahoti titrlashni to'xtatish kerak.

Titrimetrik cho'ktirish metodlari ham turlicha nomlanadi. Bunda qanday

standart ishchi eritmadan ishlatilganligiga asos qilib olinadi. Masalan, ana shu maqsadda AgNO_3 eritmasidan foydalanilsa, aritmetik yoki ishchi eritma sifatida NH_4CNS eritmasidan foydalanilsa, rodanometriya metodi deb ataladi.

Kompleks hosil bo'lishiga asoslangan titrimetrik usul kam ionlanuvchi kompleks birikmalarning hosil bo'lishiga asoslangan. Titrimetrik usul yordamida turli kationlarni: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Zn^{+2} , Hg^{+2} , Al^{+3} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Mn^{+2} , Fe^{+2} va anionlarni: CN^- , J^- , Cl^- , F^- aniqlash mumkin, bunda ushbu ionlarning kompleks birikmalar hosil qilish xususiyatlaridan foydalaniladi. Keyingivaqtlarda ionlarning organik molekulalar (kompleksionlar) bilan ta'sirlashuviga asoslangan titrimetrik (kompleksionometrik) tahlil metodlari keng qo'llanilmoqda.

Oksidlanish-qaytarilish usullari tekshirilayotgan eritmadagi ionlar bilan standart ishchi eritma tarkibidagi ionlar orasida sodir bo'ladigan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslanadi.

Eritma tarkibidagi aniqlanayotgan ionning xususiyatiga qarab, miqdoriy aniqlashlarda standart ishchi eritma sifatida (qaytaruvchi ionlar Fe^{+2} , CrO_4^{-2} , NO_2^- va boshqalar, yoki oksidlovchi ionlar $\text{Cr}_2\text{O}_7^{-2}$, MnO_4^- , ClO_3^- va boshqalar) mavjud bo'lgan tuzlar eritmasidan foydalaniladi. Ayrim oksidlanish-qaytarilish usullarini nomlashda tahlilda qanday standart ishchi eritma ishlatilganligiga asoslaniladi.

Titrlangan eritmalarini tayyorlash uchun moddalar ushbu talablarga javob berishi kerak:

1. Modda kimyoviy toza bo'lishi kerak, ya'ni tarkibidagi begona qo'shimchalar analiz aniqligiga ta'sir etmaydigan (0,05-0,10% gacha) bo'lishi lozim.

2. Moddaning tarkibi uning formulasiga to'la mos kelishi zarur. Masalan, kristalogidratlarning formulasida qancha suv ko'rsatilgan bo'lsa, ularning tarkibida ham shuncha suv bo'lishi kerak.

3. Modda quruq holda saqlanganda ham eritma holda saqlanganda ham barqaror bo'lishi lozim.

4. Moddaning gramm – ekvivalent qiymati mumkin qadar katta bo'lishi yaxshiroq, chunki bu eritmaning normalligini aniq topishga imkon beradi.

Ko'rsatilgan talablarga javob beradigan moddalar boshlang'ich moddalar deb ataladi. Chunki ulardan foydalanib, qolgan boshqa moddalarning titri aniqlanadi. Masalan, NaOH eritmasining normalligini aniqlashda standart (boshlang'ich) ish eritmasi sifatida oksalat kislota eritmasidan, xlorid kislota eritmasining normalligini topishda natriytetrabarat $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ tuzining standart ish eritmasidan foydalaniladi.

Ish eritmalarining konsentratsiyasini aniqlashda standart moddalardan boshqa moddalarni ham qo'llash mumkin. Masalan, sulfat kislota eritmasining titrini aniqlashda titri biror muvofiq standart modda yordamida belgilangan natriy yoki kaliy gidroksid eritmasidan foydalanish mumkin. So'ngra titri aniqlab olingan sulfat kislotani ishqor xossasiga ega boshqa tuz eritmasining konsentratsiyasini aniqlashda qo'llash mumkin bo'ladi. Tabiiy birikmlar yoki sanoat mahsulotlarini analiz qilishda titrini aniqlash uchun boshlang'ich moddalar o'rniga, ko'pincha, standart na'munalar ishlatiladi.

Hajmiy analiz uchun titrlangan eritmalarini tayyorlash va ularning titrini aniqlashda amal qilinishi zarur bo'lgan qoidalar. Standart eritmaning titrini aniqlashda quyidagi qoidalarga amal qilish zarur:

1. Standart eritma tayyorlashda ishlatiladigan dastlabki modda iloji boricha kimyoviy jihatdan toza bo'lishi kerak.
2. Dastlabki modda titrlanadigan moddalar oson va tez reaksiyaga kirishishi lozim.
3. Dastlabki modda eritmasi uzoq vaqtgacha o'zgarmasdan saqlanib turishi kerak.
4. Dastlabki modda bilan tekshirilayotgan modda orasida sodir bo'ladigan reaksiyalar iloji boricha to'g'ri titrlash yo'li bilan olib borilishi zarur.
5. Titrlash jarayonini iloji boricha tez va aniq tugatish kerak. Titrlashning oxiri (ekvivalentlik nuqtasi) oson va aniq topiladigan bo'lishi lozim.
6. Dastlabkimoddaning titrini aniqlash uchun alohida-alohida na'munalar tortib olib, ularni ma'lum bir hajmdagi erituvchida eritish va titrini aniqlash maqsadga muvofiqdir. Bunda tortma iloji boricha ko'proq (bir necha yuz mg) olingani maqul.

7. Titrlashda xatoliklarni kamaytirish uchun tekshirilayotgan moddani titrlashga sarflanayotgan standart eritma miqdori, taxminan 20 ml atrofida bo'lgani yaxshi. Buning uchun sig'imi 25 ml bo'lgan buyuretkadan foydalanish lozim.

8. Bir yoki ikkita parallel o'tkazilgan tajribalar bilan cheklanib qolmaslik kerak. Modda titrini aniqlashda tajribalarni kamida 3 ta bir xil natija olguncha takrorlash kerak.

9. Tayyorlangan titrlangan eritmalarni saqlashda ularning ifloslanishi, havodan nam yutishi hamda bug'lanishning oldini olish lozim. Ularning titr qiymati vaqt o'tishi bilan o'zgarماسligi kerak.

10. O'lchov ishlari diqqat – e'tibor va yuqori aniqlik bilan olib borilishi kerak.

Titrametrik analizdagi ishlar juda extiyotlik bilan bajarilsada, xatoga yo'l qo'yiladi. Har qanday titrametrik aniqlash jarayonida quyidagi xatolarga yo'l qo'yilishi mumkin:

1. Standart ish eritmasining titridagi xato.

2. Tekshirilayotgan eritmani titrlashdagi xato.

Birinchi xatoning qiymati standart modda na'munasini to'g'ri tortish va eritmaning hajmini to'g'ri o'lchashga bog'liq. Ikkinchi xato titrlash jarayonning aniqligiga, ya'ni indikator yordamida ekvivalentlik nuqtasini to'g'ri aniqlay bilishga bog'liq. Masalan, tekshirilayotgan eritmaga qo'shilayotgan standart ish eritmasi tomchisining hajmi katta bo'lsa, standart ish eritmasidan bir tomchi ortiqcha qo'shilganda ham xato qiymat anchagina sezilarli bo'ladi.

Titrametrik analiz bajarilayotganda xato minimal bo'lishiga harakat qilish, olingan natijaning aniqligi 0,1% bo'lishiga erishish zarur. Buning uchun analiz jarayonini tashkil etuvchi har bir ishni ana shunday aniqlik bilan bajarish kerak.

Hajmiy analizda yo'l qo'yiladigan xatolar sistematik va tasodifiy xatolarga bo'linadi. Sistematik xatolar uncha katta emas. Sistematik xatolar titrlash jarayonida quyidagi sababga ko'ra vujudga keladi. Masalan, tekshirilayotgan eritmani titrlash paytida ekvivalentlik nuqtasiga erishish uchun 0,01 ml standart ish eritmasi zarur bo'lsin, ammo buyuretkadan eritmaga qo'shilayotgan tomchining hajmini 0,06 ml. shuning uchun oxirgi tomchi qo'shilganda ortiqcha konsentratsiya hosil bo'ladi va

uning hajmi $0,06 - 0,01 = 0,05$ ml ni tashkil etadi. Titrlash jarayonida sarflangan ish eritmasining umumiy hajmi 25,00 ml bo'lsa, yo'1 qo'yiladigan xatolik 0,2 % ni tashkil etadi. Demak, titrlash jarayondagi xatolikni kamaytirish maqsadida imkoni boricha buyuretkalardan tushayotgan tomchi hajmi kichik bo'lsin.

Analiz natijasiga tasodifiy xatolar ham ta'sir etishi mumkin. Unday xatolarni kamaytirish maqsadida analiz bir necha marta takrorlanib, olingan natijalarning o'rtacha qiymati topiladi. Ammo o'rtacha qiymatni topishda foydalanilgan natijalar orasidagi farq 0,3 % dan oshmasligi kerak.

Titrlashda imkoni boricha bir-biriga yaqin natijalar olishga erishish zarur.

Titrometrik tahlil miqdoriy tahlilning asosiy turlaridan bo'lib, titrlashga asoslangan. Titrlash - eritma kohsentratsiyasini unga kohsentratsiyasi aniq bo'lgan ikkinchi eritmani qo'shib aniqlashdir.

Titrometrik tahlil aniqlanadigan modda bilan sarf bo'ladigan reaktiv hajmini aniq o'lchashga asoslangan. Yaqin vaqtlarga qadar bu usulni odatda hajmiy tahlil deb nomlanar edi, chunki reaktiv miqdorni o'lchashni amalda keng tarqalgan usullaridan biri reaksiyaga sarflangan eritma hajmini o'lchashdan iborat. Ammo so'ngi vaqtlarda titrometrik tahlil nomi kun sayin rivojlanib bormoqda, chunki eritma hajmini o'lchash bilan birga boshqa (tortish, elektrokimyoviy o'zgarishi va x.k.) usullar keng miqyosda qo'llanilmoqda.

Titrometrik tahlildagi qo'llanilayotgan reaksiyalar qaytar reaksiyalardir. Titrlashning boshida aniqlanayotgan moddada qo'shimcha bo'ladi, ekvivalentlik nuqtasiga etgandan keyin esa reagent ortib boradi.

Standart eritmalar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

- 1) tarkibi ma'lum bir ximiyaviy formulaga ega bo'lishi kerak.
- 2) aralashmalar miqdori GOST belgilangan miqdordan oshmasligi kerak. Ushbu moddalar uchun XT (ximiyaviy toza) kvalifikatsiyasi berilgan bo'lishi kerak.
- 3) quritilganda ushbu modda xona temperaturasida turg'un bo'lishi, o'zgar-masligi, suvni shimmasligi kerak.
- 4) birinchi standart bilan titranat orasidagi reaksiya tez va stexnometrik bo'lishi kerak.

Titrometrik tahlilda barcha kimyoviy reaksiyalar ham qo'llanilavermaydi.

Titrometrik tahlilda qo'llaniladigan kimyoviy reaksiyalar quyidagi talablarga javob berishi kerak:

1. Kimyoviy reaksiya miqdoriy jihatdan yo'nalishi, yani reaksiya muvozanat konstantasi etarlicha katta bo'lsin;
2. Kimyoviy reaksiya katta tezlik bilan yo'nalsin;
3. Reaksiya tasirlanishida oraliq qo'shimcha maxsulot hosil bo'lmasin;
4. Reaksiya oxirini bilish imkoniyati bo'lsin.

Agar yuqorida ko'rsatilgan shartlardan birortasi qoniqtirilmasa, unda titrometrik usulni tahlilda qo'llash mumkin emas.

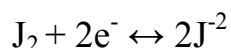
Titrometrik tahlilda turli turdagi reaksiyalar qo'llaniladi. Bularga kislotali asosli birikish, kompleks hosil bo'lish va hokazo reaksiyalar kiradi. Bu turdagi reaksiyalar titrometrik tahlil shartlarini tasirlantirish kerak. Ayrim titrometrik usullar asosiy reaksiya turi bo'yicha yoki titrant nomi bilan aytiladi. Masalan, argentometrik usulda AgNO_3 titrant, permanganatometriyada - KMnO_4 eritmasi va hokazo. Titrlash usuli ekvivalent nuqta topishga qarab rangli indikatorlar qo'llashga asoslangan potensiometrik, konduktometrik, fotometrik va hokazo usullarga ajratiladi.

Nazorat savollari:

1. Hajmiy tahlil mohiyati nimadan iborat?
2. Titr va titrlashning farqini ayting?
3. Hajmiy tahlil usullarining klassifikatsiyasi ayting?
4. Titrametrik analizdagi qanday xatoliklarga yo'l qo'yiladi?

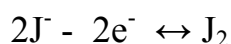
1.10. YODOMETRIYA VA PERMANGANATOMETRIYA USULLARI

Yodometriya hajmiy tahlilning bir turi bo'lib, yod tuzlariga oqsidlovchilar ta'sir etganda yod ionlaridan – erkin yodga aylanishi va aksincha bo'lgan quyidagi oksidlanish-qaytarilish jarayonlariga asoslangan:

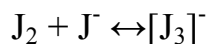


Yod barcha galogenlar singari elektronlarni oson bera oladigan moddalardan(qaytaruvchilardan) elektronlarni tortib oladi, shuning uchun erkin yod $KMnO_4$ va $K_2Cr_2O_7$ lardan kuchsiz oksidlovchi hisoblanadi.

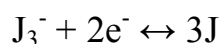
J^- ionlari elektronlarni biriktirib olishiga moyil moddalarga (oksidlovchilarga) elektronlarni oson beradi, ya'ni J^- anionlari qaytaruvchilar jumlasiga kiradi:



Kristall holatdagi yod suvda kam eriydi. Shuning uchun uning KJ dagi eritmasi standart eritma sifatida Ishlatiladi. Yod kaliy yodid eritmasida eriganda $[J_3]^-$ ionlari hosil bo'ladi:



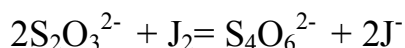
Yodometrik titrlashda sodir bo'ladigan reaksiyalarning prinsipial sxemasini qo'yidagicha tasavvur qilish mumkin:



Bu sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali reaksiya kislotali muhitda sodir bo'lsa, vodorod ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq emas.

Yodometriyada indikator sifatida kraxmal eritmasidan foydalaniladi. Erkin yod kraxmal eritmasini zangori rangga bo'yaydi. Agar biror qaytaruvchi eritmasi kraxmal ishtirokida yod eritmasi bilan titrlansa, ekvivalent nuqtasiga erishilgandan so'ng eritmaga ortiqcha bir tomchi yod eritmasi qo'shilganda barqaror zangori rang paydo bo'ladi. Aksincha, yod eritmasiga kraxmal ishtirokida qaytaruvchi eritmasidan oz-oz qo'shib titrlash ham mumkin. Keyingi holatda ekvivalent nuqtasini aniqlashda eritmaning zangori rangini yo'qolishidan foydalaniladi.

Qaytaruvchilarni aniqlash yodometriyada amalda keng qo'llaniladi. Masalan, natriy tiosulfat eritmasiga erkin yod ta'sir ettirilsa, quyidagicha reaksiya boradi;



Ikkita $S_2O_3^{2-}$ tiosulfat ionlari J_2 molekulasi bittadan jami ikkita elektron berib, $S_4O_6^{2-}$ tetrasyonat ioniga qadar oksidlanadi. Bunda molekula tarkibidagi yod atomlari qaytarilib, yod ionlariga aylanadi.

$\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasini yod eritmasi bilan titrlashda yod eritmasining to‘q-qo‘ng‘ir tusi tezda yo‘qoladi. $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ni titrlash uchun olingan hamma eritma titrlanib bo‘linganda titrlanayotgan suyuqlik bir tomchi yod eritmasi qo‘shilishi bilan och sariq tusga kiradi. Indikator sifatida yod uchun nihoyatda sezgir reaktiivkraxmal eritmasini ishlatish anchaqulaylik tug‘diradi, kraxmal yod bilan birikib, to‘q ko‘k tusli adsorbsion birikma hosil qiladi. Kraxmal eritmasidan foydalanilganda titrlash oxiridasuyuqlikka yod eritmasidan ortiqcha bir tomchi qo‘shish bilan u ko‘k tusga kiradi, suyuqlikning bu tusi esa barqaror bo‘ladi (o‘chib ketmaydi),bunga asoslanib titrlashning oxiri aniqlanadi.

Oksidlovchilarni aniqlashda qaytaruvchilarni aniqlash usulidan farqlanadi. Tekshirilayotgan oksidlovchi eritmasiga mo‘l miqdorda KJ eritmasidan qo‘shiladi, reaksiya natijasida kislotali muhitda oksidlovchi kaliy yodiddan ekvivalent miqdorda erkin yod ajralib chiqadi.



Yodometrik aniqlashni o‘tkazish shartlari;

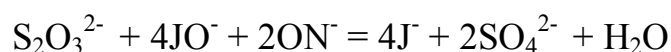
1.Yodometrik usuldan qaytaruvchi va oksidlovchilarni aniqlashdan tashqari, kislota va asoslarni aniqlashda ham foydalanilsa bo‘ladi.Yodometrik reaksiyalar qaytar reaksiya bo‘lib, oxiriga qadar bormasligini va maxsus sharoit yaratilgandagina amalda oxirigacha borishi mumkinligini unutmaslik kerak.

2.Yod uchuvchan modda bo‘lganligi uchun titrlash sovuq eritmalarda o‘tkaziladi; bundan tashqari temperatura ko‘tarilganda kraxmalning indikatorlik sifati pasayadi.

3. Yodometrik titrlashni kuchli ishqoriy muhitda olib borib bo‘lmaydi, chunki bunda yod ishqor bilan reaksiyaga kirishadi:



Bu reaksiyada hosil bo‘ladigan gipoyodid JO^- ionlar J_2 qaraganda kuchli oksidlovchi bo‘lganidan



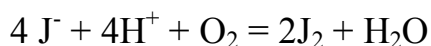
tenglamaga muvofiq tiosulfatni qisman sulfatga qadar oksidlaydi. Shuning uchun

yodometrik titrlashda gipoyodid ishtirok etishiga yo‘l qo‘ymaslik lozim.

1. Yod suvda kam eruvchan modda bo‘lganligi sababli oksidlovchilarniyodometrik titrlashda KJ dan anchagina mo‘l miqdorda ishlatishga to‘g‘ri keladi.

2. Ko‘p miqdorda KJ va kislota qo‘shilsada aniqlanayotgan oksidlovchi bilan J^- ionlari orasidagi reaksiya odatda yetarli tezlikka ega bo‘lmaydi. Shuning uchun KJ eritmasiga oksidlovchi qo‘shilgandan keyin birmuncha vaqt kutib turiladi va so‘ngra, reaksiya vaqtida ajralib chiqqan yodni titrlashga kirishiladi.

3. Titrlash oldidan reaksiyon aralashmani qorong‘I joyda saqlash kerak, chunki yorug‘lik J^- ionlari bilan havo kislorodi orasida bo‘ladigan quyidagi qo‘shimcha reaksiyani tezlatib yuboradi



Indikator sifatida ishlatiladigan kraxmal eritmasini tayyorlash. Kraxmal suvda erimaydi. Ammo kraxmalning suvdagi suspenziyasini 85-90⁰C gacha qizdirish yo‘li bilan uning kolloid eritmasini hosil qilish mumkin. Ana shu kolloid eritma yodometriyada indikator sifatida ishlatiladi.

Kraxmal eritmasini tayyorlash uchun “eruvchan kraxmal” deb ataladigan kraxmaldan taxminan 0,5 g. tortib olinadi va unga bir necha millilitr (masalan 5 ml.) distillangan suv qo‘shib,yaxshilab chayqatiladi yoki shisha tayoqcha bilan aralashtiriladi. Hosil bo‘lgan loyqa (suspenziya) stakanda qaynab turgan 100 ml suvga solinadi. Shuning uchun eritma 2 daqiqa davomida (eritma tiniq holga kelguncha) qaynatilib,issiqligicha filtrlanadi. Filtrat titrlash vaqtida indikator sifatida ishlatiladi.

Kraxmal eritmasi mikroorganizmlarni oziqlantiruvchi muhit bo‘lib , tez bo‘zilib qolishini ham nazarda tutish kerak. Agar kraxmal eritmasini tayyorlashda unga bir necha milligramm HgJ_2 qo‘shilsa, ancha barqaror eritma hosil bo‘ladi.

Indikator eritmasining to‘g‘ri tayyorlanganligini tekshirib ko‘rish shart. Buning uchun 2-3 ml kraxmal eritmasi 50 ml distillangan suvga solinadi, unga yodning 0.02 n eritmasidan bir tomchi tomizilganda zangori rang paydo bo‘lishi kerak. Agar bu vaqtda eritma ko‘karmay, binafsha yoki qo‘ng‘ir tusga kirs kraxmal eritmasi

aynigan bo‘ladi, bunday eritmani indikator sifatida ishlatib bo‘lmaydi.

Permanganometriya titrometrik tahlilni bir turi bo‘lib, ishchi titrant eritma sifatida KMnO_4 eritmasi ishlatiladi. Usul MnO_4 ni oksidlash - kaytarilish reaksiyalarga asoslangan. Oksidlanishnindon kislotali muhitda ham, ishqoriy muhitda ham o‘tkazish mumkin.

Aniqlanayotgan eritmani kislotali muhitda titrlash jarayonida permanganat eritmasini malina - qizil rangi yuqoladi. Lekin ikki valentlik nuqtasiga etgandan keyin KMnO_4 eritmasini tomchilab qo‘shilishida, suyuqlik rangi asl, holatiga qaytadi.

Indikator sifatida KMnO_4 o‘zi xizmat qiladi.

Nordon holatda MnO_4 oksidlanganda, oqish rangli Mn^{2+} ionlarigacha qaytariladi. Kuchsiz kislotali, neytral va ishqoriy eritmalarida MnO_2 dioksidigacha qaytariladi, tug‘rirogi qo‘ngir cho‘kma holida ajraladigan magniy gidratigacha $\text{MnO}(\text{OH})_2$ qaytariladi.



(E_0 oksidlovchi-qaytaruvchi potentsiali)

KMnO_4 ni oksidlash xususiyati kislotali muhitda, ishqoriy muhitdagiga nisbatan katta, shuning uchun KMnO_4 kislotali muhitda kuchli oksidlovchi hisoblanadi.

Uni quyidagi tiklovchi, qaytariluvchilarni aniqlashda qo‘llaniladi:

- metall ionlarni (Fe^{2+} , Sn^{2+} , Cu^+ , Mn^+ , Sb^{3+} , Mo^{3+});
- metalmas ionlarni (S^{2-} , J^- , Br^-);
- tiklovchilarni anionlarini (SO_3^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, CN^- , N^-).

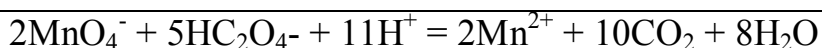
Ushbu usul qaytaruvchilarni va oksidlovchilarni miqdoriy tahlil qilishda keng ishlatiladi.

Tiklovchi ishchi KMnO_4 eritmasi bilan tug‘ri bevosita titrlash orkali aniqlanadi. Oksidlovchilar teskari titrlash yo‘li bilan aniqlanadi. Bunda aniqlanayotgan oksidlovchini eritmasiga, aniq tekshirilgan tiklovchini eritmasi qo‘shiladi.

KMnO₄ ni kislotali muhitda ekvivalenti $\frac{1}{5}$ KMnO₄, neytral ishqoriy muhitda $\frac{1}{3}$ KMnO₄. Laboratoriya sharoitida ko'pincha 0,02-0,07 normalli KMnO₄ eritmasi ishlatiladi.

Ishchi eritmalar. Titrlangan KMnO₄ eritmasini uni kristall holdagi preparatdan tayyorlash mumkin emas, chunki doim uning tarkibida parchalanishdan hosil bo'lgan MnO₂ va boshqa maxsulotlar bo'ladi. KMnO₄ aniq konsentratsiyasini topishdan oldin eritmasiniqoramtir idishda 7-10 kun saqlab turiladi. Bu vaqt ichida kaytaruvchi maxsulot oksidlanadi, natijada eritmada suvda eriydigan turli mikdordagi changlar, organik birikma qoldiqlari va boshqalar bo'ladi. Bu jarayonlarni tezlashtirish uchun ba'zan KMnO₄ eritmasi qaynatiladi. Suvda ham oksidlanish-qaytarilish xossasi bo'lib u permanganatni qaytarishi ham mumkin ekanligini hisobga olish kerak. Bu reaksiya juda sekin boradi ammo to'g'ridan-to'g'ri yorug'lik nurini ta'siri KMnO₄ ni parchalab MnO₂ hosil bulishini tezlashtiradi shu sababli 7-10 kundan keyin cho'kma MnO₂ ni yuqotish shart.

Eritma odatda ehtiyotkorlik bilan boshqa idishga quyiladi yoki shisha filtrdan foydalanib filtrlanadi. Shu asosda tayyorlangan uncha kichik bo'lmagan konsentratsiyali KMnO₄ (0,05 n. va undan yuqori $f_{ekv}=\frac{1}{5}$) eritma o'z titrini uzoq vaqtgacha saqlaydi. KMnO₄ eritmasining titri suvsiz natriy oksalat Na₂C₂O₄ yoki oksalat kislotasi H₂C₂O₄·2H₂O yordamida topiladi. KMnO₄ bilan oksalat kislotaning birikish reaksiyasi avtokatalitik jarayon hisoblanadi.

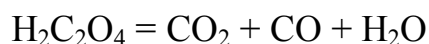


Bunda Mn²⁺ ionlari katalizator bo'ladi. Birinchi tomchi hatto issiq bo'lsa ham juda sust ragsizlanadi. Titrlash davrida ayni reaksiya uchun katalizator bo'ladigan Mn²⁺ ionlari konsentratsiyasini o'sishi bilan reaksiya tezligi oshadi. Ya'ni reaksiya o'z-o'zidan katalizator holiga o'tadi.

Eritma titrini mishyak (III) yoki temir metali bilan ham aniqlash mumkin. Agarda keyinchalik tahlilda ayni element miqdorini aniqlash kerak bo'lsa, temir metali orqali KMnO₄ eritmasini standartlash yanada yaxshi bo'ladi.

Permangonometrik usulda qaytaruvchilar Fe(II) tuzlari, oksalat kislotasi va bir qator boshqa eritmalarini ham qo'llash mumkin. Ayni holda oksidlovchilar miqdori

bilvosita usul bilan aniqlanadi. Havoda Fe(II) eritmasi sekin asta oksidlanadi, ayniqsa neytral eritmada bu yaqqol ko‘rinadi. Kislotali holga keltirish oksidlanish jarayonini susaytiradi. Lekin odatda Fe(II) eritmasini ishlatish oldidan, uni titrini tekshirish tavsiya etiladi. Eritmada oksalatlar va natriy oksalatlar sustlik bilan parchalanadi:



Yorug‘lik ta‘sirida bu jarayon tezlashadi, shu sababli oksalatlarni ham qorong‘i yerda saqlash tavsiya etiladi.

Amalda qo‘llanishi: Permangonometriya usuli amaliy ahamiyatga ega bo‘lib, bevosita titrlab qaytaruvchilar miqdori yoki bilvosita yo‘l bilan oksidlovchilar miqdori topiladi. Ayrim moddalarni qoldik yoki ekvivalent nuqtada boshqa moddalarga almashtirib titrlanadi.

Qaytaruvchi modda miqdorini aniqlash(bevosita titrlash):

Permangonometriya usul temir,uran oksalatlar, nitrit va boshqa modda miqdorini aniqlashda qo‘llaniladi.

Permangonometriyaning amalda muhim qo‘llanishidan biri temir miqdorini aniqlashdir. Tahlil uchun keltirilgan namuna tarkidida odatda uch valentli temir bo‘ladi. Shu sababli titrlash oldidan uni temir (II) ga qaytarish kerak. Agar tahlil qilinuvchi namunada faqat temir (II) bo‘lsa uni sulfat kislotali muhitda bevosita KMnO_4 eritmasi bilan titrlanadi. Titrlash natijasida hosil bo‘lgan temir (III) bir oz qiyinchiliklar tug‘diradi.

Oksidlovchilarni aniqlash (bilvosita yoki qoldiq bo‘yicha titrlash). Oksidlovchilar oksalat kislota yoki natriy arsenatlarni standart eritmalari bilan qaytariladi va ortiqcha qaytaruvchi esa kaliy permanganat bilan titrlanadi.

Oksidlanish-qaytarilish xususiyatiga ega bo‘lmagan ionlarni aniqlash (almashtirib titrlash bilan). Bu usul bilan kam eruvchan oksalatlar hosil qiluvchi kationlar, masalan kalsiy, stronsiy, bariy, qo‘rg‘oshin, ruh va boshqalarni aniqlash mumkin. Eritmadagi kaliy miqdorini aniqlash uchun uni CaS_2O_4 suvda cho‘ktiriladi, filtrlanadi va yaxshilab yuvilgandan so‘ng cho‘kma sulfat kislotadan eritiladi va ajralib chiqqan oksalat kislota kaliy permanganat bilan titrlanadi.

Nazorat savollari:

1. Yodometriya usuli nimani aniqlaydi?
2. Yodometriya usulida indikator sifatida nima ishlatiladi?
3. Permangonometriya usuli nimani aniqlaydi?
4. Permangonometriya usulida indikator sifatida nima ishlatiladi?

1.11. KISLOTALI ASOSLI TITRLASH

Kislotali asosli titrlash usuli protonni titrantdan titrlanuvchi moddaga yoki titrlanuvchi moddadan titrantga o'tishiga asoslangan. Kislotali asosli tasirlanish reaksiyasi stexiometrik va yuqori darajada tezlik bilan yo'nalishi kerak.

Kislotali asosli titrlashda qo'llanadigan titr NaOH, KOH, HCl, H₂SO₄ kislotalarni eritmalarini titrlash uchun ishchi, Na₂Bi₄O₂ · 10 H₂O, Na₂SO₃, H₂SrO₄ · 2H₂O qo'llaniladi.

Ekvivalent nuqtasi:



$$[H^+] = [OH];$$

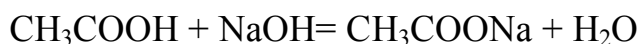
$$K_v = [H^+][OH] = 10^{-14}; [H^+]^2 = 10^{-14};$$

$$[H^+] = 10^{-7};$$

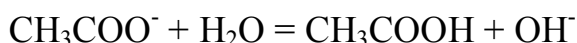
$$\lg [H^+] = -7; \quad pH = -\lg [H]$$

$[H^+] = [OH^-]$ - tenglik kuchli kislotalarning kuchli asoslar bilan yoki kuchli asoslarni kuchli kislotalar bilan titrlaganda o'rinli bo'ladi.

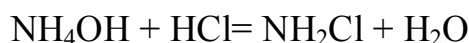
Kuchli kislotalar kuchli asoslar bilan titrlanganda:



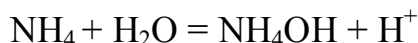
Ma'lum qism anionlar gidrolizlanadi



kuchsiz asosni kuchli kislata bilan titrlanganda ekvivalentlik momenti $pH > 7$ bo'ladi.



reaksiyada ma'lum qism kationlar gidrolizlanadi.



ekvivalentlik momenti $\text{pH} < 7$

Titrlashni oxirgi nuqtasini aniqlash uchun indikatorlar qo'shiladi. Kislotali asosli indikatorlarga kuchsiz organik kislota yoki asoslar turli rang hosil qiluvchi moddalar, lakmuslar kiradi.

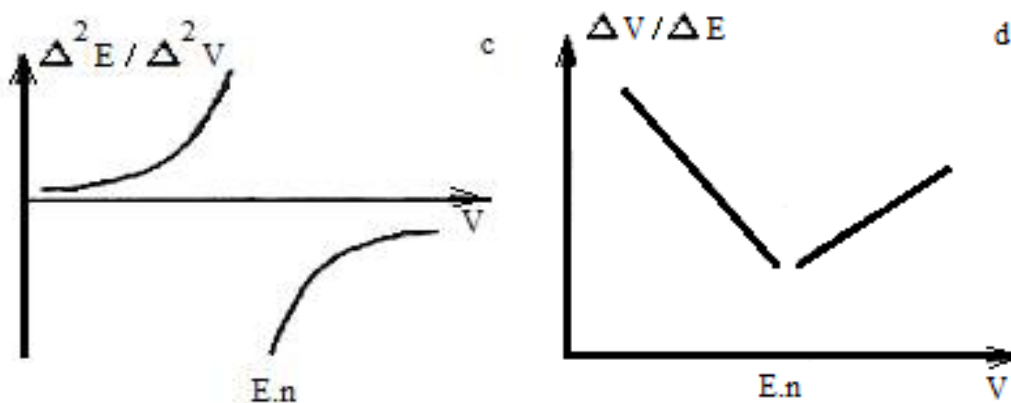
Lakmus muhitning klassifikatsiyasini aniqlash uchun ishlatiladi, nordon muhitda ko'karadi ishqoriy muhitda qizaradi.

Kislotali-asosli titrlash quyidagi usullarda qo'llaniladi:

1. Redoksimetriya (oksidlovchi - qaytaruvchi reaksiyalarda qo'llaniladi);
2. Permanganometriya (HNaO_4 oksidlanishi);
3. Yodometriya (J-oksidlanishi);
4. Kaliy dixromat bilan ($\text{K}_2\text{Sr}_2\text{O}_7$);
5. Bromometriya (KBr_2O_8);
6. Serimetriya (Ce^{4+} ionlaribilan);
7. Vanadimetriya (VO_2^- ionlaribilan);
8. Titrometriya (Ti^{3+} ionlaribilantiklash).

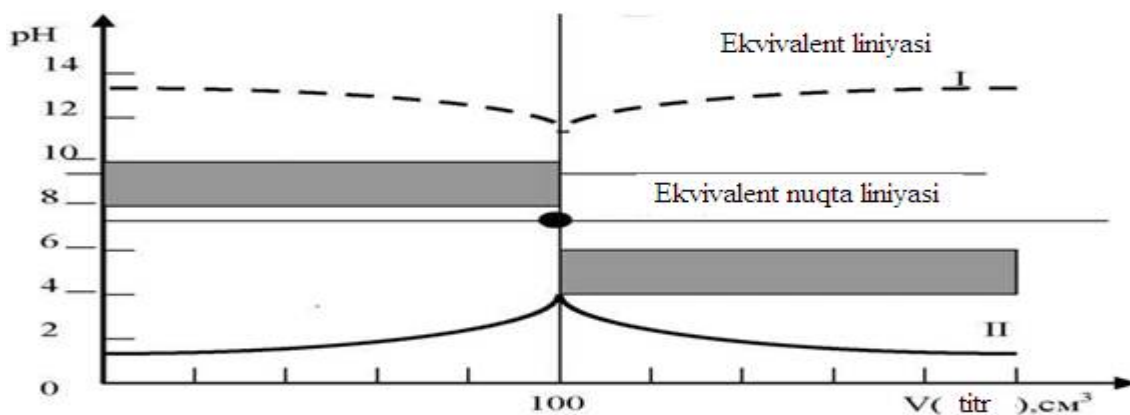
Titrlash egri chiziqlari va indikator tanlashkislota –asosli birikish reaksiyasiga asoslangan usullarda, titrlash egri chiziqlar eritma pH ni odatda qo'shilgan eritmani hajmiga bog'liq bo'lishini kursatadi. Titrlash egri chiziqlarini to'zishda pHqiymati hisoblanadi.

4. Ekvivalent nuqtaga qadar (e.n.q.)
5. Ekvivalent nuqtada (e.n.)
6. Ekvivalent nuqtadan keyin (e.n.k)



1.10-rasm. Titrlashdagi aniqlangan egri chiziqlari

Titrlash egri chiziqli ekvivalent bilan kesishgan joyi **ekvivalent nuqta**, hamda uni neytrallik chizig'i bilan kesishgan joyi esa **neytrallanish nuqtasi** deyiladi. Kuchli kislotani kuchli asos bilan titrlashda ekvivalent va neytral nuqtalar bir-biriga mos keladi. Agarda ekvivalent nuqta yaqinida pH ni keskin o'zgarishi **titrlash sakramasi** deyiladi. Bu titrlash egri chizig'ini eng muhim tomoni hisoblanadi, chunki titrlash sakramasi buyicha indikator tanlanadi va boshqa masalalar hal qilinadi. Titrlash vaqtida (1.10-rasm) pH ni keskin o'zgarish sohasi reaksiya muvozanat konstantasi va reagentlar konsentratsiyasi bilan aniqlanadi. Ko'pchilik titrimetrik usullarda xatolik 0,1 % dan ortmaydi.



1.11-rasm. Titrlash vaqtida pH ni keskin o'zgarishi

Titrimetrik tahlilida ekvivalent nuqtani aniqlash uchun indikatorlar qo'llaniladi. Titrimetrik tahlil aniqlash davrida asos sifatida birinchi bo'lib, kaliy karbonat qo'llanilib, ekvivalent nuqtaning gaz ajralishini to'xtashi bilan belgilanadi. Keyinchalik kislota-asosli titrlashda rangli indikatorlar keng tarqaldi. Bunday rangli eritma pH ga bog'liq bo'ladi. Rangli indikatorlarni titrlashni birinchi bo'lib

1767 yil U.Löys bajardi va birinchi qo'llagan indiktor lakmus bo'ldi, garchi turli o'simlik va ekstraktlarni indiktorlik xossalari ancha oldin ma'lum bo'lsa ham, birinchi bo'lib lakmusni qo'lladi.

Kislota-asosli indikatorlar o'tish intervali ekvivalent nuqtaga erishildimi yoki erishilmadimi bundan qat'iy nazar o'z rangini o'zgartiradi. Tug'ri tanlangan indikatorlar titrlash sakrama sohasidagi o'z rangini o'zgartiradi. Indikator to'g'ri tanlanmasa u holda (1.11-rasm) ekvivalent nuqtadan ancha oldin (to'la titrlanmagan eritma yoki undan keyin (titrlash o'tkazilib yuborilgan) o'z rangini o'zgartiradi.

Indikatorni titrlash egri chizig'i bo'yicha tanlab olinadi. Buning uchun titrlash egri chizig'i grafigiga indikatorni o'tish oralig'ini qo'yiladi. To'g'ri tanlab olingan indikator o'tish intervali to'la yoki qisman titrlash sakramasi bilan qo'llaniladi. Agar bo'nday holat bo'lmasa ayni titrlash uchun indikator yaramaydi. Indikator bilan titrlashni tugatiladigan pH kattaligi **indikator ko'rsatkichi** deyiladi va pT simvoli orqali belgilanadi. Odatda titrlash ko'rsatkichi indikatorni o'tish intervali o'rtasida bo'ladi. Masalan, metiloranj uchun pT ko'rsatkichi 4 ga, fenolftalileinni ko'rsatkichi 9 ga teng. Agar indikator ko'rsatkichi titrlash sakramasi oralig'ida bo'lsa u ayni titrlashga yaroqli indikator hisoblanadi.

Titrlash xatosi.

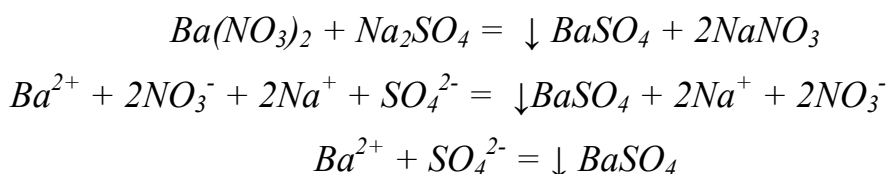
Middalarni titrlashda ishlatilayotgan indikatorning ekvivalent pT va pH qiymatini to'g'ri kelmasligi natijasida titrlash xatosi sodir bo'lishi mumkin. Kuchli kislota kuchli asos bilan yoki aksincha titrlashda vodorodli yoki gidrooksidli xato bo'lishi mumkin. Vodorod yoki T – xatolik, agar $pT < 7$ bo'lsa, yoki kuchli kislota ishqor bilan titrlashda titrlash tugallangan so'ng eritmada kislota to'liq titrlanmaydi, xato $pT > 7$ ni xarakterlaydi. Bu ekvivalent miqdorga nisbatan kuchli asos bir oz ortiqcha bo'lishini ko'rsatadi.

Nazorat savollari:

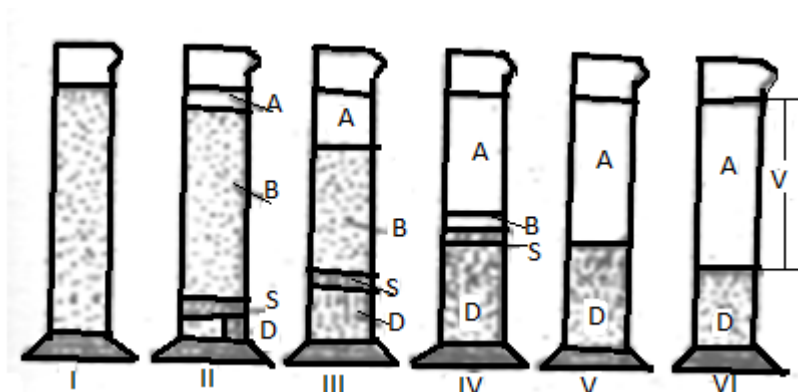
1. Kislotali asosli titrlash nimaga asoslangan?
2. Titrlash egri chiziqlarni tuzishda nimani qiymati hisobga olinadi?
3. Ekvivalent nuqta, neytrallanish nuqtasi ded nimaga aytiladi?
4. Titrlash xatosi nima natijasida sodir bo'lishi mumkin?

1.12. CHO'KTIRISH – KIMYOVIY ANALIZ USULI

Eritmalarda boradigan ko'pgina analitik reaksiyalar cho'kma hosil bo'lishi bilan tugallanadi. Moddaning cho'kma ko'rinishida ajralib chiqishi kimyoviy analizning asosiy usullaridan biridir. Odatda cho'kma ion almashinish reaksiyasi natijasida hosil bo'ladi. Eritmadan qattiq faza, cho'kma ajralishi cho'ktirish deyiladi. Masalan; sulfat ionini bariy sulfat ko'rinishida cho'ktirish:



Moddaning xossasi va cho'ktirish sharoiti (harorat, konsentratsiya, pH muhit va boshqalar) ga qarab cho'kmalar har xil ko'rinishda bo'ladi: pag'a-pag'a $Al(OH)_3$, iviq (H_2SiO_3), donador ($PbSO_4$), kristall ($BaSO_4$), suzmasimon ($AgCl$) va boshqalar.



1.12-rasm. Cho'kish tezligini aniqlash.

Kristall tuzilishli cho'kmalar ma'lum kristall shaklida bo'lib, hajmi kichik, tez cho'kadi, oson fil'trlanadi va yuviladi. Amorf cho'kmalar esa pag'a-pag'a (yoki iviq) hajmi katta, sekin cho'kadi, qiyin fil'trlanadi va yuviladi.

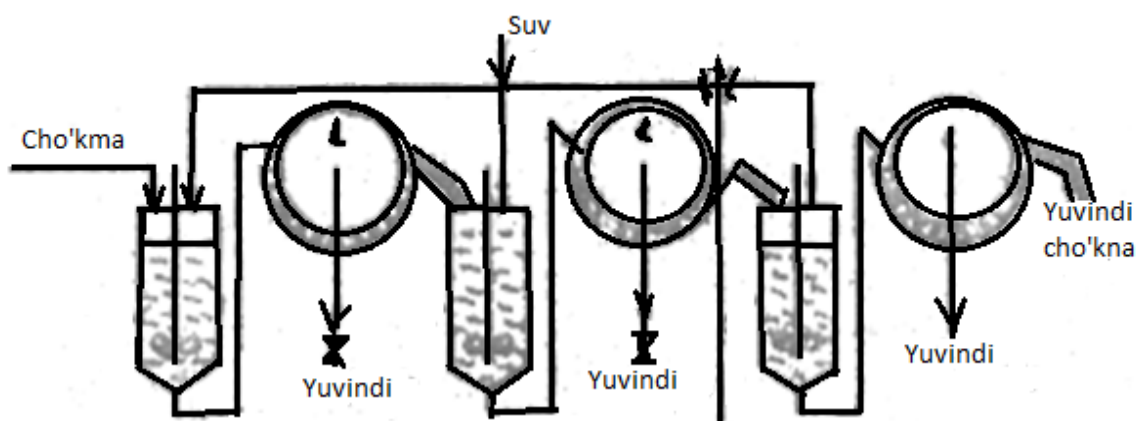
Labaratoriyalarda, cho'kish tezligini tajriba yo'li bilan aniqlash uchun tekshirilayotgan bo'tananing namunasi silindrga joylashtirilib (1.12-rasm), ma'lum vaqt davomida tekshiriladi. Silindrga millimetrlarga bo'lingan qog'oz yopishtirilgan bo'ladi.

Birinchi silindrda (1) dastlabki bo'tana ko'rsatilgan. Ma'lum vaqtdan so'ng silindrning balandligi bo'yicha bo'tana qatlamlarga ajraladi: A-tiniq suyuqlik; B-

choʻkayotgan qatlam; S-oraliq qatlam; D-zichlashayotgan qatlam (II va III silindrlar). Keyin (III va IV silindrlar) A va D qatlamlar qalinlashib boradi. B qatlam esa ozayadi. Tindirish davom ettirilsa (V silindr) B va C qatlam yoʻqolib, A qatlam va D qatlam bir-biri bilan uchrashadi. Bu vaqtda choʻkish jarayoni sekinlashadi. VI silindrda uzoq vaqt davomida choʻkma zichlashib, uning hajmi (V) ozayganligi koʻrsatilgan. Demak choʻktirish jarayoni A va D qatlamlari uchrashgan vaqtgacha davom ettiriladi. Bu vaqt kritik nuqta deb ataladi.

Suyultirish usuli bilan olib boriladigan yuvish jarayoni ham davriy va uzluksiz maromda oʻtkazilishi mumkin.

Yuvish uzluksiz maromda olib borilishi 1.13-rasmda koʻrsatilgan.

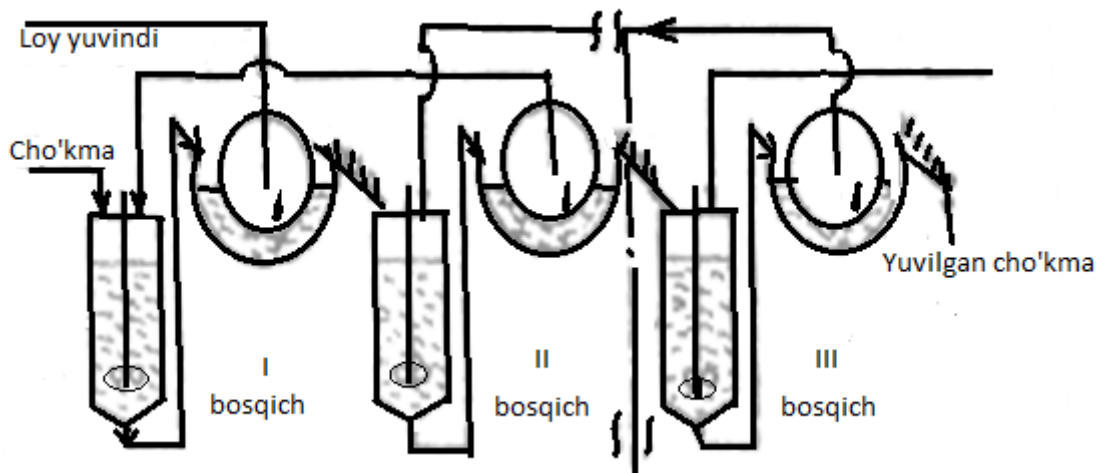


1.13-rasm. Koʻp bosqichli ketma-ket yuvish sxemasi.

Buning uchun bir nechta ketma-ket oʻlangan suzgich yoki tindirgichlardan foydalaniladi. Birinchi reaktorga yuvilishi kerak boʻlgan choʻkma va yuvuvchi eritma berib aralashtiriladi va hosil boʻlgan boʻtana suzgich yordamida fazalarga ajratiladi. Suzgichdan chiqqan choʻkma ikkinchi reaktorga oʻzatilib, toza yuvuvchi eritma bilan aralashtiriladi va ikkinchi suzgichga oʻtkaziladi va hokozo. Har bir suzgichdan chiqqan suyuq faza (yuvindi) yuvish jarayonidan chiqariladi.

Bunday sxemaga oʻtkaziladigan yuvish jarayonida yaxshi yuvilgan choʻkma olinadi. Ammo juda koʻp yuvindi hosil boʻladi. Unda yuvilgan moddaning (metallning) konsentrasiyasi juda kichik boʻlib, uni ajratib olish murakkablashadi. Shuning uchun bu sxema asosan toza choʻkma olish uchun ishlatiladi.

Agar choʻkmani yuvishdan maqsad-metall ajratib olish darajasini oshirishga qaratilgan boʻlsa, u holda yuvindining miqdorini kamaytirib, undagi metall konsentrasiyasini oshirishga harakat qilinadi. Buning uchun qarama-qarshi oqimli yuvish sxemasidan foydalaniladi (1.14-rasm).

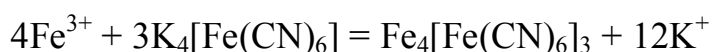


1.14-rasm. Qarshi oqimli yuvish sxemasi: 1-baraban suzgich; 2-repulpat.

Bunda yuvilishi kerak boʻlgan choʻkma birinchi reaktorga beriladi va ikkinchi suzgichdan chiqqan yuvindi bilan aralashtirilib, birinchi suzgichga uzatiladi. Birinchi suzgichdan chiqqan yuvindi yuvish jarayonidan chiqariladi va undan metall ajratib olinadi. Choʻkma esa ikkinchi reaktorga berilib, uchinchi suzgichdan chiqqan yuvindi bilan aralashtiriladi va ikkinchi suzgichga uzatiladi va hakazo. Toza yuvuvchi eritma (suv) sistemaning oxirgi reaktoriga beriladi, halos. Bu sistemada yuvilayotgan choʻkma bilan yuvuvchi eritma qarama-qarshi yoʻnalishda harakat qiladi.

Choʻktirish usulidan kimyoviy analizda quyidagi maqsadlarda:

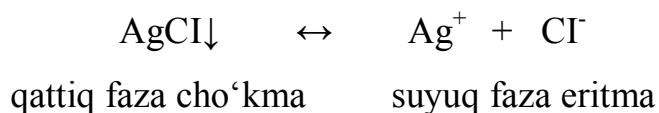
1) tekshiriladigan eritmadan toʻgʻridan toʻgʻri ayrim ionlarni ochishda, Masalan: Fe^{3+} , Ba^{2+} , Cl^- ionlari aralashmasiga $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ taʼsir ettirilganda, oʻziga hos berilgan lazuri choʻkmasini hosil boʻlishi va hokazo;



- 2) kation va anionlarni ajratishda; halaqit beradigan ionlarni yo'qotishda;
- 3) aralashmadan ayrim ionlarni ajratib koncentrlashda;
- 4) aralashmadan ayrim komponentlar miqdorini aniqlashda (tortma analiz) foydalaniladi.

Eruvchanlik ko'paytmasi

Tabiatda mutloq erimaydigan modda bo'lmaydi. Cho'kma hosil bo'lishi bilan qayta erish jarayoni boradi. Cho'kma va to'yingan eritma har xil faza, ya'ni geterogen sistemadan iborat. Geterogen sistemaning bir-biridan chegara sirtlar bilan ajraladigan ayrim qismlari (cho'kma va to'yingan eritma), faza deb ataladi. Agar qiyin eriydigan tuzni Masalan: AgCl olib distillangan suv qo'shsak, cho'kmani hosil qilgan Ag^+ va Cl^- ionlari yaqin turgan suv dipollari tomonidan tortiladi va ajralib ionlar gidрати holida eritmaga o'ta boshlaydi. Erish jarayoniga teskari Ag^+ va Cl^- ionlari eritmada to'qnashib AgCl molekulalarini hosil qiladi va cho'kmada ikkita bir biriga qarama-qarshi jarayon sodir bo'lib, ma'lum vaqtdan keyin dinamik muvozanatga olib keladi. Cho'kma bilan dinamik muvozanatda bo'lgan eritmaga to'yingan eritma deyiladi.



Massalar ta'siri qonuniga muvofiq:

$$K_{AgCl} = \frac{[Ag^+][Cl^-]}{[AgCl]}$$

$[Ag^+]$ va $[Cl^-]$ – muvozanatdagi kumush va xlor ionlarining konsentrasiyasi

$[AgCl]$ – qattiq fazadagi moddaning konsentrasiyasi

Geterogen sistemada erigan va qattiq modda zarrachalarining to'qnashishi fazalar sirtida bo'lib, qattiq modda miqdoriga bog'liq bo'lmaydi va uning konsentrasiyasi doimiy qolib reaksiya tezligiga ta'sir qilmaydi.

Qiyin eruvchan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentrasiyalarining ko'paytmasi o'zgarmas haroratda o'zgarmas miqdordir. Bu miqdor eruvchanlik ko'paytmasi deb ataladi (EK).

Yuqoridagi misol uchun $EK_{AgCl} = [Ag^+][Cl^-]$. Umumiy holda MmA_n koʻrinishdagi elektrolit uchun eruvchanlik koʻpaytmasining ifodasi:

$$E\hat{E}_{MmA_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Toʻyingan eritmada ionlararo taʼsir kuchni hisobga olish, uchun ionlar konsentrasiyasini ularning aktivligiga almashtirishga toʻgʻri keladi. Ionlar aktivligining qiymati dissosilanish jarayonida ishtirok etayotgan ionlar soniga teng miqdor darajaga koʻtarilib eruvchanlik koʻpaytmasi ifodasiga kiradi.

$$E\hat{E}_{MmA_n} = a_{M^{n+}}^m * a_{A^{m-}}^n$$

Ionlar aktivligi ularning konsentrasiyalari bilan aktivlik koeffitsiyentlari koʻpaytmasiga teng boʻlgani uchun eruvchanlik koʻpaytmasini shunday yozish mumkin.

$$E\hat{E}_{MmA_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n * f_{M^{n+}}^m * f_{A^{m-}}^n$$

Lekin, kam eruvchan birikmaning ionlar konsentrasiyasi uning toʻyingan eritmasida juda kam boʻlgani uchun ionlar orasidagi oʻzaro taʼsir kuchi u qadar ahamiyatli emas. Shuning uchun hisoblashlarda $f_{M^{n+}}^m$ va $f_{A^{m-}}^n$ ni birga teng deb olinsa, xato boʻlmaydi. Bundan odatda, amalda qoʻllaniladigan tahminiy tenglamani hosil qilamiz:

$$E\hat{E}_{MmA_n} = [M^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

Oson eriydigan elektrolitlarda f ning qiymati birga teng emas. Shuning uchun ulardagi ionlar aktivliginikonsentrasiya bilan almashtirib boʻlmaydi. Agar berilgan qiyin eruvchan birikmaning eruvchanlik koʻpaytmasi $EK < n * 10^{-7}$ boʻlsa, aktivlik koeffitsientini hisobga olmasa ham boʻladi. Agar $EK > n \cdot 10^{-7}$ boʻlsa, aktivlik koeffitsiyentini kiritish kerak. Biroq eruvchanlik koʻpaytmasi qoidasiga asoslangan hisoblashlarda katta aniqlik talab qilinmaydi, shuning uchun koʻp hollarda aktivliklar konsentrasiyalar bilan almashtiriladi.

Qiyin eruvchan birikmalarning eruvchanlik koʻpaytmasi qiymati maʼlumotnomalarda keltirilgan boʻladi.

Qiyin eruvchan elektrolitlarning eruvchanlik ko'paytmasini hisoblash uchun, uning berilgan haroratdagi eruvchanligi aniqlanadi. Eruvchanlikni bilib, eruvchanlik ko'paytmasini hisoblab topish oson.

Masalan: CaCO_3 ning eruvchanligi 0,0069 g/l. Eruvchanlik ko'paytmasi hisoblansin.

Yechish: Eruvchanlikni mollarda ifodalaymiz: $M_{\text{CaCO}_3} = 100,69$

$$E_{\text{CaCO}_3} = \frac{6,9 \cdot 10^{-3}}{100,69} = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Har bir CaCO_3 molekulasini eritilganda bittadan Ca^{2+} va CO_3^{2-} ioni hosil bo'lgani uchun $\text{Ca}^{2+} = \text{CO}_3^{2-} = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$.

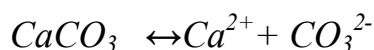
Demak,

$$E\hat{E}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 6,9 \cdot 10^{-5} \cdot 6,9 \cdot 10^{-5} = 4,7 \cdot 10^{-9}$$

Moddalarning EK qiymatini bilgan holda kam eruvchan moddaning eruvchanligini hisoblash mumkin.

$$E_{\text{MnAn}} = \sqrt[m+n]{\frac{E\hat{E}_{\text{MnAn}}}{m^m \cdot n^n}}$$

Masalan: CaCO_3 suvdagi eruvchanligini g/l hisob-lang. Eruvchanlik ko'paytmasining qiymati 2 jadvaldan olinadi.



$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{CO}_3^{2-}] = X$$

$$E\hat{E}_{\text{CaCO}_3} = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = X \cdot X = X^2$$

$$X = E = \sqrt{E\hat{E}} = \sqrt{4,7 \cdot 10^{-9}} = 6,85 \cdot 10^{-5} \text{ mol/l}$$

Eruvchanlikni g/l da hisoblash uchun molyar konsentratsiyaning moddaning molekulyar massasiga ko'paytirish kerak.

$$E = 6,85 \cdot 10^{-5} \cdot 100,69 = 6,90 \cdot 10^{-3} \text{ g/l}$$

Cho'kma quyidagi hollarda qisman yoki to'liq erishi mumkin:

- a) kompleks birikma hosil bo'lishi yoki gaz ajralib chiqishi;
- b) yuzaki jarayonlar borishi ;
- v) oksidlanish darajasining o'zgarishi ;
- g) $[\text{H}^+]$ ionlari konsentratsiyasining oshishi ;

d) cho'kmaga ionlari bo'lgan biror kuchli elektrolitni qo'shish va hokazo.

Cho'kmalarning hosil bo'lishi va ularga ta'sir qiluvchi omillar

Agar qiyin eruvchan elektrolitning ionlarkonsentrasiyasining ko'paytmasi uning eruvchanlik ko'paytmasidan kam bo'lsa, eritma to'yinmagandir. EK - qoidasiga muvofiq berilgan, qiyin eriydigan elektrolit ionlari (aktivliklarining) konsentrasiyalarining ko'paytmasi berilgan haroratda eruvchanlik ko'paytmasiga teng bo'lgan vaqtdagina eritma shu elektrolitga nisbatan to'yingan bo'ladi, ya'ni

$$[Ag^+][Cl^-] < EK_{AgCl} \text{ to'yinmagan eritma}$$

$$[Ag^+][Cl^-] = EK_{AgCl} \text{ to'yingan eritma}$$

$$[Ag^+][Cl^-] > EK_{AgCl} \text{ o'ta to'yingan eritma}$$

Kam eruvchan elektrolitning ionlar konsentrasiyasining ko'paytmasi berilgan haroratdagi eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan ortiq bo'lgan hollarda cho'kma hosil bo'ladi.

Cho'kishga ta'sir qiluvchi omillar:

1. Eritma konsentrasiyasining ta'siri

2. Cho'ktiruvchi miqdorining ta'siri. Cho'ktirish uchun cho'ktiruvchining miqdori bir yarim barobardan ortiqcha olinadi. Cho'ktiruvchining ortiqcha qo'shilishidan eritmadagi cho'ktiriladigan ionlarning konsentrasiyalarini mos ravishda kamayishiga, ya'ni cho'kmaning to'la cho'kishga olib boradi.

3. Bir ismli ionning ta'siri. To'yinmagan elektrolit eritmasiga bir ismli ioni bo'lgan elektrolit qo'shib, to'yingan va o'ta to'yingan eritma hosil qilish mumkin. Haqiqatan agar AgCl ning to'yingan eritmasiga oz-ozdan HCl yoki KCl qo'shsak, dastlab AgCl ning EK qiymati (ya'ni 25°C da $1,78 \cdot 10^{-10}$) dan kam bo'lgan ionlar ko'paytmasi asta-sekin unga tenglashadi va nihoyat, undan ortib ketadi. Shunga muvofiq to'yingan eritmaga va bundan keyin esa o'ta to'ingan eritmaga aylanadi.

Demak, qiyin eriydigan elektrolitlarning eruvchanligi, ularning eritmasiga tarkibida shu eritmadagi ionlarning biri bilan bir ismli ioni bor birorta kuchli elektrolit kiritilishi bilan kamayadi.

4. Tuz effekti. Tajriba natijalari shuni ko'satadiki, bir ismli ionga ega bo'lmagan tuzlar ham elektrolitlarning eruvchanligiga ta'sir etadi. Ammo bunday hollarda, odatda eruvchanlik ortadi. Bu hodisa "tuz effekti" deb ataladi. Masalan K_2SO_4 va Na_2SO_4 shunga o'xshash tuzlar qo'shilganda $AgCl$ ning eruvchanligi ortadi. Qo'shilayotgan tuzlarning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, erish shuncha ko'p bo'ladi.

Qiyin eruvchan elektrolitga bir ismli ionga ega bo'lmagan tuzlarni kiritganda eritmaning ion kuchi ortishi sababli qiyin eruvchan elektrolit ionlarining aktivlik koeffitsiyentlari kamayadi. Bunda eritma to'yinmagan bo'lib, elektrolitning eruvchanligi ortadi.

5. Haroratning ta'siri. O'zgarmas haroratda EK o'zgarmas miqdordir. Haroratning oshishi bilan EK qiymati ortib boradi. Cho'kmani xarakteriga (amorf, kristall) qarab turli haroratda cho'ktiriladi.

Nazorat savollari:

1. Nima uchun cho'ktirish kimyoviy analiz usullaridan biri bo'lib hisoblanadi.
2. Eruvchanlik ko'paytmasi nima?
3. Eruvchanlik ko'paytmasiga qanday omillar ta'sir qiladi?
4. Eruvchanlikka qanday omillar ta'sir qiladi?
5. Cho'kmalarni hosil bo'lish shartlari.

1.13. TAHLILGA YO'L QO'YILADIGAN XATOLIKLAR SISTEMATIK VA TASODIFIY XATOLIKLAR

Hamma tahlil turlarida ba'zi bir noaniqliklar uchrashi mumkin. Bu noaniqliklar o'lchashdagi xatoliklar natijasida yuz beradi.

Yaqin vaqtlargacha "o'lchamdagi xatolik" termini keng tarqalgan edi. Davlat standarti bo'yicha bu termin tavsiya etilmaydigan toifaga kiritiladi.

O'lchamdagi natijani haqiqiy qiymatdan chetlanishiga aniqlash xatoligi deyiladi.

Tahlil xatoning tengligi quyidagicha :

$$\Delta x_i = x_i - \mu$$

unda : Δx_i - o'lchashdagi mutloq xato;

x_i - tahlil natijasi;

μ - tahlillanuvchi namunadagi komponentni haqiqiy miqdori.

Ulchashdagi mutloq xatolikni haqiqiy kattalikka nisbatiga nisbiy xatolik deyiladi.

Odatda nisbiy xatolik prosentda ifodalanadi, garchi u birlik ulushida hisoblanish mumkin :

$$(\Delta x_i / \mu) 100 \% = [(x_i - \mu) / \mu] 100 \%$$

O'lchash xatoligi turli faktorlarga jumladan, ishlatiladigan uskuna aniqligiga, o'lchash usuli, kuzatuvchining shaxsiy holati va hokazolarga bog'liq.

O'lchamdagi xatolik tahlil takroran bajarilganda o'zgarmay qolsa yoki ma'lum qonuniyat bo'yicha o'zgarsa, unga sistematik xatolik deyiladi.

Ayni sistematik xatolik belgisi tajribadan tajribaga o'tish bilan o'zgarmaydi. Sistematik xatolik yo natijani kamaytiradi yoki ko'paytiradi.

Takroriy o'lchamlar vaqtida o'zgarsa, unga tasodifiy xatolik deyiladi.

Bir qator o'lchamlar vaqtida tasodifiy xatolik belgisi doimiy bo'lib qolmay, tajribadan tajribaga o'tishda o'zgarib turadi.

Ayni sharoitda kutilgan natijaga nisbatan yo'l qo'yilgan xatolik ancha katta bo'lsa, u holda u chalkashlik deyiladi.

Ular odatda ish bajaruvchi analitik (eritmani filtrlashda, cho'kma bilan uni yo'qotish cho'kmani yuqori haroratda qizdirilganda yoki tortish davridagi sodir bo'ladigan xatoliklar va hokazo) ni yo'l qo'yilgan qo'pol operativ xatoligidan sodir bo'ladi.

Sistematik xatolar deb, kattaligi doimiy bo'lgan yoki ma'lum qonun bo'yicha o'zgaradigan xatolarga aytiladi. Sistematik xatolarni oldindan nazarda tutish va ularni yo'qotish, yoki tegishli tuzatishlar kiritish mumkin. Sistematik xatolarni quyidagi turlari mavjud.

a) uslubiy xatolar. Bu xatolar qo'llanilayotgan tahlil usuli xususiyatlariga bog'liq. Masalan: reaksiyani miqdoriy jihatdan to'la bormasligi, cho'kmani qisman

eruvchanligi, choʻkma bilan birga qoʻshimcha begona ionlarning choʻkishi, choʻkmani parchalanishi, moddaning gigroskopik ekanligi va hokazo.

b) ishlatilayotgan asbob va reaktivlarga bogʻliq boʻlgan xatolar. Tarozi elkalarini teng emasligi, hajmi aniq oʻlchovli idishlarning tekshirilmaganligi, tekshirilayotgan eritmaga begona qoʻshimchalarning tushib qolishi va boshqalar.

v) individual xatolar. Bu xatolar analitikning shahsiy xususiyatlariga bogʻliq boʻlgan xatolar. Masalan: eritma rangining oʻzgarish paytini aniq seza bilmasligi, tarozi yoki byuretkka shkalasidan toʻgʻri raqamni bilib olmasligi va hokazo.

Sistematik xatoliklarning vujudga kelish hollari koʻp qirralidir. Ular orasida asbob va reaktorlarni qoʻllab, usulni oʻzi va analitikni shaxsiy holati natijasida sodir boʻladigan xatoliklar juda ham ahamiyatli hisoblanadi.

Analitik amaliy mashgʻulotlarda ishlatiladigan asboblarda maʼlum aniqlikka ega boʻlishi bilan harakterlanib, koʻpincha juda ham yuqori aniqlikni koʻrsatuvchi asboblarda ishlash xatoliklarni ancha kamaytiradi. Sistematik xatoliklar manbai koʻpincha tekshirilmagan tarozi toshi, hajmi aniqlanmagan oʻlchov asboblari, spektrofotometriyada ishlatiladigan prizmani surilishi, fotoelementdagi tok va hokazolarni qoʻllash bilan sodir boʻlishi mumkin. Sistematik xatolikni oʻlchash va hisobga olish mumkin. Koʻpincha sistematik xatolikni sezilarli miqyosda kamaytirish mumkin. Uning uchun oʻzgartirish kiritib uni farqi yoki olingan natijani boshqa yuqori aniqlikdagi asbob bilan oʻlchashdan oldin natija bilan taqqoslash kerak. Ishlatiladigan reaktivda aniqlanuvchi komponent yoki xalaqit beruvchi qoldiqni boʻlishi ham sistematik xatolikni keltirib chiqaradi. Reaktivni oldindan sinchiklab tozalash xatolikni kamaytiradi va uni amalda "nol"ga olib keladi.

Metodni xatosi tahlil qilinuvchi sistemani xossasiga bogʻliqdir, shuningdek, eruvchanlik kabi choʻkish vaqtida choʻkmada yoki yuvishda, reaksiyani toʻliq yoʻnalmasligi fotometrik eritmalarini oʻtishi vaqtiga qarab oʻzgarish beqarorligi va hokozolarga bogʻliq boʻladi. Uslubni xatolari koʻpincha aniqlanmay qoladi. Shuningdek, operativ va shaxsiy xatolik ham sezilarli ahamiyatiga ega boʻladi, yaʼni tahlildavrida operatsiya bajarilishining eng muxim analitik saviyasi uning

mahoratiga va vaqtida rangli indikator bo'yog'ining o'zgarishini aniq farqiga borilmasa, u har doim eritma titrlashni o'tkazib yuboradi. Sistematik xatolikni aniqlay bilish va uni yo'qotish davrida imkoniyati boricha yuzaga keladigan barcha nuqsonlarni oldini olishga asoslangan bo'ladi.

Xatolikning oldini olishning ham ahamiyatli ekanini ko'rib o'tish kerak. Ular masalan, takroriy aniqlash vaqtida analitik asbobda olingan teng natijani ko'z bilan chamalab yozganda oldingi natijaga yaqinrog'ini olish davrida vujudga keladi. Qonun bo'yicha, sistematik xatolik birinchi navbatda aniqlanishi va hisobga olinishi kerak, chunki sistematik xatolik bo'lmagan taqdirda ham tasodifiy xatolikni baholash o'rinli hisoblanadi. Amalda sistematik xatolikni aniqlashni keng qo'llanilgan usullaridan biri tahlilni ikkita bir-biriga bog'liq bo'lmagan usuldan bajarishdir. Ya'ni yakka tajriba va standart namunaning tahlilidir.

Tarkibida yuqori darajadagi aniqlikka ega bo'lgan element bor turli komponentlardan iborat bo'lgan material standart namuna deyiladi. Ularni turli analitik usullarda gradurlangan grafik tuzish va shu bilan birga modda tarkibini topish hamda tahlil natijasini to'g'riligini tekshirish va turli uslublarini obyektiv metrologik harakterlash va hokazolar uchun qulaydir.

Standart namunaga ham bir qator talablar qo'yiladi. Ular uchun eng ahamiyatlisi quyida keltirilgan. Etalon elementlarda etalonda belgilangan va ko'rsatilgan xatolik miqdorlari haqiqiy xatolik kattalikdan farq qilmasligi kerak. Standart namuna tajribadagi ba'zi bir komponentlar rasmiy guvoxnoma bilan tasdiqlangan bo'lishi kerak. Standart namuna uzoq vaqt saqlanganda ham uni tarkibio'zgarmasligi kerak. Uning massasini barcha joyi tahlil uchun namuna olishni tamin etuvchi bir jinsli kimyoviy tarkibga ega bo'lishi kerak. Shu sababli odatda mayda bir jinsli metall holdagi qirindi, kukun va hokazo ko'rinishda tayyorlanadi. Standart nusxalar tarkibidagi etalon elementlar miqdori aniq ishlab chiqarish korxonalardagi elementga nisbatan yuqori darajali aniqlikda bo'ladi. Ideal etalonlar namunadan aniqlanayotgan komponent miqdoridan farqlanishi kerak. Bu amalda bajarib bo'lmaydigan talabdir, shuning uchun namuna va etalon tarkibidagi komponent og'irligidan sistematik xatolik tasodifiy xatolikdan ortmasligi kerak deb

chegaralanadi.

Standart namuna tahlili odatda yuqori malakali analitik olimlar tomonidan bir qator maqtovg'a sazovor bo'lgan ko'rgazmaga ega bo'lgan laboratoriyalarda har xil usullarni qo'llash bilan olib boriladi.

Turli qora va rangli metall qotishma turlari uchun ishonchli etalonlar bor. Ma'dan, mineral, tog' jinslari va hokozolar uchun standart etalon tarkibi bu materiallarning harxil bo'lishi bilan bog'likdir.

Tasodifiy xatoliklar deb, kelib chiqishi ma'lum bir qonuniyatga asoslanmay, kattaligi va ishorasi noma'lum bo'lgan xatolar tasodifiy xatolar deb aytiladi.

Tasodifiy xatolar ma'lum bir belgiga va uning "tasodifiy" deb atalishi ham, uning kelib chiqishi ham, biror bir qonuniyatga ega emas. Tasodifiy xatolar analitikning o'ziga bog'liq bo'lmagan tashqi omillar ta'sirida (haroratning o'zgarishi, havo namligini o'zgarishi, havoning iflosligi, honaning yetarli darajada yoritilmaganligi, binoning tebranishi va hokozolar) sodir bo'ladi.

Sistematik hotolardan farqli ravishda tasodifiy xatolarni biror tuzatma kiritish yo'li bilan yo'qotib bo'lmaydi. Faqat parallel aniqlashlar olib borish bilan tasodifiy xatoni kamaytirish mumkin.

Qo'pol xatolar. Bunday xatolar jumlasiga torozida noto'g'ri tortish, byuretk shkalasi bo'yicha noto'g'ri hisoblash.

Miqdoriy aniqlashlarda yo'l qo'yilgan xatolarni quyidagicha ifodalash mumkin.

Tasodifiy xatolikni bo'lishi, masalan, parallel tahlil natijalari xattoki birdan - biri umuman farq qiladigan xatoliklarni uzluksiz hisobga olish ham, tegishli tuzatishlar ham, deyarli har doim xatolik yordamida hisobga olinadi. Tasodifiy xatolikni sodir bo'lishini odatda to'satdan vujudga keluvchi hodisa deb qaraladi va u xatoliklar ehtimollik nazariya va matematik statistika bo'yicha qayta ishlanadi.

Absolyut xato. Aniqlanayotgan kattalikning haqiqiy miqdori bilan olingan natija o'rtasidagi farqning absolyut birliklarda ifodalangan qiymati absolyut xato deyiladi. Masalan: $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ tarkibida 14,75% kristallizatsiya suvi borligi aniqlangan, haqiqatda $BaCl_2 \cdot 2H_2O$ tarkibida 14,70% kristallangan suvi bor. Demak, aniqlashning absolyut xatosi (D)

$$D = 14,70 - 14,75 = - 0,05\%$$

Nisbiy xato. Absolyut xatoning aniqlanayotgan kattalikka nisbati, nisbiy xato deyiladi va % da ifodalanadi.

$$D_o = \frac{0,05}{14,75} \cdot 100 = 0,34\% \text{ gateng.}$$

Nazorat savollari:

1. Aniqlash xatoligi deb nimaga aytiladi?
2. Tahlil xatoning tengligi nimaga teng?
3. Sistematik xatolik deb nimaga aytiladi?
4. Tasodifiy xatolik qanaqa xodisa deb qaraladi?
5. To‘g‘ri o‘lchashdeb nimaga aytiladi?

1 bobga doir umumiy nazorat savollari:

1. Tahlilning fizika–kimyoviyusullari fanining vazifasi nimadan iborat?
2. Tahlilning fizika–kimyoviyusullari fani qaysi fanning bosqichi hisoblanadi?
3. Tahlilning aniqligi nimaning miqdoriga bog‘liq?
4. Fanning maqsadi nimadan iborat?
5. Tahlilni bajarish bosqichlari necha xil bo‘ladi?
6. Namunani o‘rtacha holga keltirishdan maqsad nima?
7. Parchalash qaysi usul orqali olib boriladi?
8. Analitik signal jadalligi formulasini yozing.
9. Analitik reaksiyalar qaysi masalalarni yechishni o‘z ichiga oladi?
10. Tahlilda qo‘llaniladigan reaksiyalarni necha guruhlariga bo‘lish mumkin?
11. Qaytar va qaytmas reaksiyalar deb nimaga aytiladi?
12. Kimyoviy reaksiyalarning tezligi qachon o‘zgaradi?
13. Sifat tahlilning asoschilarini kimlar?
14. Sifat tahlil nimalarni yechishni o‘z ichiga oladi?
15. Sifat tahlilning fizikaviy usullariga nimalar kiradi?
16. Sifat tahlilning kimyoviy usullari deb nimaga aytiladi?
17. Kasrli tahlil deganda nimani tushunasiz?

18. Ionlarni aniqlashda nimani hisobga olish kerak?
19. Ionlarni guruhlarga ajratish ketma-ketligini ayting.
20. Ionlarni niqoblash deb nimaga aytiladi?
21. Gravimetrik va tlektrogravimetrik tahlillar nimani aniqlashga asoslangan?
22. Gravimetrik tahlil necha turga bo‘linadi?
23. O‘ta kuchlanish deb nimaga aytiladi?
24. Ajralishdagi kuchlanish deb nimaga aytiladi?
25. Hajmiy tahlil mohiyati nimadan iborat?
26. Titr va titrlashning farqini ayting?
27. Ekvivalent nuqta qanaqa qilib aniqlanadi?
28. Teskari titrlashda qaysi reaksiyalarda ishlatiladi?
29. Hajmiy tahlil usullarining klassifikatsiyasi ayting?
30. Titrametrik analizdagi qanday xatoliklarga yo‘l qo‘yiladi?
31. Yodometriya usuli nimani aniqlaydi?
32. Yodometriya usulida indikator sifatida nima ishlatiladi?
33. Permangonometriya usuli nimani aniqlaydi?
34. Permangonometriya usulida indikator sifatida nima ishlatiladi?
35. Kislotali asosli titrlash nimaga asoslangan?
36. Titrlash egri chiziqlarni tuzishda nimani qiymati hisobga olinadi?
37. Ekvivalent nuqta, neytrallanish nuqtasi deb nimaga aytiladi?
38. Titrlash xatosi nima natijasida sodir bo‘lishi mumkin?
39. Nima uchun cho‘ktirish kimyoviy analiz usullaridan biri bo‘lib hisoblanadi.
40. Eruvchanlik ko‘paytmasi nima?
41. Eruvchanlik ko‘paytmasiga qanday omillar ta’sir qiladi?
42. Eruvchanlikka qanday omillar ta’sir qiladi?
43. Cho‘kmalarni hosil bo‘lish shartlari.
44. Aniqlash xatoligi deb nimaga aytiladi?
45. Tahlil xatoning tengligi nimaga teng?
46. Sistematik xatolik deb nimaga aytiladi?
47. Tasodifiy xatolik qanaqa xodisa deb qaraladi?

48. To'g'ri o'lchashdeb nimaga aytiladi?
49. Tahlilning kimyoviy usullariga nimalar kiradi?
50. Ishlab chiqarishda qaysi tahlil usullari qo'llaniladi?

2-BOB. TAHLILNING FIZIKA VA FIZIKA-KIMYOVIY USULLARI

2.1. OPTIK TAHLIL USULLARI

Spektral va boshqa optik tahlil usullari elektromagnit nurlanishning o'zaro ta'siridan kelib chiqadigan turli hodisalar va ta'sirlardan foydalanishga asoslangan.

Ushbu usullarning ba'zilar gazsimon holatdagi atomlar va ionlar (emissiya spektr analizi, olov emissiyasi spektroskopiyasi) to'lqinining uzunligi, zichligi va boshqa xususiyatlarini o'lchashga asoslangan. Boshqa bir bo'limi (absorbsiya spektroskopiyasi) radiatsiyaning qizg'inligini o'lchashda (fotokolometriya, spektrofotometriya, IQ - spektroskopiyasi, atom-absorbsiyon spektral tahlil, fotometrik titrlash, turbidimetriya) yoki nefelometriya tahlil usulida sodir bo'ladi.

Ikkinchi guruh usullari nisbatan oddiy bo'lib, tahlil qilish uchun ko'p vaqt talab qilmaydi va shuning uchun kimyoviy profilning sanoat va ilmiy-tadqiqot laboratoriyalarida va atrof-muhit monitoringi vositalarida keng tarqalgan bo'lib aniqlanishi kerak bo'lgan eng kam miqdorli komponentdan foydalaniladi. Noorganik va organik ob'ektlarni tahlil qilish bilan bog'liq nashrlarning 60% dan ortig'i ushbu usul guruhiga bag'ishlangan.

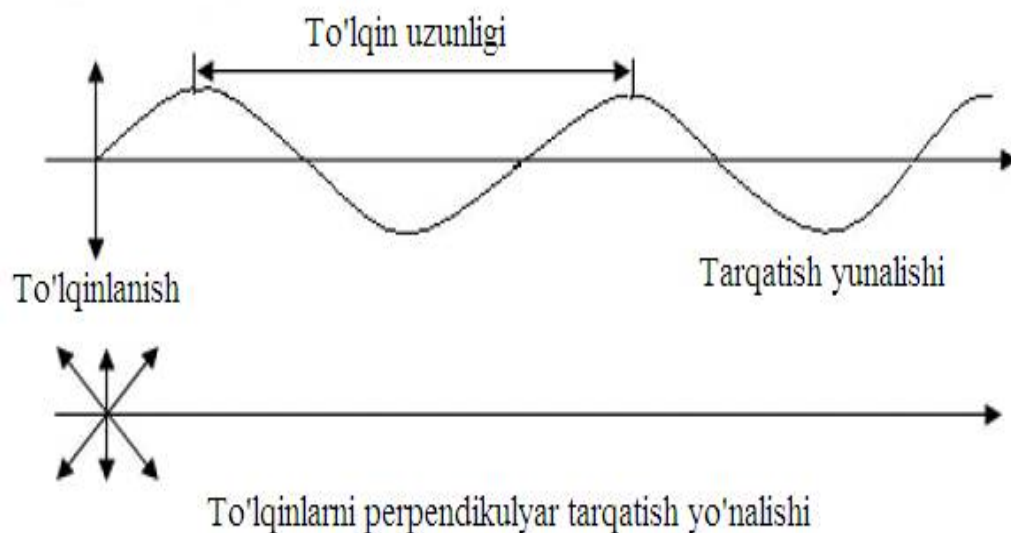
Absorpsion spektroskopiya usullari aniq va juda yuqori sezgirlikda (kam aniqlash chegarasi), boradi. Namunadagi murakkab komponentlarini kimyoviy aniqlashda qushimchalarini aniqligi ($10^{-6}\%$ 10^{-5}) yuqori darajada aniqlanadi. Usullarning nisbiy xatosi 1-3% ni tashkil qiladi.

Elektromagnit nurlanishning tabiati va xususiyatlari

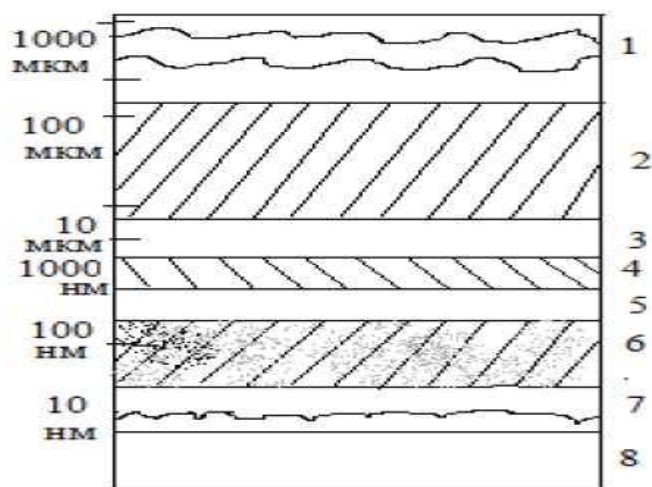
Atomlar va molekulalar cheklangan miqdordagi alohida yoki kvant energiya darajasiga ega. Agar sistemaga etarli darajada energiya berilgan bo'lsa, masalan, elektronlarga ta'sir o'tkazish yoki elektromagnit nurlanishni singdirish orqali

atomlar yoki molekulalar xarakatchan bo'ladi va yuqori energiya darajasiga ko'tariladi. Etarli darajada energiya berilganda atomlar yoki molekulalar xarakatchanligi qisqaroq ($10^{-8}s$) bo'ladi, energiyaning past darajasiga qaytishi yoki energiyaning ajralishini ko'z atish, issiqlik yoki elektromagnit nurlanish shaklida yoki ikkalasida ham birga energiyaning ajralishi ko'z atiladi.

Elektromagnit nurlanish - katta tezlik bilan tarqaladigan energiyaning bir turidir. Elektromagnit nurlanishning o'tishi moddaning ta'sir etishi mumkin bo'lgan elektr va magnit tarkibiy qismlarida davriy o'zgarishiga bog'liq. To'liqinli va kelayotgan xarakat yig'indisi, elektromagnit nurlanishining to'liqinli xarakatini paydo qiladi (2.2-rasm).



2.2-rasm - Nurning to'liqinli harakatlanishi



2.3-rasm. Elektromagnit nurlanish spektri:

1 - mikroto'lqin; 2 – uzoqdagi infraqizil; 3 – yaqindagi infraqizil; 4 - ko'rindigan; 5 - yaqindagi ultrabinafsha; 6 - uzoqdagi ultrabinafsha; 7 - rentgen nurlanishining maydoni; 8 - maydon radiatsiyasi .

Elektromagnit nurlanishning to'lqin uzunligi quyidagi qiymatlarda o'lchanadi:

$$1 \text{ mm} / \text{mikrometr} / = 10^{-6} \text{ m} = 10^{-4} \text{ sm}$$

$$1 \text{ nm} / \text{nanometr} / = 10^{-9} \text{ m} = 10^{-7} \text{ sm}$$

$$1 \text{ \AA} / \text{angstrom} / = 10^{-10} \text{ m} = 10^{-6} \text{ sm}$$

Ko'rinuvchi yorug'lik - inson ko'zi sezadigan elektromagnit nurlanishdir. 2.3-rasmdan ko'rinib turibdiki, yorug'lik hududi elektromagnit nurlanish spektrining faqat (320-750 nm) kichik qismini tashkil etadi. Ultrabinafsha nurlanish maydoni 10 dan 380 nm gacha , infraqizil esa 0,75 dan 300 nm gacha maydonni egallaydi.

Nur yutish jarayoni

Bir moddaning nurlanishi, uning energiyasi ma'lum bir moddaning molekulasida ma'lum bir energiya yoki ma'lum bir to'lqin uzunligi o'zgarishlarga sabab bo'ladi. Absorbsiyani molekula (elektron o'tish) atomlari atrofida aylanayotgan nur energiyasi, ikki yoki undan ortiq atom yadrosining (tebranishli o'tishi) o'zgarishi, shuningdek, dipolarning aylanishida (aylanma o'tish) o'zgarish bilan birga bo'lishi mumkin. Elektron o'tishni uyg'otish uchun tebranish va aylanish tizimlarini amalga oshirish uchun yuqori radiatsion quvvat talab qilinadi. Shuning uchun ultrabinafsha va paydo bo'ladigan nurlanishning absorbsiyasi elektron o'tishga, infraqizil nurlanishning titrashiga va aylanishiga sabab bo'ladi.

Agar modda eritmasi polixromatik yorug'lik bilan nurlansa (nurni keng to'lqinli to'lqin uzunligi bilan), faqat ma'lum bir to'lqin uzunligining nurlanishi so'riladi. Ko'rinib turgan hududda eritmaning rangi bu eritma tomonidan so'rilmaydigan radiatsiya to'lqin uzunligi bilan aniqlanadi .

Ko'rinadigan yorug'lik uzunligiga qarab quyidagi ranglarga bo'ladi

Rang yutildi	To'lqin uzunligi, nm	Eritmaning kuzatiladigan rangi
Binafsha rang	380-450	Sariq yashil
Moviy	450-495	Sariq
Yashil rang	495-570	Binafsha rang
Sariq	570-590	Moviy
To'q rangli	590-620	Yashil ko'k
Qizil rangli	620-750	Moviy yashil rang

- emission optik tahlil-tekshiriluvchi modda bug' larining emission spektrlarini (nur tarqatish yoki nurlanish spektrlarini) o'rganishga asoslangan fizik usul. Bu nurlar kuchli qo'zg'atuvchi manbalar (elektr yoyi, yuqori kuchlanishli uchqun) ta'sirida hosil bo'ladi. Bu usul moddaning element tarkibini ayni modda tarkibiga qanday elementlar kirganligini aniqlashga imkon beradi.

- alanga spektrofotometriyasi yoki alanga fotometriyasi emission optik tahlilning bir turi bo'lib, tekshirilayotgan modda elementlarining zaifroq qo'zg'atish manbalari ta'sirida hosil bo'luvchi emission spektrlarini tekshirishga asoslangan. Bu usul tekshiruvchi namunaga asosan ishqoriy va ishqoriy yer metallar shuningdek, galiy, indiy, taliy, qo'rg'oshin, marganey, mis singari metallarning miqdori haqida fikr yuritishga imkon beradi.

- atom-absorbsion spektrofotometrik tahlil usuli alanga gazlarida metall erkin atomlarining shu elementga xos to'lqin uzunligidagi yorug'lik energiyasini yutilishiga asoslangan. Bu usulda emission alanga fotometriyasi usulida aniqlab bo'lmaydigan surma, vismut, selen, rux, simob kabi elementlarni aniqlash mumkin.

- absorbsion spektroskopiya moddalarning har biriga xos bo'lgan yutish spektrlarini o'rganishga asoslangan

- spektrofotometrik usul spektrning ultrabinafsha ko'rinuvchi va infraqizil sohasida muayyan to'lqin uzunlikda yorug'lik yutishini o'lchashga asoslangan.

- fotokolorimetrik usul spektrning ko'rinuvchi sohasida nur yutilishini yoki yutilish spektrini aniqlashga asoslangan.

- tahlilning lyuminessent yoki fluorescent usuli moddalar ultrabinafsha nurlar

bilan nurlantirilganda ulardan tarqaluvchi ko‘rinuvchi nurlarning jadalligini aniqlashga asoslangan.

- turbidimetriya rangsiz suspenziyaning qattiq zarrachalari tomonidan yutiluvchi nurning intensivligini o‘lchashga asoslangan.

- nefelometriya suspenziyaning qattiq zarrachalari tomonidan qaytarilgan yoki sochilgan nurning intensivligini o‘lchashga asoslangan.

- refraktometriya usuli sindirish koeffitsiyentini o‘lchashga asoslangan.



2.4-rasm. Spektrofotometrik asbobi

Nefelometrik va turbidimetrik usullari.

Tahlilning nefelometrik va turbidimetrik usullaridan sanoatda texnologik jarayonda har doim ham tiniq eritma olib bo‘lmaydigan, yani eritmada zarrachalar; mayda muallaq so‘zib yuruvchi hoida yoki kolloid eritmalar hoida uchraydigan eritmalarda moddalarni miqdorini aniqlashda fotometrik xossalari va qonunlariga asoslangan holda foydalaniladi .

Tahlilning nefelometrik usulida eritmadagi (mayda zarrachalar tushayotgan nurni) muallaq holatdagi tarqalgan qattiq, zarrachalar yorug‘lik nurining oqimini intensivligi, yani jadalligiga asoslangan holda o‘lchanadi.

Muallaq zarrachalardan tarkib topgan eritma orqali o‘tgan oqimning intensivligiga asoslangan o‘lchashni turbidimetrik tahlil usuli deyiladi.

Nur eritma orqali o‘tayotganda, eritmadagi juda yirik zarrachalardan qaytadi.

Yoyilgan nurni intensivligi quyidagi formula orqali topiladi;

$$I_0 = I_r + I_t$$

bu yerda: I_r - nefelometriyada o'lchanadigan tarqalgan nurni intensivligi.

I_t - turbidimetrik tahlilda o'lchanadigan kuchsizlanib o'tayotgan nur.

Nefelometrik va turbidimetrik tahlilda quyidagi shartlarga amal qilish kerak.

1. Ushbu tahlil turlari bilan tekshirish olib borilayotganda kuchlisuyuqlanadigan eritmalar bilan ishlashga to'g'ri keladi, ular hosil qilgan cho'kmalarni to'g'ri va aniq tortishi.

2. Tenglikdan ko'rinib turibdiki, yutilayotgan va tarqalayotgan nurlarni qiymati eritmadagi zarrachalarni o'lchamiga bog'liq. Zarrachali eritma, suspenziyani tahlil qilganda to'g'ri va aniq natijalar olish zarrachali eritma suspenziya olish metodikasiga va ularni – optik xususiyatlariga bog'liq. Zarrachalarni o'lchami va optik xususiyatlarga quyidagi omillar ta'sir qiladi:

- 1) cho'kma hosil ionlarni kohsentratsiyasiga;
- 2) aralashayotgan eritmalar kohsentratsiyalarini nisbatiga;
- 3) eritmalarini aralashtirish tartibiga;
- 4) aralashtirish qiladigan tezligiga;
- 5) maksimal loyqalik hosil qilish uchun ketadigan vaqtga;
- 6) sochilish (dispersiya) ni stabilligiga;
- 7) begona elektrolitlarni ishtirok etishiga;
- 8) noelektrolitlarni ishtirokiga;
- 9) temperaturaga;
- 10) himoyalovchi kolloidlarni borligiga.

Bundan kelib chiqadiki, ushbu omillarni o'rganish va eritmani tayyorlash shartlarni bajarilishi nefelometrik tahlilda ishni to'g'ri olib borishiga tasirini o'tkazadi.

3. Tortilgan namunalar vaqt o'tishi bilan o'zgarmasligi kerak, buning uchun kimyoviy kolloidlar qo'llaniladi.

Nefelometrik va turbidimetrik tahlil fotometrik tahlilga nisbatan aniqligi noaniqroq. Amaliyotda ushbu tahlil turlari tekshirilayotgan ionni yoki eritmani

fotometrik usulda aniqlab bo'lganda qo'llaniladi. Masalan: barqaror sulfatlar va xloridlar rangli birikmalar bermaydi.

Turbidimetrik titrlash ancha keng qo'llaniladi. Buning uchun faqat tez o'tadigan reaksiyalar qo'llanilishi kerak. Masalan: kumush xlorid yoki bariy-sulfat hosil qiluvchi reaksiyalar. Murakkab operatsiyalar orqali olib boriladigan reaksiyalar qo'llash tahlilni bo'zishiga olib keladi.

Moddalarni nefelometrik va turbidimetrik usulda aniq tahlil qilishda nefelometrlar va turbidimetrlardan foydalaniladi.

Nazorat savollari:

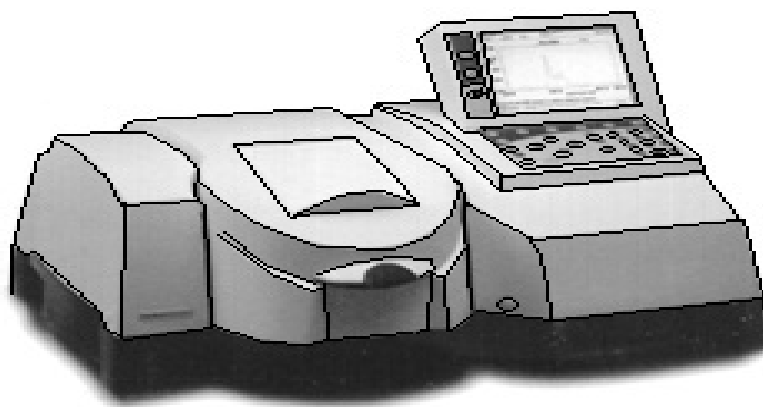
1. Optik tahlil usuli qaysi usulga kiradi?
2. Optik spektr necha asosiy oblastga bo'linadi?
3. Ko'rinadigan yorug'lik uzunligiga qarab qanaqa ranglarga bo'ladi?
4. Optik xususiyatlarga qaysi omillar ta'sir qiladi?

2.2. FOTOMETRIK TAHLIL USULI VA TAHLILDAGI XATOLIKLAR

Fotometrik tahlil tulqin uzunligi 180 dan 1100 nm gacha bo'lgan oraliqdagi elektromagnit nurlanishni tanlab yutilishiga asoslangan. Usul juda ham oddiy, tezkor, yuqori sezgirlikni o'zichiga oladi, shuning uchun analitik laboratoriyalarda, amaliyotda juda keng foydalaniladi. Fotometrik tahlilda monoxromatik nurlanish ishlatilsa, spektrofotometriya deyiladi. Bularda nurli parchalash uchun spektrda prizmalar, difraksiya panjaralar va fotokolorimetrlardan foydalaniladi.



2.5-rasm.Fotokolorometr.



2.6-rasm. Fotoelektrokolorimetr.

Nurlanishni yutilishi asosiy qonunini Buger, Lambert va Berlar tomonidan kashf qilingan. Bu qonun eritmadagi yutilayotgan moddaning konsentratsiyasi, yutilish miqdori bilan bog‘laydi. Ushbu birlashgan qonun quyidagi tenglik bilan ifodalanadi:

$$I_1=I_0\cdot10^{-E\cdot I\cdot C}$$

bu yerda: I_1 - 1 kalinlikdagi yutilayotgan moddani qatlami orqali o‘tadigan nurli energiya oqimi;

I_0 - yutilayotgan moddani tushayotgan nurli energiya oqimi;

E - yutilishni molyar proporsionallik koeffisienti;

C - konsentratsiya;

I - yutilayotgan moddaning qalinligi.

Konsentratsiya C mol/litr, qatlam qalinligi santimetrlarda belgilanishi shart.

Logarifmik kurinishda yuqoridagi tenglik quyidagicha bo'ladi.

$$A = \lg(I_0 / I_1) = \sum 1 \cdot C \cdot D$$

Fotometrik tahlilda eritmadagi moddalarning rangiga qarab u yoki bu elementning miqdorini kuzatish yoki fotoelementlar yordamida, ya'ni yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirish hisobiga aniqlanadi.

Fotometrik tahlil kolometrik va fotometrik usullarga bo'linadi. Fotometrik usulda moddalarning miqdorini tahlil qilish imkoniyatlari juda katta.

Bu usulda elementlar va moddalarni 20-50 % konsentratsiyali miqdordan tortib 10^{-3} - 10^{-5} % konsentratsiyali miqdorgacha aniqlash mumkin.

Kolorometrik usulda fotoelementlar yordamida moddalarni va eritmalarni rangiga nisbatan konsentratsiyasini aniqlanadi.

Buger Lambert Bert qonuniga asosan:

1) idishdagi eritmadan o'tgan yorug'lik nurining intensivligini, unga tushayotgan nurning intensivligiga nisbati yorug'lik o'tkazuvchanlik T deyiladi va quyidagicha ifodalanadi;

2) eritmaning optik zichligi eritma tartibidagi moddalarning konsentratsiyasiga uzviy bog'lik.

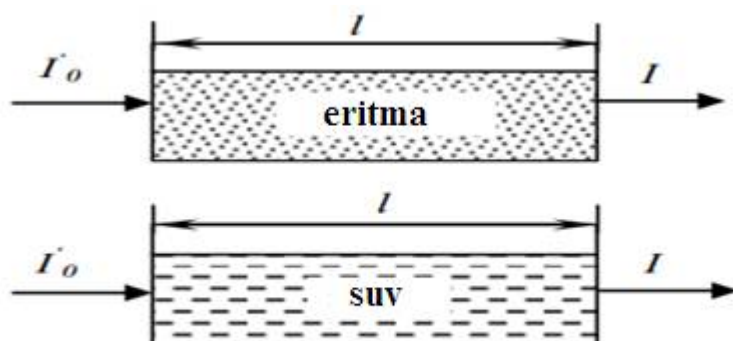
Fotometrik bevosita va bilvosita (fotometrik titrlash) usullariga bo'linadi. To'g'ri chiziqlar ichida aniqlangan ion yengil changni yutish (odatda murakkab) birikmalarga o'tkaziladi va keyin eritmadagi ion miqdori o'lchagan nurning yemirilishi bilan aniqlanadi. Bilvosita usul sifatida fotometriya titrlash jarayonida ekvivalent momentni ko'rsatish uchun ishlatiladi, bu vaqtda titrlash eritmasi rang komplekslarini yo'q qilish yoki shakllantirish tufayli yorug'lik yemirilishini o'zgartiradi.

Uskunaning solishtirma og'irligi, yuqori sezuvchanlik, yuqori konsentratsiyada (20-30%) va mikrokollemanın (10^{-3} - $10^{-4}\%$) deyarli barcha elementlarini aniqlash uchun foydalanish imkoniyatini beradi.

Fotometrik tadqiqotlar umumiy sxemasi quyidagicha:

monokromatizatsiyalanmagan yoki monokromatizatsiyalangan (ya'ni bir to'lqin uzunligi bilan) nurlanish kuketka qo'yilgan namuna (ya'ni parallel devorlarga ega bo'lgan kvarts shishasimon chashka va ular orasidagi aniq belgilangan masofa) intsident nurining assimilyatsiya qilinadigan ma'lum bir qalinligi.

Rangli eritma (1) orqali o'tadigan yorug'likning intensivligi rangli eritma tomonidan yutilgan yorug'lik miqdori bo'yicha I_0 eritgich orqali o'tadigan yorug'lik jadaligidan farq qiladi (2.7-rasm).



2.7-rasm. Rangli eritma va (suv) orqali yorug'lik nurini o'tish sxemasi.

Moddalarni fotometrik aniqlash usullari

Modda kohsentratsiyasini aniqlash uchun tekshiriluvchi eritmada ozroq olib, undan fotometrlash uchun rangli eritma tayyorlanadi va uning optik zichligi o'lchanadi. So'ngra shunga o'xshash yo'l bilan aniqlanuvchi moddaning ma'lum kohsentratsiyali rangli uch-to'rtga standart eritmasi tayyorlanadi va kyuvetalarning o'zida ularning optik zichligi o'lchanadi. Taqqoslovchi eritmalar optik zichliklarining qiymatlari aniqlanuvchi eritma uchun $A_x = \epsilon_x \cdot S_x \cdot I_x$ standart eritma uchun $A_{st} = \epsilon_{\lambda CT} \cdot I_{ST}$ bo'ladi. Tenglamalarning birini ikkinchisiga bo'lsak,

$$A_x / A_{st} = \epsilon_{\lambda} \cdot S_x \cdot I_x / \epsilon_{\lambda ST} S_{ST} \cdot I_{ST}$$

ni olamiz.

$$I_x = I_{ST} \text{ va } I_{\lambda} = \text{const bo'lgani sababli}$$

$$C_x = A_x S_{st} / A_{st}$$

Taqqoslash usulidan bir marotaba aniqlashlardagina foydalanish mumkin. U nur yutilishining asosiy qonuniga rioya qilishni talabetadi.

Darajalash grafik usuli. Optik zichlikkohsentratsiya koordinatlaridagi grafik to'g'ri chiziqli bo'dishi va to'g'ri chiziq kordinata boshidan utishi kerak. Odatda daraja-

lash grafigi kamida 3 ta nuqta bo'yicha to'ziladi, bu tekshirishning ishonchini aniq bo'lishini ta'minlaydi. Darajalash grafigi usulida modda miqdorini aniqlash 5-8 xil turli kohsentratsiyali standart eritmalar seriyasi tayyorlanadi. Standart eritmalar kohsentratsiyalari oralig'ini tanlashda shunga e'tibor berish kerakki tayyorlanadigan eritma tekshiriluvchi eritma kohsentratsiyalarining ihtimoliy o'rganish sohalarini qamrab oladigan bo'lishi va tekshirilayotgan eritmaning optik zichligim darajalash egri chizig'ining o'rtalariga mos kelishi maqsadga muvofiqdir.

Qo'shish usuli. Qo'shish usuli taqqoslash usulining bir turidir. Eritma kohsentratsiyasini bu usulda aniqlash tekshirilayotgan eritma bilan shu eritmaga aniqlanuvchi moddadan ma'lum miqdorda qo'shilgan eritmaning optik zichliklarini taqqoslashga asoslangan.

Usulning mohiyati qo'yidagidan iborat: avval tarkibida aniqlanuvchi komponent bor noma'lumkohsentratsiyali S_x aniqlanuvchi tekshirilayotgan eritmaning optik zichligi A_x da aniqlanadi, so'ngra eritmaga aniqlanayotgan komponentdan ma'lum miqdorda S_{st} qo'shiladi va optik zichlik $A_x + S_{st}$ yana o'lchanadi.

Begona aralashmalarning halaqit beruvchi ta'sirini yo'qotish bir qator hollarda fotometrik aniqlash usulining to'g'riligini baholash uchun foydalaniladi. Bu usul rangli tekshiriluvchi va standart qo'shilgan eritmalarini fotometrlashda bir xil sharoitlar yaratish imkoniyatini beradi. Shuning uchun bu usuldan tug'ri elementlarning kam miqdorini begona moddalarning katta miqdorlari ishtirokida aniqlash, tuz eritmalarining tahlil qilishda foydalanish mumkin.

Differinsial fotometrik usuli-to'q rangli eritmalarini fotometrlashni differinsial fotometriya usulida muvoffaqiyat bilan amalga oshirish mumkin. Usulning mohiyati rangli tekshiriluvchi va standart eritmalarining optik zichliklari yutishi nolga teng bo'lgan toza erituvchinikiga nisbatan emas, balki elementning kohsentratsiyasi tekshirilayotgan eritmaniqiga yaqin bo'lgan rangli eritmasiga nisbatan o'lchanadi.

Ekstraksion fotometrik usullari-tahlilda keng foydalaniladi. Bunda ekstrakdagi tekshiriluvchi komponentni fotometrik usulda ham, boshqa har xil usullarda ham aniqlash mumkin. Bu usulning ba'zi bir guruhlaridan tekshirishning fotometrik usullarida yakunlash juda samarali bo'ladi va tekshirishning zaruriy tezligi hamda aniqligini ta'minlaydi. Ular ekstraksion fotometrik usullar deb ataladi. Ekstrak-

Sion fotometrik usullarda metallarni aniqlash uchun turli xil ekstraksion sistemalardan foydalaniladi. Ular aniqlanuvchi komponentning kimyoviy tabiatiga, erigan moddalar tarkibiga va ekstraksiyalash sharoitiga bog'liq ravishda tanlanadi.

Fotometrik tahlildagi xatoliklar-modda va eritmalarini murakkab ranglarini bir-birlarini qo'shib ketishidan hisob-kitoblar noto'g'ri chiqishi mumkin, ko'pgina rangli birikmalar kohsentratsiyasi vodorod ionini sezuvchan, shuning uchun ularning molyar kohsentratsiyasini o'zgaradi va kompleks hosil qilish jarayoni juda ko'p hollarda fotometriyaning asosiy qonunidan chetga chiqishga olib keladi.

Eritmalar konsentratsiyasini fotometrik aniqlash usullari standart va tekshirilayotgan eritmalarining yorug'likni yutishi yoki o'tkazib yuborishini taqqoslashga asoslangan. Tekshirilayotgan eritma yorug'likning yutilish darajasi fotokolorometrlar va spektrofotometrlar yordamida aniqlanadi. Standart va tekshirilayotgan rangli eritmalarining optik zichligini o'lchash doimo taqqoslash eritmasiga nisbatan olib boriladi. Taqqoslash eritmasi (nol eritma) sifatida tarkibida aniqlanuvchi ion bilan rangli birikma hosil qiluvchi reagentdan tashqari barcha komponentlar bo'ladigan tekshiriluvchi eritmaning bir qismida foydalanish mumkin.

Agar qo'shiluvchi reagent va taqqoslash eritmasining barcha boshqa komponentlari ham rangsiz bo'lsa va spektrning ko'rinuvchi qismidagi nurlari yutmasa, taqqoslash eritmasi sifatida distillangan suvdan foydalanish mumkin.

Nazorat savollari:

1. Fotometrik tahlil usuli nimani aniqlashga asoslangan?
2. Moddalarni fotometrik aniqlash usullari necha xil bo'ladi?
3. Qo'shish usuli qaysi usulning turiga kiradi?
4. Fotometrik tahlildagi xatoliklari qaysi holatda uchraydi?

2.3.

2.4. FOTOMETRIK O'LGHASH TEXNIKASI VA ASBOBLARI

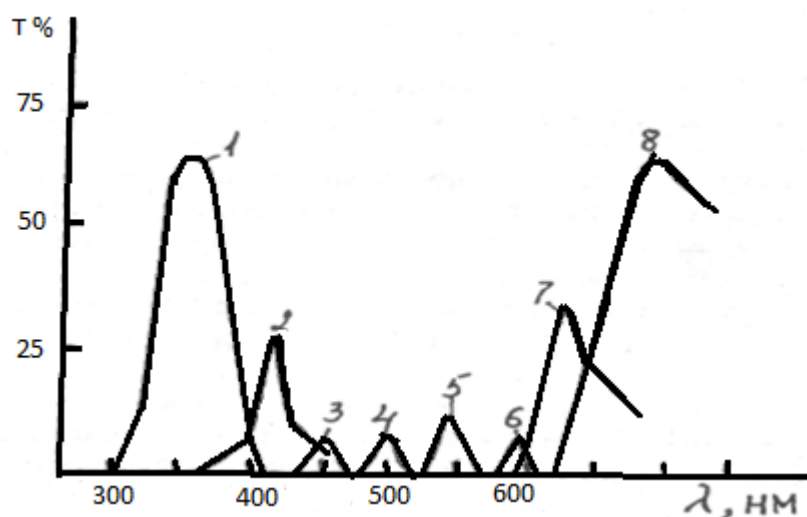
Fotometrik o'lchash texnikasi va asboblari o'uyidagilar kiradi:

- 1) fotokolorimetrlar;
- 2) fotoelementlar;
- 3) yorug'lik filtrlari;
- 4) kyuvetlar.

Fotokolorimetrik tahlil usuli. Eritma tarkibini optik zichligini va nur yutilish birligini aniqlash uchun qo'yidagi fotokolorimetrni asbob uskunolari ishlatiladi yani (bir yo'nalishli nur yutish) KFO, KFK-2, KFK-2MP, KFK-3MP, (ikki yo'nalishli nur yutish) FEK-M, FEK-56, FEK-57n, FEK-60 tipdagi fotoelektrometrlarda 315-630 nm oralig'ida yorug'likni o'tkazish yoki optik zichligini o'lchashga va eritmadagi modda kohsentratsiyasini fotometrik usul-larda aniqlashga mo'ljallangan. Bu asboblarda emulsiyalar, suspenziyalar va kolloid eritmalarining o'tuvchi yorug'likning tarqatish intensivligini nisbiy o'lchash imkonini ham beradi.

Barcha fotometrik asboblarda nurning 100% dan 5% gacha o'tkazilishini ($A=0-1.3$) o'lchash mumkin, o'lchash shkalasining 5 dan 0.11% gacha ($A=1.3-3$) bo'lgan qismi taxminiy aniqlash uchun xizmat qiladi. Yorug'lik o'tkazishni o'lchashdagi asbobning mutloq xatoligi $T=1\%$ dan oshmaydi.

FEK-56 asboblarda yorug'lik manbai sifatida cho'g'lanish lampasi pH-35 (8V-35Vt) va quvvati 120 Vt li o'ta yuqori bosimli simob-kvars lampasi DRK-120 dan foydalaniladi, ular 315-630 nm oralig'ida ishlashga imkon beradi. Barcha asboblarda tor polosali yorug'lik filtrlari bilan ta'minlangan, bu filtrlarning spektral tavsifi 2.8-rasmda keltirilgan.



2.8-rasm. Yorug‘lik filtrlarining spektral tavsifi:

1-360 nm da maksimum;

2-415 nm da maksimum;

3-455 nm da maksimum;

4-500 nm da maksimum;

5-540 nm da maksimum;

6-580 nm da maksimum;

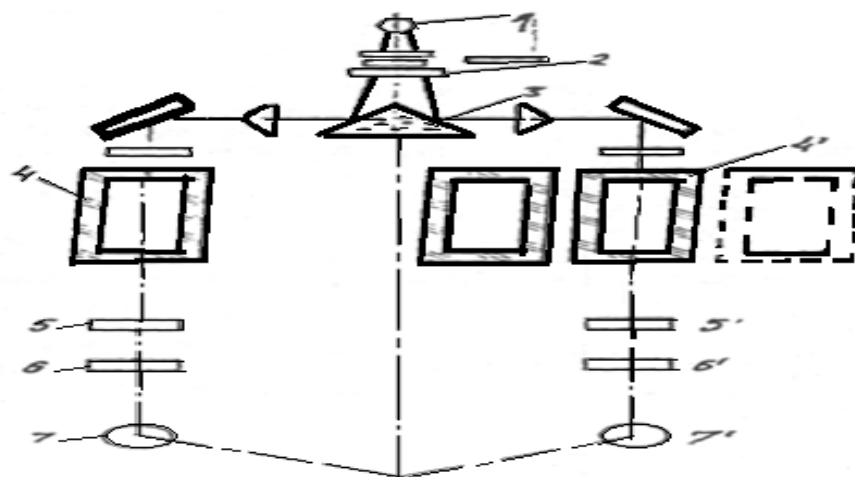
7-610 nm da maksimum;

8-660 nm da maksimum;

Yorug‘lik manbai 1 dan chiqqan yorug‘lik oqimi yorug‘lik oqimi yorug‘lik filtrlari 2 dan o‘tib, prizma 3 ga tushadi. Unda oqim ikkita chap va o‘ng tarmoqqa bo‘linadi. So‘ngra paralel oqimlar kyuvetlar 4-4¹, diafragmalar 5-6¹ dan o‘tib, diferensial sxema bo‘yicha doimiy tok kuchaytirgichi orqali mikroampermetrga ulangan fotoelement 7 ga tushadi.

Undagi yorug‘lik oqimi ketma-ket erituvchi (yoki taqqoslash eritmasi) solingan kyuveta 4 ni yoki tekshiriluvchi eritmali kyuveta 4¹ ni kiritish mumkin.

KFK, FEK-56 va FEK-57n turidagi fotokolorometrlarning optik sxemasi 2.9-rasmda keltirilgan.



2.9-rasm. FEK-56M ning optik sxemasi

Yorug'likning o'ng oqimida joylashgan surilma diafragma 5 bilan fotoelementga tushuvchi yorug'lik oqimini qiymatini o'zgartiradi.

Har qanday modda eritmasidan nur o'tkazilganda uning yutilishi natijasida o'tgan nurning intensivligi kamayadi. Nur yutuvchi moddaning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, intensivlik shuncha kamayadi.

Nur yutuvchi moddaning qatlamidan o'tgan yorug'lik intensivligining kamayishi bilan modda konsentratsiyasi va qatlamning qalinligi orasidagi bog'liqlikni Buger-Lambert-Ber qonuni ifodalaydi. Nurning aks etishi va tarqalishi hisobiga isrof bo'lishini e'tiborga olish uchun tekshiriluvchi eritma va toza erituvchidan o'tgan yorug'lik intensivligi taqqoslanadi. Bu qonunning tenglamasi quyidagicha:

$$\lg I_0/I = -\varepsilon \cdot c \cdot l \text{ yoki } \lg I_0/I = \varepsilon \cdot c \cdot l$$

bu yerda $\lg I_0/I$ – eritmaning optik zichligi; ε - yorug'likning molyar yutilish koeffitsiyenti; c – tekshirilayotgan eritmaning molyar konsentratsiyasi; l – eritma qatlamining qalinligi, sm.

Eritmaning optik zichligi A harfi bilan belgilanadi. Eritma qatlamining qalinligi 1 sm, konsentratsiyasi 1 mol/l bo'lganda molyar yutilish koeffitsiyenti eritmaning optik zichligiga teng, ya'ni $A = \varepsilon$ bo'ladi.

Eritmaning optik zichligini aniqlash fotoelektrokolorimetrlar yordamida amalga oshiriladi. Undagi fotoelementning yoritilishi natijasida zanjirda hosil boʻlgan tokni galvanometr bilan oʻlchash natijasida rangli eritmada oʻtgan nur intensivligi haqida xulosa chiqariladi.

Fotoelektrokolorimetrda aniq natija olish uchun rangli eritmaga yutilayotgan nurning eng katta qiymatini olish maqsadga muvofiqdir. Shuning uchun koʻzga koʻrinadigan nurlar sohasidan maʼlum toʻlqin uzunlikdagi nurlarni ajratib olish uchun yorugʻlik oqimi yoʻliga yorugʻlik filtrlari oʻrnatiladi. Buning uchun intensivligi eng katta boʻlgan rangli eritmada qalinligi 1 sm li kyuvetaga solib, ketma-ket yorugʻlik filtrlari kiritiladi, optik zichlikni taqqoslash eritmasi sifatida suv ishlatiladi.

Masalan FEK-56 fotoelektrokolorimetrida 9 ta filtr mavjud. Olingan maʼlumotlar jadvalga yoziladi va unga asosan darajalovchi grafik tuziladi, shunga koʻra maksimumga toʻgʻri keladigan yorugʻlik filtri tanlanadi.

2.1-jadval

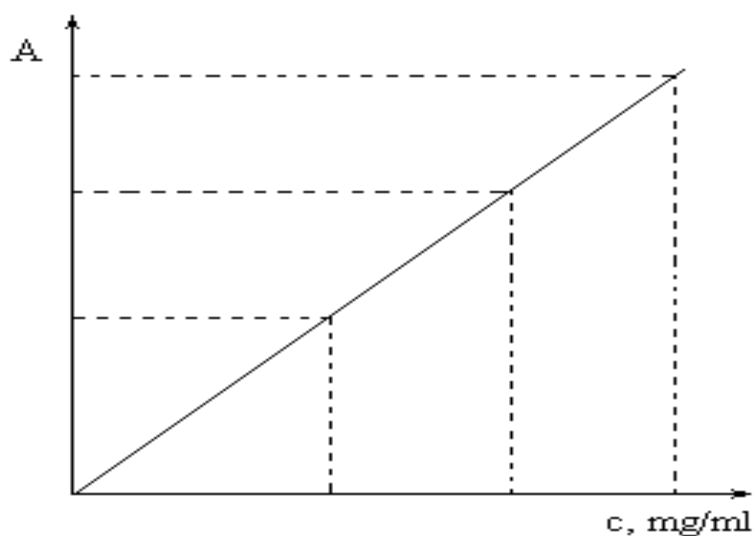
Yorugʻlik filtrining nomeri	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Oʻtkazuvchanligi, λ , nm	315	364	400	440	490	540	582	610	630
Optik zichligi, A									

Tanlangan yorugʻlik filtri bilan hamma standart rangli (kichikdan katta konsentratsiyali eritmalar tartibida) va tekshirilayotgan eritmalarining optik zichliklari suvga nisbatan aniqlanadi va olingan maʼlumotlar 2.1-jadval shaklida yoziladi. Shunga asosan graduirlangan (darajalangan) (2.10-rasm) grafik tuziladi va shu asosida tekshirilayotgan eritmaning tarkibidagi moddaning miqdori 2.2-jadvalda topiladi.

2.2-jadval

Standart eritmaning nomeri	1	2	3	4	5	6	7	Tekshirila- digan eritma
Ionning miqdori, mg/ml								
Optik zichlik A_1 A_2 A_3 $A_{o'rt}$								

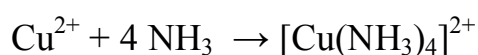
Ishning maqsadi. 1. Modda konsentratsiyasini aniqlashning fotometrik usuli bilan tanishish. 2. Optik zichlikning eritma konsentratsiyasiga bog'liqligini aniqlash.



2.10-rasm. Optik zichlikning modda konsentratsiyasiga bog'liqlik grafigi.

Eritmadagi Cu^{2+} va Fe^{2+} ionlarining miqdoini fotoelektrokolorimetr yordamida aniqlash

Ikki valentli mis tuzlariga mo'1 miqdorda ammiak eritmasi ta'sir ettirilganda kompleks ion hosil bo'lishi hisobiga eritma to'q ko'k rangga kiradi:



Bu birikmaning nur yutish maksimumi 620 nm (qizil filtr) ga to'g'ri keladi. Fotometrik usulda eritmadagi mis ionlari miqdorini aniqlash uchun dastlab standart

eritmalar tayyorlanib, ularning optik zichliklari grafigi chiziladi. Grafikdan foydalanib, noma'lum eritmaning tarkibidagi mis ionlari miqdorini eritmaning optik zichligini o'lchash yo'li bilan topish mumkin.

Kerakli asbobb va reaktivlar: Fotoelektrokolorimetr, 1 mg/ml konsentrtsiyali mis ionlarini saqlagan standart eritma, 5 % li ammiak eritmasi, 100 ml sig'imli o'lchov kolbalari, byuretkalar, o'lchov silindrlari.

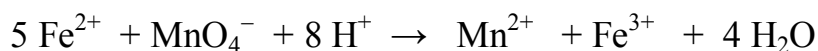
Ishning borishi; 6 ta 100 ml sig'imli o'lchov kolbalari olinib, har biriga tegishlicha 1, 3, 5, 7, 9, 10 ml dan standart eritmadan quyib chiqiladi. Har qaysi kolbaga 25 ml dan ammiak eritmasi quyilib, kolbalarning o'lchov chizig'igacha distillangan suv solinadi. Eritmalarning optik zichligi fotoelektrokolorimetrda uch martadan o'lchanib, grafik chiziladi. O'lchov ishlari 50 mm li kyuvetalarda, 620 nm to'lqin uzunligidagi nurlar (qizil filtr) bilan olib boriladi.

1-tajriba. Noma'lum konsentratsiyali eritmaning konsentratsiyasini aniqlash.

Konsentratsiyasi o'lchanishi lozim bo'lgan eritmadan 100 ml sig'imli o'lchov kolbasiga 5 ml olinib, 25 ml ammiak, so'ngra chizig'igacha distillangan suv quyiladi va optik zichligi o'lchanadi. To'zilgan grafikdan foydalanib, eritmadagi mis ionlari miqdori topiladi.

2-tajriba. Eritmadagi temir ionlari (Fe^{2+}) miqdorini aniqlash.

Bu tajriba Fe^{2+} ionlari saqlagan eritmani kaliy permanganat eritmasi bilan titrlashga asoslangan. Titrlashda quyidagi jarayon sodir bo'ladi:



Ikki valentli temir ionlari saqlagan eritma kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanganda eritmada temir ionlari oksidlanib, tugagunicha rangsizligicha qolaveradi. Temir ionlari tugashi bilan eritma och pushti rangga o'tadi. Ortiqcha olingan kaliy permanganat miqdorini aniqlab, sarflangan eritmadagi miqdordan ayirsak, reaksiyaga kirishgan miqdori kelib chiqadi. Undan foydalanib, eritmadagi Fe^{2+} ionlari miqdorini hisoblab topiladi.

Kerakli asbob va reaktivlar: Fotoelektrokolorimetr, 0,1 N KMnO_4 eritmasi, Mor to'zining 0,01 N standart eritmasi, sulfat kislotaning 1:1 hajmiy nisbatdagi suvli

eritmasi, 250 ml sigʻimli oʻlchov kolbalari, byuretkalar, pipetkalar, oʻlchov silindrlari.

Ishning borishi. KMnO_4 eritmasining konsentratsiyasini aniqlash.

Kaliy permanganatning 0,1 N eritmasini suyultirib 250 ml sigʻimli oʻlchov kolbasida 0,01 N konsentratsiyali eritma tayyorlanadi. Stakanga standart mor toʻzi eritmasidan 10 ml olinib, ustiga 5 ml sulfat kislota eritmasidan quyiladi va taxminan 50 ml gacha distillangan suv bilan suyultiriladi. Magnit aralashtirgich ishga tushirilib, fotoelektrokolorimetr 100% nur oʻtkazishga moslab sozlanadi. Yashil nur filtri yordamida (540 nm) 0,5-1,0 ml dan kaliy permanganat eritmasidan qoʻshish yoʻli bilan uch parallel oʻlchov oʻtkaziladi. Eritmaning optik zichligi ortishi boshlanishi bilan aniq natija olish uchun kamida 5 ta nuqta olish lozim. Har bir titrlash uchun optik zichlik va titrant hajmi orasidagi bogʻliqlik grafigi olinadi. Ikkita toʻgʻri chiziqli maydonlarning kesishishidan sarflangan titrant hajmi topiladi. Tajribalarning natijalarini qoʻshib 10 ml standart eritma uchun sarf boʻladigan titrant hajmi topilgach quyidagi formula yordamida titrant konsentratsiyasi hisoblanadi:

$$C_N(\text{KMnO}_4) = \frac{C_N(\text{Mor tuzi}) \cdot V(\text{Mor tuzi})}{V(\text{KMnO}_4)}$$

Konsentratsiyasi nomaʼlum eritmadagi Fe^{2+} ionlari miqdorini aniqlash

Konsentratsiyasi aniqlanishi kerak boʻlgan eritmadan 10 ml olinib, unga 5 ml sulfat kislota eritmasidan qoʻshiladi va eritma 50 ml gacha distillangan suv bilan suyultiriladi. Magnit aralashtirgich ishga tushirilib, fotokolorimetr 100% nur oʻtkazishga sozlanadi. Yashil nur filtri yordamida (540 nm) 0,5-1,0 ml dan kaliy permanganat eritmasidan qoʻshish yoʻli bilan eritma titrlanadi. Titrlash natijasida optik zichlik va titrant hajmi orasidagi bogʻliqlik grafigi olinadi. Eritmadagi temir ionlari miqdori quyidagi formula boʻyicha hisoblab topiladi:

$$m(\text{Fe}^{2+}) = \frac{V(\text{KMnO}_4) \cdot M(\text{Fe}^{2+}) \cdot V(\text{titrlanayo tgan eritma})}{1000 \cdot V(\text{Fe}^{2+} \text{ saqlagan eritma hajmi})}$$

Nazorat savollari:

1. Fotometrik oʻlchash texnikasi va asboblari nimalar kiradi?

2. Moddalarni fotometrik aniqlash usullari nimaga asoslangan?
3. Fotokolorimetrik tahlil usulida nurning necha foizini o'tkazadi?
4. Eritmaning optik zichligini aniqlash qaysi asboblarda yordamida amalga oshiriladi.

2.4. SPEKTRAL USULLARINING FIZIK MAZMUNI VA SPEKTRAL TAHLILDA QO'LLANILADIGAN ASBOB-USKUNALAR

Spektral tahlil moddaning optik spektriga qarab sifat va miqdoriy tarkibini aniqlashning fizik usul hisoblanadi. Atom va molekulyar optik tahlil emmission (chiqarish spektrlari bo'yicha) va absorbsion (yutish spektrlari bo'yicha) tahlillarga bo'linadi. Sifat optik tahlildan olingan spektr elementlari va individual birikmalarning spektrlari jadvallari va atlaslari yordamida tahlil qilinadi. Miqdoriy tahlilda esa tekshirilayotgan modda miqdori spektrlardagi chiziqlar yoki yo'llarning nisbiy yoki absolyut intensivligiga qarab aniqlanadi. Optik spektr uch asosiy oblastga bo'linadi:

- 1) ultrabinafsha spektr (to'lqin uzunligi 100 - 380 nm);
- 2) ko'rinadigan spektr (to'lqin uzunligi 380 - 760 nm);
- 3) infraqizil spektr 760 - 100000 nm.



2.11-rasm. Ultrabinafsha spektr asbobi

Ishlayotgan spektrning xarakteriga qarab optik tahlil quyidagilarga bo'linadi:

1. Emission optik tahlil.

2. Absorbsion optik tahlil.
3. Kombinirlangan sochilish spektrlari bo'yicha tahlil.
4. Lyuminessent spektr tahlil.

Tahlilning optik usullari guruhiga quyidagilar kiradi:

Spektral va boshqa optik tahlil usullari materiya va elektromagnit nurlanishning o'zaro ta'siridan kelib chiqadigan turli hodisalar va ta'sirlardan foydalanishga asoslangan.

Ushbu usullarning ba'zilari gazsimon holatdagi atomlar va ionlar (emissiya spektr analizi, olov emissiyasi spektroskopiyasi) to'lqinining uzunligi, zichligi va boshqa xususiyatlarini o'lchashga asoslangan. Boshqa bir qism (absorbsiya spektroskopiyasi) radiatsiyaning jadalligini o'lchashda (modda fotokolorimetri, spektrofotometriya, IQ spektroskopiyasi, atom absorbsiyon spektral tahlillari, fotometrik titrlash, turbidimetriya) yoki uning dispersiyasi nefelometriyadan o'tayotganda sodir bo'ladi.

Ikkinchi guruh usullari nisbatan oddiy bo'lib, tahlil qilish uchun ko'p vaqt talab qilmaydi va shuning uchun kimyoviy profilning sanoat va ilmiy-tadqiqot laboratoriyalarida va atrof-muhit monitoringi vositalarida keng tarqalgan bo'lib foydalaniladi. Noorganik va organik ob'ektlarni tahlil qilish bilan bog'liq nashrlarning 60% dan ortig'i ushbu usul guruhiga bag'ishlangan.

Shu sababli, ushbu metodik ko'rsatmalar yuqorida noma'lum bo'lgan boshqa optik usullarning qadriyatlarini hech qanday tarzdamaytirmasdan, ushbu uslublar guruhiga bag'ishlangan.

Absorptions spektroskopiya usullari juda sezgir va aniq tanlanadi. Komponentlarini kimyoviy ajralishi bilan murakkab namunalardagi komponentlarini aniqlashni amalga oshirish uchun sezgirligini, ayniqsa, bush jinslarni ($10^{-6} \% 10^{-5}$) aniqlash uchun do'llaniladi. Usullarning nisbiy xatosi 1-3% ni tashkil qiladi.

Emission optik tahlil usuli gazsimon holatdagi moddalarning atomlar yoki ionlari tarqatadigan nurning uzunligi intensivligi va boshqa xossalarini o'lchashga asoslangan.

Modda nur tarqatish o'nga qo'shimcha energiya berish talab etiladi. Bunda tekshiriluvchi moddaning atomlari va molekulyar qo'zg'algan holatga o'tadi, ular dastlabki holatga o'tganda ortiqcha energiyani nur tarzida chiqaradi. Qattiq jismlar yoki suyuqliklar tomonidan tarqatiluvchi nurning xususiyati odatda moddalarning kimyoviy tarkibiga deyarli bog'liq bo'lmaydi. Shuning uchun tahlilda o'ngga asoslanib xulosa chiqarib bo'lmaydi. Gazlarning nur tarqatishi esa bu butunlay boshqa yo'sinda va tekshiriluvchi namunaning tarkibiga bog'liq bo'ladi. Shu sababli emission tahlilda moddani kuzatishda, oldin uni bug' holatiga o'tkazish kerak. Namunani yorug'lik manbaiga kiritilib bug'lantiradi va qo'zg'atiladi. Yorug'lik manbalari sifatida haroratli alanga yoki turlicha xil elektr zaryadlardan elektr yoy uchqun foydalaniladi.

Emission optik tahlil quyidagi turlarga bo'linadi:

1. Vizual tahlil.

Namunadagi komponentlarning sifat va miqdoriy tarkibi ko'rinuvchi spektrida bevosita kuzatish yoki turli o'zgartirishlar yordamida ko'zga ko'rinmaydigan turlanishni ko'rinuvchi holatga o'tkazib kuzatish orqali aniqlanadi.

2. Fotografik atom emission optik tahlil.

Bunda spektr fotoplastinka yoki plyonkaga tushiriladi va so'ngra sifat tahlili qilinganda spektrproetorda ko'riladi. Miqdoriy tahlilda esa mikrofotometrlar vositasida aniqlanadi. Bunda chiziqlarning nisbiy jadalligi va namunadagi elementlarning konsentrasiyalari orasidagi bog'lanish aniqlanadi.

3. Fotoelektrik tahlil .

Modda miqdori alohida spektr chiziqlari bilan nurlantiriluvchi ikkita priyomnikning (analitik juft) fototoklarini taqqoslash orqali aniqlanadi.

Bunda natija o'lchov asbobining shkalasida darhol ko'rinadi yoki o'zi yozar moslamaning lentasida yozuv tarzida olinadi.

Optik usulda qo'llaniladigan asbob-uskunalar. Optik tahlilda quyidagi asbob-uskunalar qo'llaniladi: elektr razryadlarini (uchqun, yoy va boshqalarni) qo'zg'atuvchi generatorlar, alangali (пламенные) atomizatorlar, elektrodnlarni ushlab turuvchi shtativlar, vizual (ko'z yordamida aniqlanadigan) optik asbob-

uskunalar, fotografik va fotoelektrik qayd qilgichlar va spektragrammalarni o'rganish uchun asbob-uskunalar.

Yorug'lik manbai, generatorlar, optik asbob-uskunalar, spektrni qayd qilish usullari, tahlilni talabiga, ya'ni maqsadiga, tezligiga va sezuvchanligiga bog'liq. Bunda namunalarni, aniqlanayotgan elementlarni va fizika-kimyoviy xususiyatlari va namunalarni miqdori hisobga olinadi.

Bundan tashqari, asosiy optik asbob-uskunalariga namunalarni tayyorlash uchun, maxsus moslamalar, bir qancha yordamchi moslamalar va o'lchash natijalarining noavtomatik uskunalar bilan tahlil qiladigan moslamalar kerak bo'ladi.

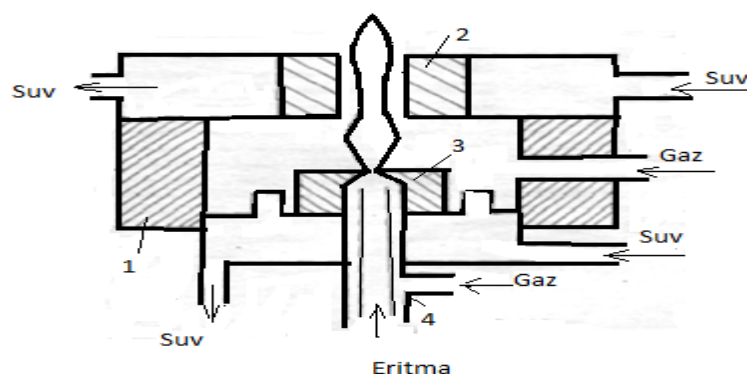
Hozirgi kunda maxsus holga keltirilgan uskunalar va asboblari keng qo'llanilib kelinmoqda. Bu uskuna va asboblari alohida analitik masalalarni aniq va qo'shma usullar bilan yechadigan uskuna elementlaridan tuzilgan. Bunday asbob-uskunalariga quyidagilar kiradi:

- stiloskoplar;
- stilometrlar;
- kvantometrlar;
- yoyli (пламенные) fotometrlar;
- atom - adsorption spektrofotometrlar.

Spektrni qo'zg'atish manbalari. Qo'zg'atish manbalari namunali kondensatsiyalangan fazadan bug'simon fazaga o'tkazadi. Ko'pchilik qo'zg'atish fazalarida bu ishlar birga amalga oshiriladi, ammo ba'zi hollarda ikkita: biri bug'simon faza olish uchun va ikkinchisi esa uni qo'zg'atish uchun ishlatiluvchi qurilmalardan foydalaniladi. Bunday manbalarga, yoy plazmatorini ikkita oraliqlik generatori, gazni uchqunlatuvchi g'ovak katodli lampalar, tutovchi razryadli naycha, despirlovchi nurni (yoyuvchi) elementlar kiradi.

Bularning ichida yoyli plazmatorlar keng tarqalgan (2.12– rasm). Yoy anodining 1- 2 mm li teshigi bo'lib, u orqali inert gaz kameraga puflab o'tkaziladi.

Inert gaz kamera devorlariga urilma holida joylashtirilgan naycha orqali bosib olishda beriladi.



2.12-rasm. Yoy plazmatronni sxemasi: 1 - kamera; 2,3 - grafit elektronlari; 4 - purkagich.

Kamerada yigʻiluvchi girdabsimon oqimlar yoy plazmasini sovitadi va zichlaydi, soʻngra plazma gaz bilan birga anod teshigi orqali chiqib ketadi va uzunligi 10-15 mm li barqaror oqim koʻrinishda anod yuzasida nurlanadi.

Bunda plazmaning haroratini 5000-12000 °C oraligʻida oʻzgartirilib turish mumkin. Plazmatrondan koʻpincha eritmalarini va baʼzan kukunlarini tahlil qilishda foydalaniladi .

Plazma - bu ionlashgan gaz, unda qutblangan zarralar plazmasini hosil qiluvchi musbat va manfiy elektr zarralarining hajmiy zichligini amalda bir xil koʻrsatadi.

Yoy razryadini oʻzgaruvchan tok bilan ham taʼminlash mumkin. Ammo bunday razryad mustaqil mavjud boʻla olmaydi. Tok yoʻnalishi oʻzgarganida elektrodlar tezda soviydi, termoelektron emissiya toʻxtaydi, yoy oraligʻi ionsizlanadi va razryad uchqun soʻnadi. Shu sababli oʻzgaruvchan tok yoyining yonib turishini taʼminlash uchun maxsus oʻt oldiruvchi moslamalardan foydalaniladi - yoy oraligʻini yuqori kuchlanishli, yuqori chastotali, ammo kam quvvatli impuls bilan teshib oʻtiladi.

Yoyda deyarli barcha elementlarning spektrlarini olish mumkin.

Yorugʻlikni qabul qiluvchi moslamalar

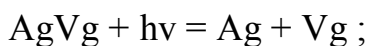
Yorugʻlikni qabul qiluvchi moslamalar spektrga sezgirlik - turli toʻlqin uzunligidagi nurlanishni qabul qilish xossasi va integral sezgirlik xossasi boʻladi. Integral sezgirlik spektrga ajralmagan nurlanish taʼsiri orqali oʻlchanadi.

Inson koʻzi spektrning - taxminan 400 dan 700 nm gacha sohasidagi nurga sezgir boʻladi. Koʻzning sezgirligi sariq - yashil rangga (550 nm) nisbatan

maksimal bo‘ladi va undan ikkita: qizil va binafsha spektr tomonga siljigan sari susayib boradi.

Yorug‘likni qabul qiluvchi moslamalarga fotoplastinkalar, fotoelementlar kiradi.

Fotoplastinkani yorug‘lik sezgir qavvati yupqa jelatina qatlamida yer tekisda taqsimlangan kumush galogenidlarining mayda kristallaridan iborat. Fotoplastinka yoritilganda uning yorug‘likka sezgir qavatida yorug‘lik kavatlar ta’sirida kumush galogenidining katalizi (nur ta’sirida parchalanishi) sodir bo‘ladi:



Natijada plastinkadagi yashirin tasvir paydo bo‘ladi.

Nazorat savollari:

1. Namunadagi komponentlarning sifat va miqdoriy tarkibi nima orqali aniqlanadi?
2. Spektrni qo‘zg‘atish manbalari nimalar kiradi?
3. Emission optik tahlil qaysi turlarga bo‘linadi?
4. Yorug‘likni qabul qiluvchi moslamalarga nimalar kiradi?

2.5. ATOM – ABSORBSION SPEKTROSKOPIYA

Atom-absorbsiya usuli 1905-yili Avstraliyalik olim A.Uolzi tomonidan kashf etilib, undan dunyoning barcha analitik laboratoriyalarida foydalanib kelinmoqda. Bu usul yordamida kimyoviy taxlil ishlarini olib borish uchun o‘rganiladigan moddaning bir qismi atomli bug‘ xolatiga o‘tkaziladi va hosil bo‘lgan yutilish maksimumi shu element uchungina tegishli hisoblanadi.

Atom-absorbsion spektral tahlil muayyan to‘lqin uzunligidagi yorug‘lik tarkibida aniqlanuvchi element bor alangadan o‘tganida yutilishini o‘lchashga asoslangan. Nur yutish alangadagi element atomlari elektronlarining yuqoriroq energetik pog‘onalarga o‘tishi va bunda ma’lum energiyali yorug‘lik kvantlarini $-h(h\text{-plank doimiysi, -nur chastotasi})$ yutishi natijasida sodir bo‘ladi.

Induktiv plazma bilan bog‘langan atom emissiya spektroskopiyasi (ISP). Plazma (X) atomlari bo‘lgan gazdir, Kuchli yuqori chastotali maydonda plazma ion

holatiga aylanadi:

$$X = \sum X^{n+} \cdot \sum n\bar{e}.$$

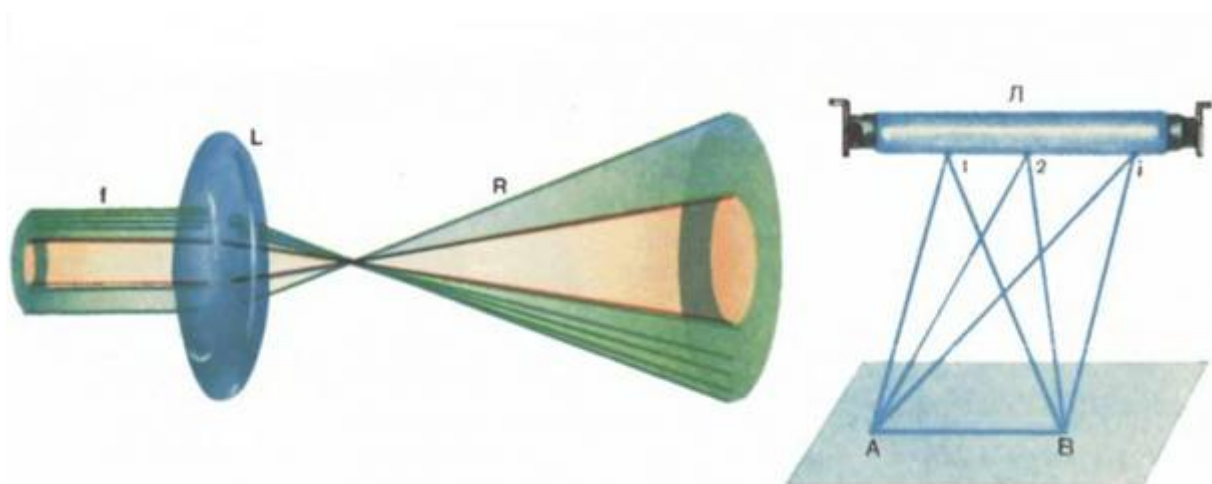
Indüksiyon isitish natijasida bir atomli inert gaz– argon (Ar) hosil bo'ladi. Plazma harorati 6000 dan 10000 K gacha bo'lgan qiymatlarga etadi. Namunaning energiyasi, bu atomizatsiyaga va uning qo'zg'alishiga olib keladi. Bunday yuqori haroratlarda elementlarning aksariyati ionlar Rasmida mavjud. Spektrda ion va atom liniyalari, ion chiziqlari bilan, odatda, ta'minlaydi. yaxshi sezuvchanlik.

SP bilan spektroskopiyaning asosiy afzalliklari:

- bir vaqtning o'zida deyarli barcha elementlarni aniqlash qobiliyati davriy tizimi (~ 70-80 elementlar) va 20 – 40 elementlarni aniqlash mumkin;
- 6 ta tartibli komponentlar sifatida aniqlash imkonini beruvchi konsentrasiyadagi natijani ya'ni chiziqli grafikalarini bitta jadvalga raqamlar orqali ko'rsatiladi;
- avtomatlashtirish, kompyuterni boshqarish imkoniyati;
- kam aniqlash chegaralari orqali;
- natijalarning yaxshi takrorlanishi (nisbiy xatolik 0, 1 – 1%).

Natijalarning to'g'riligi past darajada ta'minlanadi. Kamchiliklar ba'zi spektral aralashuvlar bilan bog'liq, bitta zaryadli va ikkita zaryadli ionlar, ko'p sonli chiziqlar (ayniqsa spektrlarda Fe, Co, U) atomlarga tegishlidir.

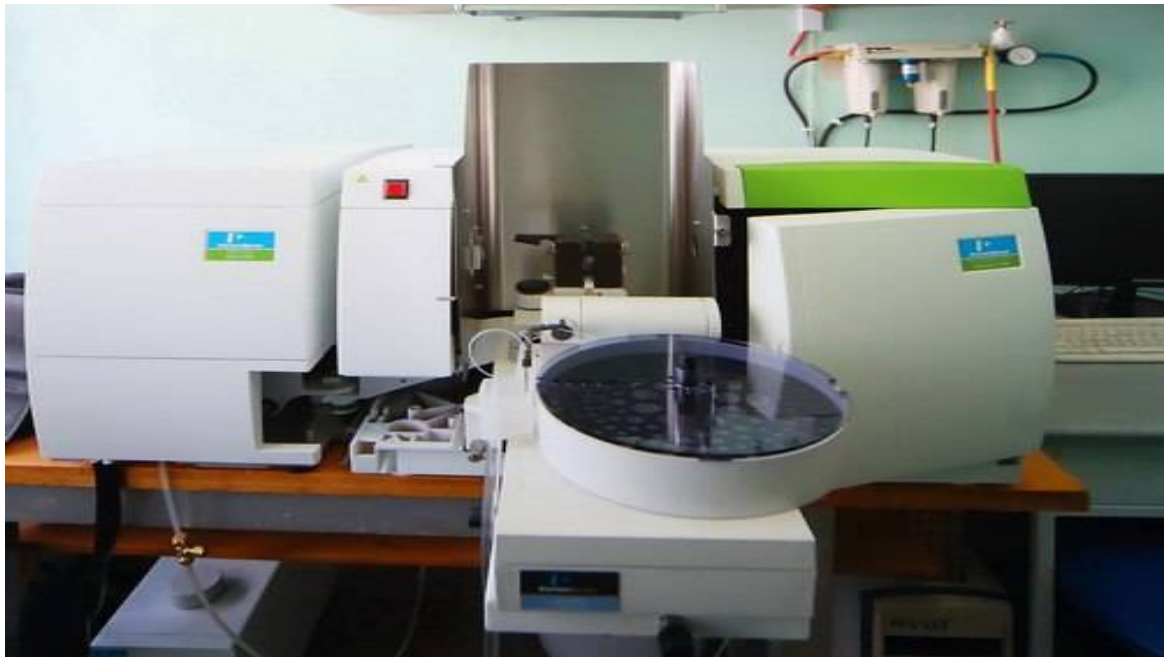
Lazer yordamida atom emissiya spektroskopiya. Ushbu usul bilan namunani atomizatsiya qilish va uyg'otish amalga oshiriladi. lazer oqimi. Ba'zan qo'shimcha manba sifatidaenergiya elektr deşarjdan foydalanadi. Usulning o'ziga xos xususiyatiusul kichik sirtlarni(50 mikrongacha) tekshirishga imkon beradi. diametri). (2.13-rasm)



2.13-rasm. Lazerli atom emissiya spektroskopiya qo'rilmasi

Atom emissiya spektroskopiya usulini qo'llash. Atom elektrostantsiyasi usuli Li elementlarni aniqlash uchun ishlatiladi va bir vaqtning o'zida elementga bir nechta ta'rif berish mumkin (2.8-rasm). Ushbu usul po'lat ishlab chiqarishda jarayonni nazorat qilishda, tahlilning tezligi va takrorlanuvchanligi tufayli ajralib turadi. elementning boshqa elementlar bilan aralashmasini emissiya usulida aniqlash usulning samaradorligi beradi. Misol uchun, komponentlarni ajratish usuli xromatografik va detektor sifatida ishlab chiqariladi. AE-spektrometr fosfor aralashmalari tahlil qilish sifatida mos keladi.





2.14-rasm. Atom emissiya spektroskopiyasi asboblari

Xom ashyo, oraliq moddalar va mahsulotlardagi moddalar, shu jumladan yuqori toza erituvchanligi va uchuvchan miqdorlarni aniqlash tahlil qilishning yuqori sezgirligi usuli hisoblanadi. ISP bilan atom elektr stantsiyasi har qanday namunani tahlil qilish uchun ishlatiladi yani: metallar va qotishmalar, tabiiy xom ashyo va

materiallar, biologik va klinik namunalar, 116 qishloq xo'jaligi va oziq-ovqat namunalari, elektronika uchun materiallar, metallar, yuqori toza kimyoviy reagentlar va hokazo.

Emissiya spektr analizi. atomik emissiya, spektral, sifatli va yarim miqdoriy tahlil

Atomlarning emissiya spektrlari molekulyarlardan ko'ra soddalashtirilganligi sababli, massa ko'p elementli ekspress-tahlil qilish uchun keng tarqalgan bo'lib qo'llaniladigan ishlab chiqarishga asoslangan usullardir.

Atom emissiya tahlillari (AEA) moddani tashkil etuvchi atomlarning emissiya spektrlarini olish va o'rganish yo'li bilan moddaning atom tarkibini nitel va miqdor jihatidan aniqlashga asoslangan.

PI AEA tahlil qilingan moddalar namunasi spektral asbobning qo'zg'alish manbasiga kiritilgan. Uyqunlik manbasida bu namuna eritish, bug'lanish, molekulalarning ajralib chiqishi, atomlarning ionlashishi va atomlar va ionlarning harakatlanishi bilan bog'liq murakkab jarayonlarga uchraydi.

Juda qisqa vaqtdan so'ng ($\sim 10 - 10^8$ s) keyin o'zlashtirilgan atomlar va ionlar o'z-o'zidan beqaror qo'zg'algan holatdan an'anaviy yoki oraliq holatga qaytadilar. Bu chastotalar V va spektr chizig'ining ko'rinishi bilan yorug'lik chiqarilishiga olib keladi.

Atom emissiyasining umumiy sxemasi quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$A + E = A \cdot 10^{-8} = A + h\nu$$

Ushbu jarayonlarning darajasi va intensivligi qo'zg'atadigan manbaning energiyasiga bog'liq.

Eng ko'p uchraydigan $h\nu$: gaz olovi, yoy va uchqun chiqitlari, induksiya bilan bog'langan plazma (ICP). Ularning energetik xarakteristikasi harorat deb hisoblanishi mumkin. Turli $h\nu$ ning qiyosiy ko'rsatkichlari 2.3-jadvalda keltirilgan.

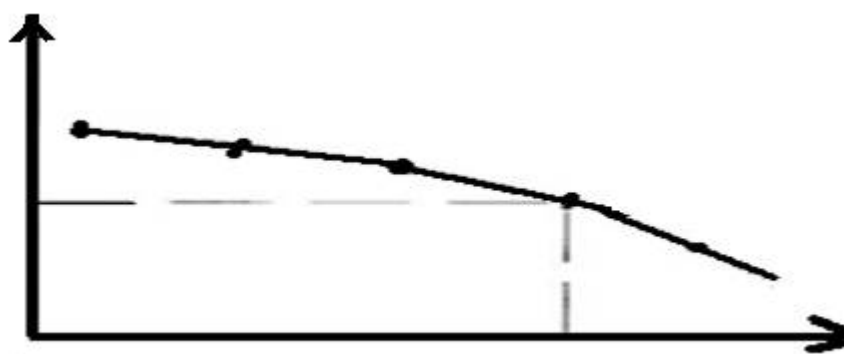
AEA usullari qattiq va suyuq namunalarni sinash uchun ishlatilishi mumkin. $h\nu$ ga moddani kiritish usullari. 2.3-jadvalda keltirilgan.

Xususiyati	Температура, °C	Ko'zda tutilgan элементы
Olov:	1800	Alqali va gidroksidi metallar
a) yorituvchi gaz		
havosi	2200	Metallarning deyarli barcha turlari
b) asetilen - hav	3100	Metall, C, N metallar, C, N va ba'zi
c) asetilen -	3500-7000- 5000-800 0	metall elementlari
kislorod		
DC boshq.	10000 (fakelga)	
AC boshq	3000 (kanalga)	

Sifatli tahlil namuna spektridagi spektral chiziqlarni aniqlash orqali, ya'ni ularning to'lqin uzunligini, intensivligini va bir yoki bir elementga tegishli ekanligini aniqlash orqali amalga oshiriladi.

Spektrni sharhlash va tahlil qilingan chiziqning to'lqin uzunligini aniqlash uchun biz alohida yo'nalishlarning to'lqin uzunligini ko'rsatadigan mos yozuvlar spektrlaridan foydalanamiz. Ko'pincha, turli xil to'lqin bo'yli hududlarda ma'lum bo'lgan X ning xarakterli guruhlariga ega bo'lgan, bu maqsadda juda yaxshi o'rganilgan temir spektri ishlatiladi.

Vizual AEA foydalanilganda asbob ishlatilgan (stiloskop, stilometr) ishlatiladigan asbobning dispersiyali egri chiziqlari (2.15-rasm), ya'ni uning ordinate o'qi bilan bog'liqligini ko'rsatadigan asbobning kalibrlash grafigi ishlatiladi $N = f(x)$ (mis, temir, va hokazo) mos yozuvlar spektrida Nuh to'lqin chizig'i. So'ngra, ular o'z navbatida, o'qish tsilindrining o'lchamlarini tahlil qilishda analit namunasining spektridagi barcha chiziqlarni o'rnatadilar. $\bar{E} = f(k)$ ga qaramlik bo'yicha uchastkaga ko'ra, spektr chiziqlarining to'lqin uzunligi aniqlanadi.



2.15-rasm. Qurilmaning dispersiyon eg'ri chizig'i

Shundan so'ng namunaviy spektrdagi chiziqlar maxsus jadvallar yordamida aniqlanadi, unda barcha spektrli chiziqlar ma'lum elementlarga (ularning sonini, rangi, to'lqin bo'yi, ionlash potentsiali, EI) ko'rsatiladi. 2.4-jadval

Элемент	Element ioniza- siyasi	To'lqin uzunligi, нм	Xarakterli chiziqlar
A1 (uchqun darajasi)	5.98	624.3 623.2 484.2 466.3 559.3	To'q rang Uchqun vaqti Moviy Yorqin rangli Sariq rangli

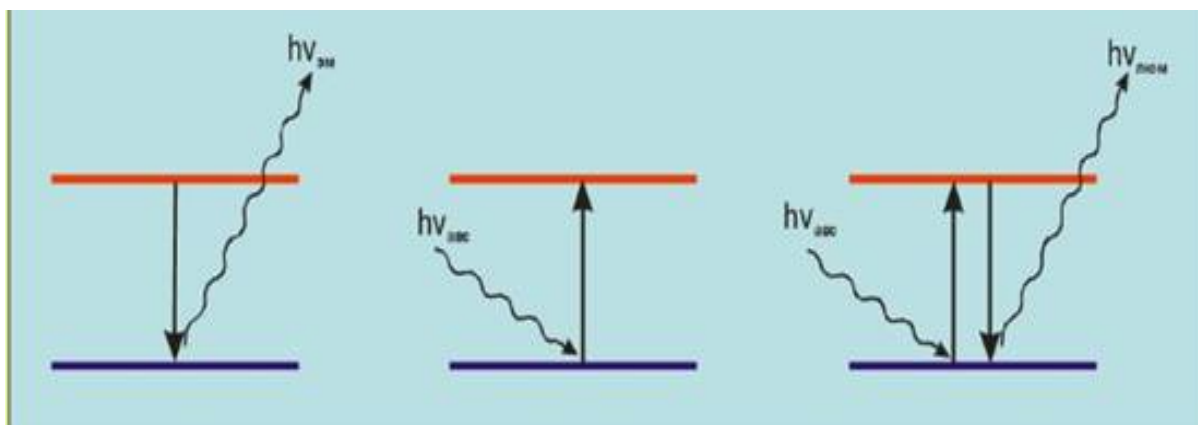
Agar spektral chiziqlar uch yoki to'rtta aniqlansa, element namunada mavjuddir.

Elementlarni tahlil qilishda, har bir yani atom-emission, atom-absorbsion va atom-flurossent spektr tahlillarida nur o'tish chiziqlari (2.16-rasm) xar xil ko'rinishdan iborat.

atom-emission

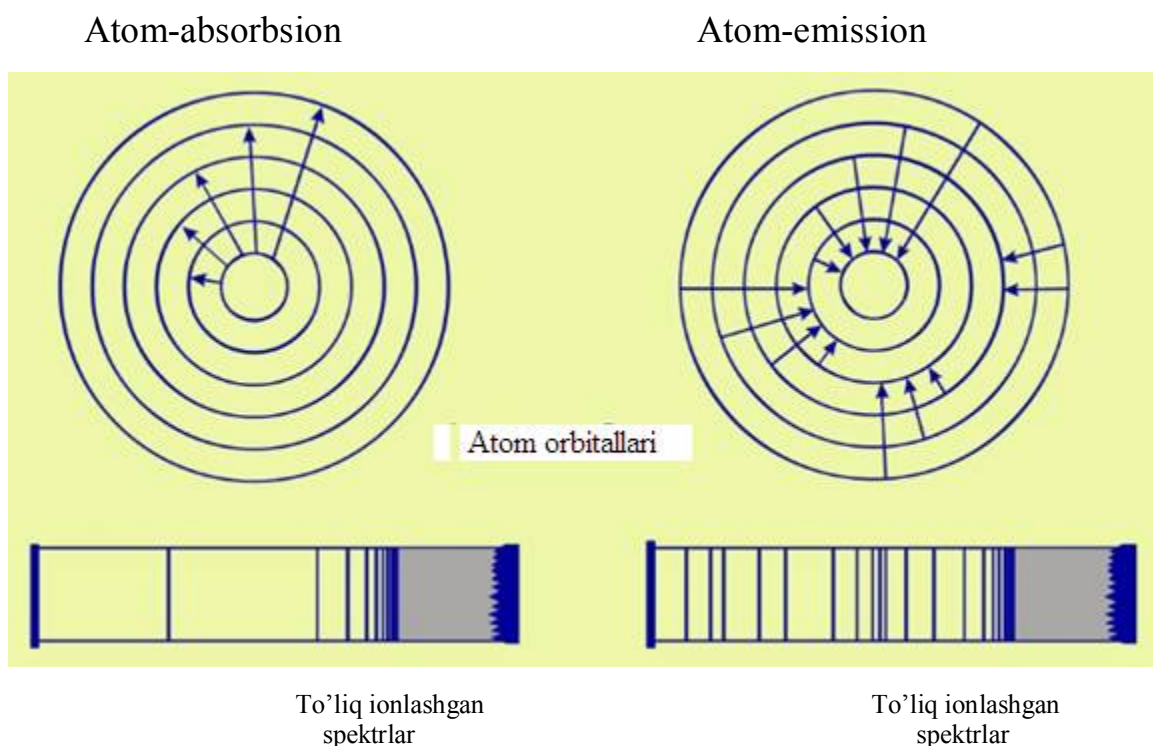
atom-absorbsion

atom-flurossent



2.16-rasm. Nur o'tish chiziqlari

Atom-absorbsion va atom-emission spektroskopiyada elektronlarning o'tish sxemasi.



2.17-rasm. Diafragma

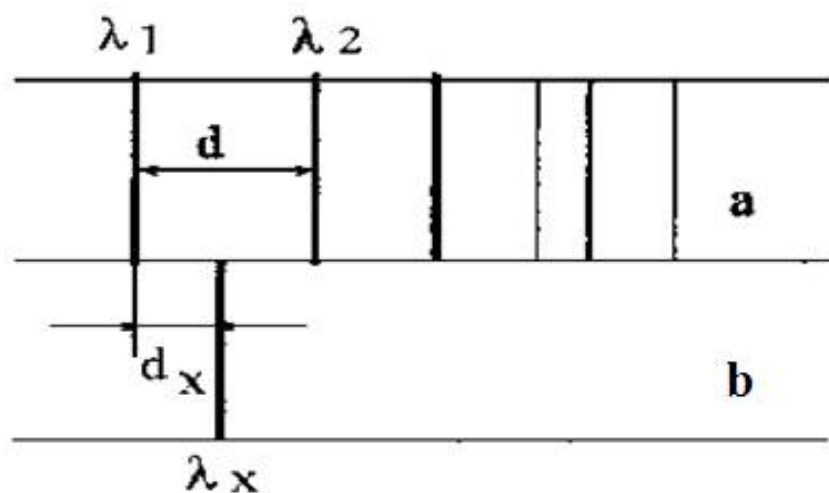
AEA ning fotosurat versiyasida temirning mos yozuvlar spektri o'rganilayotgan spektrning yuqorisida yoki undan past bo'lgan maxsus diafragma orqali suratga olinadi (2.17-rasm).

Noma'lum chiziqning to'lqin uzunligi λ_x ni aniqlash uchun, taqqoslaganda spektrda o'tkir chiziqlar va X_2 tanlanadilar, tahlil qilinadigan liniya ular orasida.

Namunada aniqlangan qiymatiga ko'ra, ma'lum bir spektral chiziq spektral chiziqlar jadvallari yordamida bir yoki bir nechta elementga tegishli (masalan, Seidel A.N. va boshq., "Spektral chiziqlar jadvali").

$$\lambda_x = \lambda_2 - (\lambda_1 - \lambda_2) \frac{d_x}{d}$$

Vodorodning uzunligini, hozirgi zamonning to'lqin uzunligini aniqlash sxemasi:



2.18-rasm. Vodorodning uzunligini, hozirgi zamonning to'lqin uzunligini aniqlash sxemasi: a - temirning spektri; atrofida yotish λ_x , bundan b - spektr namunasi.

a - temirning spektri; atrofida yotish λ_x . Bundan b - spektr namunasi.

Ushbu ro'yxat quyidagilarni o'z ichiga olmaydi:

- a) berilgan ma'lumotlarga ta'sir etolmagan yo'nalishlar;
- b) murakkab spektrli elementlarning past intensivligi (ya'ni, ikkilik, uch va hokazo);
- c) ushbu moddada mavjud bo'ladigan elementlarning satrlari.

Spektroeletktor yordamida identifikatsiyalash temirning mos yozuvlar spektrini birlashtirish orqali amalga oshiriladi, bu keyingi o'rganilayotgan spektrli elementlarni o'rganib chiqdi va ular spektrlarning satrlari tasodifiyligini qayd etdilar. Elementning so'nggi sathining spektrda aniqlanmaganligi ushbu elementning boshqa qatorlari yo'qligiga kafolat beradi. Biroq, har qanday elementning so'nggi sathiga xos bo'lgan X bilan chiziqning mavjudligi bu chiziq ushbu elementga tegishli degani emas. Bu spektral chiziqlarni kiritish natijasi bo'lishi mumkin. Shuning uchun, oxirgi identifikator barcha "shubhali" elementlarning oxirgi satrlarini tekshirish orqali amalga oshiriladi.

10-5% ga (Na, B, Bi va boshqalar) 10-2% (Hg, Os, va boshqalar) ni aniqlash chegarasi mavjud bo'lgan 80 dan ortiq element sifatli EEA tomonidan aniqlanadi. Kam farq etish limiti tasodifiy kontaminatsiya natijasida namunaga tushgan

elementlarni qayta kashf etishga olib kelishi mumkin.

Sifatli AEA aslida yarim miqdoriy tahlil bo'lib, spektrdagi elementlarning sathi yoki yo'qligi ularning namunadagi konsentratsiyasi bilan bog'liq. Yarim-miqdoriy aniqlashda taqqoslash usuli va yo'qotish liniyasi usuli qo'llaniladi. Taqqoslash usuli yordamida ingl. Tadqiqotlar chiziqning intensivligi taqqoslash liniyasi zichligi bilan taqqoslanadi, ikkinchisi odatda qotishmalarning asosiy tarkibiy qismi sifatida tanlanadi. Masalan, polietilen Ni ni aniqlash uchun Ni 471.44 nm va Fe 471.03 nm (mos yozuvlar yo'nalish) yo'nalishlarini ishlatiladi. Na tarkibida 1,5% bo'lsa, har ikki yo'nalishdagi zichlik teng bo'lganda, Na tarkibida > 1,5% bo'lganda, Ni chizig'ining zichligi > Fe zo'riqishi va Na tarkibida <1.5% bo'lsa,- aksincha.

Chiziqni yo'qotish usuli, elementning spektridagi satrlar soni uning namunadagi konsentratsiyasiga bog'liq bo'lishiga asoslanadi.

2.4-jadval

Qotishmada Sn miqdori, %	Kuzatilgan chiziqlar soni
0,10	5
0,01	3
0,003	2
0,001	1

Spektrdagi elementlarning muayyan miqdordagi chiziqlari mavjudligini aniqlab, uning konsentratsiyasini taxmin qilish mumkin.

Ikkita spektral chiziqlar, ulardan biri aniq bir elementga, ikkinchisi esa Cx ning ma'lum bir konsentratsiyasida bir xil zichlikdagi asosiy komponentga homolog hisoblanadi.

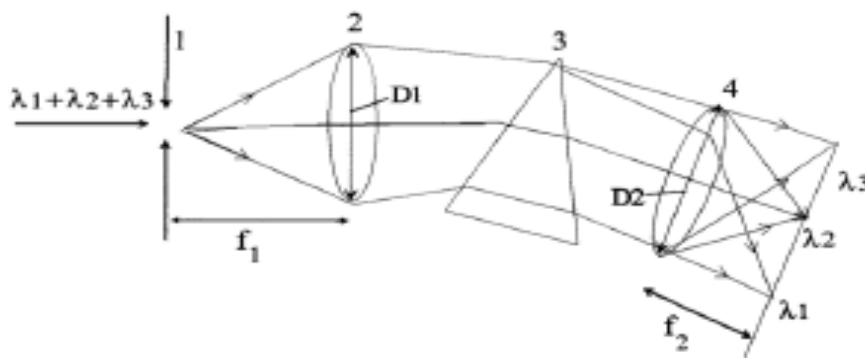
Homolog juftning chiziqlari bir qator talablarni qondirishi kerak:

- ularning nisbiy intensivligi ogohlantiruvchi sharoitga bog'liq bo'lmasligi kerak;
- ular bir-biriga iloji boricha yaqin bo'lishi kerak;
- yonidagi boshqa yo'nalishlarning mavjudligi (ayniqsa nisbatan yuqori intensivlik yoki assimmetrik joylashuv bilan) talab qilinmaydi;
- ularning profillari xuddi shunday bo'lishi kerak (chunki o'tkir va tarqoq

liniyalarning intensivligi tengligini belgilash mumkin emas).

Ushbu usulning qiymati mutlaq, ya'ni standartlarni talab qilmasligi mumkin. Bugungi kunga kelib homolog juft juftlarga katta tajriba materiallari yig'ildi.

Yarim-miqdoriy tahlil 20-30 foiz nisbiy xato bilan tavsiflanadi va asosan qotishmalarni o'rganish uchun (blankalarni, qismlarni va boshqalarni saralash) qo'llaniladi.



2.19-rasm. Spektral priborining sxemasi: 1-nur o'tishsh yuli; 2-kollimator ob'ektivi (D_1 diametri, f_1 fokuc oraliq masofasi); 3-prizma; 4-kamera ob'ektivi (D_2 - diametri, f_2 - fokuc oraliq masofasi).

Molekulyar flurosens spektroskopiya, bu usul, radiatsiya intensivligini o'lchashga asoslangan. Elektromagnit muhitning molekulyar muhitini singdirish natijasida boshqa optik diapazonning emissiyasi usuliga molekulyar (2.20-rasm) lyuminescent spektroskopiya (MFS) deyiladi. Shunday qilib, flurometrik usulning asosi nur yotilishidir.



2.20-rasm. Molekulyar luminessens asbobi

Molekulyar - adsorbsion tahlil usuli

Molekulyar adsorbsion spektrlari, atomlarning spektrlaridan farqli o'laroq, kengroq bantlardan iborat, chunki ular molekulani tuproq holatidan tortib to qo'zg'almas holatga o'tkazilishi natijasida yuzaga kelishi mumkin bo'lgan turli xil o'tish turlarining (EKA) miqdorini aks ettiradi. Bu molekulyar adsorbsiyalanish spektrlari asosida sifatli tahlil qilishni qiyinlashtiradi, shuning uchun ular odatda miqdoriy tahlil uchun ishlatiladi.

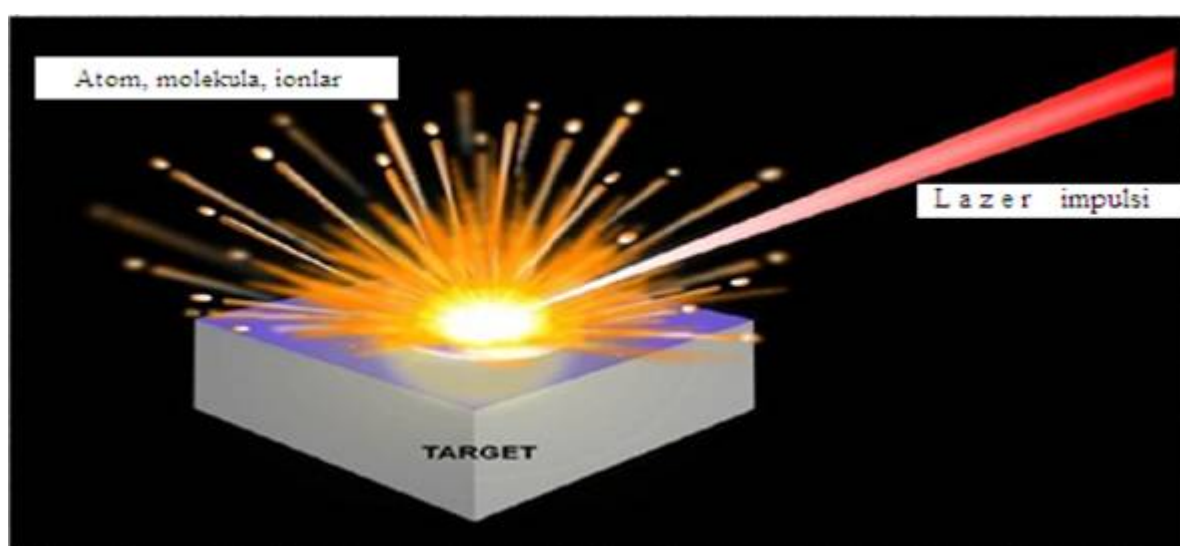
Molekulyar assimilyatsiya usullarining eng keng tarqalgan usullari kolorimetriya, fotokolometrik va spektrofotometriya bo'lib, ular umumiy fotometriya bilan birlashtirilgan.

Fotometriya bir hil tizimlar konsentratsiyasi (masalan, eritmalar) va ularning paydo bo'lishi va UV spektrli hududlarida ularning assimilyatsiya orasidagi proportsional munosabatga asoslangan. Fotometrik usullardagi farqlarni quyidagi jadvalda ko'rishimiz mumkin:

Nomi	Spektr maydon	Monoxromator	Nur o'tkazgichni hisoblash usuli
Kolorometriya	Ko'rinadi	Monokromatorsiz yoki (masalan, yorug'lik filtrlari)	Vizual
Fotokolometriya	Ko'rinadi	yorug'lik filtrlari	Fotoelektrik
Spektrofotometriya	Ko'rinadi UF	Parchalanish panjarasi, prizma	Xuddi shu narsa

Atom-absorbsion spektraskopiyada atomlashtirgichlar (atomizatorlar).

Atom-absorbsion analizda atom-emission spektroskopiyadan farqli atomizator namunani faqat atom holatiga o'tkazadi, uni qo'zg'atmaydi. Shuning uchun, (2.21-rasm) atom-absorbsion analizningning ishchi temperatura oralig'i (800 - 3000 °C) AES nikiga qaraganda ancha past. Atom-absorbsion analizda qo'llaniladigan atomlash manbalarini asosiylari alangalar va elektr toki yordamida qizdiriladigan atomlashtirgichlardir.



2.21-rasm. Lazer atomizatori

Alanga. Atom-absorbsion analizi uchun qo'llaniladigan alanga atomizatori xuddi atom-emission spektraskopiyanikiday gorelkadan iboratdir. Lekin, tuzilishi tomonidan atom-emission va atom-absorbsion atomizatorlari bir-biridan farq qiladi. Atom-absorbsion analizda odatda har xil tuzilishga ega bo'lgan tirqishli gorelkalar ishlatiladi. Bunday gorelkalarning alangasi cho'zilgan, ingichka tirqish shakliga ega bo'ladi. Shunday qilinganda optik yo'l uzaytiriladi, bu esa o'z navbatiga ko'ra analitik signalni ko'payishini ta'minlaydi.

Atom-absorbsion analizda tarkibi quyidagicha bo'lgan yonuvchi aralashmalarni qo'llash keng tarqalgan: yoritgich gaz - havo ($1500 - 1800^{\circ}\text{C}$), atsetilen - havo ($2200 - 2300^{\circ}\text{C}$), atsetilen - azotning chala oksidi ($2700 - 2950^{\circ}\text{C}$). Ish maromining yuqori darajada turg'un bo'lishi alanga atomizatorining muhim ustunligi hisoblanadi. Namuna atomizatorga eritma ko'rinishida yuqori tezlikda purkalgani uchun, yuqori temperaturali sharoitda juda qisqa vaqt bo'ladi, shuning uchun ham, atomlashtirish maxsuldorligi pastdir. Bu esa uning eng katta kamchiligi hisoblanadi.

Elektrotermik atomizatorlar. Atom-absorbsion analizda elektrotermik usul bilan

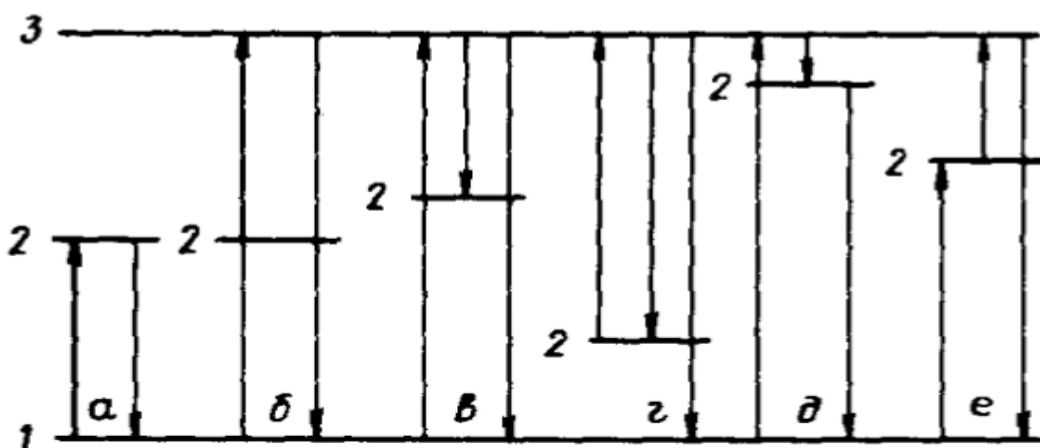
Atomlash Lvov (1950 - 60 yillarda) tomonidan ishlab chiqilgan bo'lib keyinchalik bir necha marta takomillashtirilgan. Hozirgi vaqtda eng ko'p tarqalgan atomizatorlar katta elektr toki bilan qizdiriladigan grafit trubkadan iboratdir (uzunligi bir necha santimetr, ichki diametri 1 sm gacha).

Trubkaning yuqori qismida namunani kiritish uchun uncha katta bo'lmagan tirqish bor. Suyuq namunalar mikroshprits orqali kiritiladi, qattiq namunalarni analiz qilish uchun ham imkoniyat bor. Grafitni tez yonib kul bo'lishini oldini olish uchun atomizator inert gaz muhitiga (juda toza argon) joylashtiriladi. Moddani elektrotermik usulda atomlash alangaga qaraganda ko'pgina ustunliklarga ega. Ulardan eng asosiysi atomlash maxsuldorligini ko'payishi hisobiga, aniqlash sezgirligining bisyor oshishidir. Bu birinchidan, namunani atomizatorida uzoq vaqt turishi bilan va ikkinchidan, atomizator materialining ya'ni, grafitning ko'pgina elementlar barqaror oksidlarining dissotsiatsiyasini osonlashtiruvchi qaytaruvchilik

xossasiga ega ekanligi bilan bog'liqdir. Bundan tashqari, analiz uchun zarur bo'lgan namunaning hajmi keskin kamayadi (alanga atomizatori uchun bu bir necha millilitr, elektrotermik atomizator uchun eritmaning bir tomchisi, 5-50 mikrolitr). Bunga qo'shimcha bir qator metalmaslarning (fosfor, mishyak) intensiv chiziqlari joylashgan spektrning vakuum ultrabinafsha (185 nm dan kam bo'lgan) sohasida o'lchashlar olib borish imkoniyati paydo bo'ladi. Spektrning bu qismiga to'g'ri keluvchi nurlarni atmosferadagi kislorod tomonidan ko'p miqdorda yutilgani sababli alanga yordamida atomlaganda bunday o'lchashlarni o'tkazish imkoniyati yo'q. Nihoyat, elektrotermik atomizatorida tok kuchini o'zgartirish yordamida atomizatorning temperaturasi 20 - 2700 °C oralig'ida uzluksiz o'zgartirib turish mumkin.

2.6. ATOM FLYOROSENSIYA

Flyorosensiya, yorug'lik kuantasi bilan harakatlantirilgandan so'ng, radiatsiya energiyasini yutilishidan keyin elektromagnit nurlanishning atomlari va molekulalarining yuqori muvozanat emissiyasini ko'rsatadi. Sistema tomonidan chiqarilgan kvant yutilgan kvantga teng bo'lsa, ushbu flyoresensya rezonans deb nomlanadi (2.22-rasm). Atomlar tomonidan so'rilgan barcha energiya bir yo'nalishda chiqarilgandan so'ng, rezonant flyorosensiya eng yorqin va shuning uchun u odatda analitik maqsadlar uchun ishlatiladi. Agar sistema tomonidan chiqarilgan kvant absorbent kvantga teng bo'lmasa, flyorosensiya norezonans deb nomlanadi. Flyorosensiya, yorqin nurdan ko'ra qisqa to'lqinli, Stokes deb ataladi va uzoq to'lqin nur bo'ladi. Barcha hollarda, assimilyatsiya va flyoresensya chiziqlarining to'lqin uzunligi mos kelmasa, biz offset flyoresensya chizig'i haqida gapiramiz. Haqiqiy atomlarda sathi soni uchdan ortiq va bosqichma-bosqich tizimli va radiatsiya jarayonlari davomida o'tishlari ulardan har qanday sharoitda uni to'ldirish mumkin. Bu jarayonlar tizimlarda kuzatilgan flyorosensiyaning barcha asosiy qo'zg'alishini va nurlanishini qamrab oladi.



2.22-rasm. Flyorosensiya qo'zg'alish davri

Bir vaqtning o'zida flyorensiya spektrida, odatda, o'ndan ortiq nolga ega. Ta'riflangan jarayonlar bilan bir qatorda, fotonizatsiya va keyinchalik ionni rekombinatsiya qilish, avtomatik to'qnashuvlar, molekulyar fotodissosatsiyalanishi va boshqalar tufayli flyorensiya mumkin. Xususan, ikki foton atomining yuqori darajadagi umumiy energiya bilan bir vaqtning o'zida so'rilishi natijasida radiatsiya kuzatiladi. Bir foton bo'lish ehtimoli kamroq bo'lsa-da, lazer qo'zg'alishi ikki fotonli flyorensiya bo'lsa, ikkita fotonning yutilishi ehtimoli juda zich bo'lishi mumkin. Flyorensiya spektrlarining o'ziga xos xususiyati shundaki, flyorensiya zichligi bu qizg'inligini bog'liq. qo'zg'alish nuqtasi, ya'ni so'rilgan energiyaning kuchidan. Emissiya qilingan energiya miqdori $\Delta I = I_0 - I$ formula bilan belgilanadi, unda I - uzatiladigan energiya miqdori. Bouguer - Lambert - Ber qonuniga ko'ra,

$$I = I_0 e^{-k_\gamma} \quad \text{va} \quad \Delta I = I_0 (1 - e^{-k_\gamma c l}) \quad (1)$$

k_γ - absorptsiya koeffitsienti; c – 1 sm³ da atomlarning kontsentratsiyasi; l - changni yutish yo'lining uzunligi. Bir kvant nurni so'ragan va energiya bilan ishlangan holatda bo'lgan atom boshqa atomlar yoki bilan to'qnashuvlar natijasida (energiyani yo'qotish yoki radiatsiya kvantining chiqishi natijasida bu energiyani yo'qotishi mumkin). Yorug'lik kvantasi shaklida chiqarilgan energiyani so'rilgan energiyaga nisbati. Issiqlangan zarrachalar tomonidan emirilgan kvantlarning soni absorbsiya qilingan songa nisbati deyarli har doim bir birlikdantengdir.

$$\varphi = \frac{h\nu_{to'qn.}}{h\nu_{tara.}} \leq 1 \quad (2)$$

Floresan jadalligi

$$I_\varphi = \varphi \Delta I \quad (3)$$

tenglamani ifodalashda

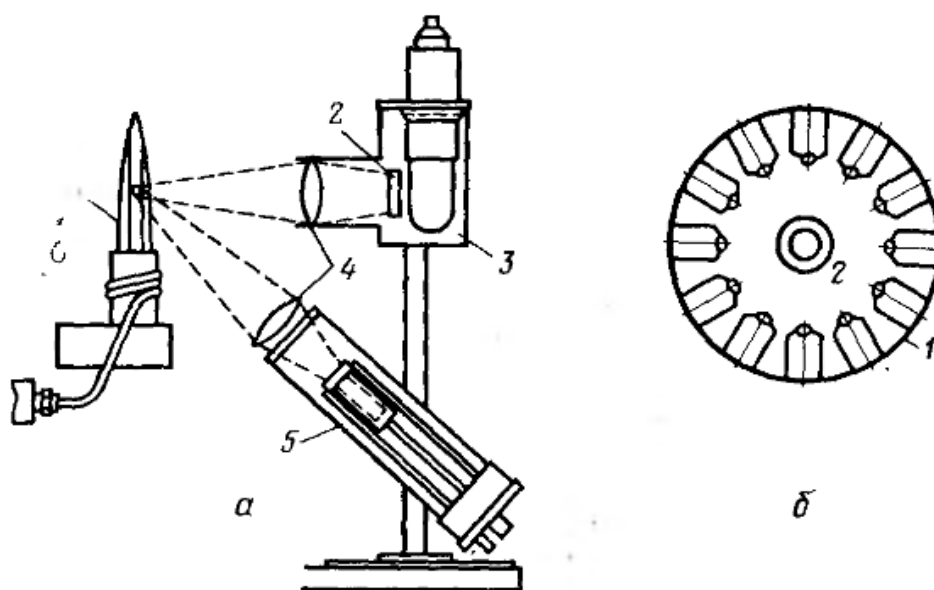
$$e^{-k_{\gamma}cl} = -1 + k_{\gamma}cl - \frac{(k_{\gamma}cl)^2}{2} + \dots \quad (4)$$

ifodasi ifodalanadi, agar so'rilgan muhitning optik zichligi kichik bo'lsa, ya'ni $k_{\gamma}cl \leq 1$ bo'lsa, biz birinchi ikkita a'zoni va undan keyin 2-chi ko'rsatkichni cheklab qo'yamiz $\Delta I = I_0 k_{\gamma}cl$ va (3) formula ustida bo'lishi mumkin.

bu holda, $I_{\phi} = \phi I_0 k_{\gamma}cl$ (5)

Shakliga aylantiriladi, shuning uchun flyorosensiya zichligi konsentratsiyaga to'g'ridan to'g'ri proportsional bo'ladi. Spektral analizda flyorosensiyadan foydalanishga asoslangan. Namunalardagi kalibrlash egri chiziqlarini taqqoslaganda kalibrlash chiziqlarining chiziqliligi 5-7 buyurtma darajasida kuzatiladi. Rononant flyorensiyadan foydalanishda asosiy shovqinlardan biri nur chiroqlarining dispersiyasidir, chunki tarqoq nurning to'lqin uzunligi rezonansli flyorensiya to'lqin uzunligiga to'g'ri keladi. Agar rezonans flyorensiya signali juda zaif bo'lsa, tarqoq nurli signal uni butunlay maskara oladi. Bu holda, albatta bu mavjud bo'lsa, rezus bo'lmagan flyorensiyaga tegishli bo'lgan spektr chizig'ini tanlash kerak. Yorug'lik manbasiga bog'liq bo'lganligi sababli, uzoq muddatli uzluksiz ish paytida yuqori kuchlanish va barqarorlikka ega bo'lishi kerak. Yuqori chastotali katodli lampalar va chiroqlar yuqori chastotali elektrodasiz harakatga ega metall bug 'bilan to'ldirilgan yorug'lik manbalari sifatida ishlatiladi. Bu manbalarning umumiy kamchiliklari ularning kam universalligi, chunki ular atomlarning faqat cheklangan miqdordagi elementlarini harakatlantirish uchun ishlatilishi mumkin. Uning muammosi uzluksiz spektr manbalarini qo'llash orqali hal qilinishi mumkin. Shu bilan birga, yuqori bosimli xenon lampalar singari doimiy spektrning eng kuchli manbalari, UV spektrida zaif kuchga ega bo'lib, qizil hududdagi (~ 500 nm) doimiy spektrdan monokromator yordamida spektral absorbsiya chizig'ining kengligi (10- 2 nm), monokromatorning R 50000 o'lchamining kuchiga ega bo'lishi kerak. Spektral asboblarning monoxromatorlarning kichik oraliqli klassini qo'llash lazer to'lqin uzunligi bo'ylab kuchli monoxromatik liniyani ajratib olish mumkin emasligiga olib keladi. Yorqin 06 yildan beri. Ushbu

qo'zg'aluvchan qo'zg'atadigan manba doimiy ravishda o'zgaruvchan qarshiligi qo'zg'alish manbasiga bog'liq bo'lib, lazer nurlanishining kuchi manba manbalarining quvvatidan bir necha buyurtma buyrug'iga ko'ra oshadi; yorug'lik manbai sifatida ichi bo'sh katodli chiroq bilan biriktiriladi. Ichki katodli lampalar bilan ishlaydigan floresans spektrlari juda oddiy va ICP 4 tasnifi tartibida radiatsiya grafigini ta'minlaydi. Shakl bilan manba atrofida joylashgan 12 ta element uchun tsement modullarini ko'rsatadi bu modullardan birini ko'rsatadi. Har bir moduldagi kuzatuv balandligi mustaqil ravishda keltiriladi.



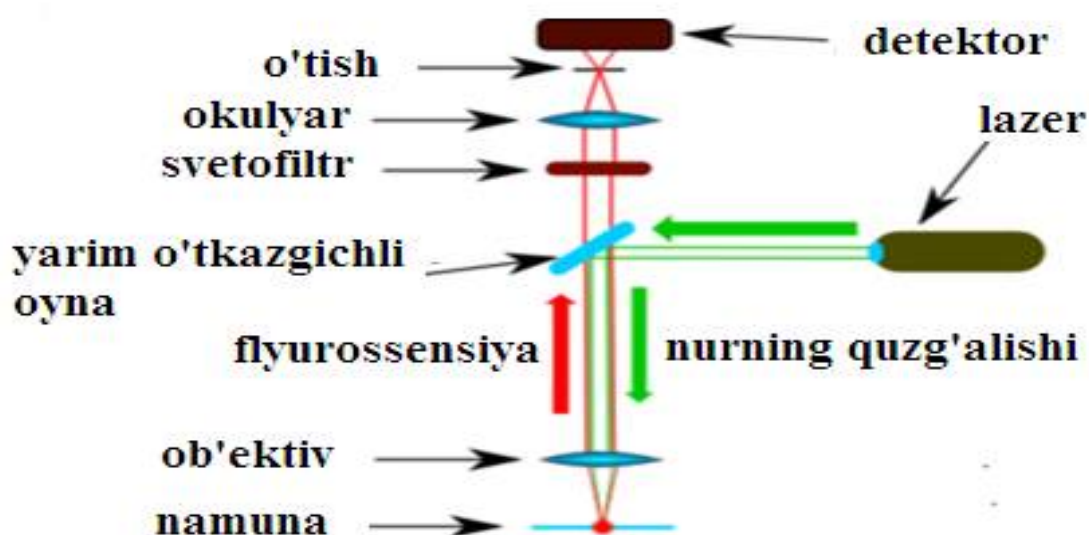
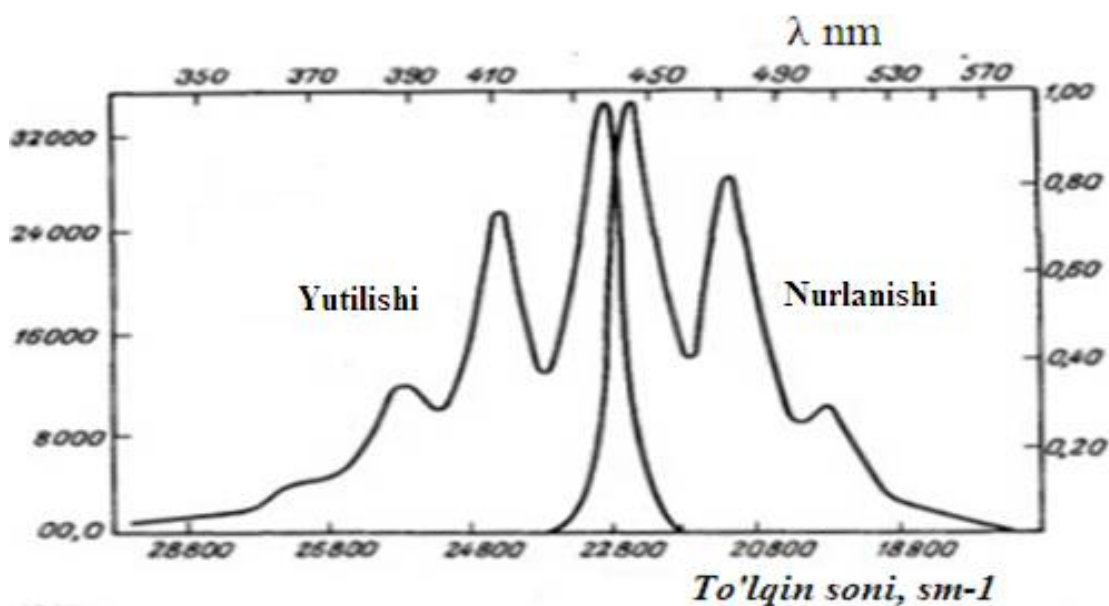
2.23-rasm. ICP bilan atom floresans tahlil qilish uchun installyatsiya sxemasi: 1 - endo'ktif bilan bog'langan plazma; 2- optik svetofilter; 3- fotota'min-lash; 4 - linzalar; 5 - qavatli katod chiroq.

ICP bilan atom flyorosensiya spektroskopiyasi an'anaviy avtomtik emissiya spektroskopiyasidan ustundir: spektral aralashuvlar yo'q; bazaning barqarorligini ta'minlaydi; buzadigan amallar xususiyatlarining ta'siri chiqarib tashlanadi; tahlilning yuqori aniqligi past darajadagi kontsentratsiyalarda hech qanday o'zgartirishlarsiz amalga oshiriladi (2.23-rasm).

Kamchiliklari, ko'pchilik elementlar uchun, ayniqsa odatiy bo'lganlar uchun yuqori aniqlanadigan chegaralar, (AEC lardagi ICP lardan yuqori bo'lgan buyurtma chegarasi).

Floresan spektroskopiya. Molekulyar luminessens usullari-bu usullar radiatsiya molekulyar zarralar boshqa to'lqin uzunligi tomonidan so'riladi va yana tarqaladi.

Luminesans energiya nurlanishi, namunasi bilan so'rilganidan keyin paydo bo'ladi.



2.24-rasm. Nurlanish spektrlari

2.24-rasmdan florossensiya spektridagi farqlarni singdirish va aniqlash mumkin:

- 1) katta uzunliklarda joylashgan to'lqinlar floresan chiziqlar;
- 2) shu bilan birga, ushbu spektrlarning qisman bloklanishi kuzatiladi;
- 3) lyuminestsent chiziqlar, singdirish chiziqlar aks etadi.

Kuzatilgan hodisalar quyidagi tushuntirishlarni topadi. Flüoresans bandini uzoq to'lqinlar hududiga o'tkazish, kam energiya bilan ifodalangan energiya yo'qotilishi bilan izohlanadi.

Atom-absorbsion spektraskopiyada nurlanish manbalari.

Atom-absorbsion analizning atom-emission spektroskopiyaga nisbatan eng katta farqi unda tashqi nurlanish manbaining borligidir. Bunday manbalarga qo'yiladigan asosiy talab nurlanishning yuqori darajada monoxromatik bo'lishidir (atom yutilish chizig'ining kengligi 10^{-3} - 10^{-2} nm).



Hozirgi vaqtda atom-absorb-sion analizda nurlanish manbalari sifatida g'ovak (bo'sh) katodli lampalar va elektrodsiz razryad lampalari ishlatiladi. Ular chiziqli spektr manbalari hisoblanadi. G'ovak katodli lampa ichida katod va anod elektrodleri bo'lgan past bosimli inert gaz bilan to'ldirilgan shisha eki kvarts ballondan iborat bo'ladi.

Spektroskopiyaning kombinirlangan xolda nurni tarqalishi



Katod stakan shaklida toza metaldan tayyorlanadi. Elektrolarga kuchlanish berilganda ular orasida biqsima (tleyuhiy) razryad paydo bo'ladi va buning natijasida inert gazning musbat ionlari hosil bo'ladi. Bu ionlar katodni bombardimon qilib undan metall atomlarini urib chiqaradi. U yerda bu atomlar qo'zg'algan holatga o'tkaziladi va o'zidan tegishli elementning erkin atomlari uchun xarakterli bo'lgan elektromagnit nurlarni chiqara boshlaydi. Shunday qilib, g'ovak katodli lampa nurlanishining spektri, bu, katod yasalgan material atomining spektridir (bundan tashqari, spektrda lampa to'ldirilgan gazning qo'zg'algan ionlari chiqarayotgan nurlarga tegishli chiziqlar ham bo'ladi). Bu spektrdan difraktsion panjarali oddiy monoxromator yordamida bitta chiziqni ajratib (odatda, eng intensivini) uni, tegishli elementni atom-absorbsion analiz orqali aniqlashda ishlatish mumkin.

Elektrodsiz razryad lampalari g'ovak katodli lampalarga o'xshashdir, ularning farqi, tuzilishidadir (konstruktsiyasidadir). Elektrodsiz lampalarda ozgina toza modda (yoki uning uchuvchi oson dissotsiyalanuvchi birikmasi) bo'ladi. Bu modda atomlardan iborat bug' holatiga o'tkaziladi va mikroto'lqin maydonining ta'siri ostida qo'zg'atiladi. Elektrodsiz razryad lampalari asosan metallmaslarni (As, Se, Te, P) va uchuvchi metallarni (Hg, Rb, Cs) aniqlash uchun tayyorlanadi. Razryad lampalarining jiddiy kamchiligi shundan iboratki, har bir lampa faqat bitta elementni aniqlash uchungina yaraydi. Katodi bir nechta elementlarning aralashmasidan

(qotishmasidan) tayyorlangan ko'p elementli lampalar ham bor, lekin, ularni ishlatishga oid xarakteristikalari bir elementli lampalarnikiga qaraganda yomondir. Shuning uchun, atom-absorbsion analiz uchun, chastotasini o'zgartirish mumkin bo'lgan nurlanish manbalarini yaratish yo'lida faol urinishlar bo'layapti. Bunday manbalarga misol sifatida, ksenonli kuchli lampalarni ko'rsatish mumkin. Uzluksiz spektrga ega bo'lgan bunday lampalar ajratib ko'rsata olish qobiliyati katta bo'lgan monoxromatorlar bilan birgalikda intensiv monoxromatik nurlarni hosil qiladi. Shuningdek, bo'yoq moddali chastotasi o'zgartiriladigan lazerlar. Lazer nurlarining yuksak monoxromatligi sababli hatto, elementlarning izotoplarini ham aniqlash mumkin. Shunga qaramasdan, atom-absorbsion analizda g'ovak katodli va elektrodsiz razryad lampalari eng ko'p ishlatiladi.

Atom-absorbsion tahlilga xalaqit qiluvchi omillar.

Atom-absorbsion hatoliklar spectral (optik) va fizik-kimyoviy hatoliklarga bo'linadi.

Optik (spektral) xatoliklari

Atom-absorbsion analizda ham xuddi atom-emission spektroskopiyadagiday analiz natijalarini buzilishiga sabab bo'luvchi turli effektlar kuzatiladi. Atom-absorbsion analizda fon hosil qiluvchi yorug'likning nurlanishi va yutilishi asosiy optik (spektral) xalaqlar hisoblanadi.

Fonning nurlanishi. Atom-absorbsion analizda atomizator foni nurlanishini manbadan kelayotgan yorug'lik oqimini modulyatsiyalash (intensivlikni davriy o'zgartirish) orqali kompensatsiyalash mumkin. Modulyator deb ataluvchi maxsus mexanik yoki elektr qurilma yordamida nurlanish (yorug'lik) oqimi namunaga davriy impulslar ko'rinishida yo'naltiriladi. Manba namunani yoritgan vaqtda ya'ni, vaqtning t_1 lahzasida I va I_0 intensivliklarning yig'indisi $(I + I_0)$ qayd qilinadi. Vaqtning t_2 lahzasida esa faqat fonning nurlanishi I_0 qayd qilinadi. I ning tuzatilgan (to'g'rilangan) qiymati esa bularning farqi ko'rinishida topiladi.

Nurning yutilishi. Atomizatorida bo'lgan molekular va mikroskopik zarrachalar, atomlarning ingichka yutilish chiziqlarining ustiga tushuvchi

(qoplovchi), keng polosali yutilish spektrlariga ega. Atomlar yutilish chiziqlarining va fon yutilish polosalarining kengliklari orasidagi keskin farqni fon nurlari yutilishini kompensatsiyalash uchun ishlatish mumkin. Buning uchun atomizator chiziqli spektr manbai bilan bir vaqtda uzluksiz spektr manbai (odatda, deyteriy lampasi) bilan ham yoritiladi. Monoxromatik bo'lmagan deyteriy lampasining nurlari amalda erkin atomlar tomonidan yutilmaydi, ammo, fon tomonidan yutiladi. Asbobning elektron sistemasi ikkala yorug'lik manbaidan kelayotgan signallarni ajratadi (buning uchun, masalan, ularni har xil chastotalar bilan modulyatsiyalash usulini ishlatish mumkin) va o'lchangan fon yutilishiga avtomatik ravishda tuzatish kiritadi. Bu yo'l bilan, fonning yutilishini optik zichlikning 0,2 birligigacha kompensatsiyalash mumkin. Bu usulda deyteriy lampasi ishlatilgani uchun u, fonni deyteriy bilan tuzatish nomini oldi.

Atom-absorbsion tahlilda uchraydigan xatoliklar.

Atom-absorbsion tahlilda fizika-ximiyaviy xatoliklar atom-emission spektroskopiyada qanday bo'lsa xuddi shunday tabiatga egadir. Bu yerda ham asosiy xalaqit beruvchi effektlar atomlash va ionlashtirishning chalaligidir. Xatoliklar bilan kurash usullari ham o'xshashdir. Bu asosan, atomlash uchun zarur bo'lgan temperatura maromini sozlash va spektroskopik buferlardan foydalanishdir. Bundan tashqari elektrotermik atomizatorli atom-absorbsionda fizika-ximiyaviy xalaqitlar bilan kurashning eng samarali usuli atomizator temperaturalarini rejalashtirishdir. Bu o'z navbatida usulning tanlab aniqlash qobiliyatining oshishiga sabab bo'ladi.

Atom-absorbsion tahlilda ko'pchilik elementlar uchun sezish chegarasi alanga atomizatori bilan 10^{-6} - 10^{-4} va elektrotermik atomizator bilan esa 10^{-9} - 10^{-7} massa % ni tashkil qiladi. Atom-absorbsion atom-emission spektroskopiyaga qaraganda ancha sezgirdir. Buning sababi, atom-absorbsion analizda analitik signalni asosiy holatda turgan atomlar, atom-emission spektroskopiyada esa qo'zg'algan holatda turgan atomlar hosil qilishidadir, chunki, atomlarning asosiy qismi qo'zg'almagan juda oz qismi esa qo'zg'algan holatlarda bo'ladi. Atom-absorbsion analizda aniqlanadigan kontsentratsiya oralig'i yetarli darajada aniqlik bilan o'lchash

mumkin bo'lgan analitik signalning (optik zichlikning A) kattaligi bilan cheklanadi. Odatda, qiymatlarning o'zgarish oralig'i bir necha yuzdan birdan to 0,5 - 1,2 gacha optik zichlik birligini tashkil qiladi.

Shunday qilib, atom-absorbsion tahlil bilan aniqlanadigan miqdor oralig'i 1 - 2 tartib kattalikdan oshmaydi. Optik zichlikning kichik qiymatlarini o'lchash muammosi uni o'lchash usuli bilan ya'ni, namunaga tushayotgan unda yutilgandan so'ng chiqayotgan yorug'lik intensivliklarining farqini aniqlash bilan bog'liq. Optik zichlikning kichkina qiymatlarida bu farq juda kichik xato esa juda katta bo'ladi. Optik zichlik qiymati yuqori bo'lgan qismlarda xatoliklar asosan yorug'lik yutilishining asosiy qonunidan chetlanish bilan bog'liqdir. Bu chetlanishlarni esa manbadan kelayotgan yorug'likning etarli darajada monoxromatik emasligi, sochilgan yorug'likning ta'siri, shuningdek, yutuvchi muhitning bir xil zichlikka ega emasligi (atomizatorning turli qismlarida atom bug'i har xil konsentratsiyaga ega) keltirib chiqaradi.

Miqdoriy aniqlash oralig'ining kichikligi atom-absorbsion analizning eng katta kamchiligi hisoblanadi. Atom-absorbsion tahlilda tanlash (selektivlik) ham atom-emission spektroskopiyaga qaraganda ko'pincha yuqori bo'ladi. Atom-absorbsion analizning bu xususiyati spektral chiziqlarning ustma-ust tushishi, bir-birini qoplashi hech qanday amaliy rol o'ynamasligi bilan tushuntiriladi.

Atom-absorbsion tahlilda tanlash, asosan, optik xalaqitlar bilan emas balki, fizika-ximiyaviy tabiatga ega bo'lgan xalaqitlar bilan cheklanadi.

Atom-absorbsion tahlilning asosiy kamchiligi, ko'p elementli analizni amalga oshirishni qiyinligidadir, chunki, xar bir element uchun o'zining yorug'lik manbai zarurdir. Xuddi shu sababga ko'ra atom-absorbsion sifat analizi o'tkazish uchun yaroqsizdir (qo'llab bo'lmaydi).

Miqdoriy tahlil. Atom-absorbsion usuli ko'pchilik metallarni alohida-alohida aniqlash uchun eng sezgir va qulay usullardan biridir. Atom-absorbsion tahlilda miqdoriy tahlil qilish uchun tashqi standartlar (darajalash grafigi), va qo'shimcha qo'shish usullari ishlatiladi. Ichki standart usuli atom-emission spektroskopiyadan farqli atom-absorbsion analizda qo'llanilmaydi, sababi atom-

absorbsion ham aniqlanayotgan, ham ichki etalonga taalluqli ikki elementning analitik signallarini bir vaqtda o'lchashga imkon bermaydi. Yuqorida aytilganiday, atom-absorbsion analiz bir elementli analiz usulidir. Atom-absorbsion tahlilda qo'shimcha qo'shish usuli ayniqsa keng ishlatiladi. Bu, atom-absorbsion usulda xalaqitlar asosan, fizika-kimyaviy tabiatga ega ekanligi bilan bog'liqdir. Bundan tashqari atom-absorbsion asosan, eritmalarini analiz qilish usulidir. Eritmalar uchun qattiq jismlardan farqli qo'shimcha qo'shish usulini oson amalga oshirish mumkin.

Temir spektrini suratga olish va òrganish.

Kerakli asbob-uskunalar:

1. Spektrograf;
2. Plastinka;
3. Linzalar;
4. Temir elektrod.

Nazariy qism.

Yorug'likning ko'zga ko'rinadigan va ultrabinafsha sohalarida joylashgan temirning spektrida qariyb 4700 chiziqli bor. Bu chiziqliqlar fotografik usul bilan qayd qilinadigan spektrning hamma qismida deyarli bir tekis joylashgan. Buning ustiga temirning spektri yaxshi o'rganilgan, chiziqliqlarning to'iqin uzunliklari yetarli darajada aniq o'ichangan. Shuning uchun sifat analiziga tegishli masalalarni yechishda, ya'ni chiqarish spektrlaridagi chiziqliqlarning qaysi elementlarga tegishli ekanligini aniqlashda temir spektri to'iqin uzunliklari shkalasining etaloni vazifasini o'tashi yuqorida ko'rsatilgan edi. Fotografik plastinkaga temirning spektrini tushirish uchun, eng avvalo, spektrografda ishlash, plastinkaga tushirilgan spektrning suratini ochiltiruvchi va mustahkamlovchi eritmalar tayyorlash hamda ulardan foydalanishni bilish kerak. Spektrografning yo'naltiruvchi temir yoiiga uch linzali yoritish sistemasi o'rnatiladi. Linzalarni kirish tirqishidan qanday masofada joylashtirish spektrografning turiga bog'liq. Odatda kirish tirqishining kengligi 0,010—0,015 mm, balandligi esa Gartman diafragmasi yordamida 2 mm qilib o'rnatiladi. Qo'zg'atish manbasining shtativga to'g'ri ulanganini tekshirib ko'rish

orqali tegishli rejim tanlanadi. Yoy rejimi tanlanganda, tok kuchi 5—6 A, elektrodlar orasidagi masofa 2,0—2,5 mm, uchqun rejimi tanlanganda, kondensatorning sig'imi 0,01 mkF, induktivlik 0,01 mk/Gn, elektrodlar oralig'i 2 mm qilib o'rnatiladi.

Temir elektrodami shtativga o'rnatib, generatorni yoy rejimida qisqa muddatga ulash orqali elektr sxemasining to'g'riligi tekshirib ko'riladi. Shu bilan bir vaqtda spektrograf tirqishining tekis yoritilayoganligi tirqish qopqog'ining kesishgan (krest) chiziqqa tushayotgan yorug' dog'i orqali tekshirib ko'riladi. Zarurat tug'ilganda yorug'lik manbai va yoritish sistemasi yustirovka qilinadi. Shuningdek, yoy ishlab turgan vaqtda kasseta qo'yiladigan tomondan spektrografga lupa bilan qarab kirish tirqishining tozaligi tekshiriladi. Agar tirqishga yirik chang zarrasi tushgan bo'lsa, u spektming barcha qismini kesib o'tuvchi ingichka qora chiziq (yo'lak) shaklida ko'rinadi.

Fotoxonada kuchsiz qizil lampa yorug'ida spektrografning kassetasiga fotoplastinka o'rnatiladi. Fotoplastinkaning o'lchami kassetadagi ramkaning o'lchamidan kam bo'lganda, spektrning suratga olish mo'ljallanayotgan qismi kasseta o'rnatiladigan ramkaning chap yoki o'ng chetiga siljiriladi va kassetaning aynan shu qismiga fotoplastinka qo'yiladi. Fotoplastinkaning yorug'likka sezgir modda surtilgan tomoni spektrografning ichkarisiga, ya'ni spektrga ajralgan yorug'lik kelayotgan tomonga qaratib o'rnatiladi. Plastinkaning emulsiya surtilgan tomoni biroz notekis, emulsiyasiz tomon esa silliq bo'ladi. Buni plastinkaning bir chekkasini toza barmoq bilan paypaslab ushlab ko'rib, sezish mumkin. Fotoplastinkani har doim qirrasidan ushlab kerak, aks holda barmoq izlari spektr tasvirini buzadi. Ba'zi plastinkalar yorug'likning qizil sohasiga ham sezgir bo'ladi. Bunday plastinkalarni faqat qorong'u joyda kassetaga o'rnatish mumkin. Kassetaning qora rangli qopqog'i yopilgan bo'lishi kerak.

Fotoplastinka qo'yilgan kasseta spektrografga o'rnatilgandan keyin spektrografning tirqishini ochib kassetani siljitmasdan Gartman diafragmasi yordamida temirning spektrlari tushirib olinadi. Plastinkaga yorug'likni tushish, ekspozitsiya vaqti 4—15 sekund qilib olinadi. Suratga olish tugagandan so'ng

kassetaning qora qopqog'i yopiladi va spektrografdan yechib olinadi. Spektir tushirilgan plastinka fotoxonada kassetadan olinadi. Plastinkaning rasmlitomoni yuqoriga qaratib qo'yiladi va rasm ochiltiruvchi eritma quyilgan vannaga solinadi. Ochiltirish jarayonida eritmani bir tekis qo'zg'ab turish kerak. Shuni alohida ta'kidlab o'tish kerakki, fotoplastinkani ochiltirish vaqtida vannani qo'zg'atib turish hamma vaqt ham kutilgan natijani beravermaydi. Plastinkaning emulsiya chegarasidagi qismida ochiltiruvchi eritmaning konsentratsiyasi pasaysa-da, u emulsiya bilan mustahkam bog'langan bo'ladi. Yupqa porolon (yoki rezina) tasmadan tayyorlangan chiyotkani qattiq bosmasdan plastinka ustida sekin yuritib turish ochiltirishning tekis bo'lishini ta'minlaydi. Ochiltirish vaqtida eritmaning temperaturasi 18—20 °C atrofida bo'lishi kerak. Ochiltirish vaqti 4—6 daqiqa bo'lib, odatda, u fotoplastinkaning qutisi yoki eritmaning yo'riqnomasida yozilgan bo'ladi. Ochiltirilgan plastinka suv bilan yuviladi va emulsiyaning yorug'lik tushmagan joylaridagi AgBr kristallarini ketkazish uchun mustahkamlaydigan eritma solingan vannaga o'tkaziladi. Fotoplastinkaning yuzasidan ochilmagan AgBr kristallari to'liq ketmaguncha eritmada saqlanadi. Jarayon tugagach, fotoplastinka 15—20 daqiqa davomida suv bilan yuviladi. Suv bilan yuvganda mustahkamlovchi eritmadan o'tgan hamma eriydigan tuzlar plastinkaning yuzasidan ketadi. Yuvilgan plastinka changdan xoli bo'lgan joyda quritiladi. Plastinka quritilayotgan muhitning harorati 40 °C dan oshmasligi kerak.

Temir spektrini o'rganish uchun plastinka spektroyektorning buyum stolchasiga emulsiya tomoni yuqoriga qaratib o'rnatiladi. Agar plastinka to'g'ri o'rnatilgan bo'lsa, uning uzun to'liqinli chiziqlari joylashgan qismi o'ng tomonda bo'ladi. Obyektiv fokuslanadi va ekranda spektral chiziqlarning tiniq tasviri hosil qilinadi. Spektirni o'rganish undagi esda qoladigan xarakteristik gruppalaridan, masalan, to'liqin uzunligi 3016,3-3021,1 Å yoki 2598,4-2599,5 Å bo'lgan chiziqlardan boshlanishi maqsadga muvofiqdir. Bu ish ekrandagi spektrning tasvirini spektral atlasning tegishli planshetidagi spektrning tasviri bilan taqqoslash orqali amalga oshiriladi. Planshet ekranga shunday qo'yiladiki, undagi chiziqlar ekrandagi chiziqlar bilan ustma-ust tushsin. Odatda, ekranning o'rtasida taxminan

6—8 sm oraliqda ustma-ust tushish kuzatiladi. Shunday yo'l bilan 10 ga yaqin chiziqning toiqin uzunligi topiladi. Plastinkadagi spektrlardan foydalanib, spektrografning teskari chiziqli dispersiyasi va ajratib ko'rsata olish qobiliyatini topish mumkin.

Ishni bajarish tartibi.

Spektrograf ishga tayyorlanadi (uch linzali yoritish sistemasi joyiga o'rnatiladi, temir elektrodlari tozalanadi va shtativga o'rnatiladi, generatorning yoy rejimi tanlanadi, tirqish kengligi 0,015 mm qilib, unga Gartman diafragmasi o'rnatiladi). Fotoplastinkani ochiltiruvchi va tasvimi mustahkamlovchi eritmalar tayyorlanadi. Fotoxonada kassetaga fotoplastinka joylashtiriladi va u spektrografa o'rnatiladi. Navbat bilan t irqish 5,10, 15 va 20 sek mobaynida ochib plastinkaga spektr tushiriladi. Olingan spektr tegishli eritmalarda ochiltiriladi va mustahkamlanadi. Plastinkadagi spektrdan spektral atlas yordamida xarakteristik gruppalariga tegishli 10 ta chiziqning to'lqin uzunligi topiladi.

Hazorat savollari:

1. Spektroskopik tahlil usullari tasnifi nimadan iborat?
2. Atom-absorbsion spektral tahlil nimani o'lchashga asoslangan?
3. Atom-absorbsion tahlilda qaysi xatoliklar uchraydi?
4. Molekulyar ishlatiladigan radiatsiya manbalarining tavsifini bering.

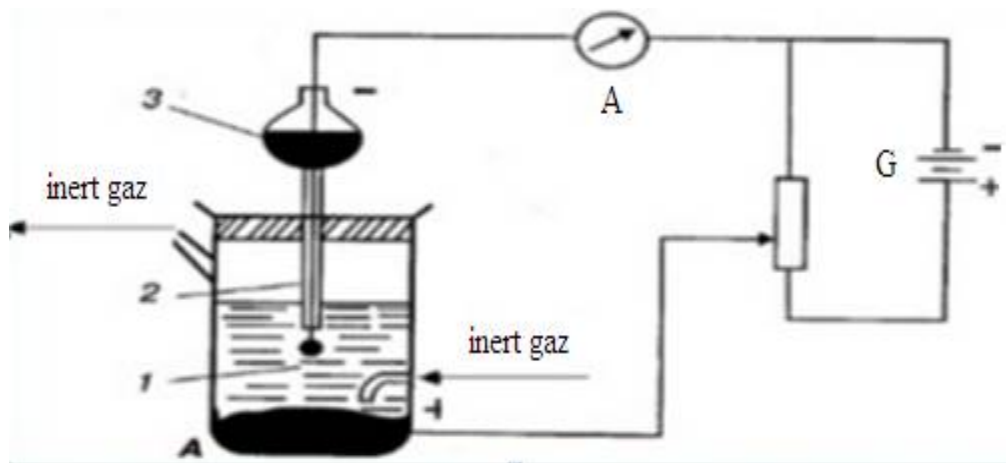
2.7. POLYAROGRAFIK USUL

Polyarografik usul- tekshiriluvchi moddaning elektroliz jarayonida qaytarilishi yoki oksidlanishi natijasida hosil bo'ladigan tok kuchini o'lchashga asoslangan elektrokimyoviy tahlil usulidir. Moddaning elektrolizi jarayonida hosil bo'ladigan elektr tokining yacheykaga tasir ettirilgan kuchlanishga bog'liqligi voltamper grafigi tarzida ifodalanib, polyarografik to'lqin deyiladi.

Polyarografiya analizini 1922-yil Y.A. Geykovskiy kashf etgan va hozirgi paytda u moddalarni fizik kimyoviy taxlil va tadqiq qilishda keng miqyosda qo'llaniladi. Polyarografik usul kimyoda har xil organik moddalarning sifat

miqdoriy tahlilida eng muhim zamonaviy usullardan hisoblanadi. Mazkur “polyar” “qutb” degani. Elektrokimyoviy analiz usulida “qutblanish” jarayonlaridan foydalaniladi. Poyarografik analiz usuli elektrolit eritmalarudan elektr toki o'tkazilganda eritmadagi kimyoviy modda molekulalarining qutblanishini o'rganishga asoslangan bo'lib, unda elektrodlar simob ustunlar ishlatiladi.

Elektroliz boshlanishida elektrodلarga beriladigan sekinlik bilan ortib boruvchi kuchlanish ta'sirida tok kuchi juda oz o'zgarib bu volt amper grafigida „qoldiq tok“ deyiladi (2.26-rasm). Taxlil qilinayotgan moddaning qaytarilish potentsiali qiymatida tok kuchining keskin ravishda ortishi kuzatilib, bu tok „**tok ortishining chegara qiymati**“ deyiladi.



2.26-rasm. Polyarograning tuzulish sxemasi

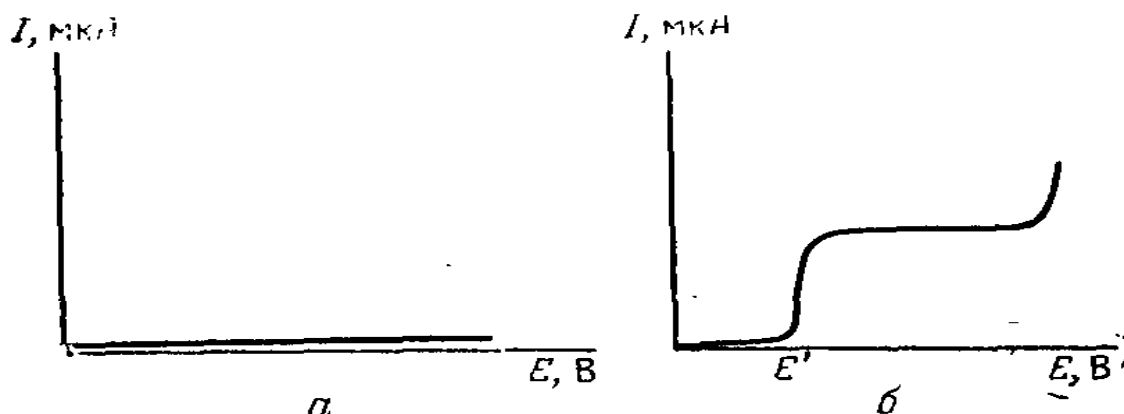
1-tekshiriluvchi eritma; 2-tomchi mikroelektrod; Simob solingan idish;
A-ampermetr; G-galvonometr.

Katod polarizatsiyasi bilan kichik katod va katta anod mavjud sirt. Zichlik oqim katod va nisbatan kattaroqdiranodda juda kichik. Tomonidan kiritilgan kuchlanish polarizatsiyaga sarflanadi. Katod va oqimning eritma orqali o'tishi. Amaliy anod polarizatsiyalanmagan, anod polarizatsiya holatida, aksincha, kichik sirtli anod va katta sirtli katod ishlatiladi. Bunday holda, polarizatsiya anodda paydo bo'ladi va katod deyarli polarizatsiyalanmaydi.

Vaqtni doimiy oshirish, elektrod salohiyatini oshiramiz. Qayta tiklanishi mumkin bo'lgan ionlar yo'q bo'lganda, oqim hozirda deyarli o'tmaydi. I – E bunday

holda u X o'qi bilan parallel ravishda tekis chiziq shakliga ega bo'ladi (2.27-rasm).

Qayta tiklanishi mumkin bo'lgan eritmada ionlar mavjud bo'lsa, unda ma'lum bir potensialga erishganidan so'ng, E pasayishi potentsiali deb ataladigan bo'lsak, ionlar oqimga kira boshlaydi, oqim hal qilib o'tadi. Bunday holda simob katalodiga yaqin eritma tezlik bilan ionlarga tushadi va konsentratsiyali polarizatsiya paydo bo'ladi.

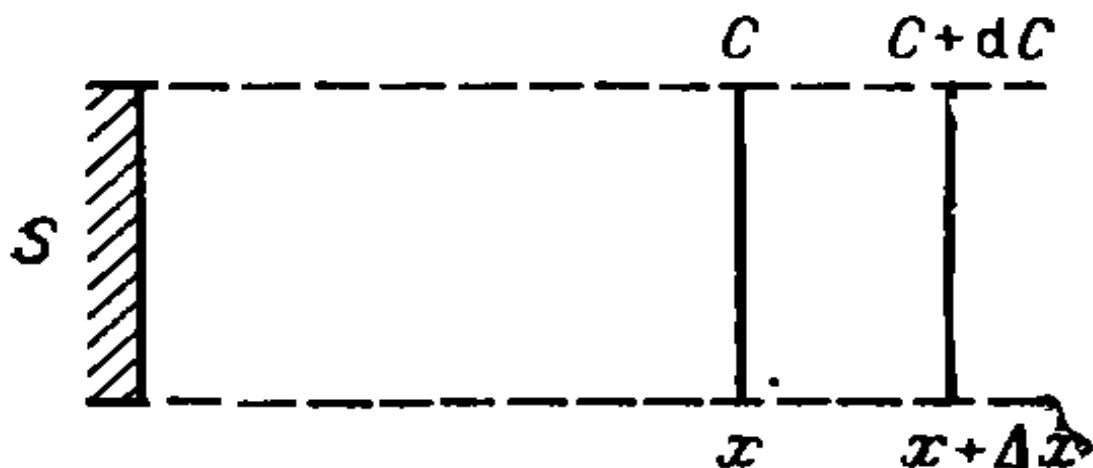


2.27-rasm. Polarografik chiziqlar

Katodning sirtidagi ion konsentratsiyasi doimo deyarli nolga aylanmaguncha doimiy ravishda pasayadi. Eritma chuqurligidagi ionlarning konsentratsiyasi barqaror qoladi. Yangi miqdorda ionlar elektrodsirtiga diffuziya bilan yetkaziladi. Diffuziya darajasi konsentratsion farqi bilan mos keladi, bu eritma chuqurligidagi ionlarning konsentratsiyasiga teng. Natijada, ortib borayotgan xarakati oshmagan cheklovchi yoki diffuziya oqimi bu yechim orqali o'tadi. Endi I - E egri chiziqda bosqichi yoki, to'lqin deyiladi.

Potentsiyani ma'lum bir elektrod turiga nisbatan qo'llanganda paydo bo'ladigan oqimlarni tadqiq qilishda turli xil oqimlarga duch kelamiz: kondansator yoki kondansativ, maksimal, migratsiya, kinetic va diffusion oqim. Elektrodda ionlarni qayta ishlash jarayoni quyidagi bosqichlarda bo'lishi mumkin:

- 1) kamaytirilgan ionning elektrodga tarqalishi;
- 2) yaqin-elektrod qatlamida ionning kamayishi;
- 3) elektrod ichidagi kamaytirilgan ionning tarqalishi.



2.28-rasm. Diffuzion jarayonining sxemasi.

Elektroliz sharoitiga qarab, ushbu jarayonlarning ba'zilar katta rol o'ynaydi, boshqalari esa kichik rol o'ynaydi. Masalan, oddiy elektrotlar yordamida oddiy elektrotlar ishlatiladi. Elektrod ichidagi harorat diffuziyasi deyarli yuzaga kelmaydi.

Shartlar ancha murakkab bo'lsa ushbu tarqalish bu holda sodir bo'ladi. Diffuziya emas, balki simobning sirt qatlamini diffuzli ionlarga nisbatan o'sishi natijasida ham harakat qiladi (2.20-rasm). Bu holda Fikning ikkinchi qonuni qo'yidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\frac{dC}{d\tau} = D \frac{\partial^2 C}{\partial x^2} + \frac{2}{3} \frac{x}{\tau} \frac{\partial C}{\partial x} \quad (1)$$

Xuddi shu chegara sharoitida ushbu tenglamani echish va tomning sirtini massa m bilan birikish vaqtini birlashtirib, Ilkovichning tenglamasini qo'lga kiritamiz.

Bir simobli tomchi elektrod uchun diffuziya oqimi tenglamasi (Ilkovich tenglamasi):

$$I_{\text{пред}} = 0,732 Z F C D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} \quad (2)$$

Uning inertligi tufayli galvanometr Limitning oqimining qiymatini emas, balki 6/7 qiymatini ko'rsatmaydi va F qiymatini o'rnini egallashini hisobga olamiz:

$$I_{\text{пред}} = I_d = 605 Z C D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} \quad (3)$$

bu erda, I_d - diffuziya tokining kuchi, mkA (mikroamper - 10^{-6} A);

Z - kichraygan ionning valentidir;

C - kontsentratsiyasi, mmol / l;

D - diffuziya koeffitsienti, $\text{sm}^2\text{-s}^{-1}$ »;

m - I ning kapillyaridan oqadigan simob massasi, mg;

τ - tomizish hosil bo'lish vaqti, c.

Ilkovichning tenglama qiymatini aniqlash eng murakkab D -Diffuziya koeffitsienti hisoblanadi. Uning qiymati nafaqat diffusion ionning tabiati, balki eritma ichidagi begona elektrolitlarning mavjudligi bilan bir qatorda boshqa tomondan ham bog'liq; va boshqa omillar.

Elektrokimyoviy ma'lumot asosida hisoblangan va polarografik ratsion bilan tasdiqlangan diffuziya koeffitsientlarining qiymatlari quyida keltirilgan:

Ion					
.....	H^+	Tl^+	K^+	Pb^{2+}	$\text{Cd}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Ni}^{2+}$
.....	9,34	2,00	1,98	0,98	0,72 0,69
.....	OH^-	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$
.....	5,23	2,03	1,92	1,08	0,89

Atrof muhitga bog'liq holda diffuziya koeffitsientlari ancha keng chegaralarda o'zgarishi mumkin.

Misol uchun, Cu^{2+} ionining tarqalish koeffitsientlari:

Mahsulot	0-105
Neytral.....	0.714
Gidroxlorid.....	0,733
Ammiak.....	0,885

Ilkovich tenglamasida (6) ba'zi bir omillarga qarab, bir nechta sabablarni qayd etish mumkin. Z va D elementlari qayta tiklanadigan ionning tabiatiga, ishlatiladigan elektrod xususiyatlarining m va t sabablariga va nihoyat, ayrim hollarda polar dasturni olib tashlash sharoitlarini tavsiflovchi atama diffuziya oqimi tenglamasiga kiradi. Shunday qilib, har qanday sharoit va elektrodlar uchun diffuzion oqimining tenglashishini quyidagi ifoda bilan ifodalanish mumkin:

$$I_d = K_1 K_2 K_3 C \quad (4)$$

bu erda, K_1 - polarlangan ionning xususiyatlarini xarakterlovchi element;

K_2 - elektrod xususiyatlarini xarakterlovchi element;

K_3 - polarogramni olib tashlash uchun sharoitlarni tavsiflovchi element hisoblanadi.

Misol uchun, birlashtirilgan aylanadigan simobli tomchi elektrod uchun, diffuziya oqimi tenglamasi shaklga ega

$$I_d = 1714 Z D^{1/2} (m\tau)^{1/2} u_0^{1/2} C \quad (5)$$

bu yerda, u_0 - elektrod sirtidagi eritmaning linyadagi tezligi.

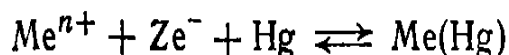
Platinum aylanadigan mikrodisk elektrod uchun bu tenglama quyidagi shaklni oladi:

$$I_d = 0,62 F Z D^{2/3} \omega^{1/2} S \nu^{-1/6} C \quad (6)$$

bu yerda, S - elektrod maydoni; ω - soniyasiga inqilob soni; γ - eritma yopish-qoqligidir.

(1) va (2) formulalarida, Z va D lar K_1 koeffitsientini shartlari, $m\tau$ va ωS - K_2 shartlari va u_0 va γ - K_3

Polarografik to'lqin tenglamasi. Polarografik tekshiruvda juda muhim ahamiyatga ega bo'lgan, o'tkazib yuborilgan oqim kuchi bilan qo'shib qo'yilgan kuchlanish (elektroenergiya potentsiali) bilan bog'liq bo'lgan polarografik to'lqinning tenglama. Nernst tenglamasini elektrodda hosil bo'lgan teskari, elektrokimyoviy jarayonga qo'llash:



tenglikdan

$$E = E^\circ - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{C_{Boc}}{C_{Ox}} = E^\circ - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{C_a^\circ}{C_s^\circ} \quad (7)$$

C_a° va C_s° - elementlar konsentrasiyalari.

Odatdagidek, eritmada ionning harakati va amalgamdagi metallar tengdir. Har qanday tortishish ya'ni polarografik egrilikning har qanday nuqtasi uchun, konsentratsiyalar uzatiladigan oqim kuchiga bog'liq bo'lishi mumkin. Bunday holatda, oqim kuchi kamaytirilgan ionning konsentratsiyasiga to'g'ri keladi:

$$I = K_s (C_s - C_s^{\circ}) = K_a C_a^{\circ} \quad (8)$$

bu yerda, C_a - butun eritma hajmidagi ion konsentratsiyasi.

Cheklovchi oqim uchun, barcha tarqoq ionlar qayta tiklanganida aniqlanadi:

$$I_d = K_s C_s \quad (9)$$

Oxirgi ikkita tenglamani birlashtiramiz

$$I = I_d - K_s C_s^{\circ} \quad \text{va} \quad C_s^{\circ} = \frac{I_d - I}{K_s} \quad (10)$$

Ushbu qiymatlarni Nernst tenglamasiga almashtiramiz

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{\frac{I}{K_a}}{\frac{I_d - I}{K_s}} = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{K_s}{K_a} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (11)$$

Bo'nda

$$I = 1/2 I_d: \quad (12)$$

$$\lg \frac{I}{I_d - I} = 0 \quad \text{va} \quad E_{1/2} = E^{\circ} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{K_s}{K_a} \quad (13)$$

Ushbu ikki tenglamani birlashtirib, Heyrovskiy-Ilkovich polarografik to'lqinining tenglamasini yozamiz:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (14)$$

bu yerda, E - polarografik to'lqinning har qanday nuqtasidagi potentsiali;

$E_{1/2}$ - bu nuqtada oqim kuchi;

I - yarim to'lqinlar potentsiali;

I_d - cheklangan diffuzion oqimi.

Tenglamalarni hisobga olgan holda yanada aniqroq derivat bilan biz oxir-oqibat xuddi shu tenglamaga yetamiz. Qaytarilmaydigan jarayonlar uchun (masalan, agar regenerator metal simobda yoki elektrod materiallarida oqilonabo'lmasa) qattiq elektrodlarda tuzatilganda xuddi shunday tenglama xosil bo'ladi:

$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3ZF} \lg (I_d - I) \quad (15)$$

ammo $E_{1/2}$ ning miqdori doimiy emas, balki konsentratsiyaga bog'liqligidir

$$E_{1/2} = E^\circ + \frac{RT}{2,3ZF} \lg \frac{C_s}{2} \quad (16)$$

Eritmada kimyoviy reaksiya paydo bo'ladigan murakkab jarayonlar uchun Heyrovskiy - Il'kovich formulasi quyidagicha yoziladi:

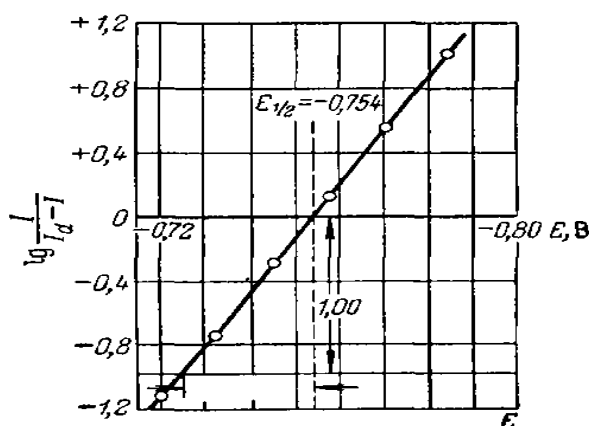
$$E = E_{1/2} - \frac{RT}{2,3\alpha ZF} \lg \frac{I}{I_d - I} \quad (17)$$

bu yerda α -jarayonning qaytarilmaslik darajasini ifodalovchi koeffitsient.

Yuqoridagi tenglikda $RT / 2,3 F$ 18 ° C da 0,05 ga teng. Keyinchalik bu koeffitsientdan foydalaniladi.

Yuqori sifatli polarografik tahlil. Qayta tiklanadigan ionning tabiati uning yarim to'lqin potentsiali bilan tavsiflanadi. Yuqoridagilardan ko'rinib turganidek, reversial jarayonlarda u ionning tabiatiga bog'liq bo'lgan doimiy qiymatdir.

Yarim to'lqinlar salohiyati - o'rta polarografik to'lqinlarning salohiyati bo'lib, u ionning konsentratsiyasiga bog'liq emas va u faqat tabiatiga bog'liq.



2.29-rasm. Yarim to'lqinning potentsialini aniqlash uchun grafik.

Yarim to'lqinlar potentsialining aniq belgilanishi, odatda, oqim kuchlanishining egri emas, balki hisoblash yo'li bilan amalga oshiriladi. Buni amalga oshirish uchun, polarografik to'lqinning paydo bo'lishi joyida, diffuzion oqimining I kuchi turli potentsiallida $I / (I_d - I)$ va uning logaritmi I_d -maksimal diffuzion oqim). Vaqti kelib, bu juda aniq yarim to'lqinning potentsialidir, $I = (I_d / 2)$ bo'lsa, bu nisbat o'zgaradi biriga teng va uning logarifmi nolga teng. Tuzilishi $\lg I (I_d - I) - E$, biz E ning qiymatini kesishish sifatida qabul qilamiz, eksa- E bilan tekis chiziqni qo'lga kiritamiz (2.29-rasm). Buning to'g'ri burchagi kamaytirish uchun ionning valentligi bilan belgilanadi. Ajoyib tegib turgan burchakka teskari Ikkivalent nonslar uchun Bivalent tolalar uchun trialsiz ionlar uchun. Boshqa haroratlarda to'g'ri kelishi kerak tahrir.Ishda ko'rsatilgan guruch , qiymati teskarito'g'ri burchakka tegadigan, $(0.0298 / 1) 0,0298$ ga tengdir. Ikkinchisini tiklashga chaqiradi valent ioni faqat reversial jarayonlar uchun kamaytirish yoki oksidlanish.Qaytarilmaydigan elektrod uchun ushbu qiymatlar, berilgan qiymatlardan katta.

Yarim to'lqin potentsialining qiymati eritmada mavjud bo'lgan ionlar sifatini xarakterlash uchun xizmat qiladi, shuning uchun sifatli polarografik tahlil yarim to'lqin potentsiallarini aniqlashga asoslangan.

Yarim to'lqinlar potentsiali kuchli muhitga bog'liq. Masalan, qo'rg'oshin uchun yarim to'lqin potentsiali:

Neytral muhitda -0.40 V

Taqratli muhitda - 0,60 V

Sianid muhitida -0.73 V

Ushbu potentsial siljish ionlarning alohida belgilanishida keng qo'llaniladi. Masalan, neytral muhitda sink va nikelning yarim to'lqin potentsiallari deyarli bir xil: sink uchun, $E_{1/2} = -0.97$ V; nikel uchun, $E_{1/2} = -1.10$ V, shuning uchun polarografik usulda ularning birgalikda mavjudligini aniqlash mumkin emas. Ammiak muhitida yarim to'lqin potentsiali o'zgaradi $\therefore$ Nikel uchun $E_{1/2} = -1,02$ V , sink uchun $E_{1/2} = -1.36$ V, va bu ionlarning ajratilishi juda muhim.

Shu sababga ko'ra, bir nechta boshqa kationlarning birgalikda mavjudligini aniqlash mumkin emas. Misol uchun, qo'rg'oshin($E_{1/2} = - 0,40$ V), qalay ($E_{1/2} = - 0,47$

V) va tallium ($E_{1/2} = 0,48 \text{ V}$); marganets ($E_{1/2} = -1,50 \text{ V}$), alyuminiy ($E_{1/2} = 1,70 \text{ V}$) va vodorod ($E_{1/2} = -1,60 \text{ V}$).

Qattiq elektrodlardan foydalanganda yuqoridagi munosabatlar doimo kuzatilmaydi. Ular uchun yarim to'liq potensialining qiymati doimiy emas va konsentratsiyaning o'zgarishi bilan uning o'zgarishi ro'y beradi. E-lg I ($I_d - I$) koordinatalarida, rektifikatsiya qilingan segmentning burchagi bilan o'zaro munosabat ko'pincha yuqorida keltirilgan qiymatlardan oshadi. Shu sababli, sifatli analiz uchun qattiq elektrodlardan foydalanish qiyin va asosan miqdoriy tahlil uchun ishlatiladi.

Sifatli polarografik tahlil. Nomerlangan polarografik tavsiflarning asoslari yuqoridagi Ilkovich tenglamasidir:

$$I_d = 605 Z D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6} C$$

Diffuziya oqimining I_d qiymatini aniqlash, kapillyarlarning $m^{2/3} \tau^{1/6}$ xarakteristikasi va jadvaldagi olingan D qiymatining o'rnini aniqlash uchun tenglama bilan aniqlanadigan ion konsentratsiyasini hisoblash mumkin

$$C = \frac{I_d}{605 Z D^{1/2} m^{2/3} \tau^{1/6}} \quad (18)$$

Afsuski polarografik usulda qo'llaniladigan diffuziya koeffitsientlari nisbatan oz miqdorda ion uchun aniqlanadi.

Agar mayda o'zgaruvchan simob ustunining balandligi bo'lsa, natijada hosil bo'lgan simobning massasi vatomchilamoq davri o'zgaradi. Natijada tenglama (18) ga ko'ra, diffuziya oqimining konsentratsiyaga bog'liqligi o'zgarishi kerak. Matematik jihatdan, simob kolonasining balandligidagi diffuziya oqimining qaramligi tenglama bilan ifodalanadi

$$I_d = K \sqrt{h} \quad (19)$$

buyrda h –naycha ustidagi simob ustunining balandligi.

Temperaturaga diffuziya oqimi qiymati ta'sir qiladi: Ilkovich tenglamasi, D , m , vat hokazo. Ichiga kiritilgan qiymatlar haroratga bog'liq. Diffuziya oqimining harorat koeffitsienti kichik (taxminan 1,7% daraja). Biroq, kantitativ analizda

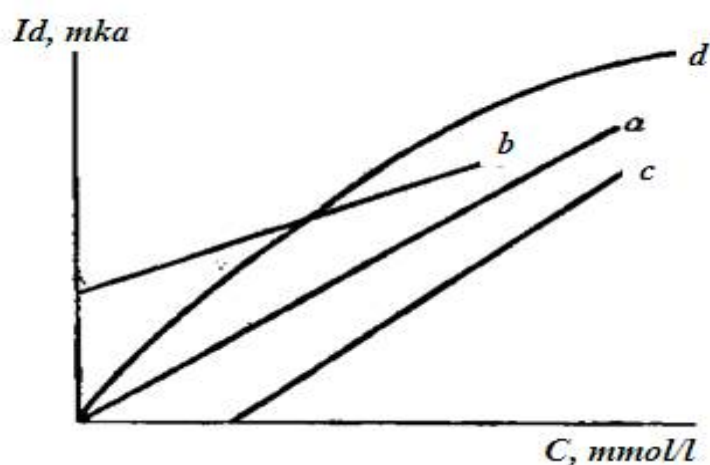
diffuziya tokini aniqlashdagi xato 1% dan oshmasligi uchun eksperimentning $\pm 0,5$ ° C bo'lgan aniqligi bilan haroratni saqlab turish kerak. Tenglama barcha koefitsientlari har qanday maxsus ion va kapillyar uchun doimiy qiymatlar bilan Ilkovich doimiy bo'ladi, shuning uchun tenglama (19) quyidagicha soddalashtiriladi

$$I_d = KC$$

bu yerda

$$K = 605ZD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6} \quad (20)$$

Ushbu tenglama eng keng tarqalgan Polarografik analiz usuli - kalibrlash usuli grafikalar. I_d va C orasida bino grafigini qurish orqali diffuziyaning o'lchamiga qarab konsentratsiyani aniqlang. Sionik oqim ifodalanganda odatda mikro amperlarda birlik o'lchamli bo'linmalar galvanometr yoki birlikda



2.30-rasm. Kalibr egri chiziqlarining turlari.

Ko'pincha bunday modda polarizan eritmada eritilgan kisloroddir. Interferentsiyani olib tashlaganidan keyin, ko'p hollarda to'g'ridan to'g'ri mutanosiblikka ega bo'ladilar. Gauge to'g'ri chiziqlar (2.30-rasm, to'g'ri chiziq c), to'g'ridan-to'g'ri nisbati buzilgan hollarda olinadi analitning past konsentratsiyasi. Katta konsentrasiyalarda olingan moddalarni polarlashda to'g'ridan-to'g'ri nisbatdan chetga chiqish past diffuzion oqimlari (2.30-rasm, egri chiziq d). Buning sababi bo'lishi mumkin yuqori konsentratsiyali regenerator moddalar kuchiga ega

diffuziya tokini faqatgina tezlikka bog'liq bo'lmaydi termoyadroviy moddalar, shuningdek, katoddagi moddalarning tiklanish tezligi ham.

To'g'ridan-to'g'ri mutanosiblikdan aniqlangan hollarda, bu o'zgaruv-chanlikning sabablarini har doim bilib olish kerak va iloji bo'lsa ularni yo'qotish kerak. Sabablari buzilgan bo'lsa to'g'ridan-to'g'ri mutanosiblik tenglamani amalga oshirishi mumkin:

$$C_x = \frac{C_{cr}}{\frac{I' (V_{cr} + V_x)}{I_x V_{cr}} - \frac{V_x}{V_{cr}}}$$

Hisoblashlarning qulayligi uchun, $\{V_{st} + V_x\} / V_{st}$ munosabatlari 20, 10, 5, va hokazo. Masalan $V_x = 9$ va $V_{st} = 1$ bo'lsa, $(V_x / V_{st}) = 9$ formula soddalashtiriladi:

$$C_x = \frac{C_{cr}}{10 \frac{I'}{I_x} - 9}$$

Ta'riflangan usullarning har biri o'zining afzalliklari va kamchiliklariga ega.

Polarografiyaning hisoblangan usuli universaldir. Shu bilan birga, polarografik sharoitlarda diffuziya koeffitsientlari uchun ma'lumotlarning etishmasligi uning foydalanishini cheklaydi. Standartlar usuli yagona ta'riflar uchun juda mos keladi. V konsentratsiya va diffuziya oqimi orasidagi to'g'ri chiziqli munosabat bo'lmasa ham, har qanday sharoitda foydalanish mumkin. Kamchiliklari - ikki yoki uch polarogramni mutlaqo bir xil sharoitlarda olib tashlash kerak.

Qo'shimchalar usuli bo'yicha ish olib borishda ikkita polarogram olib tashlanadi, undagi hisob-kitoblar biroz murakkablashadi, ammo aniqlash natijalari kapillyarning ish sharoitlariga bog'liq emas. Ushbu uslub yuqorida aytib o'tilganidek, har doim hurmat qilinmaydigan C va V o'rtasida to'g'ridan-to'g'ri mutanosiblikni talab etadi.

Kalibrlash grafika usuli to'g'ridan-to'g'ri mutanosiblikka rioya qilishni talab qilmaydi va nisbatan keng kontsentratsiya oralig'ida qo'llanilishi mumkin. Buning kamchiliklari elektrodning qattiq standartlashuvi, polaraviy grafik belgilovlar o'tkazilganda doimiy muhitga rioya qilish va ta'rifning shartlarini o'zgartirganda yangi kalibrlash egri chizig'ini yaratish zaruriyati.

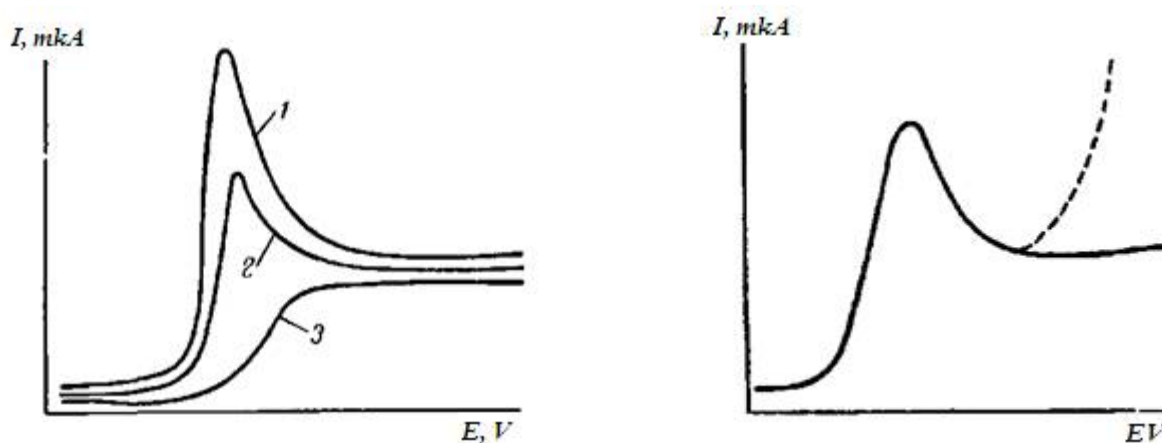
Ta'riflangan usullardan, qo'shimchalar usuli va standartlar usuli yagona hal qilish uchun juda mos, massa aniqlash uchun kalibrlash grafikasi.

Yuqorida aytilganidek, o'lchagan oqim diffuziya oqimi bo'lsa, polarogrammlar buzilishi mumkin, ammo u bir necha turdagi oqimlardan iborat.

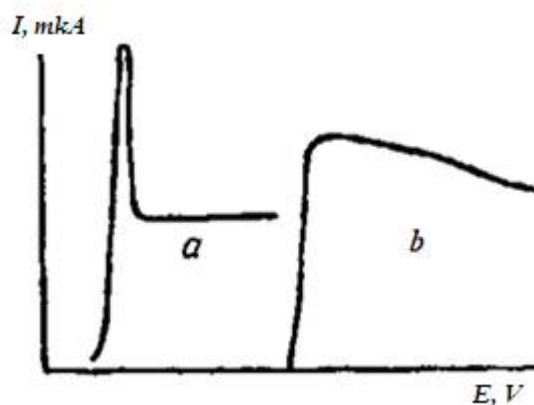
Kondansatsiya oqimi. Polarogramlarni buzadigan va polarografiya qilishni qiyinlashtiradigan holatlar hujayradagi kondansator oqimining oqimi hisoblanadi. Past qismiga tushadigan kuchlanish simob tushishini polarlashtiradi. Bir tomchini ma'lum bir potentsialga zaryad qilish uchun, ba'zi narsalarni ikki barobar hosil qilish uchun iste'mol qilinadigan elektr energiyasi miqdori chegaraoshmasligi kerak. Tomchilatib elektrodida elektr qatlami – eritmada ikki barobar simob tushishi mumkin.

Ko'chib yuruvchi oqim. Elektrodga ionlarning kirishi nafaqat diffuziya natijasida yuzaga kelishi mumkin, balki o'rnatilgan elektr maydonning ta'siri ostida - elektr ionlarining ko'chishi ham bo'lishi mumkin. Ionlarning bu qo'shimcha harakati polarografik analizda miqdoriy qonuniyatlarni olishni qiyinlashtiradi, shuning uchun ionlarning ko'chishi kamayishi kerak. Ionlarning ko'chish harakati kamayishida eritma ionning sezilarli darajada ortiqcha salbiy potentsialga tushib ketadi va shuning uchun polarografik jarayonga to'sqinlik qiladigan ortiqcha befarq ionlarning ortiqcha miqdorini qo'shish orqali amalga oshirilishi mumkin (2.31 va 2.32-rasm).

Bevosita elektrolitlar polarografik kationlari gidroksidi va gidroksid yer metallari ionlari va anionlar - perklorat, sulfat, xlorat va sulfid ionlari bo'lgan tuzlarni qo'llash uchun juda qulaydir. Bunday tuzlar bizga jarayonlarini pekloratlarda keng ko'lamda o'rganish imkonini beradi, gidroksidli metall kationlarining o'rniga tetraalkilammoniy kationlari ishlatilsa, u holda -2,6 V ga teng bo'ladi. Masalan, kuchli zararli potentsialga ega gidroksidli metallarni aniqlanish mumkin .



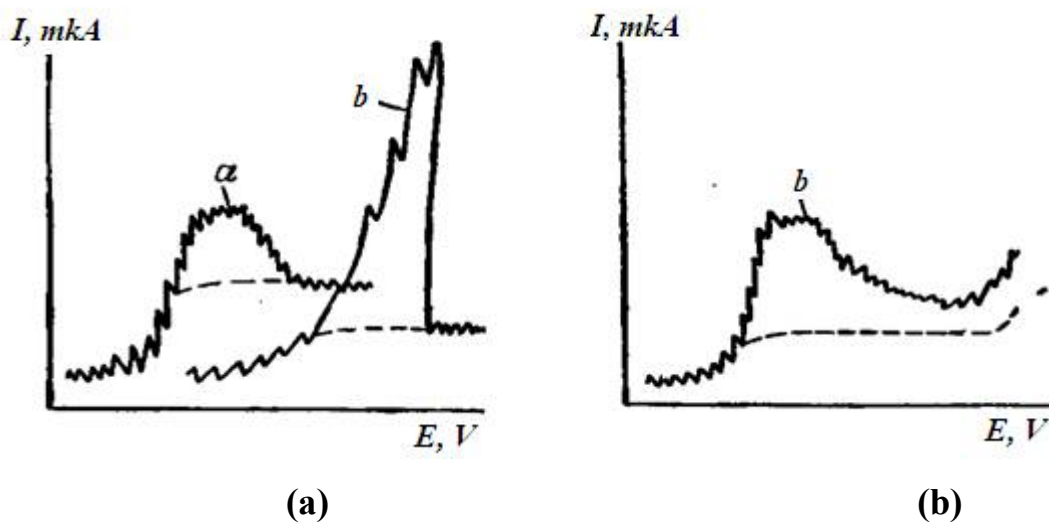
2.31-rasm. Maksimal polarografik chiziqlar



2.32-rasm. Polarografik egri chiziqlardagi birinchi va ikkinchi jinslarining maksimalligi.

Turli organik komplekslar agentliklar sifatida keng tarqalgan. Masalan, oltinni aniqlash uchun, etilendiaminning miqdori mos fonga aylanadi, uning fonida -0.02 V potensialda oltin, -0.25 da mis, -0.2 V da vismut bo'lishi kerak.

Maksimal oqim. Ba'zi hollarda, qadam shakliga ega bo'lgan oddiy polarografik egri chiziqlar o'rniga, natija maksimal o'zgaruvchan egri chiziqlar chastotali kuchlanishning ma'lum bir oralig'ida bir oqim diffuziya tokidan ancha yuqori bo'lganligi sababli bo'ladi. Potensialni yanada ko'paytirganda, oqim kamayib boradi (2.33-rasm, a va b chiziqlari), ba'zida chegara diffuzion oqimiga yetib boradi. Biroq, ko'pincha maksimal tokning diffuziya tokiga o'tish bosqichma-bosqich bo'lib, polarografik to'lqinning balandligini aniqlash juda qiyin bo'ladi.



2.33-rasm. (a)-uchinchi jins potensial tezlikning to'g'rlanishi; (b)- turtinchijins maksimali.

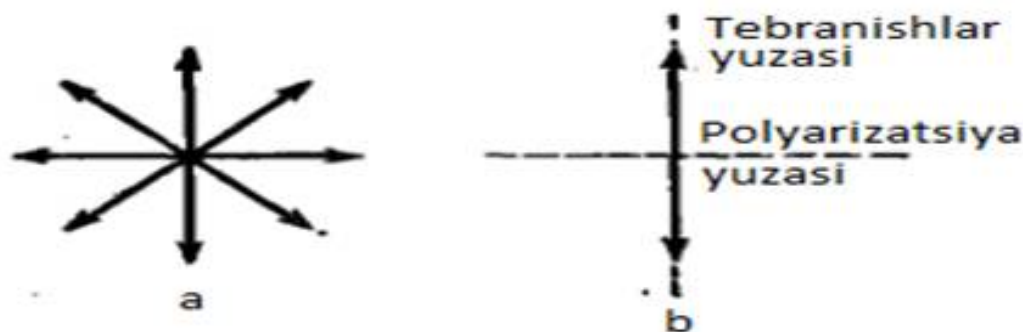
Bunday holda, miqdoriy polarografik tahlil deyarli mumkin emas. Akademik Frumkin nazariyasida maksimal hodisani to'la-to'kis tushuntiradi. Ushbu nazariyaga ko'ra, maksimal sababi - sirt zo'riqishidagi farqning ta'siri ostida yuzaga keladigan simobli tomchining sirtining harakati. Potensial va sirt tarangligi o'rtasidagi munosabatlar elektrokapilyarlarni egriligi bilan tavsiflanadi. Kuchlanish kuchayib boradigan elektrokapilyarlar egriligi maksimalgacha sirt tarangligi kuchayadi - egri chizig'ining ortib borishi va past tomon harakatlanishi sodir bo'ladi.

Nazorat savollari:

1. Polyarografik usul- qanaqa tok kuchini o'lchashga asoslangan?
2. Elektrodda ionlarni qayta ishlash jarayoni qaysi bosqichlarda bo'ladi?
3. Qattiq elektrodlardan foydalanganda qaysi munosabatlar kuzatiladi?
4. Polarogramlarni buzadigan va polarografiya qilishni qiyinlashtiradigan holatlar nima?

2.8. POLARIMETRIK USUL NAZARIYASI

Nurning elektromagnit nazariyasiga ko'ra, yorug'lik to'lqinlari ko'ndalang to'lqinlardir, ya'ni ularning tebranishlari nur yo'nalishiga perpendikulyar bo'lgan tekislikda sodir bo'ladi. Tebranishlar tabiiy nurda uning yo'nalishiga perpendikulyar bo'lgan barcha tekisliklarda sodir bo'ladi (2.34-rasm, a). Yorug'lik turli kristallar orqali o'tayotganda, ularning ba'zi panjaralari faqat ma'lum bir yo'nalishli tebranishlar nurlaridan o'tadi. Kristalldan chiqib ketgach, nurning tebranishlari faqat bitta tekislikda sodir bo'ladi. Tebranishlarifaqat bir tekislikda sodir bo'lgan nur, polarizatsiyalangan nur deb ataladi.



2.34-rasm. (a) tabiiy va (b) polarizatsiyalangan nurlar

Nurning tebranishlari sodir bo'lgan polarizatsion nurning tebranishlar tekisligi va unga perpendikulyar bo'lgan nurning polarizatsiya tekisligi deb ataladi (2.34-rasm b).

Barcha moddalar va eritmalar polarizatsiyalangan nurga bo'lgan munosabatiga qarab ikki toifaga bo'linishi mumkin. Yorug'lik polarizatsiyasi tekisligini o'zgartira oladigan moddalar optik jihatdan faol moddalardir; yorug'likning polarizatsiya tekisligini o'zgartira olmaydigan moddalar optik jihatdan faol emas. Polarimetrik tahlil usuli optik faol muhitdan o'tgan yorug'lik nurining polarizatsiya tekisligining aylanish burchagini o'lchashga asoslangan. Polarizatsiyalangan nurni anizotropik — optik faol muhit orqali o'tayotganda ikkita ta'sir paydo bo'lishi mumkin:

- 1) tebranish yo'nalishini o'zgartirish ya'ni polarizatsiya tekisligining aylanishi;
- 2) yassi polarizatsiyalangan nurni turli yo'nalishlarda aylanishga ega bo'lgan ikki

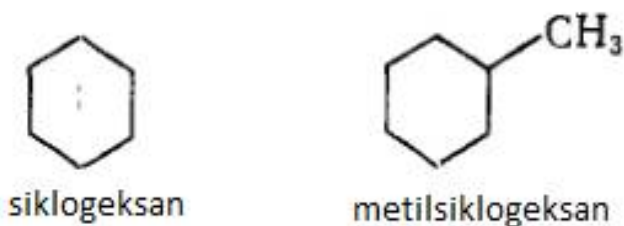
qismga ajratish.

Avval birinchi ta'siri (effekti)- polarizatsiya tekisligni paydo bo'lishini ko'rib chiqamiz. Moddalarning optik faolligi ikki omilga bog'liq:

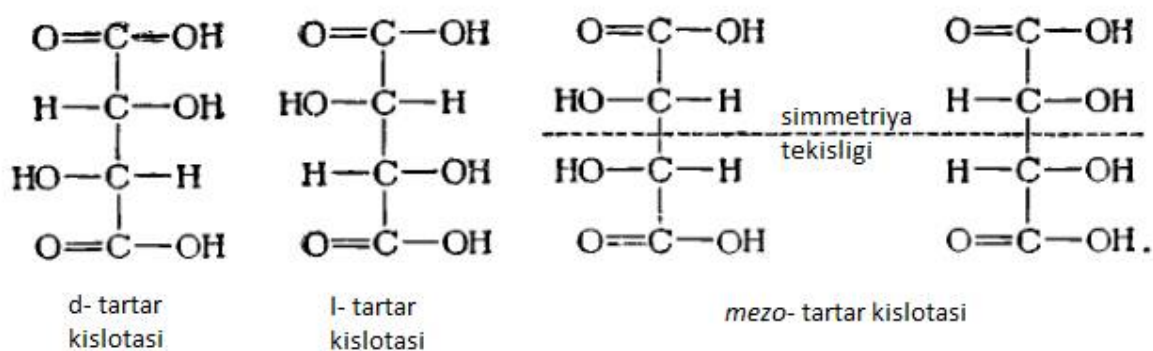
- 1) kristall panjaraning xususiyatlari;
- 2) modda molekulasining tuzilishining xususiyatlari.

Ushbu omillarga qarab optik faol moddalar ikki turga bo'linadi. Kristallar, masalan, Kvarts SiO_2 , natriy xlorat NaClO_3 va boshqalar. Kristalli cho'kmalarning optik faolligi, masalan: TeAuCl_4 va PbCl_2 aniqlash uchun kristalli kimyoviy moddalar ishlatiladi. Eritmada yoki eritishda, ya'ni kristall panjarani yo'q qilganda, bunday kristallar optik faollikni yo'qotadi.

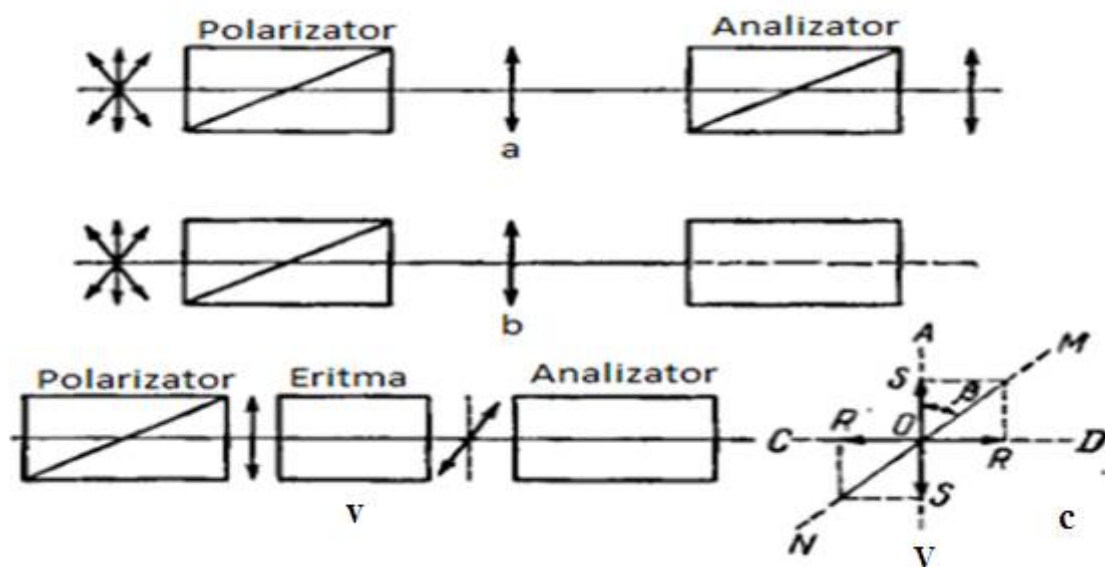
Mikroskopik usulda kristall polarizatsiya tekisligining aylanishi ayniqsa keng qo'llaniladi. Kristallar aylanish yo'nalishi (o'ng yoki chap aylanish), aylanish darajasi va boshqa bir qator ta'sirlar bo'yicha bir - biridan farq qiladi. Ushbu optik ko'rsatkichlar kristallarning muhim xususiyatlari hisoblanadi. Ikkinchi turdagi moddalar faqat erigan yoki gazsimon holatda faoldir. Ularning optik faolligi molekulalarning tuzilishining o'ziga xos xususiyatlariga bog'liq. Ushbu toifadagi moddalar asosan organik moddalarni o'z ichiga oladi; glyukoza, tartarik kislota, morfin va boshqalar. Misol uchun, siklogeksan molekulasi nosimmetrik va optik jihatdan faol emas va metil siklogeksan molekulasi simetrik va optik jihatdan faol emas:



Tartarik kislota to'rtta shaklda mavjud bo'lishi mumkin, ulardan ikkitasi optik jihatdan faol, ikkitasi simmetriya tekisligiga ega va optik jihatdan faol emas.



Optik faol moddalar eritmalarini tahlil qilish. Shubhasiz, bir necha ming optik faol moddalar polarimetrikusul bilan tekshirilishi mumkin. Agar bunday moddaning polarizatsiyalangan nurqatlami o'tib ketsa keyin polarizatsiya tekisligi o'zgaradi, ya'ni chiqarilgan nurning polarizatsiya tekisligi polarizatsiya tekisligining aylanish burchagi deb ataladigan ma'lum bir burchakka aylanadi. Polarimetrik tahlil uchun har qanday qurilmaning asosiy qismi polarizator va analizator hisoblanadi.



2.35-rasm. Polarizator va analizatorni polarimetrik o'rganish sxemasi

Ular o'rnatilganda, polarizatsiya tekisliklari bir-biriga parallel, yorug'lik nurlari burchagidan o'tib ketadi (2.35-rasm, (a)). Shunday qilib, analizator 90 ° ga (2.35-rasm, (b)) burilganda polarizatsiya tekisliklari o'zaro perpendikulyar bo'lib chiqadi, yorug'lik nurlari analizatordan o'tolmaydi, chunki polarizatordan o'tgan nurlar tebranishlar tekisligiga va analizator nurlarining o'tish tekisligiga perpendikulyar

bo'ladi. Bunday holda, analizator uchun hech qanday yorug'lik bo'lmaydi. Bu holatda analizator va polarizator mavhumlik sodir bo'ladi. Agar analizator va polarizator mavhumlik holatida bo'lsa, eritmani optik faol moddalarga joylashtirish kerak (2.35-rasm, (v)), keyin analizator uchun paydo bo'ladi.

Nurning ko'rinishi eritmadan chiqqan nur analizatorning tekisligiga perpendikulyar bo'lgan tekislikda emas, balki MN tekisligida o'zgarib turadi va parallelogram qoidasiga ko'ra ikki nur OR va OS. Nur OR analizatorning nurlarining o'tish tekisligida o'zgarib turadi va shuning uchun u orqali o'tishi mumkin (2.35-rasm, (c)). Polarizatorni va analizatorni mavhumlikga qo'yish uchun analizatorni aylantirish kerak, shunda uning tekisligi MN tekisligiga perpendikulyar bo'ladi. Shunday qilib, maydon tekisligining aylanish burchagi aniqlanadi. Bu burchak qatlamning qalinligi, eritmaning konsentratsiyasiga va optik faol moddaning individual xususiyatlariga bog'liq.

Bu miqdorlarning barchasi tenglamalar bilan bog'liq:

$$\beta = \frac{\alpha b C}{100} = \alpha b C' \quad \text{va} \quad (1)$$

$$\Phi = \frac{\alpha M}{100} \quad (2)$$

bu yerda, α - polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi; b -qatlamning qalinligi, sm; c -xamda, g / 100 ml; C' - konsentratsiyasi, g / ml; M -mol massasi; Φ -polarizatsiya tekisligida mollyar aylanishi.

A va Φ qiymatlari o'rganilayotgan moddaning tabiatini tavsiflaydi.

Polarizatsiya tekisligining aylanishi soat yo'nalishi bo'yicha va aksincha bo'lishi mumkin. Birinchi holda, aylanish o'ng tomonga α ijobiy hisoblanadi, ikkinchi holatda - chap tomonga α salbiy hisoblanadi. Polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi α moddaning tabiatiga, polarizatsiyalangan nurning to'lqin uzunligiga va haroratga bog'liq. 2.7-jadvalda ba'zi moddalar uchun to'lqin uzunligiga bog'liq.

2.7-jadval . Polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishining bog'liqligi.

Saxaroza C ₁₂ H ₂₂ O ₁₁		Fruktoza C ₆ H ₁₁ O ₆		Nikotin C ₁₀ H ₁₄ N ₂	
λ , nm	α , gradus	λ , nm	α , gradus	λ , nm	α , gradus
400	+149.9	447	-166	486	-253.5
450	+122.2	479	-151	535	-207.5
500	+99.8	508	-137	589	-162
589	+66.8	535	-107	656	-126
		589	-90		
		656	-76		

2.7-jadvaldan ko'rinib turganidek, to'lqin uzunligi oshishi bilan polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi kamayadi. Haroratning oshishi bilan o'ziga xos aylanish oshadi. Haroratni oshishi, solishtirma aylanish ham oshadi. Misol uchun, invertroza uchun, d-glyukoza va d-fruktoza miqdorlarining darajasi- quyidagi ketma-ketlikka tengdir:

$$\alpha_t = \alpha_{20} - 0,304 (t - 20) + 1,68 \cdot 10^{-3} (t - 20)^2.$$

Shuning uchun polarizatsiya tekisligining aylanish bo'yicha barcha tadqiqotlarda to'lqin uzunligi va haroratning ma'lum qiymatlarini nazarda tutishi kerak. Odatda polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi 20°C , λ_D natriyning sariq chizig'i deb ataladi va $\alpha \frac{20}{D}$. Suyuq va qattiq moddalarning polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi doimiy qiymatdir, masalan:

$$\text{skipitar uchun} - \alpha \frac{20}{D} = -37,24^\circ, \text{ nikotin uchun} - \alpha \frac{20}{D} = -162,0.$$

Optik faoliyati eritmaning molekulyar tuzilishi bilan bog'liq bo'lgan eritmalar uchun polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi ham eritmaning konsentratsiyasiga bog'liq. Haroratning bog'liqligi kabi, polarizatsiya tekis-ligining konsentratsiyaga nisbatan o'ziga xos aylanishining bog'liqligi odatda quvvatli qator shaklida ifodalanadi. Masalan, saxaroza uchun:

$$\alpha \frac{20}{D} = 66,56 + 8 \cdot 10^{-4} \cdot C - 2 \cdot 10^{-4} C^2$$

Ko'pincha muayyan aylanish formulalari aylanishning moddaning

kontsentratsiyasiga va haroratga bog'liqligini ifodalaydi. Misol uchun, 4 dan 40 g gacha 100 ml gacha bo'lgan xamda 0 dan 40 °C gacha bo'lgan haroratda *l*-fruktoza uchun:

$$\alpha \frac{t}{D} = -100,3 - 0,108 C + 0,56 t.$$

Polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi, shuningdek, o'rganilayotgan modda erigan erituvchiga bog'liq.

Shunday qilib, turli murakkab organik moddasisolventlarda d-komfor kislotasining eritmasi polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanish qiymatlariga ega:

	α
Suvda.....	73,3°
Benzolda	+60,0°
Spirta.....	+18,0°

Ba'zi hollarda polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanish vaqtida o'zgarish kuzatiladi. Ushbu hodisa mutarotatsiya deb ataladi va eritmaning bir optik shaklini boshqasiga o'tkazish bilan bog'liq bo'ladi. Shakar sanoatida polarimetrik usuli shakar moddalar tarkibini aniqlash uchun ishlatiladi. Yog'- moy sanoatida yog'larni aniqlash uchun refraktometrik usul bilan birgalikda ishlatiladi. Bir xil ko'rsatkichlarga ega bo'lgan ba'zi yog'larsinishi, polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanish qiymatlari keskin farq qiladi, masalan:

	n	α
Yalpiz moyi.....	1,486	-34°
Ukrop yog'i	1,486	+170°

Farmatsevtika ishlab chiqarishda polarimetriya ba'zi dori-darmonlarni aniqlash uchun ishlatiladi. Shunday qilib, kofur bazilikdan ajratilgan komfur kislotasi, -8,6 ° polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi bilan spirtga aylantiruvchi eritmani beradi, undan ajratilgan komfur kislotasining ba'zi turlari polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi bilan chap aylanadigan eritmani beradi -8,6°, sintetik kamfur kislotasi polarizatsiya tekisligini aylantirmaydi.

Spektropollarimetrik usul

Bir necha optik faol moddalarning aralashmalarini aniqlash uchun polarizatsiya tekisligining o'ziga xos aylanishi to'lqin uzunligiga qarab belgilanadigan spektropolarimetrik usul yotadi. Odatda polarizatsiya tekisligining o'ziga xos yoki molar aylanishining mutlaq qiymati to'lqin uzunligining oshishi bilan kamayadi (2.36-rasm. 1 va 2 e.ch.). Ba'zi hollarda, bu egri to'lqin uzunliklarining o'qini kesib o'tishi mumkin, o'ziga xos aylanish uning belgisini o'zgartiradi (2.37 - rasm. 3 e.ch.). Kesishish nuqtasida modda polarizatsiya tekisligini aylantirmaydi va bu nuqtani yorituvchi to'lqin uzunligi nol aylanish to'lqin uzunligi deb ataladi. Shubhasiz, eritmada turli xil nol aylanish to'lqin uzunligi bo'lgan ikkita optik faol modda mavjud bo'lsa (2.38-rasm), keyin, birinchi moddaning nol aylanish to'lqin uzunligi aylanish o'lchash, eritmada mavjud boshqa moddaning konsentratsiyasini aniqlash. Shunday qilib, polarizatsiya tekisligining aylanish burchagini b moddasining to'lqin uzunligi bilan aniqlagan holda, uning b konsentratsiyasini hisoblash oson:

$$\beta_{\lambda_A^0} = \frac{\alpha_B b C_B}{100} \quad \text{H} \quad C_B = \frac{\beta_{\lambda_A^0} 100}{\alpha_B b} \quad (1)$$

A (C_A) moddaning konsentratsiyasi polarizatsiya tekisligining aylanish burchagi bilan b moddasi uchun nol aylanish to'lqin uzunligi bilan aniqlanadi:

$$\beta_{\lambda_B^0} = \frac{\alpha_A b C_A}{100} \quad \text{H} \quad C_A = \frac{\beta_{\lambda_B^0} \cdot 100}{\alpha_A b} \quad (2)$$

Boshqa murakkab holatlarda, polarizatsiyaning plo qatlamining aylanish burchagi ikki xil to'lqin uzunligida aniqlanishi va ushbu to'lqin uzunliklarida o'rganilayotgan moddalarning polarizatsiya tekisligining o'ziga xos tomonlarini bilish, ikkita tenglamani echish va aniqlangan moddalarning konsentratsiyasini hisoblash mumkin. Misol uchun, A va B moddalarining aralashmasini tahlil qilganda, quyidagilar ma'lum.

Polarizatsiya tekisligining aylanish burchagi - λ_1 :

$$\beta_1 = \frac{\alpha_1^A C_A + \alpha_1^B C_B}{100} b$$

to'liqin uzunligi λ_2 da,

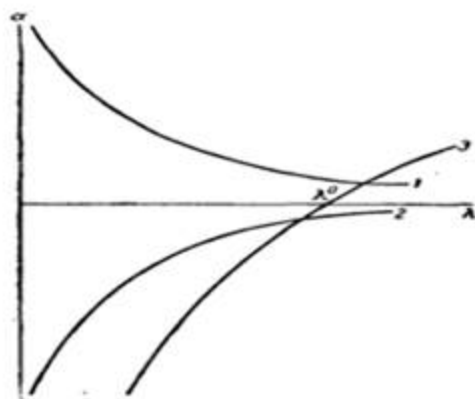
$$\beta_2 = \frac{\alpha_2^A C_A + \alpha_2^B C_B}{100} b$$

$$C_A = \frac{100}{b} \frac{\beta_1 \alpha_2^B - \beta_2 \alpha_1^B}{\alpha_1^A \alpha_2^B - \alpha_2^A \alpha_1^B}$$

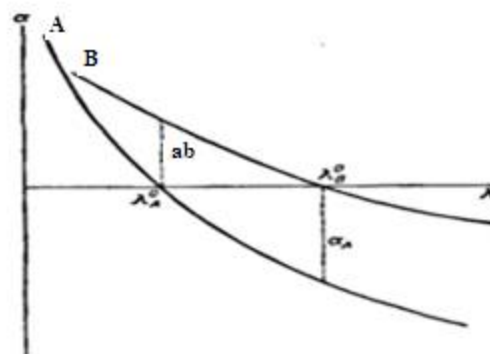
$$C_B = \frac{100}{b} \frac{\beta_1 \alpha_2^A - \beta_2 \alpha_1^A}{\alpha_1^B \alpha_2^A - \alpha_2^B \alpha_1^A}$$

(3)

Ikkala nur sinishi bilan polarizatsiya. Ba'zi organik moddalar kristallari va molekulalari polarizatsiyalangan nurni turli yo'nalishlarda aylanadigan ikkita komponentga — o'ngga aylantirish qobiliyatiga ega . va chap. Ushbu hodisa ikkala nurli sinishi deb ataladi.

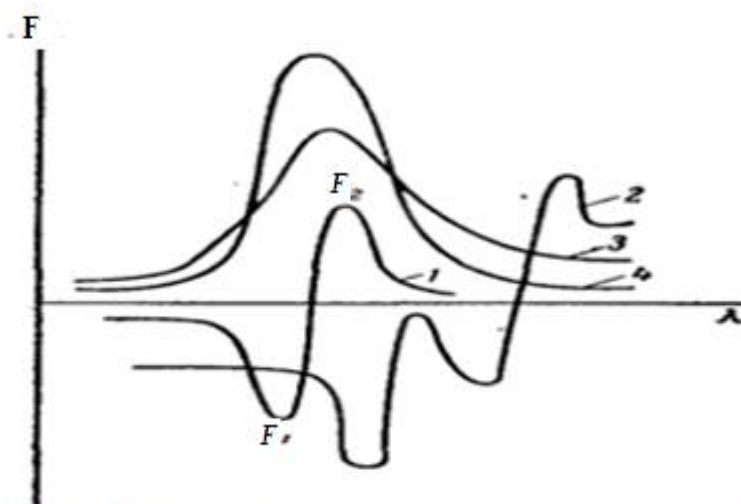


2.36 -rasm. Polarizatsiya tekisligining aylanish burchagi to'liqin uzunligiga bog'liqligi



2.37-rasm. Spektropolyarometrik tahlil chiziqlari

Nurning polarizatsiyalangan nurini bunday soha orqali uzatishda juda murakkab hodisalar paydo bo'ladi.



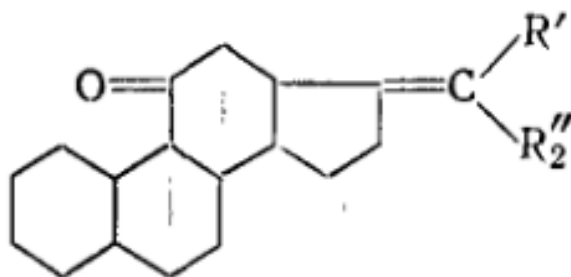
2.38 -rasm. Dispersiyaning egri optik aylanish (1, 2), murakkab organik moddalar uchun differentsial dixronik absorbsiyasi (3) va optik absorbsiya (4).

Moddaning maksimal emilimiga ega bo'lgan to'lqin uzunligi sohasida (2.38-rasm, 4 egri chizig'i), polarizatsiya tekisligining o'ziga xos va molar aylanishining to'lqin uzunligiga bog'liqligi murakkab qonunlarga va bu qaramlikning egri (egrioptik dispersiyasigao'tish) Ikkala nurlanishga ega bo'lgan moddalarni tavsiflash uchun, farqi teng bo'lgan molli (molekulyar) amplituda a qiymatidan foydalanilgan maksimal va minimal nuqtalarda polarizatsiya tekisligining molar aylanishi:

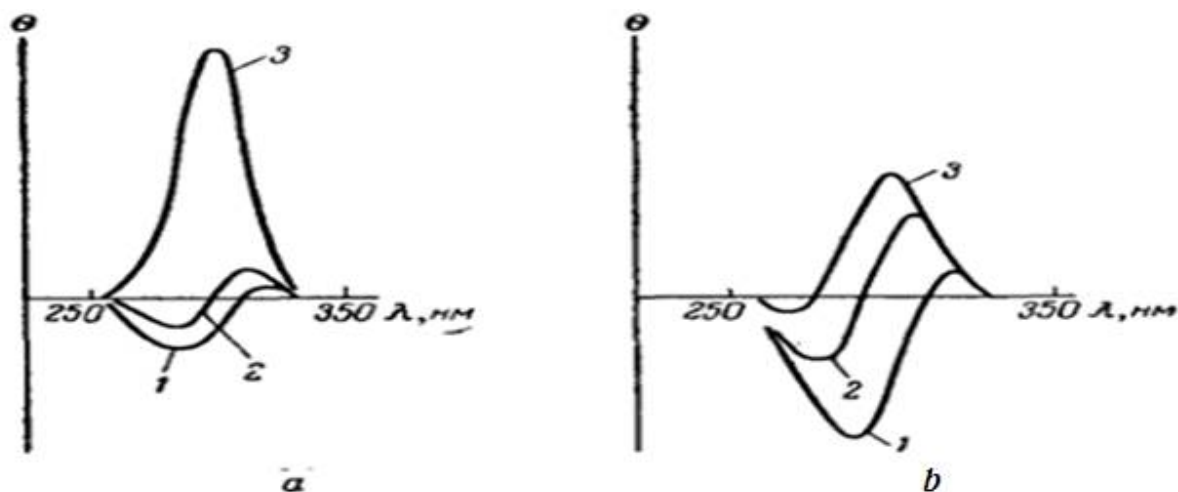
$$\alpha = \frac{F_2 - F_1}{100}$$

Ikkala nurli sinishi hodisasi ham aylana bilan tavsiflanadi KD. Aylana dixronik absorbsiy koeffitsientlari orasidagi farq-chap polarizatsiyalangan yorug'lik va o'ng birlikma bilan ifodalanadi. Dixronik singdirish egri (KD) - to'lqin uzunligi F bog'liqligi - singishi maksimal sohasida qo'ng'iroq shaklidagi shaklga ega (2.38-rasm, 3 e.ch).

Mol amplitudasi, differentsial dairesel dichroic absorbsiyasi, ularning to'lqin uzunligi o'qiga nisbatan joylashishi bularning barchasi o'rganilayotgan moddani xarakterlaydi. Sinishi indeksleri kabi, bularmiqdorlar haroratga juda bog'liqva hal qiluvchi. Harorat tushganda, molar elliptiklik sezilarli darajada oshadi. Shakl bo'yicha misol sifatida. (2.39-rasm (a)) va turli haroratlarda izopentanda menton uchun KD egri chizig'i berilgan.



Ushbu misoldan ko'rinib turibdiki, organik molekula tarkibidagi deputatlar O ning Molli elliptikasining qiymatiga va KD egri joylashuviga katta ta'sir ko'rsatishi mumkin. OAT (optik aylanishining tarqalishi) va F ning molar aylanishi ham molekula tuzilishiga bog'liq. (2.40 va 2.41-rasm), bo'yicha xolesterin izomerlari uchun egri chiziqlar berilgan. OAT egri chiziqlari belgilari-izomer molekulasida ikkala bog'lanish holati bilan ajralib turadi. Optik aylanish dispersiyasini o'rganish uchun polaris ishlatiladi-monoxromatorlarning yorug'lik manbai sifatida ishlatiladigan metrlari, muayyan to'lqin uzunligi nurini beradi. Monoxromatik yorug'lik nurining analizatoridan chiqishi juda zaif bo'lgani uchun, qabul qiluvchilarni ta'sirchanligini qo'llash kerak. Polarizatsiya tekisligining aylanish burchagini aniqlash turli to'lqin uzunliklari ichida, keyin molar aylanishni hisoblab chiqadi va optik aylanish dispersiyasining egri chiziqlarini quradi. Dixroizm o'rganish uchun asboblarda yorug'likning monoxromatik nurlari ikki o'zaro perpendikulyar yo'nalishda polarizatsiya qilinadi va yo'nalishga qarab yorug'likning turli xil singishi mavjud bo'lgan o'rganiladigan eritma orqali o'tadi. Analizator uchun optik zichlik o'zaro perpendikulyar yo'nalishlarda aniqlanadi, turli xil to'lqin uzunliklarida ϵ dichroic absorbsiyasi va molar elliptikligi aniqlanadi.



2.39-rasm. Aylana nur utishi natijasida egri chiziqlarning farqi.

a- haroratga bog'liqligi;

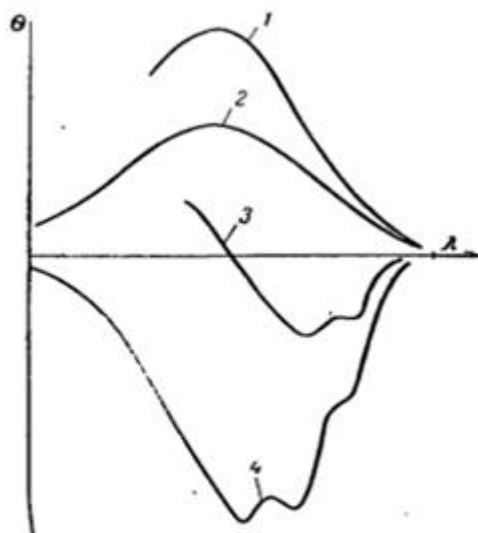
b-eritmaga bog'liqligi

Dixroizm va optik aylanish dispersiyasini o'rganish usuli juda murakkab h shuning uchun an'anaviy analitik maqsadlar uchun kamdan-kam hollarda qo'llaniladi, garchi bu qiymatlar va eritmada faol moddaning opti-Cheski kontsentratsiyasi o'rtasida polarizatsiya tekisligining kontsentratsiyasi va aylanishi o'rtasida bir xil bog'liqlik mavjud. Biroq, ba'zi hollarda, dairesel dixroizm usuli spektral usullar bo'yicha bir qator afzalliklarga ega. Misol uchun, ketosteroid karbonil guruhini gidroksilga qayta tiklash jarayonini o'rganishda infraqizil spektroskopiya usulini qo'llash qiyin, chunki mos solventning yo'qligi va ultrabinafsha mintaqada etarli darajada aniq Maxima yo'qligi tufayli qiyin. Steroidning karbonil guruhi bilan kontsentratsiyasining pasayishi dumaloq dixroizm usuli bilan aniqlanishi mumkin. Yengil gidrolizni o'rganish uchun ultrabinafsha spektroskopiya yaroqsiz, chunki reaksiya aralashmasida boshqa xromoforlar mavjud bo'lib, ularning ta'rifiga aralashib ketadi. Dumaloq dixroizm usuli bilan hosil bo'lgan ketonning kontsentratsiyasini osongina aniqlash mumkin. Ushbu usul organik kimyoda ko'plab nazariy masalalarni hal qilish, xususan, funktsional guruhlarining nisbiy joylashuvini va deputatlarning o'zaro ta'sirini aniqlash uchun eng katta qo'llanmani topadi.

Zamonaviy polyarometrik asbob-uskunalari.

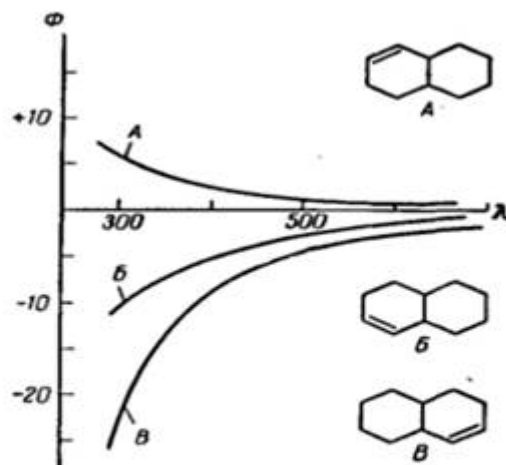


Kristall moddalarni tahlil qilish. Polarimetrik tadqiqotlarda kristalli moddalarni o'rganish alohida o'rin tutadi. Batafsil bu savollarmineralogiya va mikroskopiya kurslarida tasvirlangan, bu erda biz faqat ba'zi oddiy ma'lumotlarni ko'rib chiqamiz. Mikrokristalloskopik tadqiqotlar polarizatsiya mikroskopi yordamida amalga oshiriladi. Agar kristall kesishgan polarizator va analizator o'rtasida kiritilsa va uni aylantirsa, unda ma'lum lavozimlarda u qorong'i bo'ladi-söndürülür. Agar söndürme kristalning qovurg'asining nurining parallel yo'nalishi bilan kuzatilsa, u to'g'ri burchak deb ataladi, agar u ma'lum bir burchak hosil qilsa — burchak burchagi — agar u kristalning diagonallari bilan mos keladigan bo'lsa — nosimmetrikdir.



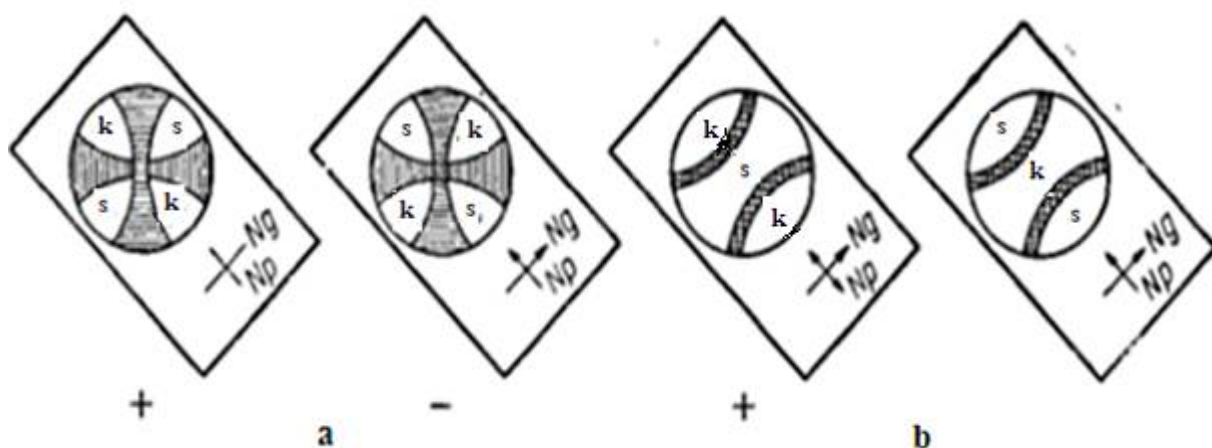
2.40-rasm. Ketosteroidni turli o'rinbosarlari bilan dixronik egri chizig'i:

1— $R'=H$, $R''=CN$; 2— $R'=CH_3$, $R''=CN$;
3— $R'=CN$, $R''=C_2H_5$; 4— $R'=CN$, $R''=H$.



2.41-rasm. xolesten izomerlari uchun optik aylanish egri dispersiyasi.

Bertran linzalari va kompensatsion gips plitasi yordamida konvergent polarizatsiyalangan nurda kuzatish mumkin. Shu bilan birga olingan rasmga qarab (2.42-rasm) bir tomonlama yoki ikki tomonlama kristalning zarbasini aniqlash mumkin, va uning rangi tabiatiga ko'ra-kristalning belgisi hisoblanadi. O'zaro perpendikulyar yo'nalishdagi sinishi indekslari maksimal qiymatlarga mos keladigan kristallar ijobiy, minimal—salbiy deb ataladi. Muayyan sinishi ko'rsatkichlari bilan suyuqliklarni qo'llash orqali kristalning sinishi indeksini aniqlash mumkin.



2.42-rasm. Kristallarni polyarimetrik aniqlashni ko'rinishi

a-bir ko'zli; b-ikki ko'zli; s-sariq rangli; k-ko'k rangli

2.8-jadval. Kumush ionining ba'zi kristal kimyoviy xususiyatlari

Cho'kma	Simmetriya turi	Yutishi	Sindirish ko'rsatkichi
$\text{Ag}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Triklin	Egri 30°	2.36
Ag_2CrO_4	Rombik	To'g'ri	2.4 dan 2.7 gacha
Ag_2AsO_4	Kubik	-	1.96

Polarimetrik tadqiqot usulidan foydalanish mikrokristalloskopik tahlil imkoniyatlarini sezilarli darajada kengaytiradi.

Nazorat savollari:

1. Polyarografik usul- qanaqa tok kuchini o'lchashga asoslangan?
2. Elektrodda ionlarni qayta ishlash jarayoni qaysi bosqichlarda bo'ladi?
3. Qattiq elektrodlardan foydalanganda qaysi munosabatlar kuzatiladi?
4. Polarogramlarni buzadigan va polarografiya qilishni qiyinlashtiradigan holatlar nima?

2.9. POTENSIOMETRIYA USULI

Potensiometriya elektrokimyoviy tahlilning asosiy usullaridan biri bo'lib, tahlil qilingan eritmada cho'ktirilgan elektrod salohiyatini o'lchashga asoslangan. Elektrodning potentsiali ionlarning konsentratsiyasining (yoki ancha faolligining) o'zgarishi bilan o'zgaradi, elektrodni eritma bilan almashtirilgan. Shu asosda Nernst tenglamasiga muvofiq eritmaning tarkibi bo'yicha miqdoriy ma'lumotni olish mumkin:

$$E=E^0 + \frac{RT}{zF} \ln C$$

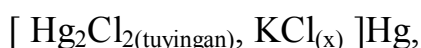
O'lchov uchun zarur bo'lgan o'rnatish elektrotlar - juftlik elektrodidan va indikatorli elektrodan, shuningdek, potentsialni o'lchash uchun qurilmadan iborat.

Yuqori qarshilik voltmetrlari bo'lgan potensial farqlarni o'lchash vositalari keng tarqalgan. Bunday ishlab chiqariladigan qurilmalar odatda pH metrlari yoki ionomerlari deb ataladi, chunki ular pHga sezgir yuqori qarshilikli shisha elektrod yoki tegishli ion faol elektrodli hujayralar potentsialini o'lchash uchun mo'ljallangan. Ushbu asboblarning o'lchovi ikkala millivolt va pH birliklarida sozlangan. Potensiometriyaning jadal rivojlanishi eritmada ko'plab ionlarning kontsentratsiyasini to'g'ridan-to'g'ri aniqlashga imkon beradigan turli xil ion-qay elektrodning paydo bo'lishi bilan bog'liq. Potensiometrik analitik usullar elektrod va potentiometrik titrlashda empirik ravishda o'lchangan elektron EMF potentsialidan elektrod reaksiyasidagi ishtirokchining faolligini yoki kontsentratsiyasini topish uchun Nernst (1) tenglamasidan foydalanib, to'g'ridan to'g'ri potentsialometriyaga (ionometriyaga) bo'linadi. Ushbu usulda munosib nuqta ekvivalent nuqtaga yaqin potentsialda keskin o'zgarish (o'tish) bilan aniqlanadi. Potensialni o'lchash uchun mos elektrodlardan birini tanlang, ulardan biri mos yozuvlar elektrodi, ikkinchisi esa indikator.

Yo'naltirilgan elektrodlar

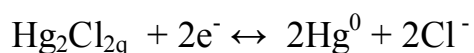
Ko'pgina elektrokimyoviy usullar uchun, uning potentsiali ma'lum bo'lgan yarim evolyutsiyaga ega bo'lish maqsadga muvofiq, o'rganilayotgan eritma tarkibidan doimiy va to'liq mustaqildir. Bu mos yozuvlar elektrodi deyiladi, etarlicha kichik oqimlardan o'tib, deyarli o'zgarmas va takrorlanadigan potentsialni saqlaydi. Ishlatiladigan elektrodlar kalomel va kumush xlor elektrodlarini o'z ichiga oladi.

Kalomel elektrodleri quyidagicha ifodalanadi:



bu erda x - kaliy xloridning molyar kontsentratsiyasi.

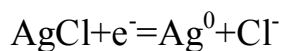
Elektrod reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



Kalomel elektrodning standart vodorod elektrodiga nisbatan salohiyati 25° C da 0,242V dir . Kumush xlorid bilan to'yingan KCl eritmasiga botgan kumush elektrod kalomel elektrodga o'xshash tizimni hosil qiladi:



bu erda x-molyar konsentratsiya KCl konsentratsiyasi. Elektrod reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ta'riflanadi:



Standart vodorod elektrodiga nisbatan kumush xlor elektrodining potentsiali

25 ° C da 0.1976 V ni tashkil qiladi .

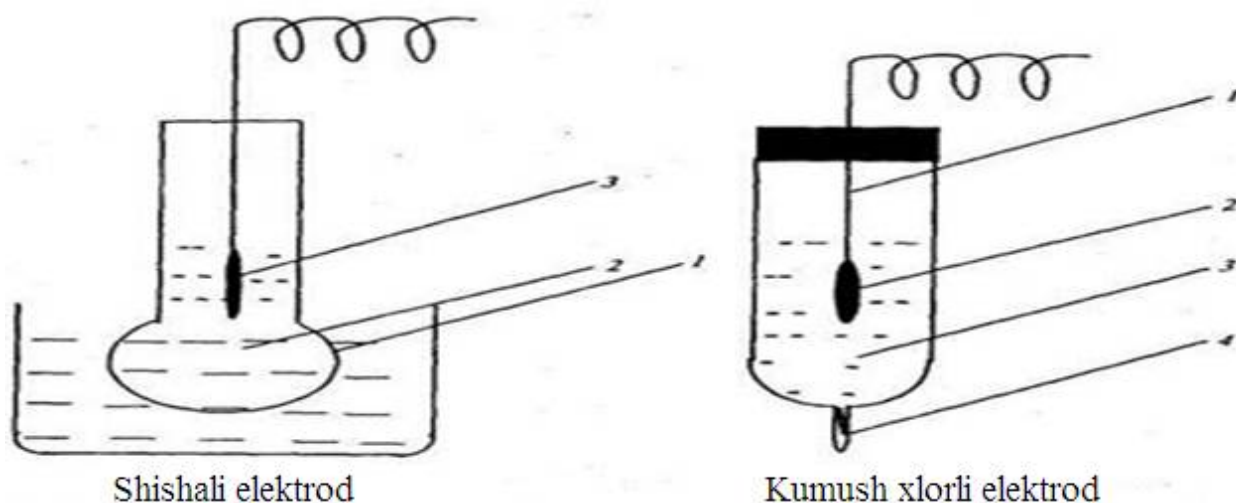
Ko'rsatkich elektrodleri

Tahlil qilinayotgan eritmada referent elektrod bilan birgalikda ishlatiladigan elektrodga indikator deb nom berilgan, uning salohiyati analit konsentratsiyasiga bog'liq. Ko'rsatkichli elektrodler ikki turga bo'linadi - metall va membrana. Indikatorli elektrodler sifatida, masalan, Ag, Cu, Hg, Pb, Cd kabi qaytaruvchi yarim reaksiyalarni berishga qodir metallar mavjud. bu metallarning potentsiallari qayta ishlab chiqariladi va taxminiy ravishda eritmada ionlarning faolligini aks ettiradi. Biroq, barcha metallar indikator elektrodleri ishlab chiqarish uchun mos emas, chunki ular tarkibidagi stress yoki kristalli deformatsiyalarga va yuzalarida oksid qatlamlari hosil bo'lishiga qarab qayta ishlab chiqarilmaydigan potentsiallar bilan ajralib turadi. Ushbu metallar Fe, Ni, Co, W, Cr ni o'z ichiga oladi.

Metall indikatorli elektrodler nafaqat o'z ionlarini aniqlash uchun ishlatiladi, ular kationlari bilan kam eriydigan tuzlarni hosil qiladigan anionlarga bevosita ta'sir ko'rsatadi. Bunday holatda, faqat eritilgan tuz bilan o'rganilgan eritmani to'ldirish kerak. Masalan, kumush elektrodning potentsiali AgCl bilan to'yingan eritmada konsentratsiyasini to'g'ri aks ettiradi (2.43-rasm) .

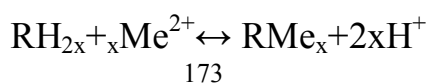
Membrananing materialiga qarab, elektrodler qulay tarzda to'rt toifaga bo'linadi:

- 1) shisha elektrodler;
- 2) suyuq membranalar bilan elektrodler;
- 3) qattiq membrana elektrodleri;
- 4) gaz sezgir membranalari bo'lgan elektrodler.



2.43-rasm. Metall elektrodleri

Shisha elektrodni batafsilroq ko'rib chiqamiz. Olingan eritma, AgCl bilan to'yingan HCl (0,1 M) eritmasi bilan to'ldiriladi. Quvvatli simlar potentsialni o'lchash uchun qurilmaning qutblaridan biriga tashqi ta'sir sifatida xizmat qiladigan eritma ichiga botiriladi. Kumush elektrod vodorod ionlari uchun tanlangan. Aslida sezgirlik uchun o'rtacha pH o'lchami elektrodning uchida nozik shisha membranadir. pH-nozik shisha ishlab chiqarish uchun, 22% Na₂O, 6% CaO, 72% SiO₂ tarkibili oksidlardan foydalaniladi. Ushbu kompozitsion plyonkada pH 9 ga yuqori aniqlik beriladi. Oliy pH da membran Na⁺ ionlariga sezgir bo'ladi. Gigroskopik bo'lmagan ko'zoynaklarning vodorod ionlari uchun tanlanganligi yo'qligiga e'tibor qaratish lozim. Shuning uchun elektrodni sozlashdan avval 8 soat davomida namlash kerak, ishning oxirida yana suvga solinishi kerak. Suyuq membranalarni qo'llash, ularning muayyan ion bilan qay tarzda reaksiyaga kirishayotgani tahlil qilingan eritma va aralashmagan suyuqlik o'rtasida yuzaga keladigan salohiyatga ega ekanligiga asoslanadi. Suyuq membrana ega bo'lgan elektrod shisha idishdan farq qiladi, chunki ma'lum va doimiy faoliyatga ega bo'lgan eritma tahlil qilinadigan eritmada suv bilan aralashmagan organik suyuqlik bilan ajralib chiqiladi. Organik suyuqlik kislotali, asosiy yoki xelatlovchi funksional guruhlarini o'z ichiga olgan suvga chidamsiz, organik ion almashinuvchan. Agar muvozanat ikki marta katkılı kationining suvli eritmasi bilan o'rnatilsa, bu jarayon quyidagicha ifodalanishi mumkin:



Organik o'zgarishlar suv fazasi organik o'zgarishlar suvli faza qayta-qayta ishlash, suyuq ion almashinuvi bilan deyarli butunlay Katyonik shakli RME_x mumkin, va bu shaklda u Me^{n+} aniqlash uchun elektrodlar uchun qo'llaniladi.

Amaliy jihatdan eng katta qiziqish Ca va K - elektrodlar. Ushbu elektrodlar texnologik va ilmiy tadqiqotlar uchun ham, tibbiyotda ham katta ahamiyatga ega. Eterning kaltsiy bilan yaqinligi elektrodning tanlanishini belgilaydi. Elektrodning kaltsiy ionlariga ta'sirchanligi Mg^{2+} ionlariga 50 marta, Na^+ va K^+ ga 1000 martadir. Elektrod 10^{-5} g-ion / l va usti konsentratsiyali kaltsiy ionlarining faolligini aniqlash uchun ishlatilishi mumkin .

K-elektrod juda kam miqdordagi natriy fonida kam miqdordagi kaliyni aniqlashi kerak. K-elektrod antibiotik valinomisin suyuqlik membranasi sifatida ishlatadi, bu kaliy bilan natriyga qaraganda ancha yuqori. Natriy borligida kaliyni aniqlanganda, bunday suyuqlik membranasi selektivlik koeffitsienti bilan 10,000 dan ortiq bo'ladi.

Mahalliy sanoatda Ca^{2+} , K^+ , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- suyuq membranalar bilan selektiv elektrodni ishlab chiqarish o'zlashtirildi . Qattiq membranalar bilan elektrodning istiqbolli tatbiqi. Ba'zi oynalar kationlar uchun tanlanganidek, katyonik bo'shliqlarga ega bo'lgan membranalar anionlar uchun tanlangan. Ta'riflangan va Cl^- , Br^- , I^- , Cd^{2+} , Cu^{2+} , CN^- , S^{2-} , SCN^- kabi qattiq membranalar bo'lgan elektrodlar qo'llaniladi .

Potensiometrik o'lchovlar

Tahlilning yakuniy bosqichida to'g'ridan-to'g'ri potentiometrik o'lchov ishlatiladi. Bunday o'lchovlarning usuli oddiy va analog elektrodning potentsialini bir xil moddaning standart eritmasiga tushirilgan bir xil elektrod salohiyati bilan analitning eritmalari bilan taqqoslashdan iborat. Ma'lum konsentratsiyali yoki faollik echimlari uchun elektrod salohiyatini o'lchab, siz o'sha sharoitda eritmaning potentsialini o'lchash yo'li bilan siz o'sha moddadan olingan eritmaning konsentratsiyasini (faoliyatini) topa oladigan kalibrlash grafigini yaratishingiz mumkin. Kalibrlash usuli bunday qulayliklarni soddalik, expressnet, uzoq muddatli aniqlash uchun qulaylik bilan birlashtiradi.

Potensiametriyada ishlatiladigan zamonaviy asbob uskunalar



Potensiyometrik titrlash

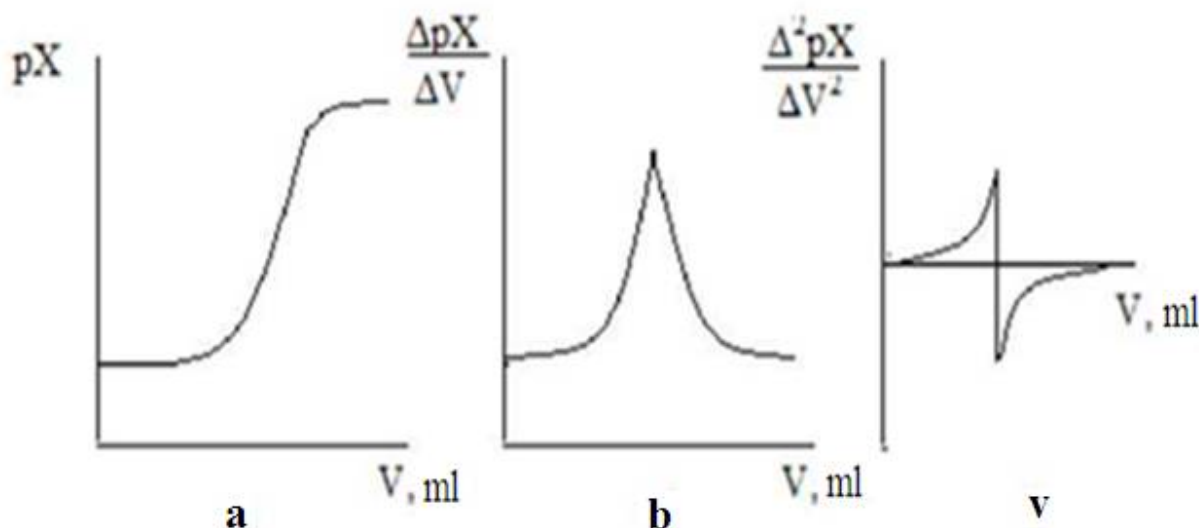
Kerakli indikatorli elektroddan foydalanib, ekvivalent nuqtani aniqlash qulaydir. Bu usul ayniqsa loyqa va rangli eritmalarini aniqlashda foydalidir. Potentiometrik usul titrlashning barcha turlari uchun ishlatilishi mumkin: kislota-asos, redoks, kompleksometrik, yog'ingarchilik.



Biror narsani potentsial metrik usuli bilan aniqlashda quyidagilarni yodda tutish kerak:

- 1) usuli sezgirliги indikator elektrodning to'g'ri tanlovi bilan aniqlanadi;
- 2) nuqta yaqinidagi o'tish miqdori kattaroq bo'lsa, standart va sinov eritmalari konsentratsiyasi qanchalik yuqori bo'lsa;
- 3) atlamaning kattaligi zaif kislota yoki zaif tayanchning ionlash barqarorligiga, va qancha kattaroq bo'lsa, shunga mos keladigan muqovaga bog'liq;
- 4) ikki yoki undan ortiq moddalar aralashmalari titrlashda, yuqori darajadagi ionlashtiruvchi modda, redoks potentsiali, PR qiymati yoki olingan murakkab tarkibiyning barqarorligi birinchi titrlanadi;
- 5) Titrlash boshlanishida titragan katta qismlarga quyiladi va mos keladigan nuqta yaqinida (bu qurilma ko'rsatkichlarida katta o'zgarishlar ko'rsatiladi) standart eritma 0,2 ml dan ko'p bo'lmagan teng bo'laklarga quyiladi.

Titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash uchun turli usullardan foydalanish mumkin. (2.44-(a) rasm) pH ning qo'shilgan titandan chiqadigan hajmiga bog'liqligini ko'rsatishning eng oddiy usuli. Titrlashning oxirgi nuqtasi egri vertikal ko'tarilishiga mos keladigan qismning o'rta nuqtasi sifatida tasviflanadi. Ammo bu usul har doim titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlashga imkon bermaydi, ayniqsa moddalar yoki kichik qiymatlardagi moddalar aralashmasini titrlashda tegishli fizik-kimyoviy parametr (doimiy beqarorlik, redoks salohiyati va boshqalar). Oxirgi nuqtani hisoblashning boshqa usullari titrant hajmining $\Delta pX / \Delta V$ miqdori bo'yicha (2.44-(b) rasm) potentsial o'zgarishlarni aniqlaydi yoki titrning hajmining $\Delta^2 pX / \Delta V^2$ bo'lgan (2.44-(v) rasm) ikkinchi nuqtadan iborat bo'ladi.



2

.44-rasm. Titrlash egri chiziqlari

Ionomerler va pH metr potensial farqni aniqlash uchun o'lchovni sozlash uchun yuqori qarshilikli zavod tomonidan tayyorlangan voltmترلardan foydalaniladi pH birliklari va millivolts. Bunday qurilma EV-74, pH-340, pH-510 "Expert-001" va boshqalarni o'z ichiga oladi. (elektron pH ni nazorat qilish uchun), platina (redoks potensialini nazorat qilish uchun), ion-selektiv kumush (halidlarni nazorat qilish uchun), kaliy, kaltsiy, florid va boshqalar kabi mos yozuvlar elektrod sifatida kumush xlor elektrodلari ko'proq ishlatiladi.

1. Ca^{2+} ionlarining turli konsentratsiyali CaCl_2 eritmalri uchun Ca^{2+} selektiv elektrodining elektrod salohiyati kumush xloridga nisbatan o'lchanadi:

$C(\text{Ca}^{2+}), \text{mol/dm}^3$	$1 \cdot 10^{-1}$	$1 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$1 \cdot 10^{-4}$
E, mB	100,0	46,0	-7,0	-60,0

Olingan eritmada Ca^{2+} selektiv elektrodining (E_x) elektrod salohiyati 34,0 mV edi.

Namuna ichidagi kaltsiyning massa ulushini hisoblang. Berilgan: Ca^{2+} elektrod potensial o'lchov natijalari standart CaCl_2 yechimlari selektiv elektrod qurish $E-pC(\text{Ca}^{2+})$ koordinatalarida kalibrlash diagrammasi (2.45-rasm). jadvaliga ko'ra $E_x = 34,0 \text{ mV}$ $pC(\text{Ca}^{2+}) = 2,25$ va $C(\text{Ca}^{2+}) / \text{dm}^3 5,6 \cdot 10^{-3} \text{ mol}$.

Eritmada Ca^{2+} massasi :

$$m(\text{Ca}^{2+}) = C(\text{Ca}^{2+}) \cdot V \cdot A,$$

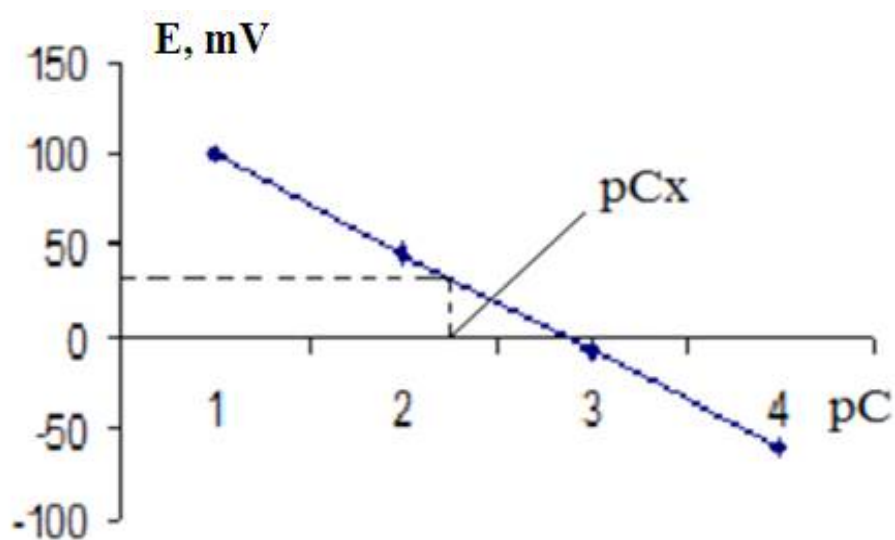
qayerda V – sm^3 tayyorlangan eritma hajmi; A – Ca^{2+} , g / atom atomining massasi

$$m(\text{Ca}^{2+}) = 5,6 \cdot 10^{-3} \cdot 200 \cdot 40 = 44,8 \text{ mg}$$

tahlil tuzlarning CaCl_2 dagi Ca^{2+} massa ulushi:

$$A = 40 / 111 = 0,36$$

Grafika yordamida hisob-kitoblarda standart va test eritmaları eritmalarning doimiy ion kuchi bilan ta'minlash uchun bir xil miqdorda befarq elektrolit bilan aniqlanadi.

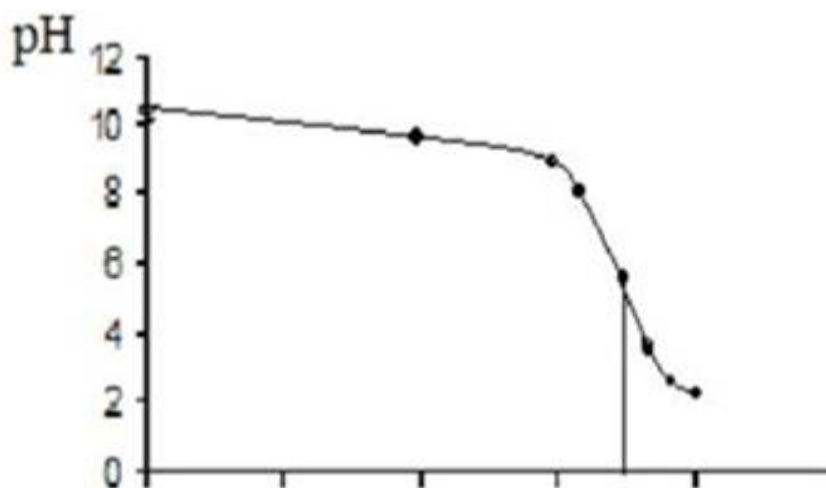


2.45-rasm. Kalibrlash grafigi

2. $20,00 \text{ sm}^3$ hajmli metilamin – CH_3NH_2 eritmasi $100,00 \text{ sm}^3$ ga teng hajmli shishada suyultirildi. Olingan eritmaning namunasi $10,00 \text{ sm}^3$ ga teng bo'lib, shisha elektrod bilan $0,1000 \text{ n}$ HCl bilan potentiometrik titrlanadi. pH-V koordinatalarida titrlash egri chizig'ini tuzamiz va quyidagi ma'lumotlardan foydalanib metilamin konsentratsiyasini aniqlaymiz:

$V_{\text{HCl}}, \text{sm}^3$	12,0	15,0	17,0	17,5	17,8	18,0	18,2	18,5	19,0
pH	10,36	9,96	9,43	9,17	8,28	5,99	3,28	2,84	2,58

Biz titrlash egri chizamiz: vertikal qismning o'rtasidan vertikal chiziq tushiramiz. 18,0 sm³ li teng ekvivalent hajmi. HCl bilan metilamin reaksiyasida $\text{CH}_3\text{NH}_2 + \text{HCl} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{NH}_3\text{Cl}$ reaksiyasi davom etadi. Shuning uchun, metilaminning ekvivalenti 1 dir. Quyidagi formula bilan hisoblangan CH_3NH_2 tarkibiga egri titrlash deyiladi



2.46-rasm. Egri titrlash

Nazorat savollari:

1. Potensiometriya tahlil qaysi tahlil usuliga kiradi?
2. Ishlatiladigan elektrodlar nomini ayting?
3. Potensiyometrik titrlash qaysi eritmalarni ishlatishda qo'llaniladi?
4. Potentsiametrik usuli bilan aniqlashda nimalarni yodda tutish kerak?

2.10. XROMATOGRAFIK TAHLIL

XROMATOGRAFIYA USULINING UMUMIY XUSUSIYATLARI

Xromatografiya ko'p komponentli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratish va moddalarning fizik - kimyoviy xossalarini o'rganish usuli tarzida juda keng qo'llaniladi. Bu usul murakkab tarkibli suyuq va gazsimon aralashmalarni tahlil qilishning samarali usulidir. Bu usulda qattiq moddalar suyuq yoki gazsimon holatga o'tkazilgandan keyin tahlil qilinadi. Xromatografiya usuli faqat kimyoda va biologiyadagina emas, balki fan texnikaning boshqa ko'pchilik sohalarida ham

muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda. Gaz xromatograflari Venera (Zuhra) atmosferasiga tushirilgan asboblarda yaxshi ishladi. Tahlilning xromatografiya usuli ajratish va tekshirish usuli bo'libgina qolmay, u shuningdek ilmiy tadqiqot usuli hamdir.

Zamonaviy xromatografik asbobi



Xromatografik usul kimyoviy birikmalar va ularning reaksiyalarini o'rganish bilan bog'liq barcha sohalar uchun qimmatlidir. Ushbu uslub bilan hal qilingan asosiy muammolar quyidagilar.

- 1) murakkab aralashmaning uning tarkibiy qismlariga bo'linishi;
- 2) kimyoviy birikmalarning identifikatsiyalash va gomogenligini aniqlash;
- 3) murakkab aralashmaning bir yoki bir nechta komponentlarini miqdor jihatidan aniqlash;
- 4) molekulyar tuzilishini aniqlash.

Xromatografik usul juda ishonchli, agar u bu usul bilan ajralib turmasa, modda bir hil deb hisoblanishi mumkin.

Adsorbsiyalash xromatografik ajratish usuli suyuq yoki gazsimon fazani qattiq bir qatlamli sorbent qatlami (qattiq faz) orqali, ya'ni alohida elementlardan tashkil topgan - donalar yoki katta miqdordagi tolalar bilan qoplangan elyaflardan iborat.

Ajralish natijalari adsorbsiya yoki kinetikadan kam farqlanadi. Xromatografik kolonda ajratilgan aralashmani sorbent qatlami orqali olib o'tishda dastlabki emissiya va desorpsiya harakati ko'p marta takrorlanadi. Ushbu jarayonlarni ko'p marta takrorlash xromatografik usulning xarakterli xususiyati bo'lib, murakkab aralashmalarni juda o'xshash xususiyatlarga ega bo'lish uchun zarur shart-sharoitlarni yaratadi. Sovutish quvvati, aralashmaning bir yoki bir nechta tarkibiy qismiga, hamda adsorbentning kimyoviy va fizik tarkibiga bog'liq.

Xromatografik usulda turli yo'nalishlar mavjud.

Ion almashinuvi xromatografiyasi eritmada ionlar almashinuvi fenomeniga va qattiq adsorbent tomonidan so'rilgan ionlarga asoslangan.

Adsorbsiya xromatografiyasi Aralashmalarning tarkibiy qismlari va tuzilishining o'ziga xos xususiyatlari bilan bog'liq bo'lgan turli adsorplanishga asoslanadi.

Tarqatish xromatografiyasi Ikkita aralashmagan hol qiluvchi o'rtasida tarqalgan moddalarni taqsimlash hodisasiga asoslanadi, ya'ni Mobil va statsionar ikkita aralashmagan suyuqlik bosqichlari o'rtasida aniqlanadigan moddalarning taqsimlanishi koeffitsientlari farqlanadi.

Cho'kindi xromatografiyasi hosil bo'lgan cho'kindilarning erishi.

Moddalarni xromatografik ajratish usullari sorbsiya jarayonlariga asoslangan, bu yerda sorbsiya deganda gaz, bug' yoki erigan moddalarning qattiq yoki suyuq yutuvchilarga (sorbentlar) yutilishi tushuniladi. Teskari jarayon desorbsiya deyiladi. Desorbsiya tushunchasi umumiy bo'lib, u adsorbsiya (fazaning sirtiga yutilishi) va absorbsiya (fazaning hajmiga yutilishi) dan iborat.

Sorbsiyani ikki yo'l bilan statik va dinamik sharoitda amalga oshirish mumkin. Statik sorbsiya - ikkala fazaning nisbiy xarakatsiz holatida ro'y beruvchi sorbsion jarayon bo'lib moddaning fazalar orasida taqsimlanish muvozanati qaror topishi bilan yakunlanadi. Dinamik sorbsiya harakatchan faza harakatsiz fazaga nisbatan bir yo'nalishda siljiydigan desorbsion jarayondir. Moddalar aralashmasini xromatografik ajratish usuli dinamik sorbsiya jarayoniga asoslangan. Xromatografik usullarni klassifikatsiyalashni turli yo'llari bor:

1. Qo'zg'almas va harakatchan fazalarni fizik tabiatga qarab suyuqlik xromatografiyasi (xarakatchan faza suyuq bo'lganida) va gaz xromatografiyasi (xarakatchan faza gaz bo'lganida), suyuqlik xromatografiyasini o'z navbatida qo'zg'almas fazani agregat holatiga qarab qattik- suyuq fazali xromatografika(KSX), (qo'zg'almas fazada qattiq modda) va suyuq fazali xromatografika (SSX) (qo'zg'almas fazasi suyuqlik) ajratish mumkin. "Suyuqlik-suyuqlik" xromatografiyasi (SSX) ko'pincha taqsimlovchi xromatografiya deb yuritiladi.

Gaz xromatografiyasi qo'zg'almas fazaning agregat holatiga qarab "gaz adsorbsion" (GAX) va "gaz-suyuqlik" xromatografiyasiga (GSX) yoki gaz taqsimlovchi xromatografiyaga bo'linadi.

2. Sorbsiya mexanizmiga qarab xromatografiya molekulyar va hamosorbsion xromatografiyaga bo'linadi. Molekulyar xromatografiyada qo'zg'almas faza (sorbent) bilan ajratilayotgan aralashmaning tarkibiy qismlari orasidaga o'zaro ta'sir kuchlari tabiati bo'yicha molekulalararo Van-Der-Valls kuchlaridir. Xemasorbsion xromatografiyaga ion almashish cho'ktirish, kompleks hosil qilish (yoki ligand almashish) oksidlanish-qaytarilish xromatografiyasi kiradi. Xemasorbsion xromatografiya tegishli kimyoviy reaksiyalar sorbsiyaga sabab bo'ladi.

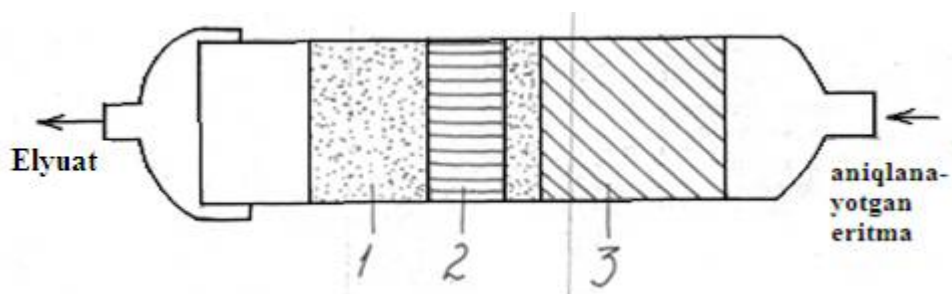
3. Xromatografiyalash usullari bo'yicha frantal' ochiltirish (elyuat) va siqib chiqarish xromatografiyalariga bo'linadi. Tahlilda ko'pincha ochiltirish usuli qo'llaniladi.

4. Bajarish texnikasi bo'yicha kalonkali (payli) xromatografiya (qo'zg'almas faza payda joylashtirilgan) va yuza qog'oz xromatografiyasi hamda yupqa qatlamli xromatografiklarga (qo'zg'almas faza sorbent qog'oz varag'iga yoki shisha va metall plastinkaga yupqa qatlam qilib joylashtirilgan) ajratiladi.

Xromatografik tahlilning mohiyati quyidagilardan iborat. Kolonkaga (sorbentning yupqa qatlamiga, yoki qog'oz lentaga) ajratiladigan aralashmadan ozgina (qo'zg'almas faza) sig'imdan juda kichik hajmda solinadi. Aralashmaning tarkibiy qismlari sorbentning yuqori qatlamlarida (tekis yuzadaga xromatografiyada esa namuna solinganjoyda.) yutila boshlaydi. Bunda yaxshi yutilmaydigan

komponent kalapka bo'ylab keyingi qatlamlarga (qog'ozda dog'ning chekkalari tomon) yaxshi yutiladiganlariga nisbatan kattaroq tezlik bilan o'tadi. Dastlabki xromatogramma hosil bo'ladi, unda aralashma tarkibiy qismlarga hali to'liq aralashmagan bo'ladi. Aralashmani tarkibiy qismlariga to'liq ajratish uchun dastlabki xromatogrammani ochiltirish (aralashma tarkibiy qismlarini erituvchida eritish) kerak. Buning xromatografik kolonka biror erituvchi bilan yuviladi. Xromatogramma ochiltirilganda aralash zonalar alohida zonalarga ajraladi, ularning har birida alohida modda bo'ladi, keyin bu zonalar kolonka bo'ylab aralashib ketadi (2.47-rasm). Bunda qo'zg'almas va harakatchan fazalar orasida taqsimlatish koeffitsiyenti katta bo'lgan moddalar kolonka bo'ylab tezroq harakatlanadi va kolonka harakatchan faza bilan yetarli darajada yuvilganda kolonkadan birinchi bo'lib chiqadi. Kolonkadan chiqayotgan elyuat filtrat tarkibida aralashmaning alohida komponentlari bo'ladi, ularni biror idishga yig'ish va mos keluvchi usullar bilan tekshirish mumkin. Xromatografik kolonkaning uzunligi ajratish sharoitlarini tanlashda muhim ahamiyatga ega, chunki u kolonkaning samaradorligi va tanlovchanligiga, tahlilning davom etish muddatiga ta'sir ko'rsatadi. Kolonkaning uzunligi ikki marta oshirilganda tahlil vaqti ham ikki marta ortadi, ajratish mezonini esa kolonka uzunligining kvadrat ildizdan chiqarilgan qiymatiga mutanosib ravishda ortadi. Xromatografik qurilmalarda ishlatiladigan kolonkalarining uzunligi 15-150 sm gacha (10 m gacha yetadiganlari ham bor), diametri 2 dan 12-15 mm gacha bo'ladi.

Diametrni kamaytirishga tushirish qiyinlashishi, detektor sezgirligining pasayishi halaqit beradi, ortirishga esa harakatchan faza siljish tezligining kamayishi halaqit beradi, ortirishga esa harakatchan faza siljish tezligining kamayishi halaqit beradi.



2.47-rasm. Xromatografik kolonka: 1-adsorbent (yutuvchi modda), 2,3-harakatchan (tekshirilayotgan) faza.

Kalta kolonkalar odatda to'g'ri yoki U shimon shaklda tayyorlanadi. Ularning uzunligi 3-4 m dan ortiq bo'lganda spiralsimon qilib tayyorlash tavsiya etiladi.

Kolonkalar yupqa devorli shisha naylardan yoki zanglamaydigan po'latdan yasaladi. Shisha naylar ishlatish kolonkalarining sorbent bilan to'ldirishini ko'z bilan ko'rib nazorat qilish imkonini beradi.

Kolonkalar adsorbent bilan bir tekisda va birxil zichlikda to'ldirish muhim ahamiyatga ega.

Shuning uchun adsorbent donachalari sferik shaklga hamda bir xil diametrga (10-20 mkm) ega bo'lishi kerak.

Bunday donalar kolonkaning barcha hajmi bo'ylab bir tekis va zichroq joylashadi. Adsorbent kolonkada zich joylashganda harakatchan faza va namuna ko'ndalang yunalishda yaxshi siljiydi, shuningdek, suyuqlik oqimining tezligi o'zgarmay bir xilda saqlanib turadi.

Kolonkaga kiritiluvchi namunaning hajmi adsorbentning joylashish zichligiga va donachalarining o'lchamiga ham bog'liq. Donachalar o'lchamining kichrayishi va joylashtirish zichligi ortishi bilan namuna hajmi ortadi va odatda 1 dan 10 sm/s ni tashkil qiladi. Namuna kolonkaga dozator yordamida kiritiladi. Dozator namunani aniq miqdorda o'lchab olib, xromatografik kolonkaga kiritish uchun ishlatiladigan asbobdir. Dozatorga quyiladigan asosiy talablardan biri kiritiladigan namunalar o'lchamini va ularni kolonkaga kiritish sharoitlarini bir xilda saqlashdan iborat. Bundan tashqari, kolonkaga namuna kiritish kolonkaning xromatografik qurilma boshqa qismlarning ishlash sharoitini keskin o'zgartirmasligi, dozatorning ichki yuzasi esa namunaga nisbatan adsorbsion va katalitik faol bo'lmasligiga

kerak.

Gazsimon va suyuq namunalar xromatografik kolonkaga, odatda, maxsus shprislar vositasida, kiritish joyida kauchuk membranani (pardani) teshish yo'li bilan kiritiladi. Bunda gazsimon namunalar uchun gaz shprisleri va suyuq namunalar uchun mikroshprislar ishlatiladi. Mikroshprislar xromatografga mikrolitrning ulushlaridan tortib, to o'nlab mikrolitrlar hajmida namuna kiritishga imkon beradi. Ba'zan laboratoriya amaliyotida dozator sifatida meditsina shprislaridan foydalaniladi.

Qattiq holatdagi namunalar xromatografiyaga ularni oldindan suyuqlikda eritish yo'li bilan kiritiladi yoki dozatorning o'zida bevosita qizdirib bug'latilgandan keyin kiritiladi.

Xromatografik kolonkaga to'ldiriladigan adsorbentga bir qator talablar qo'yiladi: ular zaruriy tanlovchanlikka, yetarli darajada mexanik pishiqlikka ega bo'lishi, tekshiriluvchi aralashma komponentlariga nisbatan kimyoviy inert va oson topiladigan bo'lishi kerak.

Adsorbentlarni tanlashda fazalarning agregat holatiga, xromatografiyalash usuliga va boshqa omillarga yetibor beriladi.

Xromatometriya. Bu metod aniqlanayotgan ionni yoki elementni $K_2Cr_2O_7$ ning standart ishchi eritmasi bilan oksidlanishiga asoslangan.

Nazoratsavollari:

1. Moddalarni xromatografiyalashning mohiyati?
2. Xromatografik usullarni klassifikatsiyalarini ayting?
3. Xromatografik tahlilning mohiyati nimadan iborat?
4. Xromatografik kolonkada namuna nima yordamida kiritiladi?

2.11. KONDUKTOMETRIK USULNING NAZARIYASI

Elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan tahlil usuli konduktometriya deb ataladi.

Konduktometriy - bu eng eski fizik-kimyoviy tahlil usullaridan biri hisoblanadi.

Konduktometrik tahlil usullari, to'g'ridan-to'g'ri va bilvosita aniqlash usulida qo'llaniladi.

Elektr o'tkazuvchanligi. Elektr energiyasi bilan ishlovchi zarralarning tabiatiga qarab, o'tkazgichlar birinchi turdagi konstruktorlarga bo'linadi - elektronlar elektr energiyasi bilan o'tkaziladi va ikkinchi turdagi konstruktorlar - bu ionlar elektr energiyasi bilan o'tkaziladi. Agar vosita R ning qarshiligi bo'lsa, uning elektr o'tkazuvchanligi W tengdir.

$$W = \frac{I}{R} \quad (1)$$

Elektr o'tkazuvchanlik o'lchov birligi qarshilik o'lchov birligining teskari tomoni ekanligi ochiq-oydin; Elektr o'tkazuvchanligi teskari OMAX (OM^{-1}) o'lchanadi.

Fizika va fizika- kimyoviy ma'lumotlarga asoslanib, bir nechta tenglamalar keltirish mumkin:

$$R = \rho \frac{L}{S} \quad (2)$$

$$W = \frac{I}{R} = \frac{I}{\rho} \cdot \frac{L}{S} = x \cdot \frac{L}{S} \quad (3)$$

bu erda : ρ - qarshilik; x - o'tkazuvchanlik; S - O'tao'tkazuvchilar tasavvurlar maydoni; L - O'tao'tkazuvchilar uzunligi.

Solishtirma qarshilik deb, 1 sm uzunlikdagi va 1 sm^2 yuzaga ega bo'lgan moddadagi ko'ndalang qarshilikka aytiladi. Solishtirma qarshilikka teskari bo'lgan kattalik esa solishtirma elektro'otkazuvchanlik deb ataladi.

Sof moddalarning o'tkazuvchanligi uning tabiatiga, haroratiga va eritmaning o'tkazuvchanligiga va uning konsentratsiyasiga bog'liqdir.

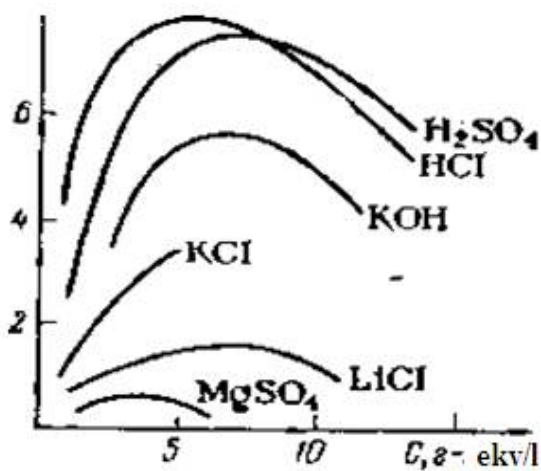
Ma'lum elektr o'tkazuvchanligining haroratga bog'liqligi quvvatli ketma-ketlik bilan ifodalanishi mumkin, unda fizik-kimyoviy tahlilning amaldagi maqsadlari uchun dastlabki uchta a'zo bilan cheklash yetarli:

$$X = x_0(1 + \alpha t + \beta t^2) \quad (4)$$

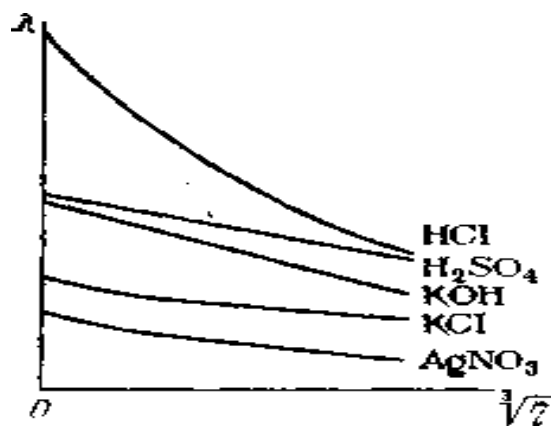
bu erda α va β eritmaning xarakteriga va uning konsentratsiyasiga bog'liq koeffitsientlaridir.

Ko'p hollarda chastotali o'lchovlar doimiy haroratda o'tkazilganligi sababli fizik-

kimyoviy usullar qo'llanilishida kamdan-kam hollarda qo'llaniladi.



2.48 -rasm. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi



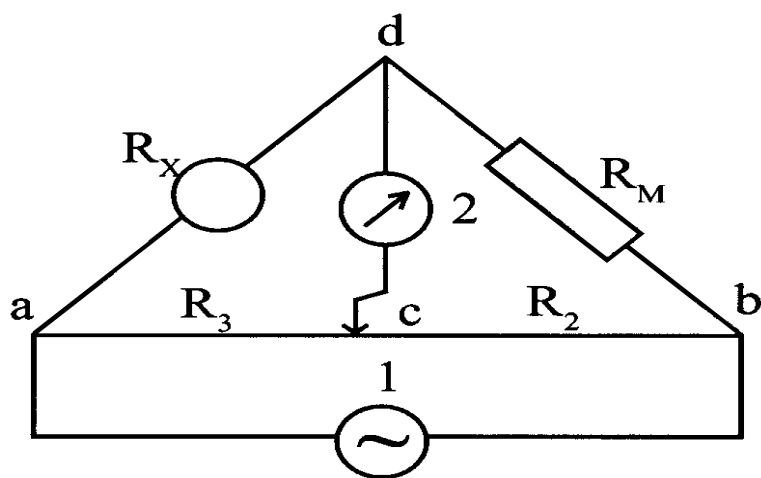
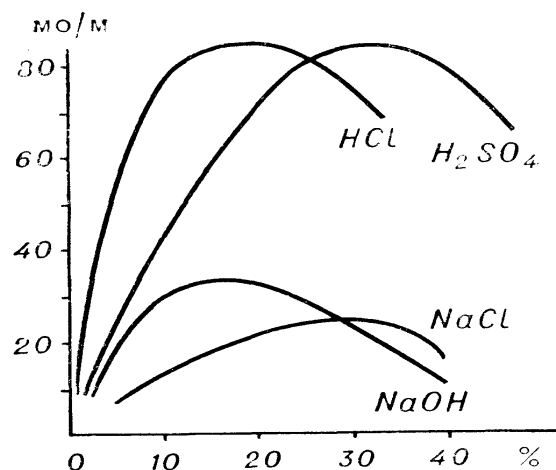
2.49-rasm. Elektro'tkazuvchanlik ekvivalentini konsentratsiyaga bog'liqligi

Bunday holda, agar kerak bo'lsa, p_0 , α va β koeffitsientlarining qiymatlari topiladi.

Elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiyaga bog'liqligi grafik jihatdan ifodalanishi mumkin;

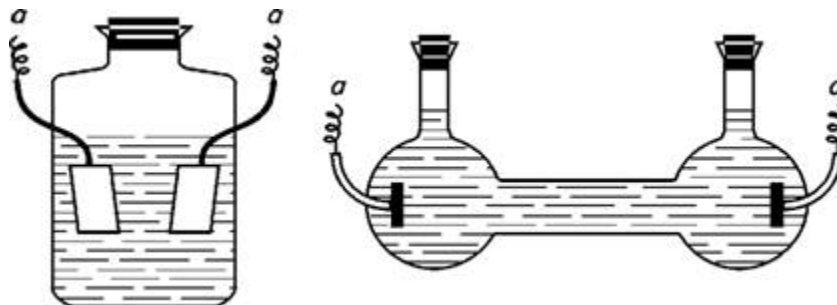
Kuchsiz elektrolit - sirka kislotaning elektr o'tkazuvchanligi HCl va KOH eritmalarining elektr utkazuvchanligiga (2.48 va 2.49-rasm) nisbatan anchagina kam. O'rtacha yuqori konsentratsiya eritmalarida konsentratsiyaning ortishi bilan elektr o'tkazuvchanlikning ortib borishi ionlar miqdorining ortib borishi tufayli bo'ladi, lekin konsentratsiyalangan eritmalarida elektr o'tkazuvchanlikning pasayishiga olib keluvchi boshqa jarayonlar xam sodir bo'ladi. Konsentrlangan eritmalarida ionlar o'rtasidagi o'zaro tasirida kuchlari ko'payadi va natijada ionlar assotsiativno yoki ion juftlari xosil b'ylib, ular eritmaning qovushoqligini orttiradi va xarakat-lanish tezligini kamaytirib boshqa effektlar xam yuzaga keladi.

Analitik ulchashlar uchun egri chizikning solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ortib boradigan qismidan, yani suyultirilgan va konsentrlangan eritmaga to'g'ri keladigan qismidan foydalaniladi. Elektrolitning konsentratsiyasi kamayishi bilan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi xam kamayadi.



Konduktometrik aniqlashlarning prinsipial sxemasi.

Bu generotordan o'zgaruvchan tok bilan taminlanovchi oddiy UINSTON ko'priksidan iborat. Bunda doimiy tok ishlatib bo'lmaydi. Chunki u eritmaning elektrolizini sodir kidali.



Konduktometrik o'lchashlarda ishlatiladigan yacheyka.

Ma'lum elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqligini 1- rasmda keltirilgan. Bu rasmdan ko'rinib turibdiki, ko'p elektrolitlar 5 dan 10 g - EKV/ l

gacha bo'lgan konsentratsiyada maksimal elektro'tkazuvchanligiga ega bo'ladi.

Ko'p hollarda, o'tkazuvchanlik o'rniga, ekvivalent va molyar o'tkazuvchanliklardan foydalanish kerak.

Ekvivalent yoki molyar elektro'tkazuvchanlik deb, 1 sm³ yuzdagi gramm-ekvivalentlar yoki gramm-mollarda ifodalanadigan solishtirma elektr-o'tkazuvchanlikka aytiladi.

Elektr o'tkazgichlarining bu qiymatlari o'rtasida oddiy bog'liqlik mavjud:

$$\lambda = \frac{\kappa}{\eta} \quad (5)$$

va

$$\mu = \frac{\kappa}{\phi} \quad (6)$$

Elektr o'tkazuvchanligi kabi, molyar va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik haroratga, moddaning tabiati va uning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. Molyar va mos keladigan elektr o'tkazuvchanliklarning konsentratsiyaga bog'liqligi muhimdir. Ko'pgina elektrolitlar uchun bu bog'liqlik tenglama bilan ifodalanishi mumkin:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - a\sqrt[3]{\eta} \quad (7)$$

a - doimiy.

(2) formulada λ -ning bog'liqligi $\sqrt[3]{\eta}$ da ko'rsatilgan. Ulardan ko'rinib turibdiki, bu bog'liqlikning to'g'riligi biroz sindirilib, yuqoridagi tenglikning yaqinlashishini ko'rsatadi. Konsentratsiyadagi pasayish bilan - cheksiz katta dilüsyon - elektrolitlar va haroratga qarab, teng elektr o'tkazuvchanligi doimiy qiymatga ega - λ_{∞} . Ushbu miqdor cheksiz suyultirish yoki maksimal elektr o'tkazuvchanligi deb ataladi (ba'zan λ_0 bilan belgilanadi).

Cheksiz dilüsyon bilan teng bo'lgan ekvivalentlik, tarkibini bir qismi bo'lgan anion va kation tabiatiga qarab, ikki atamalarining yig'indisi sifatida ifodalash mumkin:

$$\lambda_{\infty} = U + V \quad (8)$$

Bu atamalar ionlarning yoki ularning harakatchanliklarining cheklangan ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi deb ataladi. Shunday qilib, chekli effektli elektr o'tkazuvchanligi ionlarning harakatlanish yig'indisiga teng. Ion harakatchanlik

qiymatlari suyultirilgan probirkalarning elektr o'tkazuvchanligini hisoblashda juda tez ishlatilishi kerak. Ionlarning harakatlanish qiymatlari har qanday ma'lumotnomada mavjud. Kationlar va anionlar uchun 35 dan 70 $\text{OM}^{-1}\text{g-EkV}^{-1}\text{sm}^2$ oralig'ida, ular faqat ikkita ion uchun bu qiymatlardan oshib ketadi:

$$\text{H} + \text{V} = 315 \text{ va } \text{OH-V} = 174 \quad (9)$$

Tenglama (9) dan shuni yaqqol ko'rish mumkinki, elektr o'tkazuvchanligi va konsentratsiyasining tengligi o'rtasida murakkab bo'lsa ham aniq bog'liqlik bor. Xuddi shu bog'liqlik o'ziga xos va molyar o'tkazuvchanlik uchun mavjud. Bu holat bizga konduktometrik fizik-kimyoviy tahlil qilishning to'g'ridan-to'g'ri usuli sifatida ishlatishga imkon beradi va tahlil qilingan eritmaning konsentratsiyasi elektr o'tkazuvchanlik qiymati bilan bevosita aniqlanadi.

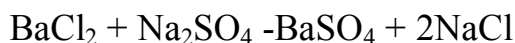
Masalan, CaO tarkibiga qarab toza ohak suvining o'ziga xos elektr o'tkazuvchanligi quyidagicha o'zgaradi:

CaO tarkibi, g / l.	0,2	0,4	0,6	0,8	1,0	1,2
$\text{X} \cdot 10^3 \text{ OM}^{-1} \cdot \text{Sm}^{-1}$	1.62	3.13	4.57	5.96	7.50	8.60

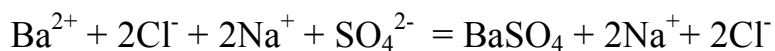
Konsentratsiyaning elektr o'tkazuvchanligiga bog'liqligini va tahlil qilingan CaO eritmasining elektr o'tkazuvchanligini topish grafikasini yaratib, uning konsentratsiyasini jadvalga muvofiq topishingiz mumkin. Shunga qaramasdan, eng kichik qatlamlar elektrokimyoviy o'tkazuvchanlikni sezilarli darajada o'zgartirib, tahlil natijalarini buzib ko'rsatishi kerak. Ushbu usul laboratoriya amaliyotida cheklangan foydalanishga ega, ammo turli xil kimyoviy ishlab chiqarish jarayonlarini avtomatik boshqarishda ishlatiladi.

Konduktrometrik titrlash.

Tahlil qilish amaliyotida konduktometrik titrlash usuli keng tarqalgan. Bu usul eritmaning elektr o'tkazuvchanligi sezilarli o'zgaradigan yoki ekvivalentlik no'qtasidan keyin keskin o'zgaradigan (ko'pincha ortadigan) kimyoviy reaksiyalardan (kislota) Ba^{2+} ionlarini SO_4^{2-} ionlari bilan biriktirishga misol qilib, reaksiya davomida elektr o'tkazuvchanlik qanday o'zgarganini ko'rib chiqaylik:



yoki



Agar konsentrlangan Na_2SO_4 eritmasi BaCl_2 eritmasiga qo'shilsa, Cl^- - ion eritmadagi o'zgarishsiz qoladi; BaSO_4 ni tashkil etuvchi eritma, sezilarli darajada ion hosil qilmaydi va elektr o'tkazmaydi. Natijada, eritmada Na_2SO_4 qo'shilishi natijasida Ba^{2+} ion (V = 55) Na^+ ion bilan almashtiriladi (V= 43,5). Eritmaning o'tkazuvchanligi pasayadi, chunki harakatlanuvchi ionning o'rnini yanada kamroq harakatlantiradi va eritmaning umumiy hajmi ortadi. Elektr o'tkazuvchanligidagi bu kamayish, aniqrog'i, eritmadagi bariy ionlarining barcha eritmasigacha paydo bo'ladi (2.50-rasm). Shundan so'ng Na_2SO_4 qo'shilishi eritmaning elektr o'tkazuvchanligini sezilarli darajada ko'paytiradi, chunki eritmadagi elektrolitlar konsentratsiyasi ortadi. Tizimda bir grafikni qurish orqali ma'lum elektr o'tkazuvchanligi – Na_2SO_4 eritmasining hajmi xarakterli egri Σ ga erishamiz (3-rasm).

Chiqish nuqtasi titrlashning ekvivalent nuqtasidir. Ekvivalent nuqta va ishning titrini bilish Na_2SO_4 eritmasining tarkibini BaCl ning eritmasida osonlik bilan hisoblash mumkin.

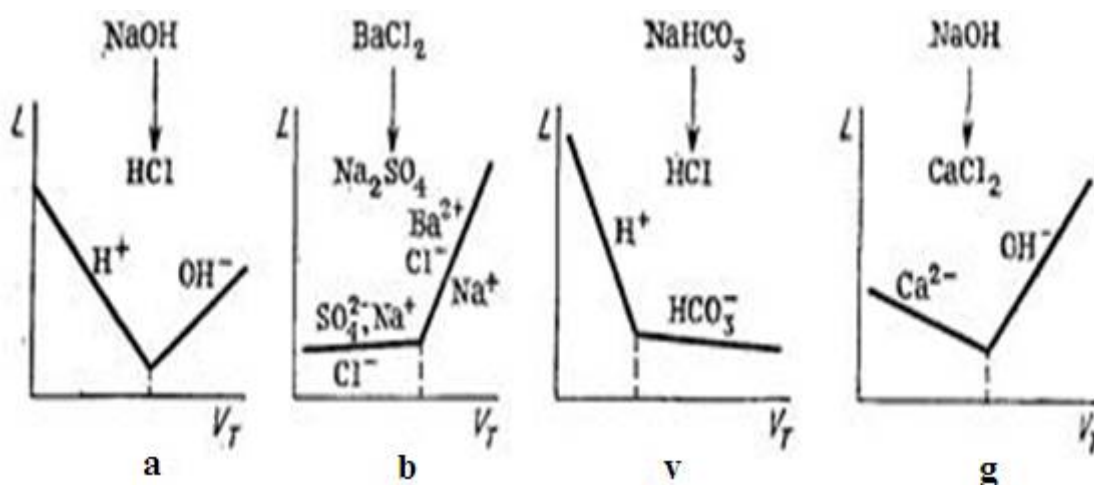
Ushbu turdagi egri chiziqlar barcha hollarda olinadi, ko'proq harakatchan ion o'rnini kamroq harakatlanadigan ionlar oladi. Masalan, kuchli neytrallashtirishda kislotalar bilan kuchli asoslar ta'sirlashganda juda harakatchan H^+ ionlari o'rnini - kamroq harakatchan metall ion egallaydi.

Elektr o'tkazuvchanlik bevosita o'lchash laboratoriyalarida distillangan suvning nozik kimyo deb ataluvchi sanoat va farmatsevtika korxonalarida issiqlik texnikasida eng samarali usuldir.

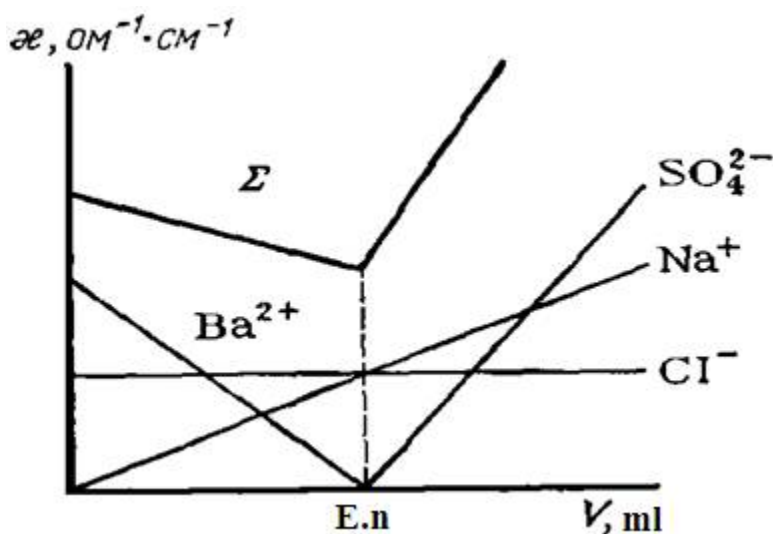
Konduktometrik datchiklar kimyo to'qimachilik, oziq ovqat sanoatlarining bazi tarmoqlarida gidrometallurgiyada ishlab chiqarishni avtomatlashtirilgan usulda nazorat qilishda muvaffaqiyat bilan qo'llaniladi. Po'lat va metallar tarkibidagi uglerodning oz miqdorini aniqlashning konduktometrik usuli ishlab chiqilgan usul namunani kislorod oqimida yondirish SO_2 ni va $(\text{OH})_2$ eritmasiga yuttirish va eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlashdan iborat.

Konduktometrik titrlashda elektrodlar botirilgan yacheykaga taxlil qilinadigan eritma solinadi. Yacheyka magnitli aralashtirgich ustiga o'rnatilgan va tegishli

titrant bilan titrlanadi. Titrant bir xil miqdorda koʻshiladi. Uning xar bir ulushi qʻyshilgandan keyin eritmaning titrant xajmiga bogʻliqlik grafigi tuzilgan.



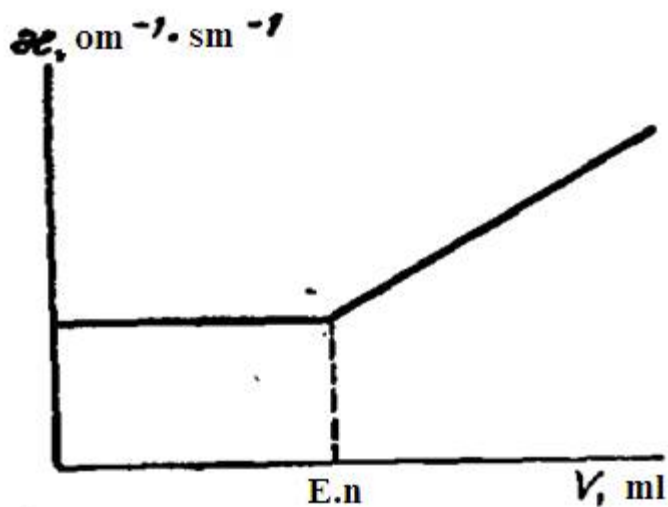
2.50-rasm. Konduktometrik titrlashda elektr oʻtkazuvchanlikni titrant xajmiga bogʻliqligi.



2.51 -rasm. Σ - bariy xloridni natriy sulfat bilan konduktometrik titrlash egri chizigʻi va titrlash jarayonida ionlarning elektr oʻtkazuvchanligi miqdorini hisobga olgan holda fraktsiyalardagi oʻzgarishlari.

Quyidagi misolda dastlabki hal ikkita boʻladi Ba^{2+} va Cl^- ionlari qoʻshildi titrlangan Na^+ va SO_4^{2-} , bariy ionlari choʻkindilardagi eritmadan chiqariladi (2.51-rasm), va shuning uchun, unvon sifatida ularning elektr oʻtkazuvchanligiga qoʻshgan

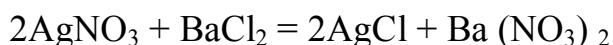
hissasi eritma o'chadi. Xlor ionlari eritmada o'zgarmagan qoladi, va shuning uchun ularning hissasi o'zgarishsiz qolmoqda.



2.52 -rasm. Kumush nitratni bariy xlor bilan titrlash egri chizig'i.

Siz qo'shganingizdek eritmada natriy ionlarining titralari paydo bo'ladi, eritmaning o'tkazuvchanligi. Keyin ekvivalent nuqtalari keraksiz SO_4^{2-} ionlari ham paydo bo'ladi.

Barchaning elektr o'tkazuvchanligini jamlash har bir daqiqada eritmaning ionlari jami egri titrlashda olinadi (2.52-rasm). Boshqa ishni ko'rib chiqing BaCl_2 ning AgNO_3 eritmasi reaksiya paydo bo'ladi:



Ag^+HOH ($V = 54$) titrlanganda,

o'rnini Ba^{2+} ion ($V = 55$) bilan almashtiradi.

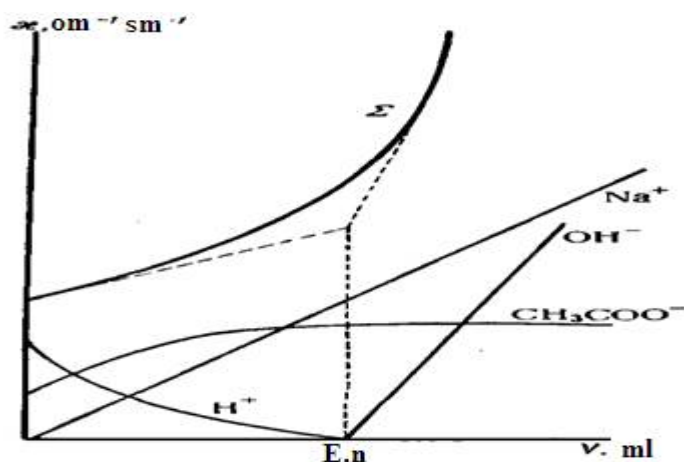
Albatta, u umumiy elektr o'tkazuvchanligiga juda oz ta'sir qiladi. Bu holatda, butun titrlash vaqtida yetib borguncha ekvivalent nuqta, eritmaning elektr o'tkazuvchanligi qoladi o'zgarmagan va undan keyin BaCl_2 ning ortiqcha darajasi keskinlikka olib keladi.

Konduktrometrik titrlashda elektr o'tkazuvchanligi ko'pincha ekvivalent nuqta va ushbu nuqtadan ortadi. Bunday hol, masalan, titrlash paytida paydo bo'lishi mumkin HCl ning AgNO_3 eritmasi, titrlash jarayonida kamroq $\text{Ag}^+ - \text{HOH}$ o'zgaruvchan H^+ ionlari bilan almashtiriladi. NaOH kabi kuchli alkali kislotalar

mantiqiy hodisa zaif sirka titrlash jarayonida ro'y beradi.

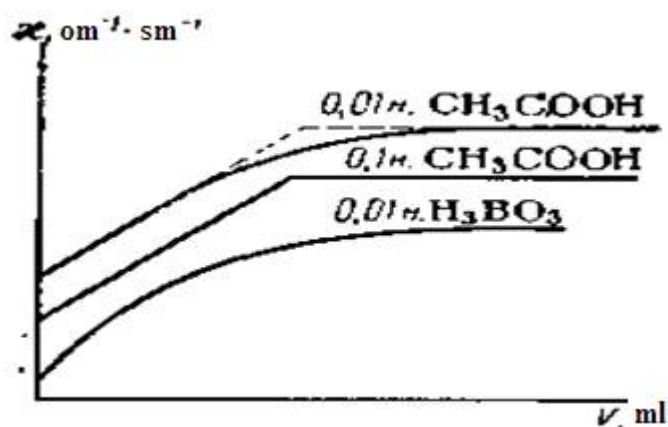
Yuqoridagi misollarda, barcha birikmalarning qabul qilinishi nazarda tutilgan tegishli reaksiyalar deyarli butunlay ajralib turadi (kuchli elektrolitlar), oxirgi misolda, sirka kislotasining aralashuvi ($\alpha = 0,013$) ga tengnatriy asetatning aralashmasi ($\alpha = 0.73$) juda kichik. Shuning uchun, reaksiyaning kuchli ekanligi mobil H^+ -ion ($V = 315$) almashtirildi kamroq Na^+ ionini hosil qildi ($V = 42,6$) elektrokimyoviy ajralish darajasi o'tkazuvchanlik pasaymaydi, balki ko'tarilish. Sirka kislotasining eritmasida H^+ va CH_3COO^- ionlarining ko'pligi solishtirilganda juda past darajada dissosiatsiya tufayli va elektr o'tkazuvchanligi nisbatan kichikligi ko'zatiladi.

Neytral sifatida natriy asetat hosil bo'ladi, bu amalda butunlay ajraladi, shuning uchun ham asetat ionlarining miqdori o'tkazuvchanligi doimiy emas balki ko'payadi (2.53-rasm). Suvli ion eritmasining elektr o'tkazuvchanligiga qo'shgan hissassi neytral sifatida yuzaga kelganligi sababli noaniq shaklda o'zgarishlarga olib keladi va sirka kislotasining konsentratsiyasi kamayadi, ajralish darajasi ortadi. Jami egri chiziqlar, elektr o'tkazuvchanligi murakkab shaklni va mos keladigan ekvivalent nuqta topiladi ba'zan ekvivalent nuqta qiyinchilik bilan belgilanadi. Ba'zi hollarda umumiy datchimetriklarda ekvivalent nuqtasini kesishishi bilan aniqlash mumkin, ba'zi hollarda titrlash jarayonida birinchi navbatda, keyinchalik ekvivalent nuqtadan keyin paydo bo'lishi mumkin bo'ladi.



2.53-rasm. Sirka kislotasini natriy gidroksid bilan (2) titrlashning egri chizig'i va fraksiyasidagi ionlarning titrlash jarayonida elektr o'tkazuvchanligi.

Ushbu turdagi egri yarim- Sirka kislotasini ammiak eritmasi bilan titrlash uchun ishlatiladi. Ekvivalent nuqtaga qadar mobil H^+ -ion ($V = 315$) almashtiriladi kamroq mobil NH^+ -ion ($V = 63,6$), va suv miqdori kamayishi kerak edi, lekin bu bilan birga nisbatan oz ajratilgan sirka kislotasi aylanadi ko'proq ajratilgan ammoniy asetatichiga tarqaladi. Jami bu hodisalarning ta'siri elektr energiyasida yengil o'sishi titrlash jarayonida o'tkazilishi sababli bo'ladi.



2.54-rasm. Kuchsiz kislota (CH_3COOH va H_3BO_3) kuchsiz asos bilan titrlanganda konduktometrik titrlash egri chiziqlari.

Komplekslash jarayoni super o'tkazuvchilar o'zgarishi eritma paydo bo'lishi mumkin. Bu shunday elektr chiziqlar emas chunki ular ajralmagan ko'pchilik murakkab moddalar, ayniqsa, xelated. Bu borada titrlash o'tkazuvchanlikdagi o'zgarish yuz beradi, va ekvivalentlik nuqtasida egri burmasi mavjud. Ba'zan turli xil komplekslarning shakllanishida qo'llaniladi. Bu kabi ko'plab sabablar bo'lishi mumkin. Shunga qaramasdan, simmetrik titrlash chiziqlaridagi keskin burilishlar (2.51 va 2.52-rasm) juda kam hollarda olinishi mumkin; ko'p hollarda ekvivalentlik nuqtasida etarlicha tekis burilish hosil bo'ladi (2.53-rasm). Bunday egri chiziqlari ekvivalent nuqtasi egri tekis qismlarini kesishguncha davom etadi.

Ba'zan, ayniqsa suvli bo'lmagan erituvchilarni titrlashda, titrlash jarayoni murakkab shakllanish hodisalari bilan murakkablashadi. Bu holda titrlash egri juda murakkab shaklga ega va ekvivalent nuqta deyarli aniqlanmaydi.

Kondomometrik titrlashda neytrallanish, yog'ingarchilik va murakkab shakllantirish usullari qo'llanilishi mumkin. Barcha holatlarda titrlash egri chizig'i

reaktiv kislotalar va asoslarning dissociatsiya sobitlariga, hosil bo'lgan cho'kindining eruvchanligi mahsulotlariga, hosil bo'lgan komplekslarning ajralish sobitligiga va titrlangan konsentratsiyaga bog'liq. Tarkibida kuchli kislota yoki tayanch ishlatilganda neytrallash usuli bilan aniq titrlash egri olish uchun amalda aniqlanganki, $CK > 5 \cdot 10^{-7}$ holatining saqlanishi shart.

Dissociatsiya susayib turadigan narsa hal qiluvchi xususiyatiga juda bog'liq, shuning uchun ko'pincha suvsiz muhitda bunday zaif kislotalarni tuzatish mumkin, bu suvda titrlanmaydi. Super o'tkazuvchi chiziqlar jarayonida katta darajada buzilish titrlash jarayonida hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizlanishini keltirib chiqaradi.

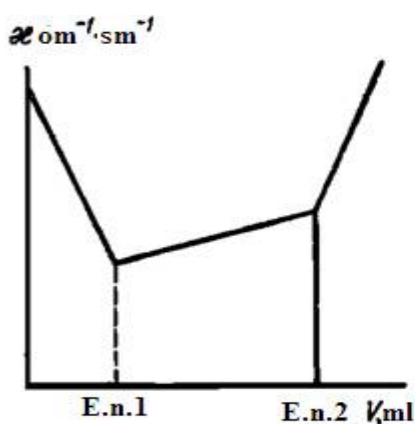
Datchometrik yog'ingarchilik miqdori titrlashda titrlash egri cho'kmaning qisman eruvchanligi sababli buziladi. Cho'kmanin qadar katta bo'lsa, uning eruvchanligi va shu nuqtada o'tishning kamroq kesilishi tufayli ekvivalent nuqta elektr o'tkazuvchanligini oshiradi. Yaxshi titrlash natijalariga erishish uchun cho'kma ustidagi to'yingan eritmaning o'tkazuvchanligi eritmaning o'tkazuvchanligining 1% dan oshmasligi kerak, bu yomg'ir ta'siri ostida qolgan barcha ionlarning 50% ni tashkil etadi. Bu shart ionlarning eruvchanligi mahsuloti $AB < 2,5 \cdot 10^{-5}$ turdagi tuzlar uchun va $A_2B < 2,5 \cdot 10^{-7}$ turdagi tuzlar uchun bajarilgan taqdirda bajariladi.

Yomg'ir usulini qo'llagan holda o'tkaziladigan metodik titrlashda odatdagi analitik yog'ingarchiliklar natijasida, masalan, eritma eritmasidan ionlarning adsorbsiyasi yoki cho'kma tuzilishining noaniqligi tufayli xato paydo bo'lishi mumkin (2.55-rasm). Ba'zi hollarda cho'kma hosil bo'lish nisbati bilan hisoblash kerak. Agar bu tezlik past bo'lsa, elektr o'tkazuvchanligi o'zgarishi juda sekin: ba'zan cho'kindining har bir qismini qo'shgandan so'ng, doimiy elektr o'tkazuvchanligini o'rnatish uchun 5-10 daqiqa davom etadi. Demak, bu holatda kondometrik titrlashning ishlatilishi barcha ma'nolarni yo'qotadi.

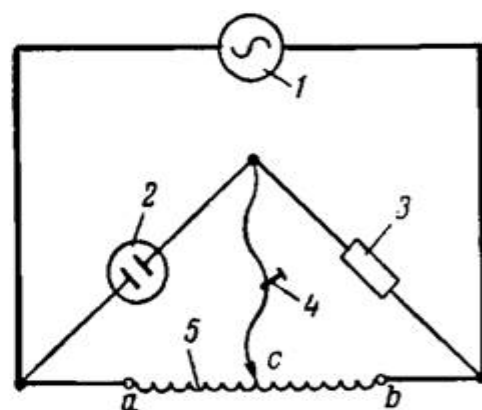
Kuchli qorishmalar, masalan, kuchli va zaif kislotalarning aralashmasi, xloridlar va bromidlarning aralashmasi va boshqalar. Kabi o'tkazuvchanlik usulida tahlil qilinishi mumkin. Bunday holda, ikkita ekvivalent nuqta aniqlanishi mumkin. Birinchi ekvivalent nuqta titrlangan, kuchli kislota yoki kamroq eriydigan cho'kindi

tarkibiga mos keladi, titrlangan zaif kislota yoki yana eriydigan cho'kma miqdori ikki ekvivalent nuqtaga mos keladigan titrant hajmlari farqidan topiladi.

Ba'zi hollarda, ayniqsa suvli bo'lmagan erituvchilarda, bir nechta moddalarning ekvivalent nuqtalariga mos keladigan (4-5) kondometrik titrlash egri chiziqlari aniqlanadi. Datchikometrik titrlashni o'tkazish uchun eritmaning qarshiligini yoki uning elektr o'tkazuvchanligini o'lchash kerak. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlash, mashhur Wheatstone ko'prigiga o'xshash Kohlrausch ko'prigi (2.56-rasm) yordamida amalga oshiriladi, bu farqli oqim sinov eritmasining elektrolizlanishini oldini olish uchun ishlatiladi.



2.55-rasm.



2.56-rasm.

Oqim manbasi sifatida buzzer yoki yuqori chastotali generator ishlatiladi. O'ng va chap yelkaning joriy nuqtasida elektron to'ldirilsa, diagonali bo'ylab hech qanday oqim bo'lmaydi va telefon yoki muqobil oqimning 4 boshqa indikatori uni aniqlay olmaydi. Bunday holda, Kirxgof qonuniga ko'ra, bir qator munosabatlarga kirish mumkin:

$$\frac{R_x}{l_1} = \frac{R_{CT}}{l_2}, \quad R_x = R_{CT} \frac{l_1}{l_2}, \quad W_x = W_{CT} \frac{l_1}{l_2},$$

$$W_x = W_{CT} \frac{l-l_1}{l_1}, \quad W_x = W_{CT} \frac{100-l}{l}$$

bu yerda: R_x , W_x - hujayradagi 2 eritmaning qarshiligi va elektr o'tkazuvchanligi;

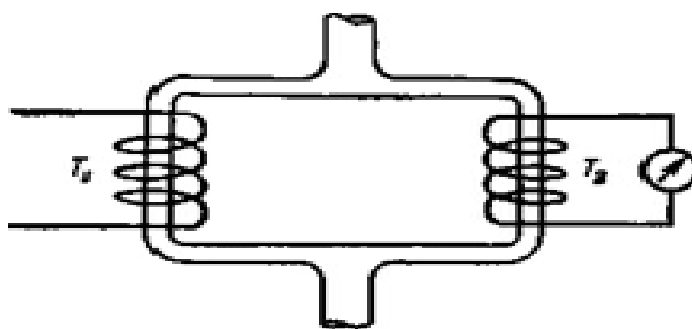
R_{CT} , W_{CT} - qarshilik va elektr o'tkazuvchanligi doimiy qarshilik 3

L , l_1 , l_2 - o'lchov ko'prigining umumiy uzunligi va uning qismining uzunligi ac va bc.

Shunday qilib, R , l_1 va l_2 ning eksperimental jihatdan aniqlangan qiymatlaridan o'lchagan eritmaning elektr o'tkazuvchanligini aniqlash mumkin. Ba'zi hollarda,

agar umumiy ko'prik uzunligi I 100 yoki 1000 birlik bo'lgan bo'lsa, bu hisoblar berilgan so'nggi formula yordamida soddalashtirilishi mumkin. Hozirgi vaqtda o'tkaziladigan konduktometrik tahlil amaliyotida elektrodi past chastotali indikatoriya ishlatilgan. Past chastotali ko'lonometriyani o'rnatishning sxematik diagrammasi (2.57-rasm). Ushbu o'rnatishda ogohlantiruvchi T transformatori ulanadi. maqsadli hujayra o'lchov bilan tahlil qilingan eritma bilan to'ldirildi. T_2 transformatori. Transformator T_2 da energiya darajasi harakatlantiruvchi transformator T kuchlanish V kuchlanish kuchaytirgichi T \eritmaning o'tkazuvchanligi bilan mutanosib va doimiy K ga bog'liq, O'rnatishning xarakteristikasi. Muvaffaqiyatli barqaror kuchlanish bilan transformatorlarning o'tkazuvchanligi milliy-voltmetr. Elektr o'tkazuvchanligini bunday o'lchash juda oddiy; 50 gs ichida kutish transformatori chastotali texnik oqimni ishlatishi mumkin. Agar amalga oshiradigan natija o'rniga tekis chiziqdan foydalanish mumkin.

Ushbu turdagi usullarni qo'llashda, datchiklarni tozalash orqali aktiv suyuqliklarni elektr o'tkazuvchanligini o'zgartirib o'lchash uchun qulay; yorug'lik sezgichlarni. o'lchovlar uchun Reenyum shuningdek to'rt elementli ishlatiladi



2.57-rasm. Elektrod past chastotali o'tkazgich bo'lmagan holda o'rnatish diagrammasi.

Tashqi tomondan bir vaqtning o'zida elektrotlar ma'lum bir oqimni ta'minlaydi kuchlar va ikkita ichki elektr uchun Do'plni potentsiyometr yordamida aniqlash mumkin bo'lgan farqni ajratish. By o'qimlar eritmaning o'tkazuvchanlik qarshiligini

va uning elektrini osonlik bilan hisoblashi mumkin. Ushbu usulda elektr polarizatsiyasi Dov, kontsentratsion komponentlarning ta'siri. Ushbu usul tadqiqot uchun qulay uzluksiz oqimdagi elektr o'tkazuvchanligi.

Yuqori chastotali titrlash. Kondonometrik usulning o'zgarishi yuqori chastotali titrlashdir, u ko'p jihatdan eski dispersiyometrik usulni o'zgartiradi. Ushbu usulda tekshirilayotgan eritma yuqori chastotali elektr maydoniga ta'sir ko'rsatadi. Odatiy chastotalar o'zgaruvchan maydonining ta'siri ostida, eritma ionlari muayyan muvozanat holatiga qarab siljiydi. Muqobil oqimning chastotasi ortib borishi bilan salinim chegaralari kamayadi va nihoyat, eritma ichidagi ionlar deyarli harakatsiz qoladi. Shu bilan birga, yuqori chastotalar **deformatsiya polarizatsiyasi** deb ataladigan molekulalarni deformatsiya qiladi. Yuqori chastotalar ta'sirida o'zgaruvchan elektr maydonidagi molekularning almashinishi (aylanishi) ham bo'lishi mumkin - ularning orientatsion polarizatsiyasi (ikkinchisi polar molekulalarga nisbatan qo'llaniladi).

Polarizasiyaning har ikkala turi eritmadagi toklarning harakatiga olib keladi - eritmada qisqa muddatli oqimlarning paydo bo'lishiga (sekundning millioninchi qatlamlari davomiyligi bilan). Molekulyarlarning polarizatsiyasi tufayli, faqatgina o'tkazuvchanlikda emas, balki dielektrik va magnetik eritmaning o'tkazuvchanligi. Shunday qilib, yuqori chastotali titrlash jarayonida elektr o'tkazuvchanligining o'zgarishi, eritmaning dielektrik va magnit o'tkazuvchanligi kuzatiladi.

Ushbu miqdorlarning eritmaning tarkibiga qo'shilishining murakkabligi to'g'ridan-to'g'ri yuqori chastotali tahlil qilishni qiyinlashtiradi, shuning uchun yuqori chastotali usul tez-tez yuqori chastotali titrlash shaklida bevosita fizik-kimyoviy usul sifatida qo'llaniladi.

Yuqori chastotali titrlashning kondomometrik ko'rsatkichlariga nisbatan afzalliklari quyidagicha.

1. Metal elektrodleri va eritma orasidagi aloqa yo'q, natijada elektrodlerining polarizatsiyasi va elektrod materialining eritma bilan kimyoviy shov-shuvi imkonsiz bo'ladi.

2. Dielektrikli emulsiyalar (moylar, qatronlar) borligida suvli eritmalar titrlash

mumkin.

3. Suvsiz bo'lmagan muhitda titrlash osonroq.

Yuqori chastotali titrlash uchun neytrallanish, yog'ingarchilik, komplekslash va oksidlanish - kamaytirish usuli bilan qo'llanilishi mumkin.

Yuqori chastotali titrlashning nochorligi uskunaning murakkabligi va uni sozlashning qiyinligi bo'lib hisoblanadi, ammo uni doimiy ishlab chiqarish nazorati uchun qo'llashda juda istiqbolli tahlil usuli hisoblanadi.

Konduktometr amaliyoti

Ko'pgina ionlar kondometrik titrlash orqali aniqlanishi mumkin. Titrlash jarayoni deyarli barcha ionlar uchun bir xil va odatda neytral muhitda o'tkaziladi. Kerakli asboblarni yig'ish juda qiyinchilik tug'dirmaydi. Agar tayyor ko'prik mavjud bo'lsa, batareyani, telefonni va titrlash idishini ko'prikning tegishli terminallariga ulash uchun montaj tushadi. Agar tugagan ko'prik bo'lmasa, yuqorida aytib o'tilganidek, alohida qismlardan yig'iladi.

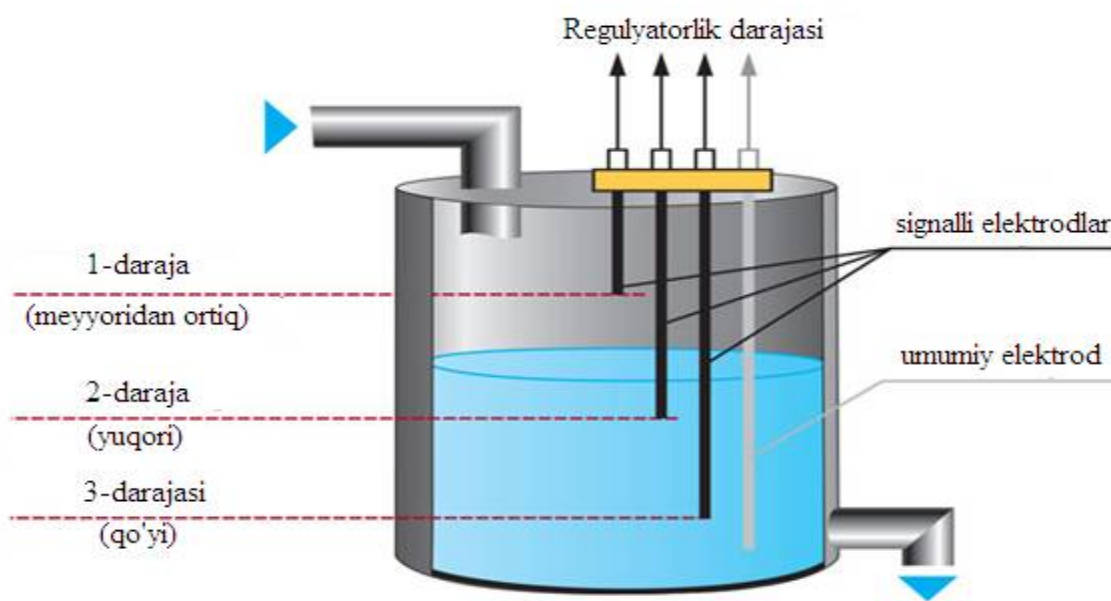
Elektrod plombalash, elektrodni platinatsiyalash, ya'ni elektrodga platina qatlamini joylashtirish ularning polarizatsiyasini kamaytirish uchun kerak. Platizatsiya uchun 3% xlorid kislota va 0.02-0.03% qo'rg'oshin asetat o'z ichiga olgan eritma tayyorlanadi. Kondometrik tomir eritma bilan to'ldiriladi, shunday qilib elektrodlar butunlay suvga tushadi va akkumulyatordan oqim eritmadan o'tkaziladi (oqim zichligi $0,02 \text{ A} / \text{sm}^2$ dan oshmasligi kerak). Har bir daqiqada taxminan bir marta, polenalarni almashtirish orqali oqim yo'nalishini o'zgartiradilar. Elektroliz 5-10 daqiqa davom etadi. Elektrolarda platin qora qatlamining qattiq qatlami joylashtirilganda, eritma drenajlanadi, keyingi ish uchun saqlanadi va qayiq va elektrodlar bir necha marta distillangan suv bilan yuviladi. Platinli elektrodlar suv ostida saqlanishi kerak.

Ruxsat etilgan asbobning ta'rifi. Yuqorida ta'kidlab o'tilganidek, yuridik metodik titrlashda elektr o'tkazuvchanligining mutlaq qiymatini hisoblashning hojati yo'q, $V - (1000 - I) \cdot 1$ yoki $V - A$ koordinatali tizimida (V - reaktiv hajmi, G va I) asbob o'lchovi. Ba'zan asboblarning miqdori tizimida $(1000 - I) \cdot 1$ yoki $(G - I) / _$ kalibrlash qilinadi, bu esa titrlash jadvalini qurishda katta yordam beradi.

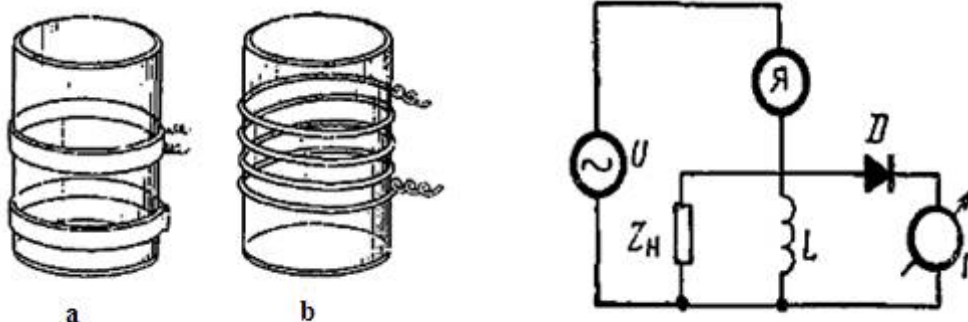
Ba'zi analitik sobitlarni aniqlash uchun to'g'ridan-to'g'ri yuridik o'lchovlarni o'tkazishda yoki kondomometriyadan foydalanilganda test eritmaning mos keladigan elektr o'tkazuvchanlik qiymatini hisoblash kerak bo'lishi mumkin. Bunday hollarda kema o'tkazuvchanlik koeffitsientini aniqlash talab etiladi.

Kondüktometrik ishlab chiqarishni nazorat qilish qog'oz sanoatida sulfatli likyorlarni tahlil qilish, pulp ishlab chiqarishda, shakar sanoatida - ishlab chiqarishning barcha bosqichlarida ion almashinuvi ustunlarini nazorat qilish uchun qo'llaniladi.

Kondo'tmetrik metod to'qimachilik sanoatida qoldiqli erlarning namligining doimiy monitoringini olib boradi. Bunday holda, ikkita elektrod va termometr kalıplama tuproq bilan bir huni ichiga joylashtirilgan; Termometrdan signal va elektrodلarga ulangan elektr o'tkazuvchanligi qurilmasi suv oqimini bunkerga boshqaradigan kranga beriladi. Bunday o'rnatish bilan bunkerdagi qoldiq zonasining namligi avtomatik ravishda ma'lum chegaralarda saqlanadi.



Konduktometrik usulda ishlatiladigan asbob-uskunalar.



Konduktometrik usulda ishlatiluvchi uskunalar quyidagi asosiy qismlardan tuzilgan:

- yuqori chastotami tok mandai;
- o'lchash bloki;
- tok ko'rsatkich;
- titrlash uchun yacheyka.

Amaliyotda reoxordli ko'prik R-38 keng qo'llaniladi. Ushbu asbob o'zgaruvchan tokda ishlab, 220 yoki 127 voltli kuchlanishga o'lchanadi. Ko'prik elektro o'tkazuvchanlikni o'lchash bilan birga, metall o'tkazuvchilarni, qarshiliklarni xam o'lchash uchun qo'llanadi.

Nazorat savollari:

1. Konduktometriya deb nimaga ataladi?
2. Konduktrometrik titrlashda elektr o'tkazuvchanlik qachon ortadi?
- 3 Amaliyotida konduktometrik titrlash usuli qachon ishlatiladi?
4. Yuqori chastotali titrlashning kondomometrik ko'rsatkichlarini afzalliklari qanaqa.

2.12. KULONOMETRIK TAXLIL USULI.

Kulonometrik taxlil eritmadagi aniqlanuvchi modda miqdorini shu elektrokimyoviy to'liq qaytarish yoki oksidlash uchun sarflanadigan elektr miqdorini o'lchash yo'li bilan aniqlashga asoslangan. Bunda moddalarning unumi tok sarfi bo'yicha 100% bo'lishi, yani induksiya tokini effektivligi 100% bo'lishi

kerak. Kattaliklarni oson o'lganishi ishlatiluvchi asboblarning ancha soddaligi bu usuldan analitik kimyoviy amaliyotda foydalanishida qulaylik yaratadi.

Kulonometrik aniqlashning ikki turi mavjud: ulardan biri bevosita kulonometriya va ikkinchisi kulonometriya titrlash. Bevosita kulonometriya usulida taxlil qilinadigan modda kulonometrik yacheykada elektrokimyoviy o'zgarishiga uchraydi. Kulonometrik titrlash usulida esa aniqlanuvchi modda kulonometrik yacheykada maxsus tanlab olingan eritmada hosil bo'luvchi titrant bilan reaksiyaga kirishadi.

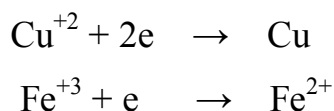


Kulonometrik titrlash usulida titrlovchi eritmalar oldindan tayyorlanmaydi. Kulonometrik titrlash asosida qo'lay va oddiy avtotitrator yaratish mumkin. Ular ishlatilishi xususiyatlari va ishonchliligi jihatdan titrlovchi eritmalarini tozalab berishga asoslangan mavjud asboblarga nisbatan ancha afzal bo'ladi. Kulonometriyada aniqlik yuqori qayta aniqlashlar natijasi bir-biriga juda yaqin va xatolik kam bo'ladi. Organik va ayniksa anorganik moddalar eritmalarining elektrolizdan ba'zan elektrokimyoviy yacheyka elektrodida fakat bitta reaksiya sodir bo'ladi. Agar elektroliz katod va anod mahsulotlari aralashib ketmaydigan sharoitda olib borilsa elektroliz jarayonida zritmadan o'tgan elektr miqdorining hammasi fakat bitta moddaninr oksidlanishi (anod reaksiyasi) yoki qaytarilishi (katod reaksiyasi) uchun sarflanadi. Reaksiyaga kirishayotgan moddalar to'liq parchalangunga qadar reaksiyaga sarflangan elektr miqdorini o'lchash yo'li bilan va elektroliz qonunlarini tadbiq etib, shu moddani miqdorini topish mumkin.

Kulonometrik taxlilda odatda tok manbaidan elektrodlanga elektr energiyasini

uzatish uchun metall o'tkazgichlardan (elektrolit eritmalaridan) foydalaniladi. Elektrolit eritmasidan elektr toki o'tganda eritmaning konsentratsiyasi o'zgaradi yoki elektrodalarda modda ajralib chiqadi, ana shundan reaksiya sodir bo'lganligi bilinadi. Moddalarning elektrodalarda elektrokimyoviy oksidlanish yoki qaytarilish va elektron berish yoki qabul qilish bilan boradigan va ushbu jarayonda moddani kimyoviy parchalanishi elektroliz deb ataladi. Elektrokimyoviy reaksiyani amalga oshirish uchun eritmada elektrod yuzasi bilan to'knashganda ma'lum miqdorda elektron qabul qilishi yoki berish qodir zarrachalar bo'lishi kerak. Bunda turlicha zaryadlangan ionlar hosil bo'lib, musbat zaryadlangan ionlar (kationlar) katodga, manfiy zaryadlanganlari (anionlar) esa anodga tomon harakatlanadi. SHunday qilib, metall o'tkazgich va elektrolitdan tarkib topgan zanjirdan tok o'tganida elektrodlar yuzasida elektronlarning zarrachadan elektrodga yoki, aksincha, elektroddan zarrachara o'tishi sodir bo'ladi.

Elektroliz jarayonida manfiy zaryadlangan elektrod - katodda qaytarilish jarayoni sodir bo'ladi:



Musbat zaryadli elektrodlar - anodda oksidlanish jarayoni sodir bo'ladi:



Elektroliz - potentsiali nazorat qilinadigan va tok kuchi nazorat qilinadigan elektrolizlarga (bevosita va bilvosita) bo'linadi.

Potentsiali nazorat qilinadigan elektroliz bevosita potentsiometrik kulonometriya deyiladi va bunda aniqlanuvchi moddaning o'zi elektrodalarda reagentga kirishadi. Tok kuchi nazorat qilinadigan bevosita elektroliz, bevosita amperostatik kulonometriya, tok kuchi nazorat qilinadigan bilvosita elektroliz - kulonometrik titrlash deyiladi.

Bevosita kulonometriya.

Faradey qonunlaridan foydalanishga asoslangan va elektrokimyoviy reaksiyasi o'tkazishda eritmada o'tgan elektr miqdorini o'lchashdan iborat. Tahlil uchun eng oddiy qurilma 2.58 - rasmda tasvirlangan.

Elektrolit yacheykadan o'tgan tok kulonometrغا keladi va metallning tuzi eritmasidan elektrodda metall ajralib chiqishini taminlaydi. Yuqib quritilgan elektroddni tarozida tortib ajralib chiqqan metall massasi aniqlanadi va shunga qarab elektrolitik miqdori hisoblab chiqiladi. Hozirgi vaqtda shkalali elektr miqdorini hisoblashga imkon beruvchi elektr qurilmani kulonometrlar qo'llanila boshlandi.

Kulonometrik va elektrolitik yacheyka orqali bir xil miqdorda elektr miqdori o'tadi. Bir xil miqdordagi elektr toki ta'sirida ekvivalent miqdordagi moddalar ajralishini e'tiborga olib, elektrokimyoviy oksidlangan yoki qaytarilgan moddani miqdorini hisoblash mumkin:

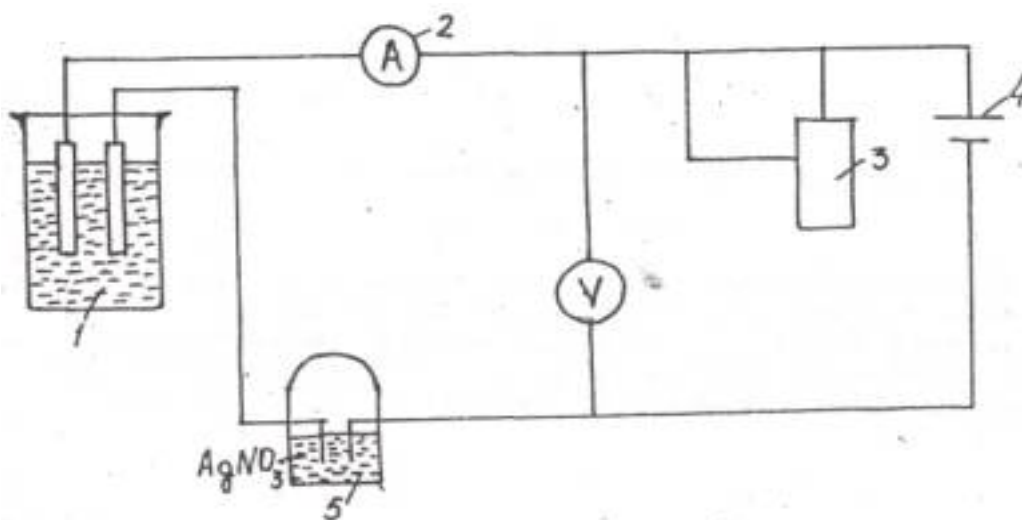
$$P = Q M / n F$$

P - kulonometrda olingan modda massasi, g;

M - moddani molekulyar, ion, atom massasi;

Q - elektr energiyani miqdori, kulonda;

n - elektrokimyoviy reaksiyada ishtirok etayotgan elektronlar soni.



2.58-rasm. Tekshiriluvchi eritma solingan va elektrodlar botirilib quyilgan elektrolitik yacheyka. Yacheykada ko'pincha simob foydalaniladi, chunki vodorod ajralishida uchta kuchlanishga ega;

2-kulonometr, butun sistemadan o'tgan elektr miqdorini aniqlashga imkon beruvchi asbob. Amaliyotda gazli, mis va kumush galogeni kulonometrlar ishlatiladi. Gazli kulonometrlarda elektr miqdori kulonometrdan o'tgan elektr

miqdori kulonometrdan o'tgan elektr toki ta'sirida suvning elektrolizida (tuz ishtirokida) ajralib chiqqan kislorod hamda vodorodning hajmi orqali aniqlanadi. Misli va kumushli metall (mis yoki kumush) miqdori bo'yicha aniqlanadi;

3-doimiy tok manbai;

4- reostat;

5- voltmetr;

6- mikroampermetr;

Sanoatda ishlab chiqariladigan, kulonometriyada foydalaniladigan asboblarning anchagina murakkabdir. Kulonometriyada foydalaniladigan asboblarga elektrolizyorlar, elektrodlar kiradi.

Elektrolizyorlarning tuzilishi qo'llaniladigan usullarga bog'liq bo'lib, ko'pincha yangi namunalarni tahlil qilishda uni tuzilishini o'zgartirish talab qilinadi. Shu munosabat bilan kulonometrik tahlilning ba'zi usullarida ishlatiluvchi ayrim elektrolizyorlarni tasnifini ko'rsatib o'tamiz.

Ideal elektrolizyorlar quyidagi shartlarni qanoatlantirish kerak: germetiklik, termostatlash, erigan elektro faol gazlarni chiqarib yuborish uchun gaz kiritish, tekshiriluvchi eritmani yaxshilab aralashtirilishi, elektrodning mexanik yoki magnitli aralashtirgichning va elektrolitik kalitning yaxshi joylashuvi, anod va katod atrofidagi moddalarning bir kameradan ikkinchisiga diffuziyan masligi. Lekin kulonometrik tahlil o'tkazishning barcha xollarida ko'rsatilgan shartlarning hammasiga rioya qilish shart emas. Masalan, termostatlash xona haroratidan yuqoriroq yoki pastroq haroratlarda ishlash talab qilinadigan hollardagina zarur. Germetikni va ideal gaz kiritishni ta'minlash elektrod jarayonlarida yoki kimyoviy reaksiyalarda ishtirok etib, tekshirish natijalarini bo'zishiga sabab bo'luvchi SO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , HS_3 kabilar eritma tarkibida mavjud bo'lgan yoki havoda o'tishi mumkin bo'lgan xollardagina kerak.

Boshqa barcha talablarga rioya qilinishi shart. Mexanik yoki magnitli aralashtirgich yordamida aralashtirish elektrokimyoviy reaksiya tezligini oshirishdan tashqari, elektr ta'sirida hosil bo'lgan mahsulotning aniqlanuvchi modda bilan samarali ta'sirlanishini ham ta'minlaydi. Oxirgi nuqtani elektrokimyoviy yo'li

bilan aniqlashda generatorli va indikatorli elektrodlar shuningdek, bitta eritmaning o'ziga boshqalari bilan birga tushirilgan qo'shimcha elektrodlar elektrolizyorlar kamerasida bir-biriga va aralashtirgichga tegmaydigan qilib o'rnatilishi kerak.

Elektrodlar. Kulonometrik tahlilda ikkita ishchi elektrod talb qilinadi. Zaruriy elektrokimyoviy reaksiya boradigan elektrod generator (yoki ishchi) elektrod, ikkinchisi esa yordamchi elektrod deyiladi. Bulardan tashqari potentsiostatik kulonometriyada taqqoslash elektrodi ham talab qilinadi va u orqali generator elektrodning potentsiali nazorat qilinadi. Kimyoviy reaksiyalar tugaganligini aniqlashning elektrokimyoviy usullaridan foydalaniladigan kulonometrik titrlashda tegishli qo'shimcha indikator elektrodlar ham bo'lishi kerak.

Generator elektrodlar tayyorlash uchun platina, oltin, kumush, amalgamalar, grafit, ba'zan volfram, mis, qo'rg'oshin va boshqalardan foydalanish mumkin. Bulardan platina va simob eng ko'p ishlatiladi. Platina anoddagi jarayonlar uchun ko'proq yaroqlidir. Moddalarning elektr ta'sirida o'zgarishi elektrod potentsialining vodorod ajraladigan ko'ra musbatroq qiymatlarida sodir bo'ladigan xollarda katoddagi jarayonlar uchun ham platina ishlatish mumkin. Simob elektrodda vodorodning o'ta kuchlanishi katta bo'lgani sababli deyarli barcha katod jarayonlarini amalga oshirish mumkin. Ammo simobning anodda oson erishi sababli elektrolizni NVE potentsiali qiymatlaridan olib borib bo'lmaydi. SHunday qilib bu elektrod bir-birining kamchiligini to'ldiradi.

Oltin Au elektrod galogenidlarni va kumush Ag^+ bilan yaxshi erimaydigan hamda kompleks birikmalar hosil qiluvchi anionlarni aniqlashda kumush Ag^+ ni hosil qiluvchi sifatida ishlatiladi.

Ba'zi hollarda vodorodning o'ta kuchlanishini orttirish uchun nodir metallar yuzasi simob qatlami bilan elektrolitik usulda yoki simobda ma'lum vaqt tutib turish yo'li bilan qoplanadi: ba'zan esa tegishli amalgamalar qo'llaniladi.

Grafit elektrod nodir metallardan tayyorlangan elektrodلarga nisbatan potentsialning manfiyroq qiymatida ishlash imkonini beradi. Lekin g'ovakligi sababli eritmadagi moddalarni adsorbsiyalanishi natijasida elektr prametrlarini o'lchashda takroriy natijalar bir xil chiqmaydi va qoldiq tok ancha katta bo'ladi.

Lekin grafitga tegishli ishlov berilganda (unga turli smolalar, parafin va boshqalar shimdirish) grafitni juda foydali generator (shuningdek, indikator) elektrod sifatida ishlatish mumkin.

Metall elektrodni turlicha shakllarda yasash mumkin: ular plastinkalar, simlar, spirallar xolda foydalaniladi. Grafit elektrodlar, odatda, silindr shaklida bo'ladi. Katta sathli elektrod uchun simob elektrolizyor tubiga qo'yiladi. Bunda barcha kontakti amalga oshirish uchun idish tubiga nodir metall simi kavsharlanadi, simning ikkinchi uchi tokli (mis) simga o'lanadi. Ba'zan metall elektrodlar mis simga kavsharlanadi, so'ngra sim bilan birgalikda shisha naycha uchiga kavsharlanadi.

Yordamchi elektrod sifatida asosan nodir metallardan yasalgan elektrodlar, ko'pincha platina ishlatiladi. Ba'zan anodda platinaniemiruvchi gaz xolatidagi xlor ajralib chiqish ehtimoli bo'lganida kumush elektrod ishlatiladi. Bu esa yordamchi elektrodni generator elektrod bilan bir kamerada o'rnatishga imkon beradi.

Taqqoslash elektrodleri qutblanmaydigan bo'lishi, ya'ni ulardan kichik tok o'tganida potentsiali o'zgarmaydigan bo'lishi kerak. Taqqoslash elektrod sifatida to'yingan kalomel elektrod ko'proq ishlatiladi, lekin boshqa taqqoslash elektrodlaridan ham foydalanish mumkin.

Moddaniy elektroliziga sarflangan elektr miqdorini ulchash asboblari.

Kulonometrik taxlilda elektrokimyoviy reaksiyalarda hosil bo'lgan mahsulotlar miqdorini aniqlashga yoki tokni bevosita intergratsiyalashga asoslangan turli xil kulonometrlardan foydalanish mumkin xolda bu asboblari elektroliz zanjirida bo'lishi tekshirilayotgan eritmali yacheykaga ketma-ket ulangan bo'lishi kerak. Zanjirning har bir qismida tok qiymati bir xil bo'lgani sababli ushbu asboblardan ham vaqt birligida tekshiriluvchi eritmadan o'tgan miqdorda tok o'tadi.

Elektrokimyoviy kulonometrlar.

Bu asboblari tegishli shakldagi elektrolizyor bo'lib, ularda amalga oshiruvchi elektrokimyoviy jarayonlarning tok bo'yicha unumi 100% deb qabul qilinganda anod, katoddagi reaksiyalar mahsulotlarining miqdori biror bir usullari bilan aniqlanadi. Elektrokimyoviy reaksiya tenglamasi ma'lum bo'lganida aniqlangan

reaksiya maxsuloti miqdori orqali sarflangan elektr miqdori Q ni Faradey qonunidan foydalanib topish mumkin.

Elektrogravimetrik kulonometraar.

Bularga misli, kumushli, kumush gologenitli va boshqa kulonometrlar kiradi.

Misli kulonometr.

Sulfat kislota muhitida etarli darajada konsentrlangan mis sulfat eritmasidan tok o'tkazilganda platina katod yuzasida mis metalining zich qatlami ajralib chiqadi. Yuqurida quritilgan elektrod katta aniqlik bilan analitik tarozida tortiladi. Ajralib chiqqan misning eritmasidagi Cu^{+2} ionlari bilan qisman reaksiyaga kirishib, Cu^{+} ionlarini hosil qilgani sababli elektr miqdorining juda kichik qiymatlarini o'lchashda o'lchash aniqligi malum darajada pasayadi.

Kumushli kulonometr.

Kumush neytrat eritmasidan platina katodda kumush metali chiqadi, so'ngra elektrodni tarozida tortib, ajralib chiqqan kumush miqdori aniqlanadi. Elektr miqdorining katta qiymatlarini o'lchashda Ag^{+} kamayib ketmasligi uchun, anod sifatida kumush plastinkadan foydalaniladi. U Ag^{+} ionlariga qadar oksidlanib, katod jarayonida kamaygan Ag^{+} ionlari o'rnini to'ldirib turadi. Kumushli kulonometrni misli kulonometrda afzalligi shundaki, kumushni misga nisbatan elektrokimyoviy ekvivalent og'irligi deyarli uch marta katta va havoda oksidlanmaydi. Uning kamchiligi katoddan ajralib chikuvchi kumush kristallarining g'ovakligi bo'lib, elektrod ohista yuvilmasa to'kilib tushishi mumkin. Zich cho'kmalarni olish uchun kumush tuzlarining ammiakli yoki sianidli eritmalaridan foydalaniladi.

Kumush galogenli kulonometr.

By kulonometr elektrning mikromiqdorini o'lchashda ayniqsa katta ahamiyatga ega. Ishqoriy metallar galogenlarining eritmaları elektroliz qilinganida anodda $AgHg$ qatlami hosil bo'ladi. Bulardan eng yaxshisi kumush yodli kulonometr xisoblanadi. Anod sifatida kumush spiral ishlatiladi katod xam spiralsimon simdan iborat va olidindan elektrokimyoviy usulda kumush iodit qatlami bilan koplangan bo'ladi. Elektrolit sifatida kaliy yoditning 5% li eritmasi ishlatiladi.

Barcha ko'rsatilgan kulonometrlar anchagina sodda asboblardan iborat bo'lib, ularda aniqligi asbob turlaridan tashqari tarozida tortish aniqligiga (analitik tarozining sezgirligiga) xam bog'liq.

Gazli kulonometrlar.

Gazli kulonometrlarning ishlash prinsipi elektroliz jarayonida elektrokimyoviy parchalanish natijasida anod va katodda ajralib chiqqan gazning umumiy hajmini o'lchashga asoslangan. Bu asboblardan juda sodda lekin elektrning kichik miqdorini o'lchashda sezgirligi va aniqligi kam bo'ladi. Odatda agar o'lchov idishning sig'imi 100 sm^3 bo'lsa, quyi chegarasi 10 kulon, yuqori chegarasi esa 500 kulon bo'ladi.

Bundan tashqari kulonometrik tahlilda kalorimetrik va kulonometrik kulonometrlardan foydalaniladi.

Nazorat savollari:

1. Kulonometrik taxlil nimani aniqlashga asoslangan?
2. Bevosita potensiometrik kulonometriya deb nimaga aytiladi?
3. Kumush galogenli kulonometr qanday ahamiyatga ega?
4. Qanaqa kulonometrlar mavjud?

2.13. RADIOKIMYOVIY TAHLIL USULI

Radiokimyoviy tahlil usullari orasida radioaktivlik tahlili usuli, izotopik suyuqlik usuli, radiometrik titrlash usullari va boshqalar keltirilgan.

Radioaktivatsiya usuli ba'zi elementlarning izotoplari yadrolarining xususiyatlarini α va β nurlarini chiqarish uchun ishlatiladi. Ushbu usulda aniqlanadigan element bir yoki bir turdagi noturg'un radioaktiv izotopga aylanadi va uning tarkibi uning radiatsiya qizg'inligi bilan aniqlanadi.

Radioaktiv izotoplar neytron, proton, α -zarralar va boshqa usullar bilan atom yadrolarini bombardimon qilish yo'li bilan sun'iy ravishda olinishi mumkin.

Aktivizatsiya natijasida hosil bo'lgan radioaktiv izotoplar soni tenglama bilan aniqlanishi mumkin:

$$N = N_0 \frac{F\sigma\theta}{\lambda} (1 - e^{-\lambda\tau}) \quad (1)$$

bu erda N - hosil bo'lgan radioaktiv atomlarning soni;

N_0 - maqsaddagi atomlarning soni;

F - zarrachalar bombardimon oqimining intensivligi, $\text{sm}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$;

θ - faollashgan izotop atomlarining tarkibi, %;

λ - hosil bo'lgan radioaktiv izotopning parchalanish koeffitsienti;

τ - nurlanish vaqti;

σ - faollashtirish tasavvurlari - omborlarda radioaktiv zarralar hosil bo'lish ehtimoli ($\text{ombor} = 10 \sim 24 \text{ sm}^2$).

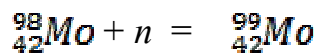
Ruxsat etilgan qiymatlarning qiymatlari - θ , λ , σ va ba'zi elementlar uchun 2.9-jadvalda berilgan.

2.9-jadval. Ruxsat qiymatlarining qiymatlari 0 va ba'zi elementlar uchun

Element	Radiatsiya paytida neytronlar bilan reaksiyaga kirishadigan izotop	Aktivizatsiya qilingan izotop atomlari ning tarkibi	Quyosh nurlari bilan hosil bo'lgan izotoplari	Faollashtirish bo'limi b, ombar	Xarakatlanish davri	Maksimal γ -spektri, MeV
Mn	^{55}Mn	100	$(n) \rightarrow ^{56}\text{Mn}$	13,3	2,6 soat	0,84, 1,81
Al	^{27}Al	100	$(n) \rightarrow ^{28}\text{Al}$	0,21	2,3 daq.	1,80
Mg	^{26}Mg	11,1	$(n) \rightarrow ^{27}\text{Mg}$	0,03	9,5 daq.	0,83, 1,02
Si	^{30}Si	3.1	$(n) \rightarrow ^{31}\text{Si}$	0,11	2,6 soat	1,5
Co	^{59}Co	100	$(n) \rightarrow ^{60}\text{Co}$	20	5,2 yil	1,17 va 1,33

^9Be , ^{252}Cf va boshqa izotoplar atomlarni bombardimon qilish uchun neytron manbai sifatida ishlatiladi. Ikkinchi darajali neytronlar oqimi, ^7Li , ^{10}B va izotoplari

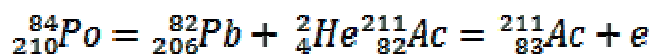
uchunboshqa elementlarni ushbu elementlarning atomlarini nurlantiruvchi moddalar yoki reaktorlarda nurlantirish. Neytronning emirilishi natijasida atomning 1 og'irlikdagi izotoplari bir xil massa soniga ega bo'ladi:



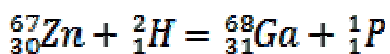
Faollashtirish uchun siklotronlarda ishlab chiqarilgan protonlardan foydalanish mumkin. Protozoa tomonidan yadrolarning bombardimon qilinishi natijasida izotoplar atom massasi va birinchi raqamdan 1 massa hosil bo'ladi. Misol uchun



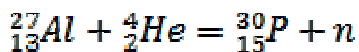
Ma'lumki, tabiiy ravishda hosil bo'lgan radioaktiv elementlarning yadrolari o'z-o'zidan parchalanib, geliy yadrolari (elektron zarralari) yoki elektronlar (p-zarralari) chiqishi bilan boshqa elementlarga aylana oladilar. Radioaktiv parchalanish reaksiyalariga misol sifatida quyidagilarni keltiramiz.



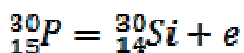
Shuningdek, siklotronlarda shakllanadigan deutronlar tomonidan faollashtirilganda, deutronning assimilyatsiya reaksiyasi bir yoki ikki protonning bir vaqtning o'zida chiqarilishi bilan hosil bo'ladi. Misol uchun:



Shu tarzda olingan sun'iy radioaktiv izotoplar ko'p hollarda beqaror va o'z-o'zidan parchalanadi. Misol uchun, alyuminiy a-zarrachalar tomonidan bombardimon qilinganida, reaksiya davom etadi.



Bu reaksiya neytronning chiqishi bilan sodir bo'ladi. Bu reaksiya vaqtida hosil bo'lgan fosfor izotopi beqaror va p-parchalanish reaksiyasi bilan o'z-o'zidan ajralib chiqa oladi:



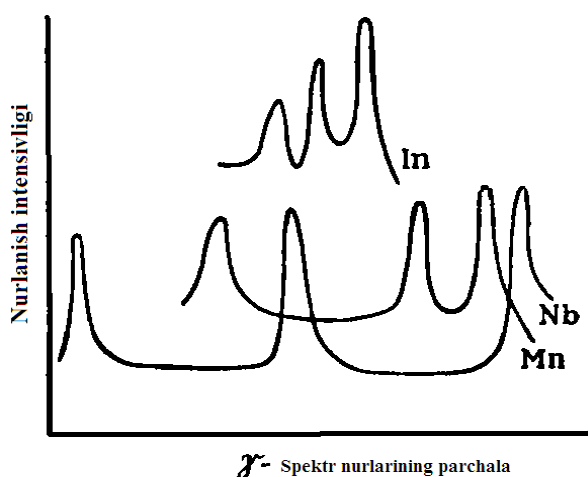
Bunday reaksiyalar sun'iy radioaktiv parchalanish bilan bog'liq va to'g'ridan-to'g'ri radioaktivlik tahlilida qo'llaniladi. Radioaktiv jarayonlarning har biri muayyan tezlikda davom etadi, bu yarim umr bilan ajralib turadi - hosil bo'lgan radioaktiv elementlarning yarimi buzilish vaqtidir. Yarimning hayoti keng tarqalgan. Masalan, radioaktiv fosforning yarim umri atigi 2,5 minutni tashkil etadi.

Fizika-kimyoviy tahlilning boshqa usullari

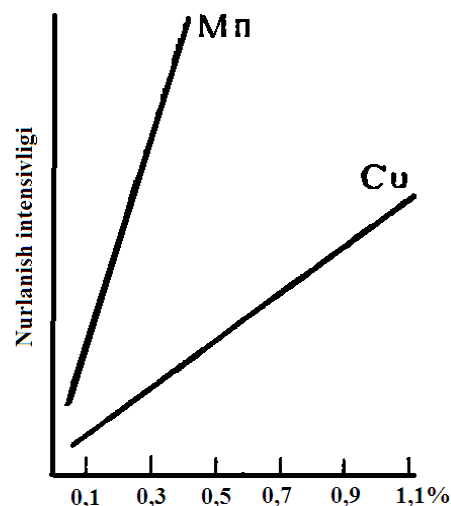
Yuqorida 2.9-jadvalda ba'zi sun'iy izotoplar uchun yarim ajralish davri keltirilgan.

α - va β -zarrachalaridan tashqari, radioaktiv parchalanish juda tez-tez 0.016 dan 0.230 A gacha bo'lgan to'lqin uzunligi bo'lgan yo'llar bilan tarqaladi. Yaralarning γ -energiyasi 0,05 dan 8 MeV gacha (megaelektron volt) farq qiladi.

Har bir elementning radioaktiv parchalanishi ma'lum radiatsion spektr bilan tavsiflanadi. Ular aniqlanishi mumkin bo'lgan ba'zi elementlarning γ -spektridagi xarakterli maksimum ham ko'rsatilgan.(1.9-jadval)



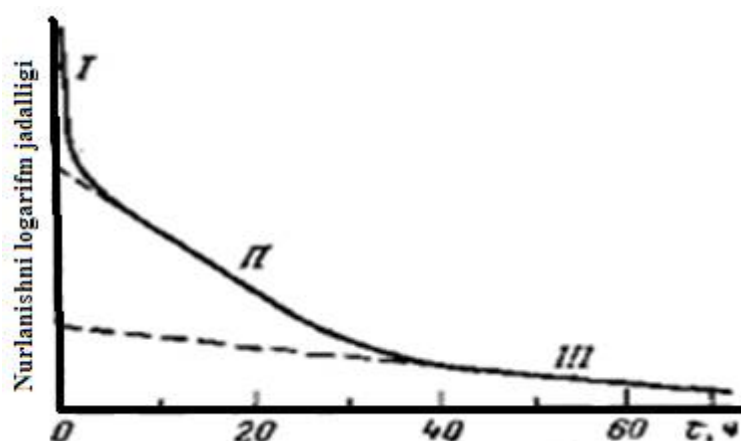
2.59-rasm. Spektir nurlanishining β -parchalanishi



2.60-rasm. Mn va Cu ning radioaktiv spektrini aniqlashning kalibr chizmasi

2.59-rasm indiy, marganets va niyobiy izotoplarining β -parchalanishining γ -emissiya spektrlarini ko'rsatadi. γ -nurlari c hiqaradigan elementning tabiati γ -spektrining tabiati bilan belgilanishi mumkin va uning o'rganilayotgan namunadagi tarkibi radiatsiya intensivligidan aniqlanishi mumkin. Masalan, 2.60-rasm grafikada marganes va misni aniqlash uchun kalibrlash grafikolari berilgan. Marganets 0,84 MeV energiya bilan γ -radiatsiya qizg'inligi va mis - 0,5 MeV energiya bilan radiatsiya jadalligi bilan aniqlanadi. Kobaltning temirdan ajratilishi

kation suvi , aniondan olingan galyum ekstraktsiya bilan ajratiladi. Analitik maqsadlar uchun sun'iy ravishda olingan radioaktiv namunalarning γ -radiatsiyadan foydalanish mumkin. Ushbu usulda β -nurlarini chiqaradigan elementning xarakteristikasi yarim yemirilishi bilan aniqlanadi va uning tarkibi radiatsiya intensivligi bilan aniqlanadi. Biroq, ayrim hollarda, turli xil elementlarning radiatsiya bir xil yoki bir-biriga yaqindir. Masalan, 1,17 va 1,33 MeV chiziqlari bo'ylab kobaltning aniqlanishi 1,10 va 1,29 MeV ni tashkil etuvchi temir bilan to'sqinlik qiladi. Surmani aniqlashda 0,55 MeV chiziqni tashkil etuvchi 0,564 MeV chizig'i bo'ylab mishyak to'sqinlik qiladi. Bu aralashuv elementlarini oldindan ajratish zarurligiga olib keladi.



2.61-rasm. β -nurlarining jadalligini o'z vaqtida o'zgarishi

Radioaktiv birikmaning oldingi usuli bilan kimyoviy tozalashni sezilarli darajada kuchaytiradi, 2.61-rasmga, β -nurlanishning jadalligini vaqtga to'g'ri keladi nurlangan alyuminiy tarkibli namunada marganets va natriy tarkibi uchraydi, 2.61-rasmda ko'rinib turganidek, γ -o'zgarish egri zichdir vaqt ichida uchta to'g'rilangan uchastkalaridan iboratdir. I ushastkada shtirok etgan parchalanishga to'g'ri keladigan eng kam izotop $\frac{13}{28}\text{Al}$ ni yarim jadalligini 2,4 min, II ushastkada shtirok etgan parchalanishga $\frac{25}{56}\text{Mn}$ ni yarim jadalligini 2,5 soat va III ushastkada shtirok etgan parchalanishga $\frac{11}{24}\text{Na}$ ni yarim jadalligini 14,8 soatni tashkil etadi.

Aniqlanadigan namunani bir xil qat'iy tartibda standart namuna tarzida aniqlash kerak. Ayrim xollarda aniqlashni qo'yidagi tenglama orqali hisoblanadi

$$C_x = C_{CT} \frac{A_x}{A_{CT}} \quad (2)$$

C_{ct} va C_x - sinov namunalarining standart n ning konsentratsiyasi;

A_x va A_{ct} - testning boshlang'ich paytidagi harakatlari va standart namunalar.

Kantitativ tahlil qilish uchun yana bir variant - izotopli dilüsyon usuli. Bu usul bilan, tahlil elementi o'z ichiga analit, muayyan faoliyat bilan radioaktiv izotopning ma'lum miqdorda qo'shildi.

Ba'zi tartibda (cho'kma, ekstraksiya, elektrolizyor va boshqa usullari) ham element analit izolyatsiya qilingan va o'z faoliyatini aniqlash etiladi. Namunadagi aniqlanuvchi elementni X g bo'lsa, namuna bo'ylab izotopning qo'shimcha miqdorda yagona tarqatish keyin radioaktiv faoliyati elementning I_0 g, lekin ma'lum bir miqdorda emas radioaktiv teng taqsimlanish bo'lsa belgilangan element gr va uning aktivlik faoliyatini I_t ni aniqlaydi.

$$\frac{I_0}{x+m_0} = \frac{I_1}{m_1} \quad (3)$$

$$x = \frac{I_0}{I_1} m_1 - m_0 \quad (4)$$

Agar ma'lum formulalardan a ga o'tsak:

$$a = \frac{I_0}{m_0} a_1 = \frac{I_0}{m_0 + m_1} \quad (5)$$

Shu amalni olamiz:

$$x = m_0 \left(\frac{a_0}{a_1} - 1 \right) \quad (6)$$

Agar $m_0 < m_1$ bo'lsa bu amalni olamiz:

$$x = m_1 \frac{I_0}{I_1} \quad (7)$$

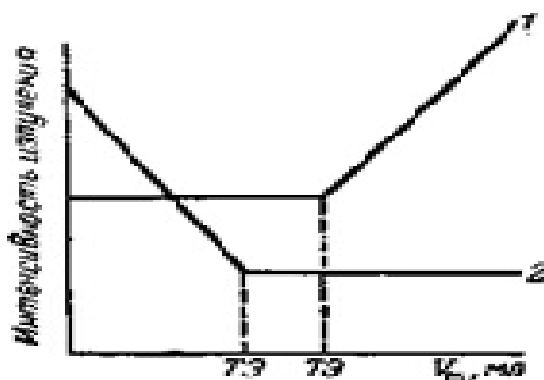
Hozirgacha, radioaktiv nurlarning bir yoki bir nechta elementlarini chiqaradigan elementlarning qobiliyatiga asoslangan radioaktivlik tahlili usullari ko'rib chiqildi.

Bevosita radioaktivlik tahlili usuli – radiometriya asosiy titrlash - asosan ikkita variantda qo'llaniladi. Ularning birinchisida titrlash o'z ichiga olgan eritma bilan amalga oshiriladi radioaktiv izotop ionlari hosil bo'ladi. Titrlash jarayonida a-eritmaning kuchi. Radioaktiv izo-teparoqda aniqlanadigan ion bilan cho'kindi, faoliyat, eritma ko'tarilmaydi. Buning orqasida echimdagi ekvivalentlik radioaktiv moddasining ortiqligi bor ish yechimi, faoliyati ko'tarilish kuchayadi. Biz erishgan

yechimning faoliyati xarakterli kink nuqta osongina aniqlash mumkin ekvivalentligi (2.62-rasm). Ikkinchi variant esa radiometrik eritma sifatida titrlash indikator kichikroq bo'ladi. Radioaktiv izo- belgilanadigan elementning yuqori qismida. Bilan bu yechim bir necha oqni oladi . Titrlash sifatida ionning bo'linishi va uning izotopi eritma pasayadi va ekvivalent nuqta ortadi doimiy (rasm-). Har ikkala holatda ham nuqta ta'rifiekvivalentligi qiyin emas. Ko'pincha yaqin titrlash egri chizilgan boshqa usulda ishlatiladigan usulda foydalaniladi.

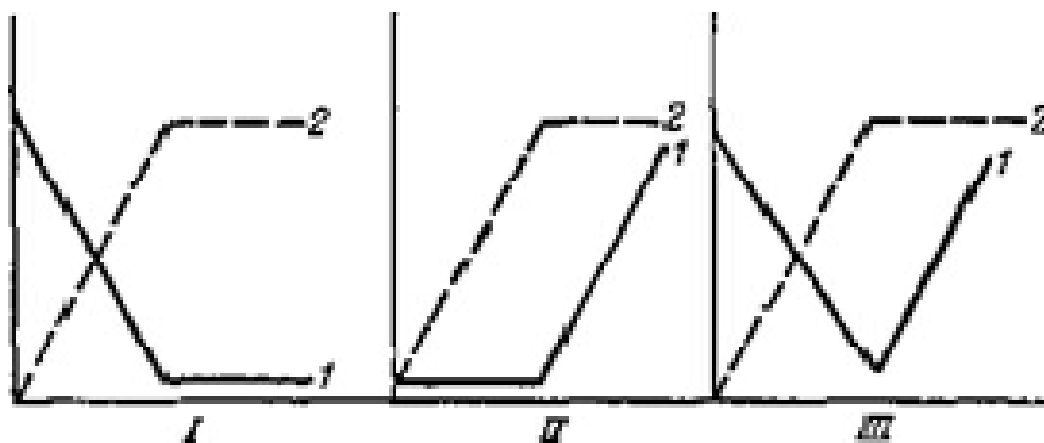
Ba'zi hollarda eritmada radiometrik titrlash orqali ikki komponentni aniqlash mumkin. Bu, yomg'irning eruvchanligi bir-biridan katta farq qilganda mumkin. Eritmaning ikkinchi elementining radioaktiv izotopi indikator sifatida qo'shiladi. Birinchi kam eriydigan komponentning cho'kmasi hosil bo'lganda, radioaktivlik o'zgarmadi. Ikkinchi komponent o'rnatilganidan keyin radioaktivlik tushadi. Bu moment ekvivalentlikning birinchi nuqtasiga to'g'ri keladi. Radioaktivlik nolga tushganda, ikkinchi ekvivalent nuqtaga erishiladi.

Radiometrik titrlash usuli quyidagicha ta'riflangan ekstraktsiya bilan muvaffaqiyatli ishlatilishi mumkin:



2.62-rasm. Radiometrik titrlash grafigi.

Suvli faza suv bilan aralashtirilmagan organik erituvchi ishtirokida titrlanadi. Titrlash jarayoni davomida hosil bo'lgan kompleks, bir solvent bilan chiqariladi. Siz uch xil egri chiziqli olishingiz mumkin (2.63-rasm). Birinchi holda, radioaktiv ion faol bo'lmagan reagent bilan titrlanadi.



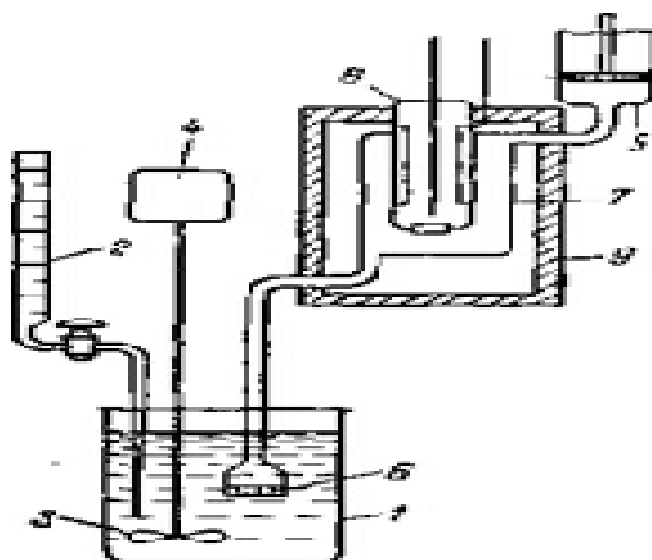
2.63-rasm. Ekstraktsiya bilan radiometrik titrlash grafiklari:

1 - suv bosimi; 2 - organik o'zgarishlar.

Titrlash jarayonida suvli fazaning faoliyati pasayadi va organik o'zgarishlar oshadi. Ekvivalent nuqtada kuzatiladi; titrlash chizig'i (/). Ikkinchi holda, inaktiv ion faol reagent bilan titrlanadi. Titrlash jarayonida kompleks shaklida faol reagent organik fazaga o'tadi va uning faolligi oshadi. Ekvivalentlik nuqtasida organik fazning faolligi maksimalga etib boradi va doimiy bo'lib qoladi va suvli fazaning faolligi - reaktiv bayt (//) tufayli ortadi. Uchinchi holatda, faol ion faol reagent bilan titrlanadi, suvli va organik fazalardagi faoliyat egrilerinde turli xil egrimler (///) kuzatiladi. Bu usul, shuningdek cho'kma usuli ham eritmada bir nechta kationlarni aniqlash uchun ishlatilishi mumkin.

Adabiyotda radiometrik titrlash orqali bir qator elementlarning aniqlanishi ta'riflangan. Masalan, ko'plab elementlar fosfat bilan radioaktiv fosfor bilan titrlanadi; mis va ruh indikator sifatida radioaktiv ruh yordamida titrlanadi.

To'g'ridan-to'g'ri radioaktiv tahlil uchun asosiy vosita radiatsiya faollashtiruvchi manba hisoblanadi. Yuqorida aytib o'tilganidek,. Elementlarni faollashtirish uchun ular yuqori energiyali zarrachalar tomonidan bombardimon qilinadi: protonlar, deytronlar, a-zarralar yoki neytronlar. Zaryadlangan zarrachalar - siklatronlar, fazatronlar va h.k.larning tezlashtiruvchilari - yuqori energiyali protonlar, deytronlar manbai sifatida ishlatiladi, masalan, bunday qurilmaning maqsadiga maqsadli ob'ekt qo'yib, ma'lum vaqtdan keyin faol materiallar olinadi. Faollashtirish uchun neytron oqimini olish zarur.



2.64-rasm. Titrlangan eritma joylashtirilishi.

1-vanna; 2-buretk; 3-vanna ichidagi suyuqlik aralashtirgich; 4-motor; 5-nasos; 6-filtrlash plastinkalari; 7-kamera; 8-o'lchovni hisoblagich; 9-qo'rg'oshinli quvur;

Radiokimyoviy titrlashda qo'yidagi asbobdan foydalaniladi (2.64-rasm). Bu erda titrlanadigan eritma 1-idishda aralashtiriladi, buretkaga 2 - ishchi eritma qo'shiladi. 3-vanna ichidagi suyuqlik, 4- motor bilan aralashtiriladi, 5-nasos orqali 6-filtrlash plastinkalari yordamida titrlanadi, 7-kameraga uzatiladi va 9-qo'rg'oshinli quvur orqali 8-o'lchovni hisoblagichga qayd etadi. Aniqlanib olingan eritma tugaganidan keyin yana titrlash idishiga qaytariladi va titrlash davom etadi.

Yuqorida aytib o'tilganidek, ekvivalent nuqta aniqlanadi va titrlash egri chizig'I chiziladi.

Tezligi jihatidan jarayonni bajarish va aniqligi yuqoriligi bilan ushbu radioaktiv usulni qo'llash deyarli barcha sohalarda ishlatiladi.

Ushbu usul bilan ba'zi bir elementlarning aniqlanishi.

Sezuvchalik %	Elementlar
$10^{-5} — 10^{-6}$	Ca, Si, S, Fe, Zr, Bi
$10^{-6} — 10^{-7}$	Ni, Zn, Ge, Mo, Ag, Cd, Pt, Hg, Ce
$10^{-7} — 10^{-8}$	P. Cr. Co, Gd, Sb, Os, Pb
Выше 10^{-8}	. Mn, Cu, In, W, Au, Sm

Vodorod, niobium, qo'rg'oshin va boshqa bir necha elementlarning ta'rifi radiokimyoviy usuli bilan tavsiflanadi, chunki bu usul namunadagi yaxlitlikni buzmasdan aniqlik berishga imkon beradi.

Radiokimyoviy tahlil usuli bir qator fizik-kimyoviy masalalarni hal qilishda va muhim analitik va fizika kimyoviy qatlamlarni aniqlash uchun keng qo'llaniladi. Ekstraksiyon jarayonlarini o'rganish va tarqatish usularini aniqlash uchun ishlatilishi mumkin. Elektrokimyoviy jarayonlarni o'rganayotganda oqimlarini almashtirishda aniqlash uchun foydalanish mumkin. Fizikaviy kimyolarda bu usul turli reaksiyalar kinetikasini, katalizatorlarni o'rganishni va sirt jarayonlarini o'rganish uchun ishlatiladi.

Nazorat savollari:

1. Radiometrik titrlash orqali nechta komponentni aniqlash mumkin?
2. Radiokimyoviy tahlil nimani aniqlash uchun keng qo'llaniladi?
3. Elementning radioaktiv parchalanishi qaysi spektr bilan tavsiflanadi?
4. Radioaktiv parchalanish reaksiyalariga misol yozing?

2 bobga doir umumiy nazorat savollari:

1. Optik tahlil usuli qaysi usulga kiradi?
2. Optik spektr necha asosiy oblastga bo'linadi?
3. Ko'rinadigan yorug'lik uzunligiga qarab qanaqa ranglarga bo'ladi?
4. Optik xususiyatlarga qaysi omillar ta'sir qiladi?
5. Fotometrik tahlil usuli nimani aniqlashga asoslangan?
6. Moddalarni fotometrik aniqlash usullari necha xil bo'ladi?
7. Qo'shish usuli qaysi usulning turiga kiradi?
8. Fotometrik tahlildagi xatoliklari qaysi holatda uchraydi?
9. Fotometrik o'lchash texnikasi va asboblari nimalar kiradi?
10. Moddalarni fotometrik aniqlash usullari nimaga asoslangan?
11. Fotokolorimetrik tahlil usulida nurning necha foizini o'tkazadi?
12. Eritmaning optik zichligini aniqlash qaysi asboblarda yordamida amalga oshiriladi?

13. Namunadagi komponentlarning sifat va miqdoriy tarkibi nima orqali aniqlanadi?
14. Spekrni qo'zg'atish manbalari nimalar kiradi?
15. Emission optik tahlil qaysi turlarga bo'linadi?
16. Yorug'likni qabul qiluvchi moslamalarga nimalar kiradi?
17. Spektroskopik tahlil usullari tasnifi nimadan iborat?
18. Atom-absorbsion spektral tahlil nimani o'lchashga asoslangan?
19. Atom-absorbsion tahlilda qaysi xatoliklar uchraydi?
20. Molekulyar ishlatiladigan radiatsiya manbalarining tavsifini bering.
21. Polyarografik usul- qanaqa tok kuchini o'lchashga asoslangan?
22. Elektrodda ionlarni qayta ishlash jarayoni qaysi bosqichlarda bo'ladi?
23. Qattiq elektrodlerden foydalanganda qaysi munosabatlar kuzatiladi?
24. Moddalarni xromatografiyalashning mohiyati?
25. Xromatografik usullarni klassifikatsiyalarini ayting?
26. Xromatografik tahlilning mohiyati nimadan iborat?
27. Xromatografik kolonkada namuna nima yordamida kiritiladi?
28. Konduktometriya deb nimaga ataladi?
29. Konduktrometrik titrlashda elektr o'tkazuvchanlik qachon ortadi?
30. Amaliyotida konduktometrik titrlash usuli qachon ishlatiladi?
31. Yuqori chastotali titrlashning kondometrik ko'rsatkichlarini afzalliklari qanaqa?
32. Kulonometrik taxlil nimani aniqlashga asoslangan?
33. Bevosita potensiomertik kulonometriya deb nimaga aytiladi?
34. Kumush galogenli kulonometr qanday ahamiyatga ega?
35. Qanaqa kulonometrlar mavjud?
36. Radiometrik titrlash orqali nechta komponentni aniqlash mumkin?
37. Radiokimyoviy tahlil nimani aniqlash uchun keng qo'llaniladi?
38. Elementning radioaktiv parchalanishi qaysi spektr bilan tavsiflanadi?
39. Radioaktiv parchalanish reaksiyalariga misol yozing?
40. Potensiometriya tahlil qaysi tahlil usuliga kiradi?

42. Ishlatiladigan elektrodlar nomini ayting?
43. Potensiyometrik titrlash qaysi eritmalarni ishlatishda qo'llaniladi?
44. Potentsiametrik usuli bilan aniqlashda nimalarni yodda tutish kerak?
45. "Ho'l" va "quruq" tahlil usullari deb nimaga aytiladi?
46. Sifat tahlil nimalarni yechishni o'z ichiga oladi?
47. Tahlilning fizikaviy usullariga nimalar kiradi?
48. Tahlilning kimyoviy usullari deb nimaga aytiladi?
49. Makro va mikro nahlil usullarida namuna qancha miqdorda olinadi?
50. Temir tuzini nordon eritmasiga qaysi tuz qo'shilsa turnbulin tuzi cho'kmasi hosil bo'ladi?

GLOSSARI

Абсолютная температура	mutlaq harorat	absolute temperature	Kelvin darajasida ifodalangan O° harorat.
Абсорбат	absorbat	absorbate	absorbatsiya jarayonida absorbentga yutiluvchi modda
Абсорбент	Absorbent	absorbent	absorbsiya jarayonida absorbatni yutuvchi modda
Абсорбер	Absorber	absorber	absorbsiya jarayonini amalga oshiradigan qurilma
Абсорбция	Absorbsiya	absorption	gazlar aralashmasidagi moddalarning suyuqlikning butun hajmiga yutilishi.
Агент	Agent	agent	sistemaga qo'shilgan jarayonni maqsadga muvofiq o'zgartiruvchi modda yoki moddalar aralashmasi
Агрегат	Агрегат	aggregate	1) bir necha texnologik birikmalardan tuzilgan qurilma. 2) mayda zarrachalarning o'zaro birikib yiriklashgani.
Адиабатический процесс	Adiabatik jarayon	adiabatic process	tashqi muhitdan mutloq ajratilgan sistemada boradigan jarayon
Адсорбент	Shimuvchi	adsorbent	sirti shimish qobiliyatiga ega bo'lgan sintetik yoki tabiiy qattiq modda (mas: ko'mir)

Адсорбер	Shimdirgich	Adsorber	shimilish jarayoni o'tkaziladigan dastgoh
Адсорбция	Shimilish	Adsorption	eritmadagi molekula va ionlarning qattiq jism sirtiga yutilishi
Активатор	Faollantiruvchi	activator	reaksiyaga kirishayotgan moddalarning faolligini oshiruvchi modda
Активация	Faollantirish	activation	moddaning fizik-kimyoviy faolligini oshirish
Абсолютная температура	mutlaq harorat	absolute temperature	kelvin darajasida ifodalangan 0° harorat
абсорбат	absorbat	absorbate	absorbatsiya jarayonida absorbentga yutiluvchi modda
Абсорбент	Absorbent –	absorbent	absorbsiya jarayonida absorbatni yutuvchi modda
Абсорбер	Absorber	absorber	absorbsiya jarayonini amalga oshiradigan qurilma
Абсорбция	Absorbsiya	absorption	gazlar aralashmasidagi moddalarning suyuqlikning butun hajmiga yutilishi
Агрегат	Agregat	aggregate	1) bir necha texnologik birikmalardan tuzilgan qurilma. 2) mayda zarrachalarning o'zaro birikib yiriklashgani.
Анион	Anion	acid ion	elektroledning suvda eriganidan hosil bo'lgan manfiy qutbli mayda zarrachalar (ionlar).
Аниониты	Anionitlar	anionite	o'z anionlarini almashtirish qobiliyatiga ega bo'lgan ion almashtiruvchi modda
Аппарат	Dastgoh	apparatus	jarayonlarni amalga oshirish uchun yasalgan qurilma uskuna.
Ариометр	Areometr	hydrameter	suyuqlikning solishtirma og'irligini o'lchaydigan asbob
Аерация	Aeratsiya	aeration	suyuqliklarni havo bilan to'yintirish
Аэрозоль	Aerozol	aerosol	ichida qattiq yoki suyuq

			zarrachalar muallaq joylashgan gaz muhitli kolloid sistema
Аеросмесь	Havo aralashmasi	aeromixture	qattiq yoki suyuq yonilgʻilarning havo bilan aralashmasi
Бак	Suvdon	tank\ vat	suv yoki boshqa suyuqlik saqlanadigan idish
Бактерия	Bakteriya	bacterium	boʻlinish yoʻli bilan koʻpayuvchi oddiy va bir hujayrali yadrosiz mikroorganizm
Бактериальное выщелачивание	Bakteriyali tanlab eritish	bacterial-leaching	ruda yoki boyitmalardan metallar va ularning tabiiy birikmalarini suvli muhitda bakteriyalar ishtirokida tanlab eritish
Бактериологическое обогащение	Bakteriyal boyitish	bacteriological enrichment	foydali qazilmalarni bakteriyalar ishtirokida boyitish
Водяная баня	Qosqon	water bath	kichik hajmli kimyoviy idishlarni va ularning ichidagi ashyolarni isitish yoki sovutish uchun ishlatiladigan suvli idish
Бассейн	Havza	basin	havo yoki suyuq modda toʻplangan joy
Биотехнология	Beotexnologiya	biotechnology	mikroorganizmlar ishtirokida ruda tosh va boyitmalardan metallarni ajratib olish usuli.
Благородные металлы	Nodir metallar	noble metal	oltin, kumush, platina va platinoidlar (palladiy ,iridiy ,rادی ,ruteniy va osmiy) ning texnika va fandagi umumiy nomi.Ularning tashqi koʻrinishi chiroyli va kimyoviy turgʻun boʻlganligi uchun shunday nom berilgan.
Ванна	Tos	pool	suyuqlik uchun moʻljallangan toʻrtburchakli yoki yumaloq idish
Вентиляция	SHamollatish	ventilation	bino,xona havosini yaxshilash maqsadida havo almashtirish
Влагосодержащие	Namlik	moisture content	ashyolarning tarkibidagi suvning miqdori
Влагомер	Nam	moisture	materialning namligini oʻlchash

	o'lhagich	meter	asbobi
Влагопогло- щение	Namtortishl ik	moisture absorption	materiallar va buyumlarning suvini yutish va o'zida saqlab turish xossasi.
Влагостой- кость	Namga chidamlilik	moisture resistant	ashylarning vaqt davomida nam havoda o'z hususiyatini yo'qotmay turish qobiliyati.
Влажность	Namlik	humidity dampness	ashyodagi suvning miqdori
Внутренняя энергия	Ichki energiya	internal energy	sistemaning ichki holatiga bog'liq bo'lgan energiya
Водоочист- ка	Suvni tozalash	water treatment	idishga va sanoatda ishlatishga halaqit beradigan moddalarni suvdan chiqarib tashlash jarayoni
Водоподго- товка	Suv tayyorlash	water treatment	suvni iste'molchi uchun etadigan miqdorda va talabdagi tozalikda tayyorlab berish jarayoni
Водоснаб- жение	Suv ta'minoti	water supply	korxonani etarli miqdorda suv bilan ta'minlash ishlari
Восстанови- тель	Qaytaruvch i	ignition	oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida elektron berish qobiliyatiga ega bo'lgan modda
Выход концентрат а	Boyitma chiqishi	outlet of concentrate	boyitish jarayoni natijasida chiqqan boyitma massasini dastlabki ashyolar umumiy massasiga nisbati, foizlar hisobida.
Выход (металла) по энергии	Energiya bo'yicha(me tallning)chi qishi	power efficiency	elektroliz jarayonida foydali ishga sarflangan energiya miqdorini ko'rsatuvchi kattalik.
Выщелачи- вание	Tanlab eritish	leaching	ruda va boyitmalardan maxsus sharoitlarda metallarni eritmaga o'tkazish jarayoni
Выпарива- ние	Bug'lanish	evaporation	moddani qaynash haroratidan yuqori darajada qizdirib ,gaz holatiga o'tkazish
выброс	Otilma	ejection,outbu rst	suyuq ashyolar ichida gazlarning to'planib qolishi

			natijasida, ularning otilib chiqish jarayoni
Вскрытие	Yuzani ochish	break-down	reaksiyaga kirishayotgan moddani o'rab turgan nojins elementlardan tozalash.
Вязкость	Qovushqoqlik	viscosity	harakatlanayotgan suyuqlik yoki gaz qatlamlarining bir-biriga ko'rsatayotgan qarshiligini ifodalovchi kattalik, qarshilik miqdori molekulalarning o'zaro tortishuv kuchlariga bog'liq
Вяжущие материалы	qovushtiruvchilar	binder	olovbardosh g'ishtlarni tayyorlashda ularning tarkibiga qo'shiladigan organik va anorganik moddalar (mas: ohak, sement, va b.).
Десорбция	Desorbsiya	desorption	yutilgan ionlarni qattiq (yoki suyuq) modda tarkibidan chiqarish. Sorbsiyaga teskari jarayon.
Десорбер	Desorber	desorber	desorbsiya jarayonini amalga oshiruvchi dastgoh
Диаграмма	Diagramma	diagram	taqqoslanayotgan kattaliklar orasidagi bog'lanishlarni yaqqol ko'rsatuvchi chiziqli tasvir.
Диспергирование	Disperslash	dispersion	suyuqlik muhitida erimaydigan qattiq yoki suyuq moddani hajmda teng taqsimlanishini taqsimlanishini ta'minlash, maydalash
Дисперсность	Disperslik	dispersivity	mayinlik (maydalik) darajasi
Диссоциация	Dissotsiatsiya	dissociation	kimyoviy parchalanish
Добыча	qazilma	mining	konlardan qazib olingan mahsulot
Дымоход	Tutunquvur	smoke stack	pechlardan chiqayotgan gazlarni mo'riga o'tkazib qo'yadigan

			kanal.
Золи	Zollar	sols	suyuq dispers muhitdagi yuqori derspersli kolloid sistema
Золото	Oltin	gold	nodir metallarga mansub kimyoviy unsur, belgisi Au, t.s. 79, at.m. 196.967. chiroyli sariq rangli metall. E.x. 1063 ⁰ S. kislotalarda erimaydi.
Известко- вая вода	Ohakli suv	limewater	kalsiy asosining to'yingan eritmasi.
Известковое молоко	Ohak suti	lime milk	ohakli suvdagi suzib yuruvchi so'ndirilgan ohak $\text{Ca}(\text{OH})_2$ zarrachalari.
Известняк	Ohaktosh	limestone	asosan CaCO_3 tashkil topgan tog' jinsi.
Известь	ohak	lime	ohaktoshni kuydirish jarayonida olingan mahsulot (CaO).
Извлечение	Ajralish	extraction	texnologiya jarayonlarida dastlabki ashyolardan foydalanish darajasining ko'rsatkichi. ajralayotgan moddaning olingan mahsulotdagi massasi uning dastlabki ashyodagi umumiy massaga nisbati bilan aniqlanadi, foizlar hisobida
Кислота	Kislota	acid	Tarkibida harakatchan vodorod atomlari bo'lgan kimyoviy birikmalar sinfi.
Кислот- ность	Nordonlik	acidity	Eritmalardagi vodorod ionlarining miqdorini anglatuvchi tushuncha. uning miqdori pH ning qiymati bilan belgilanadi.
Кислотос- тойкость	Nordonbar doshlik	acid resistance	Buyum va jismlarning nordon muhitda o'z xossalarini saqlab qolish qobiliyati
Лакмус	Lakmus	litmus	Tabiiy ranglanuvchi modda. Muhitning tasnifini

			aniqlash uchun ishlatiladi.(nordon muhitda ko‘karadi,ishqoriy muhitda qizaradi).
Лом	Lom	crow-bar	Ishdan chiqqan mashina,uskuna va boshqalarning metalli bo‘lagi.
Люк	Tuynuk	chute	Metallurgiya dastgohlarining ustki qismidan ochilgan eshikli teshik.Ulardan dastgoh ichida borayotgan jarayonlarni nazorat qilish uchun foydalaniladi.
Набухание	Bo‘kish	swelling	Atrof muhitdan suyuqlik yoki bug‘ni yutish hisobiga qattiq jismlar hajmining kengayishi.
Насос	Nasos	pump	Suyuqlik va gazlarni bosim ostida harakatga keltiruvchi gidromashina.
Насыпь	To‘kma	Embankment	Sochiluvchan ashyolar (tuproq,qum,ruda) uyumi.
Обезвоживание	Suvsizlantirish	Dehydration	moddadaagi erkin bog‘lanmagan suvni ajratib chiqarish jarayoni.Bu tindirish,suzish yoki moddani qizdirish yo‘li bilan amalga oshiriladi
Обезмеживание	Missizlantirish	Decopperizati on	Metall,qotishma,toshqol va boshqa ashyolardan misni chiqarib olish jarayoni.
Обезуглеро живание	Ko‘mirsizlantirish	Decarburizati on	Suyuq metall tarkibidagi uglerodni yo‘qotish jarayoni.
Обессеривание	Oltingugurt sizlantirish	desulphurizati on	YUqori haroratda moddalar tarkibidagi oltingugurtni oksidlash yo‘li bilan kamaytirish
Осадок	Cho‘kma	precipitate	CHo‘ktirish jarayonidan olingan qattiq mahsulot.
Осаждение	Cho‘ktirish	Precipitation	Suspenziya va emulsiyalardan mayda,qattiq zarralarni og‘irlik kuchi ta’sirida ajratish.
Пассиватор	Susaytirgich	passivator	Jarayonning tezligini sekinlashtiruvchi moddalar

			(asosan oksidlovchila
ПДК (предельно допустимая концент- рация)	REK (ruxsat etilgan konsentratsi ya)	safeconcentrat ion	Zaharli moddalarning insonga zarar etkazmaydigan konsentratsiyasi.
Радиоактив -ность	Radiofaollik	Radioactivity	Radiy .aktiniy va boshqa unsurlar atomlarining o‘z-o‘zidan emirilib, alfa, betta, gamma nurlar chiqarib, boshqa elementlarga aylanib turish xodisasi.
Раствори- тель	Erituvchi	solvent	Moddalarni eritish xususiyatiga ega bo‘lgan suyuqlik.
Растворение	Eritish	dissolution	Moddani erituvchi ta’siri ostida suyuq holatga keltirish.
Раствор	Eritma	solution	Ikki yoki undan ortiq a’zoldan iborat bir jinsli aralashma. Eritmalar: buferli, ideal, qattiq, qotishma, suyuq, gazli, va h.k. bo‘ladi. Eritma va erituvchidan iborat.
Реагент	Reagent	reagent	Kimyoviy reaksiyada ishtirok etuvchi modda.
Реактив	Reaktiv	chemical agent	Laboratoriya, ilmiy tadqiqot tajribalarida ishlatiladigan kimyoviy modda
Реактор	Reaktor	reactor	kimyoviy reaksiyalar o‘tkaziladigan dastgoh.
Реакция	Reaksiya	reaction	Moddalar, ion, molekula yoki zarralar o‘rtasidagi o‘zaro ta’sirlashish jarayoni.
Седимен- тация	CHO‘kish	Sedimentation	Gravitatsion maydon va markazdan qochma kuch yordamida eritmadan qattiq modda zarralarining o‘lchamiga qarab qatlam-qatlam bo‘lib cho‘kishi
Селектив-	Tanlab	selective	Metallni yoki metall birikmalarini

ное извлечение	ajratish	extraction	kon mahsulotlaridan tanlab ajratib olish
Селективные реактивы	Saylanma reaktivlar	selective reagent	Ko'p ionlar orasidan bir xil ionlar bilangina reaksiyaga kirishuvchi moddalar
Скважина	Quduq	hole	Suyuq yoki gaz holdagi moddalarni er ostidan chiqarib olish uchun mo'ljallangan qurilma.
Смола	Qatron	resin	YUqori polemirlirli uglevodlar zanjirining fazoviy turidan tashkil topgan, tarkibida ion almashuvi faol guruhlari bo'lgan organik qattiq modda.
Фаза	faza	phase	CHegara sirtlari bilan ajratilgan va tashqi kuch ta'sir qilmaganda o'zining barcha nuqtalarida bir xil fizik xossalarga ega bo'lgan sistema.
Фарфор	Chinni	porcelain	Suyuqlik va gazlarni shimmaydigan, tuproq, qum, kaolinit va dala shpati qorishmasiga shakl berilgandan keyin yuqori haroratda qizdirib olinadigan oq sopol.
Хвосты	Chiqitlar	tailings	Tarkibida metall miqdori kam bo'lgan keraksiz jinslar. Ular chiqindixonalarda saqlanadi. Keyinchalik uni xom ashyo sifatida ishlatish mumkin.
Цветные металлы	Rangli metallar	non-ferrous metal	Temir va uning birikmalaridan boshqa hamma metallarning sanoatdagi umumiy nomi.
Цианирование	Sinillash	Cyanidation	Nodir metallarni sinil eritmasi bilan tanlab eritish jarayoni.
Чан	Chan	precipitator	Katta chuqur to'garak idish. Bo'tanani aralashtirish, tindirish uchun ishlatiladi.

Щелочь	Ishqor	alkali	Suvda yaxshi eriydigan metall gidrooksidi.
Щелочноземельные металлы	Ishqoriy er metall	alkali earth metal	Kalsiy, stronsiy,seziy.bariy,rodiylarning umumiy nomi.
Щелочные металлы	Ishqoriy metall	alkalimetal	Natriy,litiiy,kaliylarning fandagi umumiy nomi.
Эвтектика	Evtektika	eutectic	Ikki yoki undan ortiq moddalarning shunday nisbatdagi aralashmasiki ,uning erish harorati boshqa har qanday nisbatdagi aralashmalarning hamda alohida-alohida komponentlarning erish haroratidan past bo‘ladi.
Эквивалент	Teng qiymat	equivalent	(Qarang:Ximicheskiy ekvevalent).
Экзотермическая реакция	Ekzotermik reaksiya	exothermic reaction	Issiqlik chiqarish bilan boradigan reaksiya.
Экспресс-анализ	Tezkor tahlil	express train	Texnologik jarayonlarni nazorat qilish uchun qo‘llaniladigan tadbir va kimyoviy tahlil usullari.
Экстрагенты	Ekstragentlar	extraagent	Eritmadagi ion va molekulalar bilan birikma hosil qiluvchi va hosil bo‘lgan birikmasi boshqa biror organik suyuqlikda eruvchi organik modda.
Экстрагирование	Ekstraksiyalash	extraction	Eritmadagi ion va molekulani organik fazaga o‘tkazish.
Экстрактор	Ekstraktor	extractor	Ekstraksiyalash dastgohi.
Экспериментальный цех	Tajriba sexi	experimental plant	YAngi taklif qilingan texnologik jarayonlarni amalda sinab ko‘rish uchun ishlatiladigan dastgohlar o‘rnatilgan bino.

ADABIYOTLAR

Список литературы

1. Hojiyev Sh.T., Berdiyarov B.T. Sulfidli rux boyitmasini Qaynar Qatlam pechida kuydirish jarayonida silikatlar va ferritlar hosil bo'lishining oldini olish chora-tadbirlari // "Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o'rni" nomli Respublika ilmiy anjumanining ma'ruzalar to'plami, I qism/ Toshkent: ToshDTU, aprel, 2015. 171 – 174 b.

2. A.A. Юсупходжаев, С.Р. Худояров, Х.Р. Валиев, Ш.Т. Хожиев, И.К. Матмусаев. Взаимодействие компонентов шихты при их нагреве в металлургических печах// Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Modern Scientific Achievements and Their Practical Application" (October 27 – 28, 2016, Dubai, UAE). Ajman, 2016, № 11(15), Vol. 1, с. 24 – 27.

3. Каримова Т.П., Самадов А.У., Саидова М.С., Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т. Разработка эффективной технологии снижения потери меди со шлаками методом автоматизации процесса разлива конвертерных шлаков при сливе// Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development" (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). Ajman, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 40 – 43.

4. А.А. Юсупходжаев, С.Б. Мирзажонова, Ш.Т. Хожиев. Повышение комплексности использования сырья при переработке сульфидных медных концентратов// Proceedings of the III International Scientific and Practical Conference "Scientific and Practical Results in 2016. Prospects for their Development" (December 27 – 28, 2016, Abu-Dhabi, UAE). Ajman, 2017, № 1(17), Vol. 1, с. 45 – 48.

5. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiyev. Methods of decreasing of Copper loss with Slag in Smelting Processes// International Academy Journal Web of Scholar. Kiev, March 2017, № 2(11), Vol. 1, PP. 5 – 8.

6. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев, Ж.С. Мамиркулов. Технология получения металлизированных железных концентратов из низкосортного сырья// Сборник статей победителей IX Международной научно-практической конференции "World Science: Problems and Innovations", состоявшейся 30 апреля 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 176. С. 152 – 156.

7. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев, С.Ш. Эргашев. Ресурсосберегающие технологии в металлургии меди// Сборник статей победителей IX Международной научно-практической конференции "World Science: Problems and Innovations", состоявшейся 30 апреля 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 176. С. 157 – 160.

8. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, J.S. Mamirkulov. The analysis of physic chemical properties of metallurgical molten slags// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 12 – 15.

9. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, G.A. Kimsanboeva. The analysis of the arch of service of autogenous smelting furnaces during processing of copper sulfide concentrates// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 16 – 18.

10. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, S.B. Mirzajanova. Usage of reducing-sulfidizing agents in copper-bearing slags depletion// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С. 19 –21.

11. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, J. Usarov. Reasons of copper loss with slag// Сборник статей Международной научно-практической конференции “Управление социально-экономическими системами: теория, методология, практика”, состоявшейся 15 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 190. С.22 –23.

12. A.A. Yusupkhodjayev, Sh.T. Khojiev, V.K. Nodirov. Modern state of technology of copper extraction// Сборник статей победителей VIII Международной научно-практической конференции “Современная экономика: актуальные вопросы, достижения и инновации”, состоявшейся 20 июня 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 2, № 191. С.59 –61.

13. M.M. Yakubov, A.A. Yusupxodjayev, Sh.T. Hojiyev. Eritish jarayonida misning shlak bilan isrofini kamaytirish yo'llari // Kompozitsion materiallar. Toshkent, 2017, №1. 18 – 19 b.

14. Yusupkhodjayev A.A., Khojiev Sh.T., Kimsanboeva G.A. Studying of the clinker coating formed on internal the laying of the oxygen-torch furnace at fusion of sulphidic copper concentrates // Сборник статей XIII Международной научно-практической конференции “European research”, состоявшейся 7 декабря 2017 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2017, Часть 1, № 248. С. 62 – 65.

15. Samadov A.U., Khojiev Sh.T., Buzurkhanova F.S., Ruziev Z.N. Perspective method of smelting low-sulfur copper concentrates // Научные достижения и открытия современной молодёжи: сборник статей III Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 38 – 41.

16. Khojiev Sh.T., Ruziev Z.N., Ochildiev K.T. The development of non-waste technology in mining and metallurgical productions // Сборник статей II

Международной научно-практической конференции “Advanced Science”, состоявшейся 17 января 2018 г. в г. Пенза. // МЦНС «Наука и Просвещение», г. Пенза, 2018, Часть 1, № 268. С. 68 – 71.

17. Yakubov M.M., Khojiev Sh.T., Yavkochiva D.O. Studying of laws of smelting processes of sulfide concentrates // European Scientific Conference: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. В 2 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 91 – 93.

18. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Исмаилов Ж.Б. Изучение свойства шлаков медеплавильных заводов // Высокие технологии, наука и образование: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей II Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 28 – 30.

19. Хожиев Ш.Т., Очилдиев К.Т., Хотамкулов В.Х. Переработка медно-алюмосиликатных руд // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 142 – 144.

20. Валиев Х.Р., Хожиев Ш.Т., Файзиева Д.К. Исследование селективного извлечения металлов из титаномагнетитовых руд // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XI Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2018. С. 145 – 147.

21. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Ismailov J.B. Recycling of slag from copper production // Инновационные процессы в науке и образовании: сборник статей Международной научно-практической конференции. В 3 ч. Ч. 1. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 51 – 53.

22. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Valiev X.R., Saidova M.S., Omonkhonov O.X. Application of Physical and Chemical Methods for Processing Slags of Copper Production // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 1, January 2019. pp. 7957 – 7963.

23. Khojiev Sh.T. Pyrometallurgical Processing of Copper Slags into the Metallurgical Ladle // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 2, February 2019. pp. 8094 – 8099.

24. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Абдукаримова Ф.У., Толибова Х.Г. Плавка в жидкой ванне освоена на медеплавильном заводе Алмалыкского горно-металлургического комбината // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 71 – 73.

25. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Толибова Х.Г., Абдукаримова Ф.У. Комплексная переработка тонкого пыла медеплавильного производства // Наука и инновации в XXI веке: Актуальные вопросы, открытия и достижения: сборник статей XII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 74 – 76.

26. Khojiev Sh.T., Irsaliyeva D.B., Muhammadiev Sh.A., Ergasheva M.S. Method for recycling of converter slags into the metallurgical ladle // Современная наука: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей VI Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 56 – 58.

27. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Abdikarimova F.O’., Tolibova X.G’. Method for pyrometallurgical processing of copper casting slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 62 – 64.

28. Khojiev Sh.T., Tolibova X.G’., Abdikarimova F.O’., Rakhmataliev Sh.A. Solubility of copper and cobalt in iron-silicate slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 65 – 67.

29. Yusupkhodjaev A.A., Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Babaev B.S. Mechanical and physico-chemical copper losses in slags // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 68 – 70.

30. Khojiev Sh.T., Suyunova M.N., Babaev B.S., Yavkochiva D.O. Recycling of copper slags with local reductants // Современные технологии: Актуальные вопросы, достижения и инновации: сборник статей XXVII Международной научно-практической конференции. – Пенза: МЦНС “Наука и Просвещение”. – 2019. С. 71 – 73.

31. Сафаров А.Х., Хожиев Ш.Т. Разработка безотходной технологии производства золота // “Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o’rni” nomli Respublika ilmiy-texnikaviy anjumanining ma’ruzalar to’plami / Toshkent: ToshDTU, aprel, 2019. 440 – 442 b.

32. Абдикаримова Ф.У., Хожиев Ш.Т. Способ переработки медных шлаков // “Fan va Texnika taraqqiyotida intellektual yoshlarning o’rni” nomli Respublika ilmiy-texnikaviy anjumanining ma’ruzalar to’plami / Toshkent: ToshDTU, aprel, 2019. 535 – 537 b.

33. Сафаров А.Х., Хожиев Ш.Т. Разработка безотходной технологии производства золота // Международный научный журнал “Молодой Учёный”, № 17 (255), часть I. -Казань: издательства «Молодой ученый», 2019. С. 47 – 49.

34. Khojiev Sh. T., Safarov A. X., Mashokirov A. A., Imomberdiyev S. F., Khusanov S. U., Umarov B. O. New method for recycling of copper melting slags// Международный научный журнал “Молодой Учёный”, № 18 (256), часть II. -Казань: издательства «Молодой ученый», 2019. С. 133 – 135.

35. Abjalova H.T., Hojiyev Sh.T. Metallning shlak bilan isrofi va uni kamaytirish yo’llari // akademik T.M. Mirkomilovning 80 yilligiga bag’ishlangan universitet miqyosidagi talaba va yosh olimlarning ilmiy tadqiqot ishlarida

“Innovatsion g’oyalar va texnologiyalar” mavzusidagi ilmiy-amaliy anjumanining ma’ruzalar to’plami / Toshkent: ToshDTU, 17-18- may, 2019. 95 – 97 b.

36. Юсупходжаев А.А., Хожиев Ш.Т., Хайруллаев П.Х., Муталибханов М.С. Исследование влияния температуры и содержания меди на плотность медеплавильных шлаков // Monografia Pokonferencyjna “Science, Research, Development”: Technics and technology. – Warszawa: “Diamond trading tour”. – 2019. С. 6 – 9.

37. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев. Пирометаллургия: конспект лекций для магистров. Ташкент: ТашГТУ, 2019 г. – 62 с.

38. А.А. Юсупходжаев, Ш.Т. Хожиев. Пирометаллургия: методическое руководства к практическим занятиям для магистров. Ташкент: ТашГТУ, 2019 г. – 46 с.

39. A.A. Yusupkhodjaev, Sh.T. Khojiev, B.T. Berdiyarov, D.O. Yavkochiva, J.B. Ismailov. Technology of Processing Slags of Copper Production using Local Secondary Technogenic Formations// International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, Volume-9, Issue-1, November 2019. P. 5461 – 5472.

40. Aribdjonova D. E., Matkarimov S.T., Abdjalova H.T., Mamanazarov A. Technology of receiving sulfate of bivalent iron from secondary technogenic formations of copper production// International Journal of Advanced Research and Publications. Vol. 3, Issue 6, June 2019. pp. 192 – 194.

41. Yusupkhodjaev A.A., Aribdjonova D. E., Valiyev X.R., Irisaliyeva D.B., Rakhimbekova M.A. Development of a Technique of Definition of Effective Extent of Metallization Poor iron Ore Raw Materials in the Context of local conditions// IJARSET. Vol. 6, Issue 2, February 2019. pp. 8240 – 8242.

42. Юсупходжаев А.А., Арибжонова Д.Е., Толибова Х.Г., Маликова Ф.У. Возможности расширения сырьевой базы Алмалыкского горно-металлургического комбината на базе использования местных вторичных техногенных образований// Актуальная наука. Россия, г. Волгоград, № 3. 2018. С. 28-30.

43. Юсупходжаев А.А., Арибжонова Д.Е., Матмусаев И. Технология переработки вторичных техногенных образований в цветной металлургии// 12-я международная конференция по проблемам горной промышленности, строительства и энергетики «Социально-экономические экологические проблемы горной промышленности, строительства и энергетики», Том 1, Тула-Минск-Донецк, 2-3 ноября 2016 г. С. 327-331.

44. Арибжонова Д.Е., Орифжонова Г.Б. Исследование путей повышения эффективности работы мартеновских печей// Материалы VIII-международной научно-технической конференции горно-металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные тенденции развития, Навои, Узбекистан, 19-21 ноября, 2015 г. С. 235-237.

45. Арибжонова Д.Е., Орифжонова Г.Б. Исследование методов подготовки к металлургической переработке шеелитовых концентратов// Материалы VIII-международной научно-технической конференции горно-

металлургический комплекс: достижения, проблемы и современные тенденции развития, Навои, Узбекистан, 19-21 ноября, 2015 г. С. 237-239.

46. Хожиев Ш.Т., Нусратуллаев Х.К., Акрамов У.А., Ирсалиева Д.Б., Мирсаотов С.У. Минералогический анализ шлаков медеплавильного завода Алмалыкского горно-металлургического комбината// “Студенческий вестник”: научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 62 – 64.

47. Хожиев Ш.Т., Зайниддинов Н.Ш., Мирсаотов С.У., Ирсалиева Д.Б., Мамараимов С.С., Муносибов Ш. Термогравитационное обеднение шлаков медного производства // “Студенческий вестник”: научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 65 – 68.

48. Хожиев Ш.Т., Эркинов А.А., Абжалова Х.Т., Мирсаотов С.У., Мамараимов С.С. Использование металлургических техногенных отходов в качестве сырья // “Студенческий вестник”: научный журнал, № 43(93). Часть 5. Москва, Изд. «Интернаука», Ноябрь 2019. С. 69 – 71.

49. Sh.T. Khojiev, A.A. Yusupkhodjaev, D.Y. Aribjonova, G.B. Beknazarova, D.N. Abdullaev. Depletion of Slag from Almalyk Copper Plant with Aluminum Containing Waste // International Journal of Innovative Technology and Exploring Engineering, Volume-9, Issue-2, December 2019. P. 2831 – 2837. DOI: 10.35940/ijitee.B7200.129219

50. Hojiyev Sh.T., Norqobilov Y.F., Raxmataliyev Sh.A., Suyunova M.N. Yosh metallurg [Matn[: savol-javoblar, qiziqarli ma'lumotlar va metallar ishlab chiqarish texnologik jarayonlari. – Toshkent: “Tafakkur” nashriyoti, 2019. - 140 b. ISBN 978-9943-24-273-9

51. Yusupxodjayev A.A., Mirzajonova S.B., Hojiyev Sh.T. Pirometallurgiya jarayonlari nazariyasi: darslik. – Toshkent: “ToshDTU” nashriyoti, 2019. – 350 b.

52. Yusupxodjayev A.A., Saidova M.S. Tahlilning fizika-kimyoviy usullari: o'quv qo'llanma. – Toshkent: “ToshDTU” nashriyoti, 2019. – 231 b.

53. Mirzadjanova S.B., Yusupkhodjaev A.A., Saidova M.S., Matkarimov S.T., Khatamkulov V.X. Research of the Possibility of Upgrading of the Melted Steel Pumping Out Process // International Journal of Advanced Research in Science, Engineering and Technology. Vol. 6, Issue 1, January 2019. pp. 7773 – 7776.

54. Yusupxodjayev A.A., Mirzajonova S.B. Yo'nalishga kirish: uslubiy qo'llanma. – Toshkent: “ToshDTU” nashriyoti, 2013. – 77 b.

55. Mirzajonova S.B. Umumiy metallurgiya: uslubiy qo'llanma. – Toshkent: “ToshDTU” nashriyoti, 2017. – 46 b.

56. Yusupxodjayev A.A., Mirzajonova S.B. Pirometalurgiya jarayonlari nazariyasi: uslubiy qo'llanma. – Toshkent: “ToshDTU” nashriyoti, 2017. – 124 b.

57. Юсупходжаев А.А., Худояров С.Р., Мирзажонова С.Б. Изменение физических свойств шихтовых материалов при нагревании и их связь с началом химического взаимодействия в твердых фазах // Горный вестник Узбекистана. № 1. 2014 г. с. 74 – 78.

58. Юсупходжаев А.А., Худояров С.Р., Мирзажонова С.Б. Механизм образования расплавов при плавке сульфидных медных концентратов в

- отражательной печи // Горный вестник Узбекистана. № 2. 2014 г. с. 106 – 109.
59. Юсупходжаев А.А., Мирзажоннова С.Б., Саидходжаева Ш. Повышение качества выплавляемой стали добавлением местных вторичных техногенных материалов // Горный вестник Узбекистана. № 2. 2014 г. с. 89 – 91.
60. Лебедова М.И. Аналитическая химии и физико-химические методы анализа - Тамбов ТГТУ, 2005.
61. Мовчан Н.И., Горбунова Т.С., Евгеньева И.И., Романова Р.Г. Физико-химические и физические методы анализа. -Казань: КНИТУ., 2013.
62. Крешков Г.Д. Основы аналитической химии - М.: МГУ, 2000.
63. Ляликов Г.Ф., Физико-химический метода анализа. - М.: Химия, 2000.
64. Modern Analytical Chemistry. Chemical analysis in non ferrous extractive metallurgy, by RAGHAVAN. 2012
65. Material Behavior and Physical Chemistry in Liquid Metal Systems, by H. U. Borgstedt, Sep 12, 2014
66. Миркомилова М. Аналитик кимё, -Т.: ТашДТУ, 2001.
67. Стифатов Б.М., Лосева М.А., Рублинецкая Ю.В. Аналитическая химии и физико-химические методы анализа -СПБ.: ГТУ, 2004.
68. Юсупходжаев А.А., Холикулов Д.Б. Таҳлилнинг физика-кимёвий усуллари фанидан маърузалар тўплами. - Т.: ТошДТУ, 2000
69. http://www.servon_ru,
70. www.misis.ru.
71. <http://www.diztoplivo.ru>,
72. <http://ssau.saratov.ru>
73. www.edu.ru/db/portal/spe/index.htm.