

377
МБЗ

М. МИРКОМИЛОВА



АНАЛИТИК КИМЁ

М. С. МИРКОМИЛОВА

АНАЛИТИК КИМЁ

(ФИЗИҚ-КИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ)

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус
таълим вазирлиги олий ўқув юртларининг
кимё-технология мутахассисликлари учун ўқув
қўлланма сифатида тавсия этган*



Тошкент «Ўзбекистон» 1996

Тақризчилар:
Ўзбекистон Фанлар академиясининг мухбир аъзоси
проф. М. А. АСҚАРОВ, доц. Ч. И. ИБРОҲИМОВ.

Муҳаррир — к. ф. н. А. А. Раҳимов

Миркомилова М. С.
Л 153 Аналитик кимё (Физик-кимёвий анализ усуллари): Олий ўқув юртлари учун қўлланма.— Т.: Ўзбекистон, 1996.—335 б.

Ўқув қўлланмада аналитик кимёнинг вазифалари, қўлланмадаги оптик, электрокимёвий, сорбцион, радиоактив ва бошқа физик-кимёвий анализ усуллари кенг ёритиб берилган.

Қўлланма кимёдан ихтисос берадиган олий ўқув юртларининг талабаларига мўлжалланган, шу билан бирга ундан илмий ходимлар, моддалар анализи билан шугулланадиган бошқа ижтимоий-техник ходимлар ҳам фойдаланишлари мумкин.

24.4я73

ISBN 5-640-01775-9

№ 46—96
Алишер Навоий номидаги
Ўзбекистон Республикасининг
Давлат кутубхонаси

М 1707000000—13
М 351 (04) 96⁹⁶

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 1996 йил.

СУЗ БОШИ

Физикавий ва физик-кимёвий анализ усулларини ўрганиш ҳозирги кунда кўпчилик техника олий ўқув юрталарининг, айниқса инженер-технологлар тайёрлайдиган ихтисосликларнинг ўқув дастуридан мустақкам ўрин олган. Анализнинг физикавий ва физик-кимёвий усуллари бир-бирини тўлдириб, аналитик кимё фанини ташкил этади.

Ушбу қўлланма техника олий ўқув юрталарининг талабаларига мўлжалланган бўлиб, анализнинг физик-кимёвий, бошқача айтганда инструментал усулларини ўрганишга бағишланган. Маълумки, дарсликда асосий эътибор физик-кимёвий анализ усуллари назариясига қаратилган бўлиб, бу назария физика ва кимёнинг асосий қонунларига таянади. Шу билан бирга китобда анализ усулларининг амалда қўлланилиш масалалари, уларнинг аҳамияти, имкониятлари ҳақида мукаммал фикр юритилади.

Дарслик асосан уч бобдан таркиб топган. Биринчи бобда спектроскопик усуллар берилган бўлиб, унда атом ва молекуляр спектроскопик анализ усуллари баён қилинган. Иккинчи бобда электрокимёвий усуллар — кимёвий реакциялар билан борадиган физикавий ҳодисаларни текширишга асосланган усуллар берилган. Учинчи боб хроматографик анализ усулларига бағишланган.

Ҳар қайси бобнинг охирида материални янада чуқурроқ ўзлаштиришга мўлжалланган ўз-ўзини текшириш учун саволлар берилган.

Муаллиф қўлланма қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзларининг қимматли маслаҳатларини берган ЎзФА мухбир аъзоси проф. М. Асқаровга, проф. Қ. А. Ахмеровга, проф. Д. Юсуповга, проф. Ғ. Раҳмонбердиевга, доц. Ч. Иброҳимовга, шунингдек, қўлланма қўлёзмасини диққат-эътибор билан таҳрир қилган муҳаррир А. Раҳимовга ўзининг чуқур миннатдорчилигини изҳор қилади.

Муаллиф китобнинг сифатини янада яхшилашга қаратилган фикр-мулоҳазаларни мамнуният билан қабул қилади.

ФИЗИК-КИМӨВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИНИНГ УМУМИЙ ТАВСИФИ

ФИЗИК-КИМӨВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИНИНГ ХУСУСИЯТЛАРИ ВА ҚУЛЛАНИЛИШ СОҲАЛАРИ

Модданинг кимёвий таркибини аниқлашда қўлланиладиган усуллар қандай жараёнларга асосланганига қараб кимёвий, физик-кимёвий ва физик усулларга бўлинади.

Анализ усуллари модданинг хабар (сигнал) ёки аналитик хабар деб аталувчи физик-кимёвий хоссаларининг унинг табиатига ва текширилувчи намунадаги миқдорига боғлиқлигидан фойдаланишга асосланган. Кимёвий анализнинг классик усулларида бундай хабар тариқасида ё чўкма массаси (гравиметрик усул) ёки реакция учун сарфланган реактив ҳажми (титриметрик усул) хизмат қилади.

Ҳозирги замон фан ва техникасининг ривожини инсон фаолиятининг объекти бўлган модданинг кимёвий таркиби ҳақидаги билимларсиз тасаввур қилиш қийин. Геологлар томонидан кашф қилинган минераллар ва кимёгарлар томонидан олинган янги моддалар ва материаллар биринчи галда ўзининг кимёвий таркиби билан таърифланади. Халқ хўжалигининг барча соҳаларида тегишли технологик жараёнларни тўғри бошқариш учун хом ашё, оралик моддалар ва пировард маҳсулотларнинг кимёвий таркибини аниқ билиш талаб этилади.

Техниканинг жадал ривожланиши моддани текшириш усулларига тобора янги талаблар қўймоқда. Яқин вақтларга қадар модда таркибида 10^{-2} — $10^{-3}\%$ гача концентрацияда бўладиган қўшимчаларни аниқлаш билан чекланиш кифоя эди. Кейинги вақтларда атом материаллари саноатининг пайдо бўлиши ва жадал ривожланиши, шунингдек, қаттиқ, оташбардош ва бошқа махсус пўлат ҳамда қотишмалар ишлаб чиқаришнинг ўсиши аналитик усуллар сезgirлигини 10^{-5} — $10^{-8}\%$ гача оширишни талаб

қилди, чунки қўшимчаларнинг шу даражадаги кам миқдорлари ҳам материаллар хоссаларини кескин ўзгартириши ва баъзи технологик жараёнлар йўналишини бузиши мумкинлиги аниқланди.

Кейинги вақтларда, ярим ўтказгичлар саноатининг ривожланиши муносабати билан моддаларнинг тозалик даражасига ва анализ усулларининг еезгирлигига тобора катта талаблар қўйилмоқда.

Яқин вақтларга қадар техник маҳсулотлар таркибида 10^{-3} — $10^{-4}\%$ миқдорда бўладиган қўшимчалар эътиборга олмаса ҳам бўладиган «асари» сифатида қаралар ва бегона моддаларнинг бундай миқдорлари саноатда ҳамда кўпчилик илмий-тадқиқот ишларида асосий моддани ишлатишга халақит бермас эди. Ҳозирги техника учун эса анчагина тоза моддаларни ишлатиш талаб этилади. Масалан, полиэтилен олиш учун фойдаланилувчи этиленда қўшимчалар (сув, кислород) миқдори $10^{-4}\%$ дан ортмаслиги зарур, акс ҳолда полиэтиленнинг унуми кескин пасайиб кетади.

Нефть ва газни геохимёвий қидиришларда ҳаводаги углеводородларнинг $10^{-5}\%$ гача миқдорлари аниқланади. Полиметалл конларини гидрохимёвий излаш табиий сувнинг 1 литрида бор-йўғи бир неча микрограмм, яъни $10^{-7}\%$ концентрацияда мис, қўрғошинлар борлигини аниқлашга асосланган.

Ниҳоятда тоза моддаларни ишлаб чиқариш ва ишлатишда модданинг асосий массасини ташкил қилувчи катта миқдордаги элементлар иштирокида айрим элементларнинг ультрамикромикдорларини аниқлашга тўғри келади. Масалан, яримўтказгичли электрон асбоблар тайёрлаш учун ишлатиладиган германий таркибида қўшимчалар миқдори $10^{-7}\%$ дан ошмаслиги керак.

Физик-химёвий анализ усулларида аниқланувчи компонентларни модданинг бошқа таркибий қисмларидан ажратишга кўпинча эҳтиёж бўлмайди, шунингдек индикаторлар ҳам ишлатилмайди. Бу усулларнинг яна бир афзаллиги уларнинг тезкорлиги, ниҳоятда сезувчанлиги ва танловчанлигидир. Буларнинг ҳаммаси ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, иш унумдорлигини ошириш, маҳсулот сифатини яхшилаш, технологик жараёнларни тўғри бошқаришда катта аҳамиятга эга.

Физик-химёвий анализ усулларининг яна бир муҳим афзаллиги анализни масофада ўтказиш имконидадир. Мисол тарзида Ой тупроғини луноход (ойда юрувчи) ичида

Ўрнатилган рентгенофлюоресцент мослама воситасида бевосита текширишни, Венера (Зухра) атмосферасини текширишни келтириш мумкин. Ер шароитида юқори радиоактивликка эга бўлган заҳарли моддаларни, шунингдек, катта чуқурликдаги сувларни текширишда ҳамда шунга ўхшаш масалаларни ечишда масофадан анализ ўтказиш катта амалий аҳамиятга эга.

Физик-кимёвий анализ усулларида ишлаб чиқаришни назорат қилишда, ишлаб чиқариш жараёнларини бошқаришда ва илмий-тадқиқот ишларини бажаришда кенг фойдаланилади. Физик-кимёвий анализ усулларида ишлатилувчи кўпчилик асбоблар анализ жараёнини ёки унинг босқичларини автоматлаштириш имконини беради. Бу усулларда текширилувчи объектларнинг таркиби ҳақидаги маълумотларни ЭХМ томонидан қабул қилинувчи электр ёки оптик сигналлар тарзида олиш мумкин. Автоматик газ анализаторлари шахталардаги ҳаво таркибининг назорат қилиб туради. Металлургия саноатида юқори даражада автоматлаштирилган оптик ва рентген квантомерлари кенг қўлланилади.

Маълумки, кимёвий жараёнларни бошқариш, аввало, қайта ишланувчи моддалар ва реакция маҳсулотларининг концентрацияларини ўлчаш ҳамда ростлаш орқали амалга оширилади. Нефтни қайта ишлаш заводларида, полиэтилен, синтетик спирт ишлаб чиқарувчи заводларда ва бошқа кимё корхоналарида анализаторларнинг сигналлари электрон ҳисоблаш машиналарига йўналтирилади, улар берилган программа бўйича барча ишлаб чиқариш жараёнларини бошқаради. Кимёвий анализ амалиётида автоматлаштирилган хроматографлар, спектрометрлар ва бошқа анализаторлар мустаҳкам ўрин олган. Чет элларда автоматик равишда ишлайдиган янги атом — адсорбцион ва рентген спектрометрлари, шунингдек робот-лаборантлар яратилган. Кейинги вақтларда намуна ва реагентни суюқ ташувчи оқимга киритиб ингичка найлар орқали детекторга узатадиган асбоблар яратилди. Булар оқим-инжекцион анализаторлар (ОИА) деб юритилади.

Баъзи физик-кимёвий усулларда текширилувчи намуналар парчаламай туриб анализ қилинади (парчаламай текшириш), бу эса саноатнинг айрим тармоқларида, тиббиёт, криминалистикада ва б. катта аҳамиятга эга. Парчаламай текширишни анализнинг рентгенофлюоресцент, радиоактивацион ва бошқа усуллари ёрдамида бажариш мумкин.

Кўпинча, аниқланувчи модда текширилувчи намуванинг ҳажмида эмас, балки унинг юзасида қандай жойлашганлигини аниқлаш катта амалий аҳамиятга эга бўлади. Намуванинг бирор нуқтасидаги элемент аниқланадиган бундай анализ локал анализ деб аталади. Локал анализ металлшunosлик, минералогия, кривваллистика, археология, ва бошқа соҳаларда аҳамиятга эга. Локал анализ рентгенспектрал, шунингдек лазер микроспектроскопия усуллари ёрдамида амалга оширилади.

Физик-кимёвий анализ усуллариининг хатолиги классик усулларникига нисбатан каттароқ бўлиб, 2—5% ни ташкил қилади. Аммо шунинг эътиборга олиш керакки, классик усулларда физик-кимёвий усуллардагига нисбатан модда катта концентрацияларда бўлиши талаб этилади. Аниқланувчи компонентнинг миқдори кам бўлганда ($10^{-3}\%$ ва камроқ) анализнинг классик усулларидан умуман фойдаланиб бўлмайди. Шунга қарамай анализнинг кимёвий усуллари ўз аҳамиятини йўқотмаган. Хусусан модда миқдори кўп бўлганда, текшириш юқори аниқликни талаб этганда ҳамда вақт бемалол бўлганда (масалан, тайёр маҳсулотлар анализиди, арбитраж анализиди, эталонлар тайёрлашда) кимёвий анализ усуллари беқиёсдир.

Физик-кимёвий анализ усуллариининг муҳим камчилиги уларда эталонлар ва стандарт эритмаларнинг (намуналарнинг) зарурлигидир. Анализларнинг тўғри чиқиши уларнинг сифатига, таркиби қай даражада маълумлигига ва улар таркиби жиҳатдан текширилувчи намунага нақадар яқинлигига тўла боғлиқ бўлади.

Асосий физик-кимёвий анализ усуллари

Физик-кимёвий анализнинг асосий усуллари қуйидагилардир:

1. Спектрал ёки оптик усуллар.
2. Электркимёвий усуллар.
3. Хроматографик усуллар.
4. Радиометрик усуллар.
5. Масс-спектрометрик усуллар.

Анализнинг спектрал усуллари группасига қуйидагилар киради: эмиссион спектрал анализ — текширилувчи модда буғларининг эмиссион спектрларини (нур таратиш ёки нурланиш спектрларини) ўрганишга асосланган физик усул. Бу нурлар кучли қўзғатувчи манбалар (электр ёйи,

юқори вольтли учқун) таъсирида ҳосил бўлади. Бу усул модданинг элемент таркибини — айни модда таркибига қандай элементлар кирганлигини аниқлашга имкон беради.

Аланга спектрофотометрияси ёки аланга фотометрияси эмиссион спектрал анализнинг бир тури бўлиб, текширилатган модда элементларининг заифроқ қўзғатиш манбалари таъсирида ҳосил бўлувчи эмиссион спектрларини текширишга асосланган. Бу усул текширилувчи намунада асосан ишқорий ва ишқорий-ер металллар шунингдек галлий, индий, таллий, қўрғошин, марганец, мис сингарни металлларнинг миқдори ҳақида фикр юритишга имкон беради.

Атом-адсорбцион спектрофотометрик анализ усули аланга газларида металл эркин атомларининг шу элементга хос тўлқин узунлигидаги ёруғлик энергиясини ютишига асосланган. Бу усулда эмиссион аланга фотометрияси усулида аниқлаб бўлмайдиган сурма, висмут, селен, рух, симоб каби элементларни аниқлаш мумкин.

Абсорбцион спектроскопия моддаларнинг ҳар бирига хос бўлган ютиш спектрларини ўрганишга асосланган. У қуйидаги усулларга бўлинади: спектрофотометрик усул спектрнинг ультрабинафша, кўринувчи ва инфрақизил соҳаларида муайян тўлқин узунликда ёруғлик ютилишини ўлчашга асосланган.

Фотокolorиметрик усул спектрнинг кўринувчи соҳасида нур ютилишини ёки ютилиш спектрини аниқлашга асосланган. Анализнинг люминесцент ёки флуоресцент усули моддалар ультрабинафша нурлар билан нурлантирилганда улардан тарқалувчи кўринувчи нурларнинг интенсивлигини аниқлашга (флуоресценция) асосланган.

Турбидиметрия рангсиз суспензиянинг қаттиқ заррачалари томонидан ютилувчи нурнинг интенсивлигини ўлчашга асосланган. Нефелометрия суспензиянинг қаттиқ заррачалари томонидан қайтарилган ёки сочилган нурнинг интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Синдириш коэффициентини ўлчашга асосланган *рефрактометрик* усул, қутбланиш текислигининг айланишини ўрганишга асосланган полярометрик усуллар ҳам оптик анализ усулларига киради.

Электр-кимёвий анализ усуллари. *Электр-тортма анализ* — электролит эритмаларидан донмий ток ўтказилганида электродларда чўкма тарзида ажралувчи моддаларни (металлар ёки оксидларни) ажратиб олиб, аналитик

тарозида тортиш ва чўкма массаси бўйича текширилувчи эритмадаги модданинг миқдорини аниқлашга асосланган.

Потенциометрия — текширилувчи эритмага ботирилган индикатор — электрод потенциалининг кимёвий реакция натижасида ўзгаришини ўлчашга асосланган, потенциалнинг қиймати температурага ва эритма концентрациясига боғлиқ бўлади.

Полярография ячейкада электркимёвий реакцияга боғлиқ равишда ўзгарувчи ток кучини ўлчашга, модданинг оксидланиши ёки қайтарилиши натижасида индикатор — симоб микроэлектрод юзасида вужудга келадиган ток кучини ўлчашга асосланган.

Амперметрик титрлаш (вольтамперли титрлаш) полярографик анализнинг бир тури бўлиб, текширилувчи модда эритмасини титрлаш жараёнида ўзгармас кучланишда қутбланувчи индикатор электрод ва қутбланмайдиган таққослаш электроди ораларидан ўтувчи чегара — диффузион токнинг қиймати ўзгаришини ўлчашга асосланган.

Кулонометрия — модданинг аниқланувчи миқдорини электролиз қилиш учун сарфланган электр миқдорини ўзгармас потенциалда ўлчашга асосланган. Бу потенциал айни моддани ажралиб чиқиш потенциалига мос келади.

Кондуктометрия — аниқланувчи моддалар эритмаларининг электр ўтказувчанликларини ўлчашга асосланган. Электр ўтказувчанлик кимёвий реакциялар натижасида ўзгаради ва электролитнинг табиатига, унинг температурасига ва эритманинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Юқори частотали титрлаш кондуктометрик титрлашнинг бир тури бўлиб, у кўпинча, контактсиз кондуктометрия деб юритилади. Юқори частотали титрлаш жараёнида электр ўтказувчанлик ва магнит сингдирувчанликни ўлчаш мумкин.

Хроматографик анализ усуллари. Сорбент (ҳаракатсиз фаза) қатлами бўйича модданинг дискрет қисми ҳаракатчан фаза оқимида силжишига асосланган ва сорбция ҳамда десорбциянинг кўп марта такрорланиши билан боғлиқ бўлган жараён хроматография дейилади. Хроматография жараёни бири иккинчисига нисбатан ҳаракатланувчи иккита фаза орасида содир бўладиган сорбцион тақсимланиш натижасида юзага келади.

Радиометрик анализ усуллари. Бевосита радиометрик аниқлаш усули аниқланувчи моддани солиштирма активлиги маълум бўлган радиоактив изотоп билан нишонланган тегишли концентрацияли мўл реагент таъсирида чўкмага туширишга асосланган.

Анализнинг масс-спектрометрик усуллари массасининг зарядига нисбати турлича бўлган заррачалардан иборат ионлар оқимини электр ва магнит майдонларининг биргаликда таъсири натижасида қисмларга ажратиш орқали ионланган алоҳида атом, молекула ва радикалларни аниқлашга асосланган. Масс-спектрометрик анализ усуллари моддаларнинг изотоп таркибини белгилаш, реакция маҳсулотлари таркибини текшириш, ўта тоза моддалардаги микроқўшимчаларни аниқлашда фойдаланилади.

1.4. Инструментал (физик-кимёвий) анализда концентрацияни аниқлаш усуллари

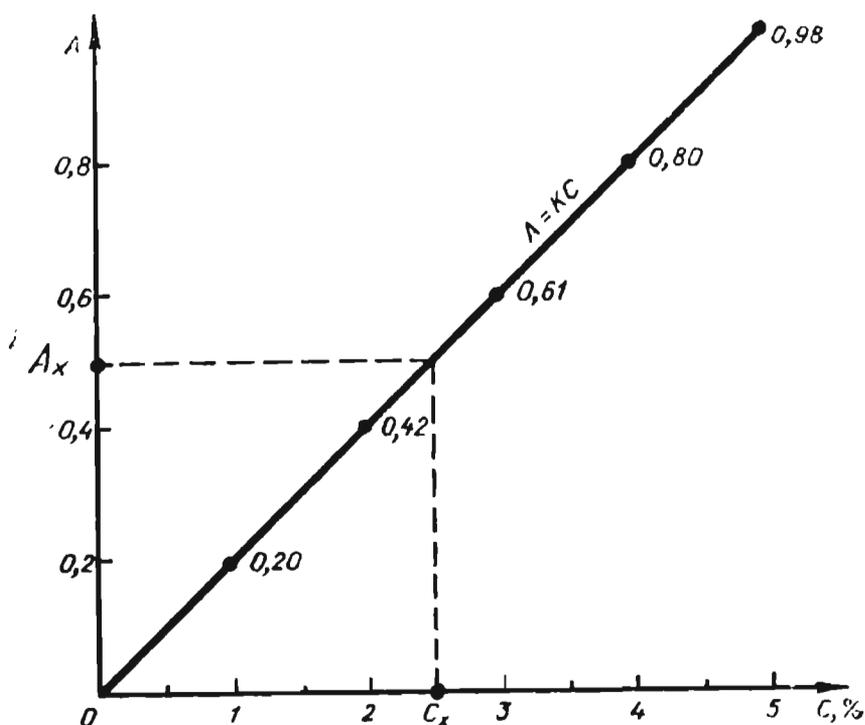
Физик-кимёвий анализда моддалар концентрациясини аниқлашнинг бир неча усуллари бор. Уларни умуман икки гуруҳга ажратиш мумкин: моддаларнинг стандартларидан фойдаланиш орқали аниқланадиган (титрлаш усуллари — билвосита ўлчаш усуллари) ва моддаларнинг аналитик факторларидан (кўрсаткичларидан) фойдаланиб аниқлаш (бевосита ўлчаш усуллари).

Бевосита аниқлаш усуллари. Бу усулларда аналитик сигналнинг текширилувчи модданинг табиати ва концентрациясига боғлиқлигидан фойдаланилади. Масалан, эмиссион спектроскопияда спектр чизиғининг тўлқин узунлиги, полярографияда эса ярим тўлқин потенциали модда табиатига боғлиқ бўлган хоссалардир, миқдорий характеристика тарзида эса спектроскопияда сигнал интенсивлиги — спектр чизиғининг интенсивлиги, полярографияда эса диффузион ток кучи хизмат қилади.

Аналитика амалиётида физик-кимёвий анализнинг қуйидаги бевосита миқдорий аниқлаш усуллари энг кўп ишлатилади: 1. Даражаланган график усули; 2. Таққослаш (стандартлар) усули; 3. Қўшиш усули. Буларнинг ҳаммасида стандарт намуналар (ёки эритмалар)дан фойдаланилади.

Даражаланган график усули. Модданинг аниқ концентрацияли стандарт эритмасидан турли хил концентрацияли эритмалар тайёрланади; тайёрланган эритмалар

хоссаларининг қийматлари асбобда ўлчанади ва одатда $y=f(c)$ координаталарда даражаланган график тузилади (бу ерда c — стандарт намунадаги (эритмадаги) аниқланувчи компонентнинг концентрацияси). Сўнгра айти шаронинг ўзида текширилатган намунанинг хоссалари ҳам ўлчанади ва даражаланган графикка таққослаб, текширилатган модданинг концентрацияси топилади. Даражаланган графикдаги концентрациялар оралиғи текширилувчи концентрациялар соҳасини ўз ичига олиши, стандарт намунанинг (эритманинг) таркиби эса текширилувчи намуна таркибга яқин бўлиши керак (1.1-расм).



1.1-расм. Фотометрик аниқлашдаги калибрлаш графиги
 A — эритманинг ёруғлик ютиши; C — эритманинг концентрацияси

Қўшиқ усули. Бу усулда аввал намуна аналитик сигналнинг интенсивлиги ўлчанади, сўнгра намунага концентрацияси $C_{ст}$ бўлгунча стандарт эритмадан маълум ҳажмда қўшилади ва сигнал интенсивлиги яна ўлчанади. Агар намуна сигнали интен-

сивлигини J_x , намунага стандарт эритма қўшилгандан кейинги сигнал интенсивлигини $J_{x+ст}$ деб белгиласак, у ҳолда $J_x = A \cdot C_x$ бўлади, бундан

$$J_{x+ст} = A (C_x + C_{ст})$$

$$C_x = C_{ст} \frac{J_x}{J_{x+ст} - J_x} \quad (1)$$

Кўпинча тенглама (1) график йўл билан ечилди.

Таққослаш усули (стандарт усули). Бу усулдан таркиб — хосса боғлиқлик графиги тўғри чизиқли кўринишда бўлганида ва координата ўқларининг бошидан ўтганида фойдаланилади. Асбобда стандарт ва текширилувчи эритмалар хоссаларининг қийматлари (характеристикалари) ўлчанади. Бунда стандарт ва текширилувчи эритмалар концентрацияларининг нисбатлари характеристикалар нисбатларига тенг бўлади:

$$C_{ст}/C_x = J_{ст}/J_x$$

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot J_x}{J_{ст}}$$

Стандарт усулининг аниқлиги даражаланган графиклар усулиникига нисбатан камроқ бўлади ва ундаи асосан стандартларни ўлчаш учун фойдаланилади.

Моляр хоссалар усули. Бунда бир неча стандарт намуналар ёки эритмалар аналитик сигналининг интенсивлиги ўлчанади ва моляр хосса A , яъни модданинг 1 молига мутаносиб аналитик сигнал интенсивлиги ҳисоблаб чиқилади, $A = J/C$. Сўнг айни шу шароитда текширилувчи намуна сигналининг интенсивлиги ўлчанади ва $C = J/A$ нисбатдан текширилувчи компонентнинг концентрацияси ҳисоблаб топилади. Ушбу усулда аниқланувчи концентрациялар соҳасида $J = A \cdot C$ боғлиқлигига қатъий риоя қилинади.

Титрлаш усуллари. Бу усулларда титрлаш давомида аналитик сигнал J нинг интенсивлиги ўлчаб борилади ва $J-V$ координаталарда (V — қўшилган титрантнинг ҳажми, мл) титрлаш эгри чизиғи тузилади. Умуман титрлаш эгри чизиқлари икки хил бўлади: интеграл титрлаш эгри чизиқлари — графикда аналитик сигнал қийматлари кўйилади ва дифференциал титрлаш эгри чизиқлари — графикда кетма-кет ўлчанган икки аналитик сигнал қийматларининг айирмаси қўйилади.

АНАЛИЗНИНГ ОПТИК УСУЛЛАРИ

УМУМИЙ МАЪЛУМОТ

Анализнинг оптик усуллари моддаларнинг оптик диапазондаги электр магнит тўлқинлари билан ўзаро таъсир эффектларини ўлчашга асосланган. Оптик диапазон деганда одатда электромагнит тўлқинларининг тўлқин узунликлари λ 100 дан 100 000 н. м. гача бўлган соҳалари тушунилади. Кўпинча тўлқин узунлиги λ ўрнига унинг частотаси ν дан фойдаланилади, у $\nu = \frac{C}{\lambda}$ Гц га тенг. Бу ерда C — ёруғлик тезли-

ги. Тўлқин частотаси $\nu = \frac{1}{\lambda} \cdot \text{см}^{-1}$ бўлганида оптик диапазон — тўлқин частоталари 10^5 дан 10^2 см^{-1} гача бўлган тўлқинлар соҳасидир. Оптик диапазон ультрабинафша (УБ) — 100 — 380 н. м., кўзга кўринувчи — 380 — 760 нм ва инфрақизил (ИҚ) 760 — 100 000 нм соҳаларга бўлинади.

Текширилувчи системанинг нур квантлари тарқатиши ёки ютишини текширилувчи модданинг сифат ва миқдорий таркиби ҳақида маълумот берувчи тавсифий сигналлар ҳосил бўлиш жараёни деб тасаввур этиш мумкин. Нурланиш частотаси (тўлқин узунлиги) модданинг таркибига боғлиқ бўлади. Аналитик сигнал интенсивлиги уни ҳосил этувчи заррачалар миқдорига, яъни аниқланувчи модда миқдорига ёки аралашма компонентлари миқдорига мутаносиб бўлади.

Электромагнит тўлқинларнинг моддага таъсири турлича бўлиши мумкин. Таъсирланиш тури бўйича оптик анализ усуллари қуйидагича синфларга бўлинади.

Қутбловчи ўзаро таъсир эффектини ўлчашга асосланган усулларга рефрактометрия, интерферометрия ва поляриметриялар киради. Булар моддалар молекулаларининг қутбланишига боғлиқ усуллардир.

Моддага ёруғлик нурининг ютилишини ўлчашга асос-

ланган усуллар абсорбцион усуллар дейилади. Ёруғликни модданинг молекулалар ёки ионлари ютиши мумкин. Бундай молекуляр — абсорбцион усулларга колориметрия, фотоколориметрия ва спектрофотометрия киради. Атом-абсорбцион усуллар ёруғлик нурининг атомларга ютилишига асосланган.

Моддадан чиқадиган нурнинг интенсивлигини ўлчашга асосланган усуллар эмиссион усуллар дейилади. Молекуляр-эмиссион усуллар қаторига эмиссион спектрал анализ ва аланга фотометрияси киради.

Суспензиянинг қаттиқ заррачалари тарқатадиган ёки ўтказиб юборадиган нур интенсивлигини ўлчашга асосланган усуллар қаторига нефелометрия, турбидиметрия ва тегишлича фотонепелометрия ҳамда фототурбидиметриялар киради.

Оптик анализ усулларида ўлчашларни олиб бориш учун махсус асбоблардан фойдаланилади. Ҳар қандай оптик анализ асбоби нур манбаи, фокусловчи мослама, нурланишни ўзгартиргич, кювета ёки бошқа мосламалардан, нурланиш детектори, кучайтиргич, кузатиш ёки ўлчаш натижаларини ёзиш қурилмаси ва таъминлаш блокдан ташкил топган бўлади.

1.1 - §. ЭМИССИОН СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Эмиссион спектрал анализ усуллари газсимон ҳолатдаги моддаларнинг атомлари ёки ионлари тарқатадиган нурнинг тўлқин узунлиги, интенсивлиги ва бошқа хоссаларини ўлчашга асосланган. Модда нур тарқатиши учун унга қўшимча энергия бериш талаб этилади. Бунда текширилувчи модданинг атомлари ва молекулалари қўзғалган ҳолатга ўтади. Улар дастлабки ҳолатига ўтганда ортиқча энергияни нур тарзида чиқаради. Қаттиқ жисмлар ёки суюқликлар томонидан тарқатилувчи нурнинг хусусияти одатда моддаларнинг кимёвий таркибига деярли боғлиқ бўлмайди ва шунинг учун анализда унга асосланиб хулоса чиқариб бўлмайди. Газларнинг нур тарқатиши эса бутунлай бошқача йўсинда ва текширилувчи намунанинг таркибига боғлиқ бўлади. Шу сабабли эмиссион анализда моддани қўзғотишдан олдин уни буғ ҳолатига ўтказиш керак. Намунани ёруғлик манбаига киритиб буғлатилади ва қўзғатилади. Ёруғлик манбалари сифатида юқори температурали аланга ёки турлича хил электр зарядлардан: электр ёй, учқун ва б. фойдаланилади.

Ёруғлик манбаларидаги юқори температура (минглаб ва ўнминглаб градус) таъсирида кўпчилик моддаларнинг молекулалари атомларга парчаланadi. Шунинг учун эмиссион усуллар асосан атом анализи учун ва камдан-кам ҳолларда молекула анализи учун хизмат қилади. Ёруғлик манбаининг нурланиши намунада иштирок этувчи барча элементлар атомларининг нурланишидан йиғилади. Анализ учун ҳар бир элементнинг нурланишини алоҳида ўрганиш керак. Бунга оптик спектрал асбоблар воситасида эришилади. Уларда турли тўлқин узунлигидаги ёруғлик нурлари бир-биридан фазода ажратилади. Ёруғлик манбаининг тўлқин узунликлари бўйича ажратилган нурланиши *спектр* деб аталади.

Спектрал аппаратларда асбобга тушувчи ёруғликнинг ҳар бир тўлқин узунлигидаги тебранишлари битта чизиқни ҳосил қилади. Ёруғлик манбаининг нурланишида турли узунлигидаги нечта тўлқин иштирок этган бўлса, спектрал асбобда шунча чизиқ ҳосил бўлади.

Эмиссион спектрал анализ атом ва молекулаларнинг нурланиш спектрлари бўйича модданинг кимёвий таркибини сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш усулидир.

Атомларнинг нурланиш спектрлари махсус оптик асбобларда, текширилувчи намуналарни газ алангаси, электр ёйи ва юқори вольтли учқунда юқори температураларда ёндириб кузатилади. Намуналар ёндирилганда текширилувчи моддалар буғланади ва атом ҳамда ионларга диссоциланади. Бунда улар қўзғотилган ҳолатда бўлиб, маълум тўлқин узунлигидаги ўзига хос чизиқларга эга бўлган нурланиш спектрларини ҳосил қилади. Намуналар спектридаги бу чизиқларни ўрганиш уларнинг сифат таркибларини аниқлаш имконини беради.

Эмиссион спектрал анализнинг турлари. Эмиссион спектрал анализ қуйидаги турларга бўлинади:

Визуал анализ. Намунадаги компонентларнинг сифат ва миқдорий таркиби кўринувчи спектрни бевосита кузатиш ёки турли ўзгарткичлар ёрдамида кўзга кўринмайдиган нурланишни кўринувчи ҳолатга ўтказиб кузатиш орқали аниқланади.

Фотографик атом-эмиссион спектрал анализда спектр фотопластинка ёки плёнкага туширилади ва сўнгра сифат анализи қилинганда спектропроекторда кўрилади. Миқдорий анализларда эса микрофотометрлар воситасида аниқланади. Бунда чизиқларнинг нисбий интенсивлиги ва

намунадаги элементларнинг концентрациялари орасидаги боғланиш аниқланади.

Фотоэлектрик анализда модда миқдори алоҳида спектр чизиқлари билан нурлантирилувчи иккита приёмникнинг (аналитик жуфт) фототокларини таққослаш орқали аниқланади. Бунда натижа ўлчов асбобининг шкаласида дарҳол кўринади ёки ўзи ёзар мосламанинг лентасида ёзув тарзида олинади.

1.2-§. АТОМНИНГ ТУЗИЛИШИ

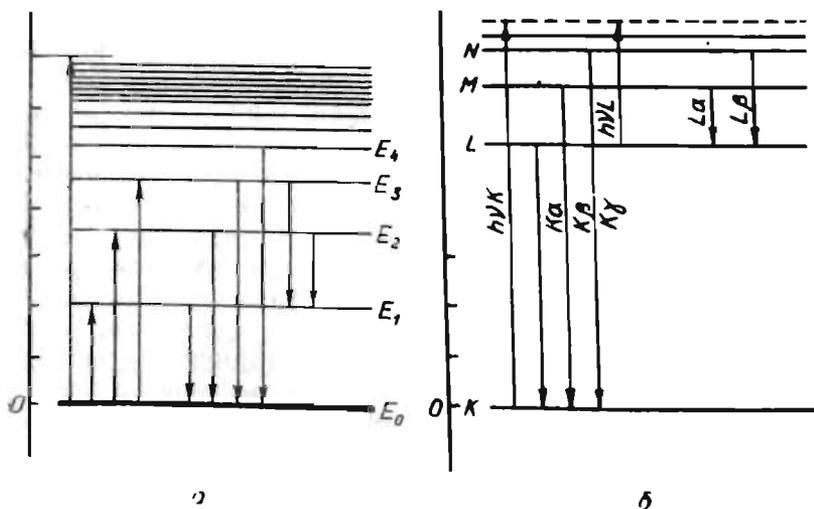
Атом мусбат зарядланган ва деярли барча массаси тўпланган ядродан ҳамда унинг атрофида айланадиган электронлардан ташкил топган. Атом ядросининг заряди барча электронлар зарядларининг умумий миқдорига тенг бўлгани сабабли атом электронейтралдир.

Атом ядросининг ички энергияси ниҳоятда катта бўлади. Ядронинг ҳатто энг яқин қўзғалган ҳолатга ўтиши учун юз минглаб ва миллионлаб электрон-вольтга тенг энергия талаб этилади. Бу нурланиш квантларига мос келади. Заррачаларининг кинетик энергиялари бир неча ўнлаб электрон вольтдан ортмайдиган (одатда ундан ҳам кам бўлади) ёруғлик манбаларида атомларнинг ядролари доимо одатдаги ҳолатда қолади. Шунинг учун ядроларнинг тузилиши ва уларнинг энергия даражаларини умуман кўриб чиқилмаса ҳам бўлади. Оптик соҳада чизиқли спектрлар ҳосил бўлишини юзага келтирувчи қийматлар системаси бутунлай атомдаги электронларнинг ҳаракатига боғлиқдир. Электроннинг мураккаб ҳаракатини уч турдаги оддий ҳаракатлар йиғиндиси деб тасаввур этиш мумкин: булар электроннинг орбита бўйлаб ядро атрофида айланиши орбита текислигида айланиши ва электроннинг ўз ўқи атрофида айланишидан иборат. Учала айланма ҳаракатдан ҳар бирининг ўз квант сони бўлади. Атомнинг ички энергияси учала ҳаракатга ҳам боғлиқ бўлгани учун ҳар бир даража учала квант сони билан аниқланади.

Атом энергиясига асосий улушни электроннинг орбита бўйлаб ҳаракати қўшади ва у *бош квант сони* n билан белгиланади. У ҳар қандай бутун мусбат қийматларга эга бўлиши мумкин: $n = 1, 2, 3, \dots$ $n=1$ бўлганида орбитага биттагина тўлқин сифатида ва электрон ядрога энг яқин ҳолатда ҳаракатланади, n нинг қиймати қанча катта бўлса, электрон ядродан шунча узоқда ҳаракатланади. Бу

масофа жуда тез ортиб боради, ammo қўшни даражалар орасидаги энергиянинг фарқи тобора камайиб боради, чунки электроннинг ядрога тортилиш кучи масофа ортиши билан тез камаяди.

Эмиссион спектрларнинг пайдо бўлиши. Барча элементларнинг атом ва ионлари нормал (асосий) ва қўзғотилган ҳолатларда бўлиши мумкин. Қўзғотилмаган, яъни нормал ҳолатда атомларнинг энергияси энг кам (E_0) бўлади ва бу ҳолатда улар нур тарқатмайди. Ташқи кучлар таъсирида (тез ҳаракатланувчи заррачалар, ионлар, электронлар билан тўқнашиш натижасида) атомнинг валент электронлари нормал энергия даражаси E_0 дан юқори энергетик даражалар $E_1, E_2...$ ва ҳоказоларнинг бирига ўтади. Одатда қўзғотилган атомнинг эгаллаши мумкин бўлган энергетик ҳолати — унинг энергетик даражалари параллел горизонтал чизиқлар системаси билан ифодала-



1.2- расм. Атомлардаги энергия қаватининг тузилиши (ордината ўқи — ионланиш энергияси, эВ)

а — оптик спектр; б — рентген спектри

нади. (1.2- расм). Расмдаги пастки горизонтал чизиқ атомнинг қўзғотилмаган (асосий) ҳолатига мос келади ва бунда энергиясининг қиймати $E_0=0$ бўлади. Қолган чизиқлар қўзғотилган атом қўшимча энергиясининг турли қийматларига мос келади ва $E_1, E_2, E_3...$ билан белгиланади. Чизиқлар орасидаги масофалар атомнинг энергия даражаларни айирмасига мутаносиб равишда танланади. Ҳар бир

юқориги даражанинг ноль даражадан айирмаси ушбу даражанинг қўзғолиш энергияси деб аталади. Ҳар бир элементнинг атоми ўзининг энергетик даражалар системасига эга. 1.2-расмда юқорига йўналган стрелкалар билан атом қўзғотилганидаги энергетик ўтишлар, пастга қаратилган стрелкалар билан эса энергия йўқотиладиган (нурланадиган) ўтишлар ифодаланган. Агар кўриб чиқилган даражалар орасида бошқалари ҳам бўлса, у ҳолда поғонали ўтишлар ҳам бўлиши мумкин. Бунда атом тўпланган энергияни бирданига эмас, бир нечтага бўлиб қайтаради. Атомни юқорироқ даражага қўзғотилиши ҳам поғонали бўлиши мумкин. Бунинг учун атом пастроқ энергетик ҳолатга қайтмасидан, бир неча кетма-кет тўқнашишларга дуч келиши керак.

Атом ҳар гал қуйроқ энергетик ҳолатга ўтишида доимо энергия квантларини йўқотади. Ўз-ўзидан ўтишларда маълум частотали ва тўлқин узунлигига эга бўлган ёруғлик, электромагнит энергиясининг улушлари ажралиб чиқади. Атомдаги оптик электронларнинг бундай ўтишларидаги квант энергияси атомнинг юқори ва паст даражаларидаги энергияларининг айирмасига $E_1 - E_0$ тенг ва чиқарган нур частотаси ν га боғлиқ бўлади:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$$

Бу ерда ν тебранишлар частотаси 1 секунддаги тебранишлар сонини кўрсатади, герцларда (Гц) ўлчанади. Юқори частоталар кило герцларда ($1\text{кГц} = 10^3\text{Гц}$), ва мегагерцларда ($1\text{МГц} = 10^6\text{Гц}$) ўлчанади:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{E_1}{h} - \frac{E_0}{h}$$

бу ерда $E_1 - E_0$ атомнинг қўзғотилган ва нормал ҳолатдаги энергияси; h — планк доимийси, у $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж·с га тенг.

Атом тарқатган нурнинг тўлқин узунлиги λ квант қиймати билан қуйидаги нисбатда боғланган:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h \frac{c}{\lambda}$$

бунда c — ёруғлик тезлиги, см/с, λ — тўлқин узунлиги, см

Тўлқин узунлиги бир хил фазаларда тебранувчи нуқталар орасидаги энг кичик масофани кўрсатади. Маълум вақт ўтгач, атом ўз-ўзидан нормал ёки камроқ қўзғотилган ҳолатга ўтади. Бунда ажралиб чиқувчи энергия ΔE ёруғлик кванти $h\nu$ тарзида нурланади.

Спектр чизиқларининг интенсивлиги. Атомлар бир энергетик ҳолатдан иккинчисига ўтганида спектр чизиқларининг интенсивлиги ёки нурланиш қуввати нурланувчи атомлар сони N_i (қўзғотилган ҳолатда бўлган атомлар сони) билан ва атомларнинг i ҳолатидан k ҳолатига ўтиш эҳтимоли A_{ik} орқали аниқланади:

$$J_{ik} = N_i \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \nu_{ik} \quad (1)$$

Бу ерда J_{ik} спектр чизигининг интенсивлиги, h — планк доимийси, Дж·с; ν_{ik} — аини спектр чизигига мос келувчи ўтиш частотаси;

Қўзғотилган атомлар термодинамик мувозанат ҳолатида Больцман қонунига биноан энергетик даражаларга тақсимланади:

$$N_i = N \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right) \quad (2)$$

Бунда N — плазмадаги атомлар сони, g_i ва g_k — қўзғотилган ва нормал ҳолатлар учун статик оғирликлар; E_i — k даражасига хос қўзғолиш энергияси.

(1) ва (2) тенгламалар қўшилганда спектр чизиқларининг интенсивлиги учун ушбу тенгламани оламир:

$$J_{ik} = NA_{ik} \cdot h\nu_{ik} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right)$$

Бу тенгламага кўра спектр чизигининг интенсивлиги температурага боғлиқ бўлади.

Температура ўзгармас бўлганида бу тенгламани содда-лаштириш мумкин:

$$J_{ik} = a'N \quad (a)$$

бу ерда a' — температурага боғлиқ бўлган барча катталиклар йиғиндиси.

Қўзғотиш манбаининг ишлаш режими ва модданинг плазмага ўтказиш тезлиги барқарор бўлганида маълум турғун ҳолат юзага келади ва плазмадаги элемент атомларининг сони элементнинг намунадаги концентрациясига мутаносиб бўлиб қолади:

$$N = a'' \cdot C \quad (б)$$

Бу ерда C — модданинг намунадаги концентрацияси; a'' — мутаносиблик коэффициент.

(б) тенгламани (а) га қўйиб қуйидагини оламиз:

$$I_{\text{ж}} = a' \cdot a'' \cdot C = a \cdot C$$

Бу ерда a — мутаносиблик коэффициентни, у қўзғолиш ва кейинги ўтишларни белгилловчи a' ва a'' константаларга мос келади ҳамда заряд параметрларига, модданинг плазмага ўтиш шароитларига боғлиқ бўлади.

Заряд плазмасидаги атомлар сони текширилувчи намунадаги аниқланадиган элементнинг концентрациясига мутаносиб бўлади. Намунада аниқланувчи элементнинг концентрацияси ортиб бориши билан спектрни қўзғотиш манбаида қўзғотилган атомларнинг нурланиши билан бир қаторда айни элементнинг қўзғотилмаган атомлари томонидан нурнинг ютилиш жараёни ҳам сезиларли таъсир кўрсата бошлайди. Бундай жараён ўз-ўзича ютилиш деб аталади. Модда концентрациясининг ортиши билан ўз-ўзидан ютилиш ҳам ортади. Натижада интенсивликнинг концентрацияга тўғри мутаносиб равишда боғлиқлиги даражали $I \sim C^b$ боғлиқлик билан алмашинади, бу ерда $b \leq 1$. Ўз-ўзидан ютилиш ҳодисаси спектрни қўзғовувчи барча манбаларда маълум даражада кузатилади.

Спектр чизигининг концентрацияга боғлиқлигини яхши ифодаловчи Ломакин тенгламасида ўз-ўзидан ютилиш эътиборга олинади:

$$I = a \cdot C^b \quad (1)$$

бунда a — қўзғотиш манбаининг ишлаш режимига, барқарорлигига, температурага боғлиқ коэффициент; b — қўзғотилмаган атомлар томонидан ёруғлик квантларининг ютилишини ҳисобга оладиган ўз-ўзича ютилиш коэффициенти.

Тенглама (1) ни логарифмлаб, қуйидагини оламиз:

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C$$

$\lg I$ нинг $\lg C$ га чизиқли боғлиқлиги даражаланган график тузиш учун ниҳоятда қулайдир. Бу формула миқдорий атом-эмиссион спектрал анализни ўтказишда тузиладиган даражалаш эгри чизиқларининг асосий (аммо ягона эмас) математик ифодасидир.

Атомларнинг юқориқоқ концентрацияларида плазмага нурланган фотонларнинг ютилиши (ўз-ўзича ютилиш) натижасида интенсивликнинг N га боғлиқлиги сусаяди. Ўз-

ўзича ютилиш таъсири резонанс чизиқларида айниқса яққол сезилади, чунки бунда фотонлар плазманинг кўпроқ қисмини ташкил этувчи асосий ҳолатдаги атомларга ютилади. Элементнинг концентрацияси жуда юқори бўлганида ва, демак, ўз-ўзича ютилиш кучли бўлганида, спектрал чизиқнинг интенсивлиги максимумга етади, концентрацияга боғлиқ бўлмай қолади ва айни температурада тўлқин узунлиқларининг шу спектр оралиғида мутлоқ қора жисмнинг шурланиш интенсивлигига тенг бўлади. Интенсивлик ортганида спектр чизиқларининг кенглиги ҳам ортади.

Спектр чизиқларининг кенглиги. Спектр чизиқларининг кенглиги уларнинг муҳим хоссаидир. Маълумки, спектр чизиғи спектрал асбоб тирқишининг оптик тасвириди ва тирқиш қанча кенг бўлса, спектр чизиғи ҳам шунча кенг бўлади. Лекин битта спектрдаги барча спектр чизиқлари биргина тирқишнинг тасвири бўлганлиги сабабли бир хил кенгликда бўлиши керак эди. Аммо амалда улар турлича бўлади. Бундай номутаносиблик турли сабаблар таъсирида юзага келади:

1. Оддий шароитдаги эмиссион спектроскопияда реал нурланиш қатъий монохроматик бўлмайди. Унинг энергияси тўлқин узунлиқларининг маълум оралиғида тақсимланган бўлади ва бу оралиқ қанча катта бўлса спектр чизиғи шунча кенг бўлади. Бу спектр чизиғининг табиий кенглиги бўлиб, унинг қиймати 10^{-4} нм бўлади. Кўпчилик аналитик масалаларни ечишда бундай кенгайишни эътиборга олмаса ҳам бўлади, чунки у бошқа сабаблар таъсирида юзага келувчи кенгайишдан анча камдир.

2. Агар нурланувчи заррача кузатиш чизиғи бўйлаб ҳаракатланса ундан чиқувчи нурнинг тўлқин узунлиги маълум даражада силжийди ва бунинг натижасида кўп сонли нурланувчи заррачаларга эга бўлган эмиссион спектроскопия шароитида спектр чизиқлари кенгайди. Бу *Допплер кенгайиши* дейилади. У нурланувчи атомнинг массаси камайиши ва температура кўтарилиши билан ортиб боради. Даврий жадвалнинг ўртасидаги элементлар учун 5000°C температурада спектрнинг кўринувчи қисмида Допплер кенгайиши тахминан $0,001-0,002$ нм ни ташкил этади.

3. Атомнинг энергетик поғоналари электр ёки магнит майдонида қатор поғоналарга ажралади. Бу ҳодиса ажралиш энергетик майдонда содир бўлганида *Штарк эффекти*, магнит майдонда содир бўлганида эса *Зееман эффекти* деб аталади. Плазмадаги зарядланган заррачалар туйфайли юзага келган майдон спектр чизиқларини кенгай-

тириш учун кифоя қилади, бу кенгайишни оддий асбоблар воситасида кузатиш мумкин.

4. Намунадаги элементнинг концентрацияси ортиши натижасида ўз-ўзича ютилиш ҳам ортади. Бу эса чизиқнинг марказий қисмида интенсивликнинг камайишига ва унинг кенгайишига олиб келади.

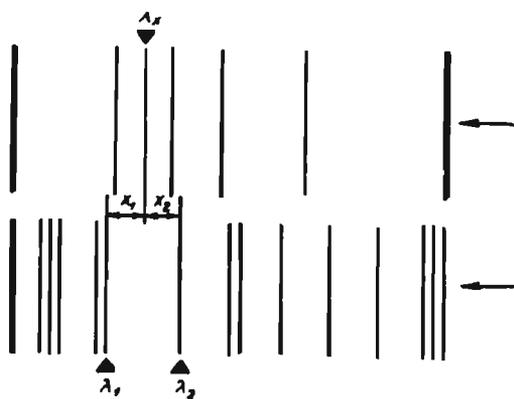
Спектрал анализ учун йўғон ва жуда ингичка чизиқларга нисбатан ўртача кенгликдаги чизиқлар яроқлироқ ҳисобланади.

Спектр чизиқларининг тўлқин узунликларини ўлчаш. Спектрал анализ учун зарур бўлган спектр тегишли чизиқларининг тўлқин узунликлари қуйидаги усулларда ўлчанади:

1. Дисперсион эгри чизиқдан — спектрал асбоб шкаласининг кўрсатишлари билан спектр чизиқларининг тўлқин узунликлари орасидаги боғлиқликни ифодаловчи эгри чизиқдан фойдаланилади. Бу усулда ўлчанаётган тўлқин узунликларининг тахминий қийматлари олинади.

2. Олинган спектр олдиндан маълум бўлган спектр билан таққосланади. Кўпинча бу мақсадда темир спектридан фойдаланилади, чунки унинг спектридаги кўпчилик спектрал чизиқлар яхши ўрганилган. Спектрал чизиқлар атласлари мавжуд бўлиб, уларда бошқа элементларнинг энг характерли чизиқларининг ҳолати билан бирга темир спектрлари ҳам келтирилган.

3. Текширилаётган спектрал чизиқнинг икки томонидаги иккита маълум спектрал чизиқларнинг тўлқин узун-



1.3- ра с м. Спектрал чизиқлар тўлқин узунлигини интерполяция қилиш усули билан аниқлаш (юқорида намуна спектри, пастда темир спектри берилган).

ликлари бўйича интерполяциялаш йўли билан тўлқин узунлиги топилади. Агар биринчи спектрал чизиқдан аниқланувчи чизиққача бўлган масофа x_1 , (1.3-расм) текширилаётган чизиқдан иккинчи спектрал чизиққача бўлган масофа x_2 деб олинса, унда интерполяция формуласига биноан аниқланувчи тўлқин узунлиги қуйидагича топилади:

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{x_2 + x_1} \cdot x_1$$

Бу ерда λ_x , λ_1 ва λ_2 — ўлчанувчи спектр чизиқларининг тўлқин узунликлари.

Бу формула призмали спектрограф ишлатилганида тўлқин узунликларининг фақат кичик оралиги учун яроқлидир.

1.3-§. СПЕКТРЛАРНИ ҚЎЗҒОТИШ МАНБАЛАРИ

Қўзғотиш манбалари намунани конденсацияланган фазадан буғсимон фазага ўтказиши ва шу фазада моддани қўзғолган ҳолга келтиради. Кўпчилик қўзғотиш манбаларида бу ишлар бирга амалга оширилади, аммо баъзи ҳолларда иккита: бири буғсимон фаза олиш учун ва иккинчиси уни қўзғотиш учун ишлатилувчи қурилмалардан фойдаланилади.

Элементлар спектрларини қўзғотиш учун текширилувчи намуналар юқори температура зонасига ёки кучли электр майдонига киритилади, баъзан бу икки омил биргаликда таъсир этади. Юқори температура моддани газсимон фазага ўтказиш учун зарур, шунда катта тезликда ҳаракатланувчи атомлар ва заррачалар орасида энергия алмашиниши содир бўлади, электр майдон эса заррачалар тезлигини ошириш учун керак.

Қўзғотиш манбаи спектрнинг зарурий ёрқинлигини таъминлаши ва етарли даражада барқарор бўлиши керак — спектр чизиқларининг интенсивлиги жуда бўлмаганда текшириш вақтида ўзгармай туриши лозим.

Атом-эмиссион спектрал анализ амалиётида спектрларни қўзғотиш манбаи сифатида доимий ва ўзгарувчан ток электр ёйларининг алангаси, паст ва юқори вольтли зичланган учқун, паст вольтли импульсли разряд ва бошқалардан фойдаланилади. Кейинги йилларда юқори частотали зарядларнинг ҳар хил турлари — индуктив боғланган юқори частотали плазма (ИБП) манбаи, микротўлқинли заряд ва бошқалар кенг ишлатила бошлади.

Алангадан аланга фотометриясида ёруғлик манбан сифатида, шунингдек, атом-адсорбцион усулда моддаларни атомлаштиришнинг асосий воситаларидан бири сифатида фойдаланилади. Аланга етарли даражада ёруғ ва барқарор спектр ҳосил қилади. Спектрларни алангада қўзғотиш асосан термик характерга эга. Аланганинг температураси ёнувчи аралашманинг таркибига боғлиқ ва 2000—3000°С оралиғида сақлаб турилади. Ишқорий металллар ва ишқорий-ер металлари бирикмаларининг (ҳаммаси бўлиб 40 дан ортиқ элементни) микроиқдорларини 2—4% хатолик билан аниқлашда аланга фотометрияси усулининг аҳамияти айниқса каттадир.

Доимий ток электр ёйи бу ток кучи анча катта (5—7А) ва паст кучланишдаги (50—80 В) электр разряддир. Майдаланган ҳолдаги текширилувчи намуна ёй занжирига одатда анод тарзида уланадиган пастки электроднинг чуқурчасига жойлаштирилади. Ёй плазмасининг ҳарорати (температураси) электрод тайёрланган материалларга ва электродлар оралиғидаги газнинг ионланиш потенциалига боғлиқ бўлади. Кўмир электродлар ишлатилганида плазманинг ҳарорати энг юқори —7000°С, мис электродлар ишлатилганда эса тахминан 5000°С бўлади. Электродлар таркибига қўзғотилиш потенциали намунанинг асосий элементиникига нисбатан пастроқ бўлган аралашмалар киритилганда ёй ҳарорати пасаяди. Масалан, калий тузлари иштирокида кўмир электродлар орасидаги ёй ҳарорати 7000°С дан 4000°С гача пасаяди. Бу ёй ҳароратини бошқариш ва уни барқарор тутиб туриш имконини яратади. Бунинг учун разряд ҳосил бўлиш зонасига қўзғотилиш потенциали кичик бўлган, спектрографик буфер деб аталувчи элемент киритилади. Спектрографик буферлар сифатида одатда етарли миқдордаги натрий ёки калий тузлари ишлатилади. Улар иштирокида плазмада текширилувчи намунанинг таркибига амалда боғлиқ бўлмаган маълум температура ҳосил қилинади.

Узгармас токли кўмир ёйида қўзғотилиш потенциаллари юқори қийматларга эга бўлган баъзи газлар ва металлмаслардан ташқари деярли барча элементларнинг спектрлари қўзғотилади.

Ёй разряди беқарор бўлади. Бунинг сабабларидан бири разряд ҳосил қилиб туриш учун зарур бўлган термоэлектрон эмиссияни таъминловчи катод доғининг узлуксиз силжишидир. Ёйнинг беқарорлигига барҳам бериш учун

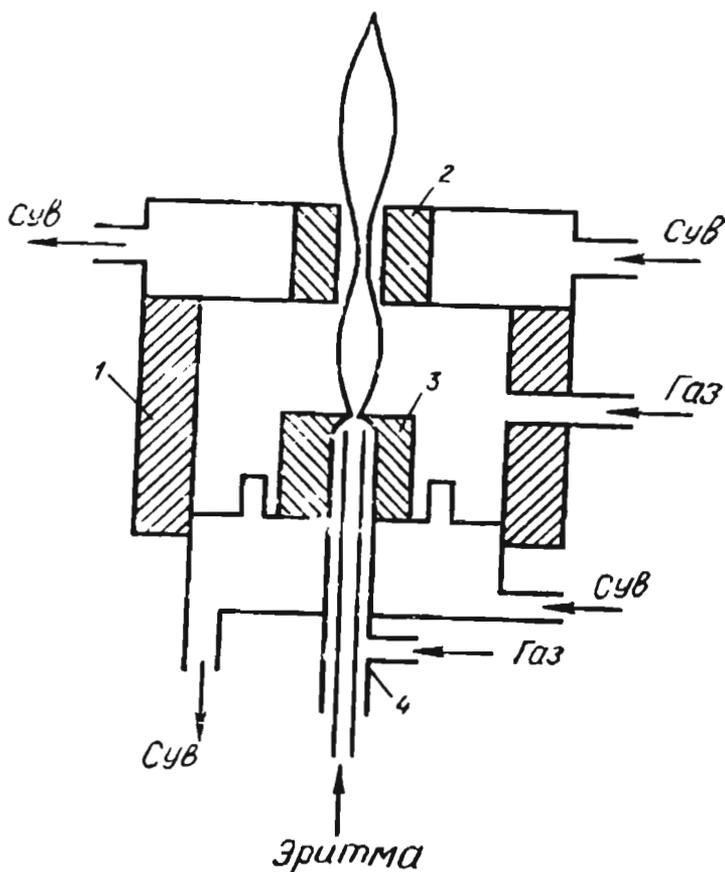
унинг занжирига катта балласт (ортиқча) қаршилик R уланади. Ом қонунига биноан ёй орқали ўтувчи ток.

$$J = U(R + r)$$

га тенг. Бу ерда U — ёйни таъминловчи манба кучланиши, r — ёй оралиғининг қаршилиги.

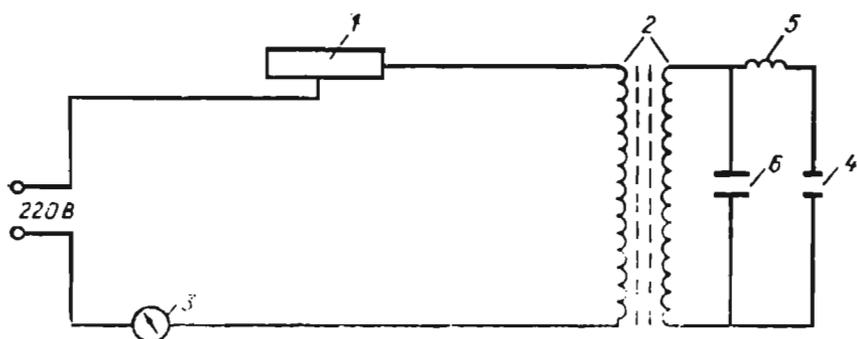
Балласт қаршилик R қанча катта бўлса, ёй электр токининг ўзгаришларига тебранишларнинг таъсири шунча кам бўлади. Худди шу сабабли ёйни таъминловчи кучланишни ошириш (R ни каттароқ олиш ҳам мумкин) фойдалидир.

Ёйдаги спектрларни қўзғотиш шароитларини яхшилаш учун назорат қилинувчи атмосферадан (масалан инерт



1.4-расм. Ёй плазматрони схемаси:

1 — камера; 2, 3 — графит электродлар; 4 — пуркагич



1.5-расм. Юқори кучланишли зичланган учқун билан таъминлаш схемаси:
 1 — реостат; 2 — трансформатор; 3 — амперметр; 4 — аналитик оралиқ; 5 — 3-ўз-
 дан индукциялиниш галтаги; 6 — конденсатор.

газдан), плазманинг фазодаги ҳолатини магнит майдон хусусан, айланувчи майдон ёки газ оқими таъсирида барқарорлаштиришдан фойдаланилади.

Ёйли плазматронлар ҳам кенг тарқалган (1.4-расмга қ). Ёй аноди 3 нинг 1—2 мм ли тешиги бўлиб, у орқали инерт газ камерага пуфлаб ўтказилади. Инерт газ камера деворларига уринма ҳолида жойлаштирилган найча орқали босим остида берилади. Камерада йиғилувчи гирдобсимон оқимлар ёй плазмасини совитади ва зичлайди, сўнгра бу плазма газ билан бирга анод тешиги орқали чиқиб кетади ва узунлиги 10—15 мм ли барқарор оқим кўринишида анод юзасида нурланади. Бунда плазманинг ҳароратини 5000—12000°C оралиғида ўзгартириб туриш мумкин. Плазматрондан кўпинча эритмаларни ва баъзан кукунларни анализ қилишда фойдаланилади.

Ёй разрядини ўзгарувчан ток билан ҳам таъминлаш мумкин. Аммо бундай разряд мустақил мавжуд бўла олмайди. Ток йўналиши ўзгарганида электродлар тезда совийди, термоэлектрон эмиссия тўхтайди, ёй оралиғи ионсизланади ва разряд учқун сўнади. Шу сабабли ўзгарувчан ток ёйнинг ёйиб туришини таъминлаш учун махсус ўт олдирувчи мосламалардан фойдаланилади — ёй оралиғини юқори кучланишли, юқори частотали, аммо кам қувватли импульс билан тешиб ўтилади.

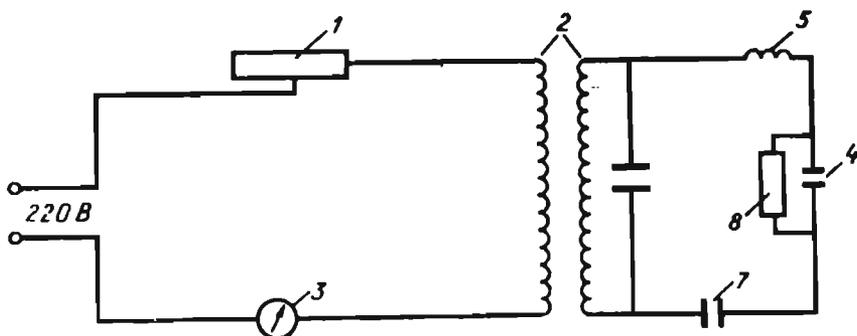
Ёйда деярли барча элементларнинг спектрларини олиш мумкин.

Зичланган учқун. Металларни текширишда текширилувчи металллардан ёйи текширилувчи металл билан бошқа металлдан, масалан мисдан тайёрланган электродлар

орасидаги юқори вольтли зичланган учқундан кенг фойдаланилади. Юқори вольтли зичланган учқунни таъминлаш схемаси 1.5-расмда келтирилган. 220 В кучланишли ток реостат 1 орқали трансформатор 2 нинг биринчи чулгамга келади, трансформатор кучланишни 1200—1500 В гача оширади. Ток кучи амперметр 3 орқали назорат қилинади. Учқун ўз-ўзини индукциялаш ғалтаги 5 орқали конденсаторга 6 бириктирилган аналитик ораликда 4 ҳосил бўлади. Конденсатор 6 ни зарядлаш вақтида аналитик оралик 4 электродларида ҳам потенциаллар айирмаси вужудга келади. Аналитик оралик 4 электродларидаги кучланиш тешиб ўтиш учун етарли бўлганида конденсатор зарядсизланади ва аналитик ораликда 4 учқун ҳосил бўлади. Тешиб ўтиш кучланиши қатор омилларга: электродларнинг иш юзалари, орасидаги масофага ва уларнинг ҳолатига (тозалиги, ишланиш сифати), ундаги ҳавонинг ионланиш даражасига боғлиқ бўлади. Шу сабабли учқунланиш (разряд) нотекис бўлиб, у спектрал чизиқларни қўзғатувчи температуранинг беқарорлигини юзага келтиради.

Зичланган учқунни таъминлаш учун иккита ораликли генератор ишлатилганда учқун барқарорроқ бўлади (1.6-расмга қ).

220 В кучланишли ток реостат 1 орқали биринчи чулгамга берилади. Унда кучланишни 220 В дан 1200—1500 В гача оширадиган трансформатор 2 нинг ток кучи амперметр 3 орқали назорат қилинади. Учқун аналитик оралик 4 да ҳосил бўлади, бу оралик ўз-ўзини индукциялаш ғалтаги 5 орқали конденсатор 6 га бириктирилган



1.6-расм. Иккита ораликли генератор схемаси:

1 — реостат, 2 — трансформатор, 3 — амперметр, 4 — аналитик оралик; 5 — ўз-ўзи индукцияланиш ғалтаги; 6 — конденсатор; 7 — учқунлагич; 8 — қаршилик.

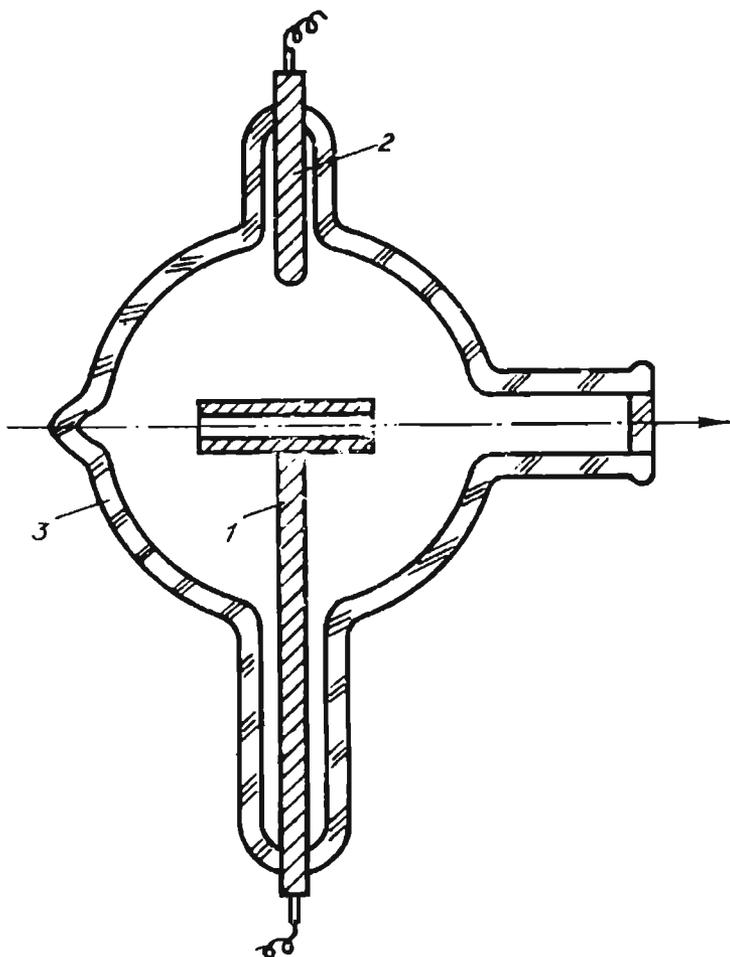
бўлади. Аналитик оралиқ 4 билан кетма-кет қўшимча оралиқ (учқунлаткич) 7 уланади. Аналитик оралиқ 4 катта қаршилиқ 8 воситасида шунтланади. Конденсатор 6 ни занжирдан зарядлаш вақтида қаршилиқ 8 ток ўтказида ва аналитик оралиқ 4 электродларида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлмайди. Оралиқ тешиб ўтилгандан кейин конденсатор 6 нинг зарядсизланиши бошланади. Тешиб ўтиш шароитини барқарорлаштириш учун шу оралиқ электродлари вольфрамдан ясалади. Тешиб ўтилгандан кейин занжирда юқори частотали ток ҳосил бўлади. Шунтловчи қаршилиқ 8 даги кучланиш тез ортади ва аналитик оралиқ 4 га қўйилган бўлиб қолади. Аналитик оралиқни тешиб ўтиш кучланиши учқунлаткич 7 никига нисбатан кичикроқ қилиб қўйилгани учун у дарҳол тешиб ўтилади. Шундай қилиб, учқунланишнинг бошланиши ва конденсатордаги кучланиш учқунлаткичнинг тешиб ўтиш кучланишига боғлиқ бўлади. Бундай схема учқуннинг жуда барқарор бўлишини таъминлайди. Учқун генератори ИГ—3 шу схема асосида қурилган.

Учқуннинг асосий афзаллиги унинг ҳосил бўлиш шароитининг барқарорлиги ва демак, миқдорий анализда зарур бўлган қўзғотиш шароитларининг барқарорлигидир. Учқун ишлатилганида намуна деярли парчаланмайди ва шу сабабли ёйдан афзал ҳисобланади.

Қўзғолиш потенциаллари юқори бўлган элементларни қўзғотишга қодир бўлган ичи ковак катодларни жуда сезгир ёруғлик манбалари сифатида ишлатиш истиқболлидир.

Газни учқунлатувчи ковак катодли лампалар. Адсорбцион анализ учун схема тарзида 1.7-расмда ифодаланган лампадан фойдаланилади. Лампа бир неча килоомли қаршилиқ орқали бир неча юз вольтли доимий кучланиш манбаига уланади. Катод сифатида металл цилиндр ёки металл стакан, анод сифатида эса вольфрам таёқча ишлатилади. Аниқланувчи элементлар катодда буғланилади. Улар цилиндр материали таркибига кирази ёки цилиндрнинг ички юзасига юпқа қатлам тарзида суртилган бўлади. Баъзан катодга тегишли металлдан цилиндр шаклида ўраб тайёрланган зарқоғоз қўйилади ёки стаканча ичига шу металлнинг бўлакчаси солинади. Лампанинг ичидаги ҳаво сўриб олинади ва инерт газ билан тўлдирилади.

Катод соҳаси фақатгина металл атомлари учун эмас, балки инерт газ атомлари ва ионлари учун ҳам қўзғотиш ва ионлаштириш шароити қулайдир. Катод соҳасининг



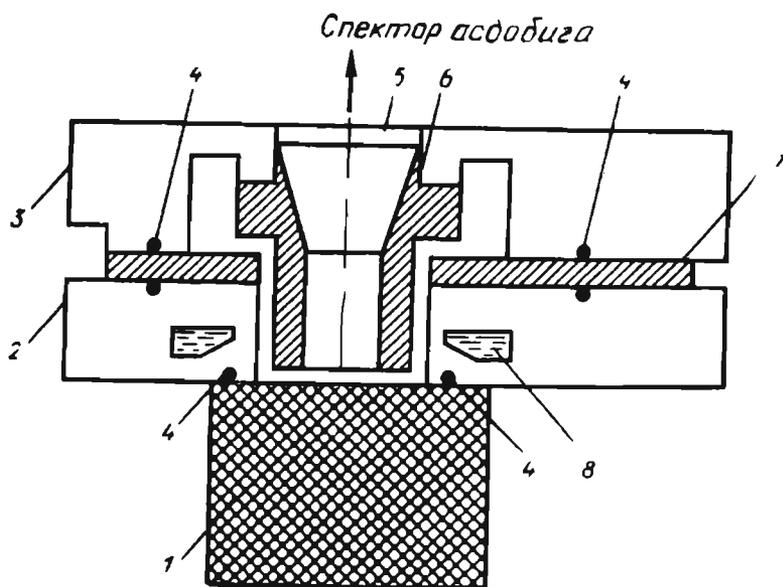
1.7- расм. Адсорбцион анализда ишлатиладиган ковак катодли лампа:
 1 — катод; 2 — анод; 3 — учқунлатиш найл.

спектри катод элементларининг атомлари ва ионларига хос чизиқлар, шунингдек, тўлдирувчи инерт газнинг спектр чизиқларини ўз ичига олади.

Учқунлаш токи кучини, тўлдирувчи инерт газни ва унинг босимини танлаш ҳамда катоднинг тузилишини ўзгартириш ҳисобига аниқланувчи элементлар атомларининг резонанс чизиқларини етарли даражада юқори интенсивликда олиш мумкин.

Текширилувчи модданинг атомлари ҳам термик буғланиш жараёнида, ҳам аниқланувчи модда юзаси ионлар

билан бомбардимон қилиниши натижасида учқунга кириши мумкин. Спектрал анализда бу мақсадда доимий токнинг паст босимли инерт газдаги суэ аланга берувчи учқундан фойдаланилади. Бу катоди ковак цилиндр шаклида тайёрланган махсус учқунлатиш найчаларида амалга оширилади. Яқин вақтларгача учқуннинг бундай туридан махсус мақсадларда, хусусан, спектр чизиқларининг жуда нозик структурасини текширишда ва изотоп спектрал анализда фойдаланилар эди. Гримм томонидан таклиф этилган ковак катодли найчанинг тузилиши ундан металл намуналарни ялпи анализ қилишда ҳам фойдаланишга имкон беради (1.8-расм).



1.8-расм. Тутовчи разрядли найча схемаси:

1 — текшириладиган модда; 2 — катод; 3 — анод; 4 — вакуум зичлагичлар; 5 — тирқишчи кварц шиша; 6 — керамик изолятор; 7 — сувли совитгич.

Оддий ковак катоддаги сингарни бу ҳолда ҳам нурланувчи плазма инерт газнинг пасайтирилган босимида (юқори частотали аргон, 1,1—1,6 кПа босимда) 1—2 кВ кучланишида ва 0,2 А ток кучида катодда пуркаш эвазига ҳосил бўлади. Текширилувчи намунанинг ясси юзаси олдиндан яхшилаб силлиқланади. Анод катоддан борйўғи 0,2 мм масофада бўлгани туфайли учқунни намуна юзасига фокуслайди (йўналтиради). Катод қатламида

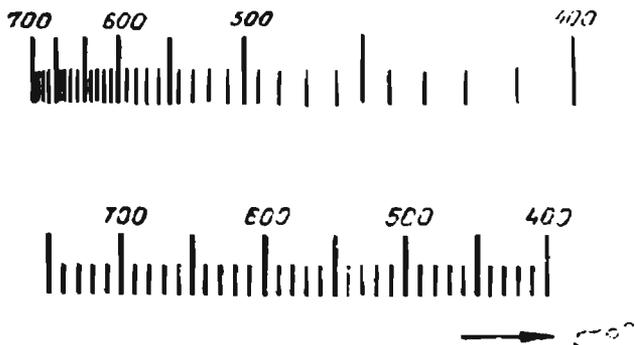
фақат намунанинг буғлари ва ташувчи газнинг атомлари бўлади, шу сабабли анод материали билан ифлосланмайди. Бундай учқундаги чизиқлар ўз-ўзича ютилмайди. Шу сабабли ҳар бир чизиқдан концентрациянинг кенг оралигида элементларнинг миқдорини аниқлашда фойдаланиш мумкин. Гримм лампасида учқуннинг нурланиши ниҳоятда барқарор бўлади. Катта миқдорларни массаси бўйича 50% гача аниқлашда такрорий ўлчашлардаги хатолик 1% дан кам бўлади. Бу усулда пўлатлар таркибидаги углерод, олтингугурт, фосфор сингари элементларни аниқлаш мумкин.

Дисперсловчи (нурни ёювчи) элемент. Спектрал анализ асбобининг асосий қисмларидан бири дисперсловчи элементдир. Дисперсловчи элемент нурланишни спектрларга ажратиб беради. Спектрал асбобнинг бу муҳим қисми асбобнинг аналитик имкониятини ва асосий тавсифларини — чизиқли дисперсияси ва ишлаш чегараларини белгилаб беради. Дисперсловчи элемент бурчак дисперсияси $D_{\text{бур}}$ билан тавсифланади, у асбоб камерасида тўлқин узунликларининг фарқи 1\AA бўлган нур дасталари қандай бурчак остида тарқалса шу бурчакнинг қиймати билан ўлчанади:

$$\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2, D_{\text{бур}} = \frac{\Delta l}{\Delta \lambda} = \frac{dl}{d\lambda}$$

Призмали асбобнинг бурчак дисперсияси нурни дисперсияловчи призмаларнинг бурчак дисперсияси орқали аниқланади. Бу дисперсия призма қандай материалдан тайёрланганига, призманинг синдирувчи қирраларига, ёруғликнинг тушиш бурчагига, синдириш бурчакларининг қийматига, уларнинг сонига ва нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади. Призмали асбобнинг бурчак дисперсияси тўлқин узунлиги ортиши билан камайиб боради (1.9-расм).

Диффракцион тўрли асбобнинг бурчак дисперсияси тўрнинг ҳар бир миллиметр узунлигига тўғри келадиган штрихлар сонига мутаносиб бўлади. Оддий диффракцион тўрлар бир неча спектрлар ҳосил қилади. Бурчак дисперсияси спектр тартибининг ортиши билан ортиб боради. Турли тартибдаги спектрлар қисман бир-бири билан қўшилиб кетади. Кичикроқ тартибли спектрнинг узун тўлқинли учи кейинги тартибли спектрнинг қисқа тўлқинли учи билан қўшилади. Турли тартибдаги спектрларнинг интенсивликлари ҳар хил бўлади.



1.9-расм. Призмали ва дисперсион асбобларда дисперсия

Тўрнинг бурчак дисперсияси призманинг бурчак дисперсиясидан фарқ қилиб, тўлқин узунлигига боғлиқ бўлмайди, буни тўрнинг афзалликлари қаторига киритиш мумкин.

Спектрал асбобнинг чизиқли дисперсияси D_r дисперсловчи элементнинг бурчак дисперсияга боғлиқ бўлади:

$$D_r = \frac{\Delta l}{\Delta \lambda} = \frac{dl}{d\lambda}$$

бу ерда Δl асбобнинг фокус текислигидаги икки нур шўъласи орасидаги чизиқли масофа. Бунда уларнинг тўлқин узунликлари λ_1 ва λ_2 бир-бирига яқин бўлиши керак: $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$

Чизиқли дисперсия — тўлқин узунликлари 1 \AA га фарқ қилувчи икки спектр чизиги бир-биридан қандай масофада жойлашганини кўрсатади. Кўпинча, тескари қийматдан $D = \frac{1}{D_r}$

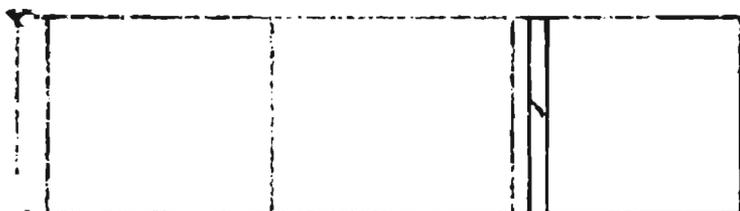
фойдаланилади. $\frac{1}{D_r} = \frac{\Delta \lambda}{\Delta l}$ бу фокус юзасининг 1 мм да спектрнинг нанометрларда ўлчанувчи қайси қисми жойлашганини кўрсатади. У одатда 0,1 дан 10 нм/мм гача бўлади.

Призмали асбобнинг чизиқли дисперсияси унинг бурчак дисперсиясига ва камера объективининг фокус масофасига боғлиқ бўлади.

Спектрал асбобнинг иккита тўлқин узунликлари бир-бирига яқин иккита спектр чизиқларининг алоҳида тасвирларини бериш қобилияти унинг ажратиш чегараси деб айтилади.

1.10-расмда учта турли спектрограф воситасида суратга олинган темир спектрининг бир қисми кўрсатилган: учала спектрда ҳам тегишли чизиқлар орасидаги масофа бир хилдир. Шун

га қарамай, спектрда яқин чизиқлар алоҳида ифодаланган, яъни *a* асбоб уларни ажрата олади, *b* ва *в* спектрларида эса чизиқлар ягона кенг чизиқ шаклида тутшиб кетган. *b* асбоб ушбу чизиқларини ажрата олмайди. Асбобнинг ажратиш қобилияти бошқа иккита спектрографнига нисбатан катта экан. Спектрал асбобнинг ажратиш хусусияти $R = \frac{\lambda}{\Delta \lambda}$ орқали ифодаланади, бу ерда $\Delta \lambda$ икки қўшни чизиқ λ_1 ва λ_2 тўлқин узунликларининг айирмаси $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$, $\lambda = \frac{\lambda_1 + \lambda_2}{2}$ эса ўртача тўлқин узунлик.



b



v

1.10-расм. Темир спектрининг турли спектрографларда суратга олинган қисмидаги спектрлар

Спектрал асбобнинг ажратиш қобилиятини чексиз ошириб бўлмайди, чунки тасвир ҳосил қилувчи тирқишнинг кенглигини чексиз камайтириб бўлмайди. Тирқиш торлиги жуда кичрайгандан (одатда миллиметрнинг бир неча мингдан бир улушларидан ҳам камроқ) кейинги торайтириш тасвир кенглигига таъсир этмай қолади. Буни тирқиш жуда тор бўлганида асбоб фокуси юзасида, ҳатто монохроматик чизиқларнинг кенглиги ҳам тирқишга боғлиқ равишда эмас, балки асосан диффузион дифракция орқали содир бўлиши билан тушунтириш мумкин. Тирқишнинг геометрик тасвири қанча камроқ бузилса ва бунда асбобнинг чизиқли дисперсияси қанча катта бўлса, унинг ажратиш қобилияти ҳам катта бўлади. Амалда ажратиш қобилияти призма ва линзаларнинг ўлчамларига ва уларнинг сифатига боғлиқ бўлади. Оддий спектрал асбобларнинг ажратиш қобилияти 5000 дан 50000 гача қийматни ташкил этади.

Дисперсловчи элемент сифатида призмалар, дифракцион тўрлар ва интерференцион мосламалардан фойдаланилади. Аналитик кимёда призмали ва дифракцион тўрлар спектрал асбоблар кўпроқ ишлатилади. Спектрал асбоблар учун призмалар шиша ёки кварцдан ясалди, чунки бу материаллар тўлқин узунликларининг кенг оралиқларида етарли даражада шаффофдир. Шишадан ясалган призмалар кварц призмаларга нисбатан юқорироқ дисперсияга эга ва арзонроқдир. Шунинг учун сабабли спектрнинг кўринувчи ва инфрақизилга яқин бўлган соҳаларида ишлаш учун шиша призмалар ишлатилади. Спектрнинг ультрабинафша соҳасини текшириш учун эса кварц призмалардан фойдаланилади.

Дифракцион тўрлар дисперсловчи элемент сифатида муҳим афзалликларга эгадир. Ёруғликнинг дифракцион тўрда дисперсияланиши тўлқин узунлигига боғлиқ эмас, унинг ажратиш қобилияти призманикига нисбатан анча юқори бўлади.

1.4-§. ЁРУҒЛИКНИ ҚАБУЛ ҚИЛУВЧИ МОСЛАМАЛАР

Ёруғликни қабул қилувчи мосламаларда спектрга сезгирлик — турли тўлқин узунлигидаги нурланишни қабул қилиш хоссаси ва интеграл сезгирлик хоссаси бўлади. Интеграл сезгирлик спектрга ажралмаган нурланиш таъсири орқали ўлчанади.

Инсон кўзи спектрнинг тахминан 400 дан 760 нм гача

соҳасидаги нурга сезгир бўлади. Кўзнинг сезгирлиги сариқ — яшил рангга (550 нм) нисбатан максимал бўлади ва ундан иккита: қизил ва гунафша спектр томонга силжиган сари сусайиб боради. Кўзнинг ўлчов асбоби тарзидаги имконияти нур оқимларининг интенсивликлари нисбатини ёки фарқини тахминий аниқлаши жиҳатидан чеклангандир. У фақат биргина рангдаги нур оқимларининг интенсивликлари ўзаро тенг ёки тенг эмаслигини тўғри аниқлай олади. Визуал усулларнинг барчаси шунга асосланган.

Фотопластинка. Фотопластинканинг ёруғликка сезгир қавати юпқа желатина қатламида бир текисда тақсимланган кумуш галогенидларининг майда кристалларидан иборат. Фотопластинка ёритилганда унинг ёруғликка сезгир қаватида ёруғлик квантлари таъсирида кумуш галогенидининг фотолизи (нур таъсирида парчаланиши) содир бўлади: $AgBr + h\nu = Ag + Br$. Натижада фотопластинкада яширин тасвир ҳосил бўлади. Фотопластинканинг ёритилган жойларида кумуш металнининг кристаллари пайдо бўлади. Яширин тасвирни очилтириш учун фотопластинкага махсус очилтиргич билан ишлов берилади. У пластинканинг ёритилган жойларида кумушнинг қайтарилиш жараёнини охирига етказиб, кўринувчи тасвир олишга имкон беради. Олинган тасвир натрий тиосульфат эритмаси (муштаҳкамловчи) воситасида муштаҳкамланади. У ёруғлик таъсирига учрамаган кумуш галогенидларини эрилади:



Бундай ишловдан кейин фотопластинкада спектрнинг спектр чизиқлари шаклидаги тасвири қолади.

Агар фотопластинканинг тегишлича ёритилган ва ёритилмаган қисмларидан ўтган ёруғлик интенсивлиги i ва i_0 бўлса (1.11-расм), унда қорайиш (ёки қорайиш зичлиги) S қуйидагига тенг бўлади:

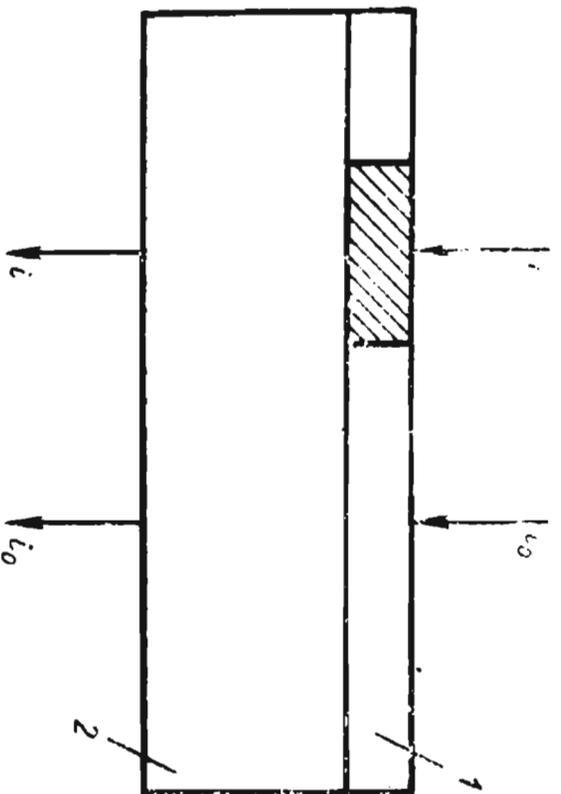
$$S = \lg \frac{i_0}{i}$$

Очилтирилган пластинка маълум қисмининг қорайиши унинг ёритилишига E ва ёритиш вақтига (экспозициясига) t боғлиқ бўлади ва қуйидаги формула билан аниқланади:

$$H = Et.$$

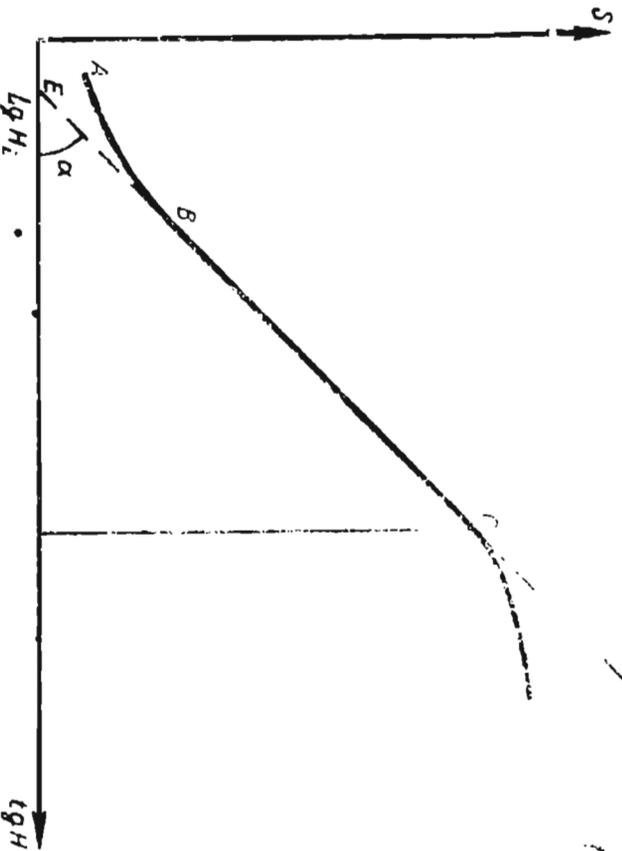
бунда H — ёритиш миқдори.

1.12-расмда фотографик эмульсиянинг шу боғланишни ифо-



1.11-ра с.м. Фотоластинка;

1 — эмulsion; 2 — подложка.



1.12-ра с.м. Фотоластинка қорайышының ёрнгилиште бөгелікдік эгри чизіни.

даловчи характеристик эгри чизиғи кўрсатилган. Ордината ўқи-га қорайиш қиймати S , абсцисса ўқиға эса ёритилиш H логарифмининг қиймати қўйилади. Юқоридаги формулани логарифмлаш натижасида қуйидагини оламиз:

$$\lg H = \lg E + \lg t$$

Экспозиция вақти t ўзгармас бўлганида H нинг қиймати фақат ёритилиш E нинг ўзгариши натижасида ўзгаради (ёритилиш ёруғлик нур интенсивлиги I га мутаносиб) ва бунда характеристик (тавсифловчи) эгри чизиқ қорайишнинг ёритилишга ёки ёруғлик интенсивлигига боғлиқлигини кўрсатади. Агар пластинканинг қорайишлари ўлчанган бўлса тавсифловчи эгри чизикдан фойдаланиб унинг турли қисмларидаги ёритилишни аниқлаш мумкин. 1.12-расмдан кўринишича, H қийматларининг маълум соҳасига S ва $\lg H$ орасидаги чизиқли боғланиш мос келади, у ҳолда $S = \lg Et - \lg Hi$ ёки

$$S = \lg H - \lg Hi$$

H нинг қиймаглари катта бўлганида қорайиш S яна $\lg H$ га нисбатан секинроқ ўзгаради. BC эгри чизиқнинг чизиқли қисми нормал қорайиш соҳаси деб аталади, камроқ қорайиш соҳаси AB — старли тутиб турилмаган соҳа, кўпроқ қорайиш соҳаси — ортиқча тутиб турилган соҳа деб аталади. Тўғри чизиқли қисм CE нинг $\lg H$ ўқиға оғиш бурчагининг тангенс $\operatorname{tg} \alpha = \gamma$ пластинканинг контрастлик фактори, CE чизиқ давомининг абсцисса ўқи билан кесишиш нуқтасига мос келувчи Hi қиймат эса пластинканинг инерцияси деб аталади.

$$\operatorname{tg} \alpha = \gamma = \frac{CE}{EF} = \frac{S}{\lg H - \lg Hi} \quad (1)$$

Бу ерда γ — контрастлик фактори. Эгри чизиқнинг тўғри чизиқли қисми бошланишини белгилувчи Hi нинг қиймати қанча катта бўлса, пластинканинг сезгирлиги шунчалик кам бўлади. Тенглама (1) ни ўзгартириб, қуйидагини оламиз:

$$S = \gamma \cdot \lg H - \gamma \cdot \lg Hi$$

Айни пластинка учун γ ва Hi лар ўзгармас бўлгани сабабли

$$S = \gamma \cdot \lg H - I$$

ёки

$$S = \gamma \cdot \lg Et - I$$

Бу фотопластинканинг асосий тенгласидир. Ундан фойдаланиш тавсифловчи эгри чизиқнинг тўғри чизиқли қисми билан чегараланади.

Фотопластинканинг бошқа муҳим хоссаси унинг сез-
гирлигидир. ГОСТ бўйича сезгирлик «вуаль» оқ нур билан
ёритилгандаги қорайишига нисбатан 0,2 га ортиқроқ қо-
райиш олиш учун зарурий ёритиш миқдори (экспозиция)
га тескари бўлган қиймат тарзида аниқланади. Очишти-
рилган пластинканинг ёритилмаган қисмида $H=0$ пайдо
бўладиган салгина қорайиш «вуаль» дейилади.

Спектрал анализ учун спектрал сезгирлик муҳимроқ
тавсиф ҳисобланади. У, одатда, график тарзида ифода-
ланади:

$$S = f(\lambda)$$

бунда λ — тушувчи ёруғлик нурининг тўлқин узунлиги, нм.

Фотопластинкалар, одатда, спектрнинг 230 идан 500 нм
гача оралиғида сезгир бўлади. Пластинкаларни сенсоби-
лизациялаш орқали сезгирликнинг бу оралиқларини анча
кенгайтириш мумкин. Ҳозирги вақтда фотопластинкалар
спектрнинг қисқа ультрабинафшадан то 1000 нм гача бўл-
ган соҳаларидаги кенг оралиқларида муваффақият билан
ишлатилмоқда.

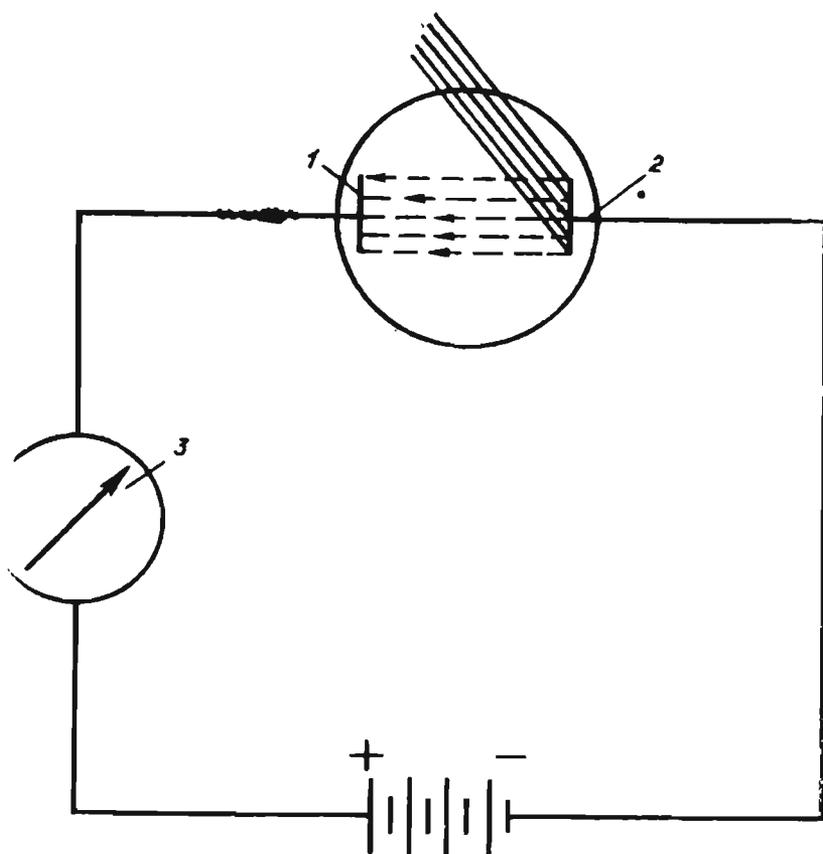
Фотопластинкаларнинг спектрал анализда нурни қа-
бул қилувчилар сифатидаги асосий афзалликлари қато-
рига уларнинг ёруғлик интенсивлигини интеграллаш қо-
билиятини, жуда сезгирлигини, спектр оралиқларининг
етарлича кенглигини ва бошқаларни киритиш мумкин.

Фотопластинкаларнинг асосий камчиликларидан бири
уларда эмульсиянинг нотекис қопланганлиги, шунингдек
фотоматериалларга кимёвий ишлов беришнинг сермеҳнат-
лиги ва кўп вақт талаб этишидир.

Фотоэлементлар ёруғлик энергиясини электр энсргия-
сига айлантириб берувчи қурилмалардир. Фотоэлемент-
ларнинг ишлаши фотоэффект ҳодисасидан фойдаланишга
асосланган. Моддалардаги элементларнинг атомларидан
ёруғлик оқими таъсирида электронлар ажралиб чиқиши
фотоэффект дейилади. Фотоэффект икки хил: ташқи ва
ички бўлади.

Фотоэффект қуйидаги қонуниятларга бўйсунди:
1) ёруғлик оқимининг интенсивлигининг ортиши билан
фотоэффект қиймати ортади; 2) фотоэффект фақат маъ-
лум тўлқин узунлиқдаги ёруғлик нури билан ёритилган-
дагина содир бўлади (фотоэффектнинг қизил чегараси).

Фотоэффект, содир бўлиш схемаси 1.13-расмда кўрса-
тилган. Агар сийраклаштирилган газ муҳитига қўйилган
иккита металл пластинкага потенциаллар айирмаси бе-
рилса занжирда ток ҳосил бўлмайди (гальванометр



1.13-расм. Фотоэффект ҳосил бўлиш схемаси.

стрелкаси қўзғалмайди), чунки сийраклаштирилган газдан электронлар ўтмайди. Аммо катодга ёруғлик туширилса унинг юзасидан электронлар чиқа бошлайди ва анодга томон ҳаракатланади. Натижада занжирда гальванометрда қайд этилувчи ток ҳосил бўлади.

Ёруғлик нури турлича катталикдаги энергия квантлари оқимидир. Бундай нур металл юзасига тушганида энергия квантлари атомларга ютилади ва атомларнинг ички энергияси ортади. Бунинг натижасида атомнинг электронлари юқорироқ энергетик даражаларга ўтади. Агар квант энергияси етарли даражада катта бўлса, электрон ядрога тортилиш кучини енгиб, металл юзасини тарқ этади. Бу т а ш қ и ф о т о э ф ф е к т дейилади.

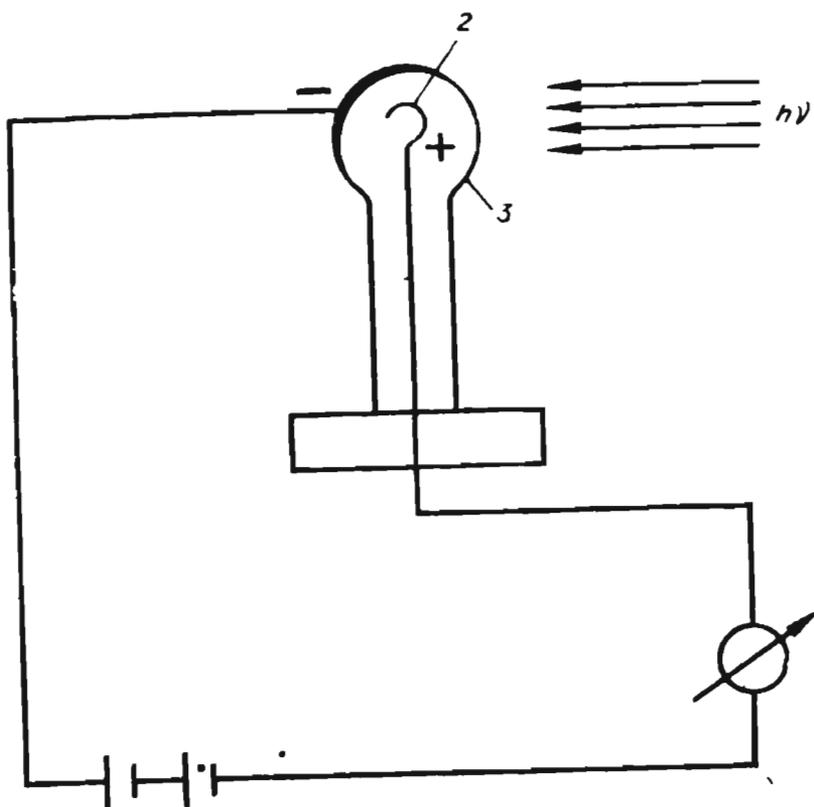
Ҳар бир металдан электронини тортиб олиш учун

Энергия квантининг маълум минимал қиймати зарур бўлади. Энергия квантининг бундай минимал қийматига маълум тўлқин узунлиги мос келади. Бундай тўлқин узунлиги чегара бўлиб, ундан юқорида ёруғлик металлдан электронларини ажратиб чиқара олмайди ва фотоэффект вужудга келмайди. Ана шу тўлқин узунлиги фотоэффектнинг қизил чегараси дейилади. Унинг қийматлари турли металллар учун турлича бўлади (иловадаги 1.1-жадвалга қ).

Агар ёруғлик нурунинг тўлқин узунлиги фотоэффектнинг қизил чегарасидан кичикроқ бўлса фотоэлемент занжирида ток пайдо бўлади ва унинг кучи нур оқимининг кучига мутаносиб бўлади:

$$i = kI$$

бунда i — фототок, I — тушувчи ёруғлик интенсивлиги.



1.14- расм. Ташқи фотоэффектли фотоэлемент

Тузилиш нуқтаи назаридан фотоэлементлар ташқи фотоэффектли фотоэлементлар, ички фотоэффектли фотоэлементлар ва бекитувчи қатламли фотоэлементларга бўлинади.

Ташқи фотоэффектли фотоэлемент (1.14-расм) шиша колба 3 га туширилан фотокатод 1 ва анод 2 дан ташкил топган (фотоэффект ҳодисасига қ). Ташқи фотоэффектли фотоэлементлар қатор афзалликларга эга: ёруғлик оқими интенсивлигининг катта оралиғида фототок кучи ёруғлик оқимининг интенсивлигига мутаносибдир. Бундай фотоэлементлар температуранинг ўзгаришига анчагина барқарор бўлади. Улар бир меъёردа ишлайди, ёруғлик ўзгаришидан тез таъсирланади, сезгирлиги юқори эмас, лекин ички қаршилиги катта бўлгани сабабли бу фотоэлементларни кучайтириш схемаларига улаш мумкин. Бу турдаги элементларнинг камчиликлари тузилишининг мўртлиги ва уларда қоронғулик токи мавжудлигидир. Бекитувчи қатламли фотоэлементларда ярим ўтказгичнинг ички фотоэффектидан ва ярим ўтказгич билан металл ёки иккита ярим ўтказгич чегарасида ҳосил бўлувчи бекитувчи қатламнинг жўмрак эффектидан фойдаланилади. Бекитувчи қатлам электронларни амалда фақат бир йўналишда ўтказиши, тескари йўналишда эса ўтказмайди. Қўзғатилган электронлар бекитувчи қатлам орқали ўтиб кетиши мумкин, бунда потенциаллар айирмаси вужудга келади. Ярим ўтказгичнинг олтин пардаси билан туташиниш чегарасида бир томонлама ўтказувчи юпқа қатлам ҳосил бўлади, у «бекитувчи қатлам» дейилади. Бу қатлам электронларни ярим ўтказгичдан қопловчи олтин пардага бемалол ўтказиши, аммо олтин қатлампдан ярим ўтказгич томон ўтишига интилувчи электронларга катта қаршилиқ кўрсатади. Натижада ярим ўтказгич билан қопловчи олтин парда чегарасида потенциаллар айирмаси юзага келади ва ташқи занжирда унга кетма-кет уланган гальванометрда қайд этилувчи электр токи ҳосил бўлади. Қулайлик учун ярим ўтказгич одатда, металл тагликка жойлаштирилади. Бекитувчи қатламли фотоэлементларнинг ўзинга хос хусусияти ёруғлик таъсирида, ташқи кучланиш манбаи иштирокисиз ток ҳосил қилишидир.

Бекитувчи қатламли фотоэлементларнинг афзалликлари уларнинг ниҳоятда сезгирлиги, спектрнинг кенг оралиғида ишлаши ва тузилишининг соддалигидир. Асосий камчиликлари: ёруғлик характеристикаларининг чизиқли бўл-

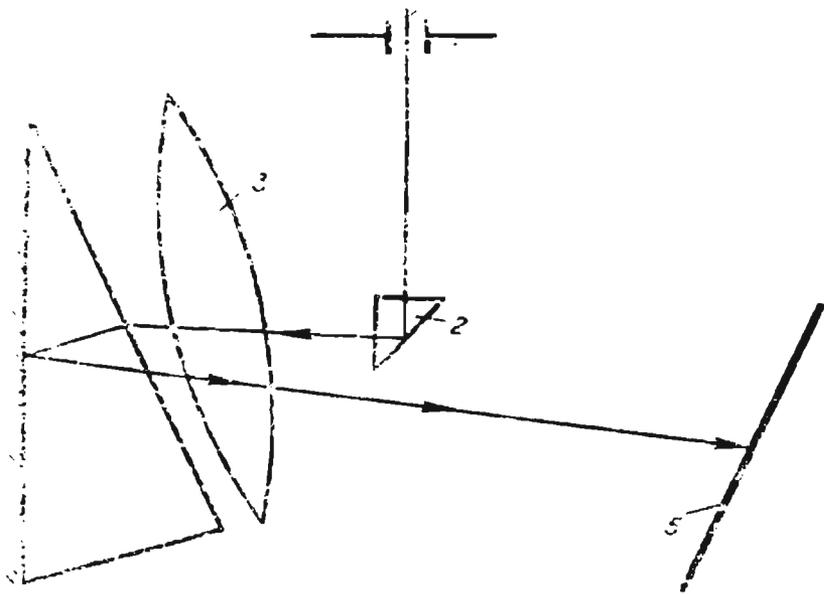
маслиги, инерциялиги ва фототокнинг температурага сезиларли даражада боғлиқлигидир.

Ички фотоэффектли фотоэлементлар баъзи ярим ўтказгичлар қаршилигининг ёруғлик таъсирида камайишига асосланган. Одатда ярим ўтказгичлар сифатида селен ёки таллий сульфиди ишлатилади. Бу фотоэлементлар учун фототокнинг умумий кучи ёруғлик оқимининг интенсивлигига мутаносиб эмас; уларнинг спектр характеристикалари спектрнинг инфрақизил соҳасига кучли силжиган бўлади. Ички фотоэффектли фотоэлементлар анчагина инерцияли ва температура коэффициенти катта бўлади. Бу камчиликлари сабабли фотоқаршиликлардан кўп фойдаланилмайди.

1.5-§. СПЕКТРАЛ АСБОБЛАРНИНГ ТУЗИЛИШИ

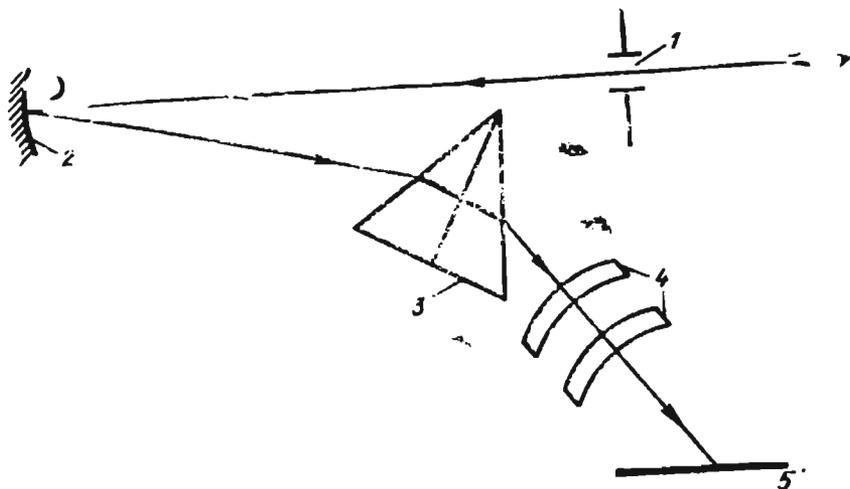
Спектрал асбобларнинг тузилиши кўп турли бўлади. Эмиссион спектрал анализ нурланишни қайд қилиш усулига қараб уч гуруҳга бўлинади: визуал спектрал анализ (спектроскоплар, стилоскоплар, стилометрлар), фотография спектрал анализ (спектрографлар) ва фотоэлектрик эмиссион спектрал анализ (спектрометрлар, квантометрлар). Улар бир-бирдан дисперсловчи мосламанинг тури, ишлатиладиган асбоблар ва эксперимент техникаси жиҳатидан фарқ қилади.

Стилоскоплар одатда нурни синдирувчи қурилма билан таъминланган бўлади. Уларда дисперсловчи элемент сифатида шиша призмалар ишлатилади, кузатувчининг кўзи ёруғликни қабул қилувчи бўлади. 1.15-расмда бир призмали автокаллимацион асбобнинг оптик схемаси кўрсатилган. Қўзғотиш манбаидан чиқувчи ёруғлик оқими тирқиш 1 дан ўтиб, бурилувчи призма 2 ёрдамида объектив 3 га йўналтирилади. Сўнг у синдирувчи призма 4 га тушади, ундан ўтади ва алюминий қатлами билан қопланган (ясси кўзгу вазифасини бажарувчи) қиррасидан қайтади. Қайтган нур призма 4 дан иккинчи марта ўтади ва яна объектив 3 га тушади. Объектив айни ҳолда камера объективи вазифасини бажаради, ёруғлик тирқишдан призмага йўналганда эса у коллиматор объектив вазифасини бажарган эди. Тирқишнинг тасвири фокус текислигида 5 ҳосил бўлади. Спектрни окуляр ёрдамида қараб кузатилади. Бунинг учун устига миллиметрли шкала чизилган барабан билан бириктирилган механизм ёрдамида призма 4 ни буриб, окулярнинг кўриш майдонига спектр-



1.15-расм. Бир призмали автоколлимациялаш асбобининг оптик схемаси:
 1 — ёруғлик кириш тирқиши; 2 — призма; 3 — объектив; 4 — ёруғлик нуруни синдирувчи призма; 5 — фокус текислиги.

1



1.16-расм. ИСП — 28 спектрографининг оптик схемаси:
 1 — ёруғлик кириш тирқиши; 2 — сиртига алюминий қопланган кўзгу; 3 — призма;
 4 — камерали объектив; 5 — фото пластинка.

нинг керакли соҳаси киритилади. Стилоскоп спектрнинг 390 дан 700 нм гача бўлган соҳаларида ишлашга мўлжалланган. Амалда СЛ-3, СЛ-10, СЛ-11, СЛ-11А маркали ва бошқа стилоскоплар ишлатилади.

Стилометрларнинг СТ-1, СТ-7 оптик схемаси ва тузилиши стилоскопларникига нисбатан мураккаброқ бўлади. Бу асбобларнинг фотометрик системаси икки спектр чизиқларининг интенсивлигини бевосита пасайтиришга ва уларнинг нисбий интенсивликларини миқдорий тавсифлашга, шунингдек, кўриш майдонда текширилувчи чизиқлар жуфтини яқинлаштиришга имкон беради. Бу эса ишда қулайлик яратади ва анализнинг аниқлигини оширади.

Спектрографлар. Спектрал анализда энг кўп ишлатилувчи асбоблар кварцдан ясалган ИСП-28, ИСП-30, ИСП-22 турдаги спектрографлардир. Спектрларнинг фоторасмини олишга мўлжалланган асбоблар *спектрографлар* дейилади. Улар кассетали фотокамера билан таъминланган бўлиб, асбобнинг тузилиши пластинканинг ёруғликка сезгир қатламини объективнинг фокус текислиги билан бирлаштиришга имкон беради. Кассетани механизм ёрдамида вертикал йўналишда силжитиш мумкин. Силжиш катталиги миллиметрли шкала ёрдамида ўлчанади. Бу битта пластинкада бир неча ўнлаб спектрларнинг расмини олишга имкон беради.

ИСП-28 спектрографи оддий, ишлаш учун қулай ва ишончлидир. ИСП-28 спектрографнинг оптик схемаси 1.16-расмда келтирилган. Ёруғлик тирқиш 1 дан ўтиб, алюминланган кўзгу 2 га тушади, бу кўзгу коллиматорли объектив вазифасини бажаради. Қайтган нур призма 3 га тушади. Призмадан кейин икки линзали камерали объектив 4 ўрнатилган бўлиб, у спектрни фотопластинка 5 эмульсияси текислигига проекциялайди. Фотопластинка кассетага жойланган. Бу спектрографларнинг призмалари ва объективлари кварцдан ясалган.

ИСП-28 нинг такомиллаштирилган тури ИСП-30 спектрографи бўлиб, у вақт релеси ва баъзи бошқа қўшимча мосламаларга эга. Ёруғликни дисперсловчи элемент сифатида диффракцион тўр ишлатилувчи ва спектрни фотোগрафик ёки фотоэлектрик усулда қайд қилувчи асбоблар (ДФС-13, ДФС-10М, ва б.) тасбора кўпроқ ишлаб чиқарилмоқда.

Спектрал анализнинг фотографик усуллари содда бўлишига қарамай, фотопластинкаларни ишлашга ва спектр

чизиқларини фотометрлашга кўп вақт талаб этади. Бир қатор ҳолларда, масалан, пўлат ва чўян эритиш жараёнини назорат қилишда анализ тезлиги ҳал қилувчи аҳамиятга эга бўлади. Спектрларни фотоэлектрик усулда қайд қилишни жорий этиш туфайли анализ тезлигини оширишга эришилди.

Текширилувчи намунадаги барча элементлар миқдорларини бир вақтнинг ўзида аниқлаш учун спектрдан турли элементларга хос чизиқларни ажратиб олиш зарур. Бунинг учун спектрал асбобнинг фокус текислигида тегишли сондаги чиқиш тирқишлари ўрнатилади. Бу турдаги асбоб полихроматор ёки квантометр деб аталади. ДФС-36 квантометрда полихроматор 36 та қўзғолувчи тирқишлар билан таъминланган ва улар бир вақтнинг ўзида 36 та спектр чизигини ажратиб олишга имкон беради. Асбобнинг ишлаш соҳаси 190—700 нм оралигида бўлади.

Кўп каналлик фотоэлектрик қурилмалар (ДФС-7, МФС-3, ДФС-40, ДФС-44, ДФС-51) ҳозирги кунда ЭХМ билан жиҳозланган.

Фотографик усулнинг муҳим афзаллиги унинг ниҳоятда сезгирлигида ва спектрал фотографик пластинкани сақлаб қўйиш мумкинлигидадир.

1.6-§. СПЕКТРАЛ СИФАТ АНАЛИЗИ

Эмиссион сифат анализи жуда сезгирлиги туфайли бегона моддалар, айниқса металлларнинг жуда оз миқдордаги аралашмаларини ҳам осон аниқлаш имконини беради. «Спектрал тоза» деб баҳоланган препарат унинг юқори сифатли эканлигини билдиради.

Спектрал сифат анализи ҳар бир кимёвий элементнинг ўзига хос чизиқли спектр ҳосил қилиб нурланишига асосланган. Сифат анализининг вазифаси иккита асосий ишдан иборат. Аввал катта сезгирликни таъминловчи шароитда текширилувчи намунанинг спектрини олиш лозим. Сўнгра қатор спектр чизиқларини бир-бирига таққослаб, чизиқларнинг қайси элементга хослиги тўлқин узунликлари бўйича аниқланади. Бунда тўлқин узунлигини спектрал асбобнинг фокус текислигидаги ҳолати бўйича аниқлашни ва, аксинча, маълум тўлқин узунлиги бўйича спектрдаги чизиқни топишни ўрганиб олиш керак.

Спектрни визуал кузатишда спектр чизиқларининг рангларидаш фойдаланиш катта ёрдам беради. Оддий спектрларни текширишни ўрганиб олиш осон. Бунинг учун

кузатилаётган еки суратга олинган спектрни улпан а. ласдаги тасвири билан таққосланса бир хил чизиқлар яққол кўринади. Таққослашда чизиқларнинг нисбий интенсивлигига ва уларнинг орасидаги масофага эътибор бериш лозим.

Чизиқлар орасидаги мутлақ масофалар спектрал асбобнинг чизиқли дисперсиясига боғлиқ бўлади. Аммо спектрнинг кичик қисмлари учун нисбий масофалар, ҳатто агар спектрлардан бири диффракцион, иккинчиси эса призмали асбобда олинган бўлса ҳам, деярли ўзгармас бўлиб қолади. Чизиқларнинг сони ва уларнинг мутлақ ҳамда нисбий интенсивлиги ўз навбатида спектрал аппаратнинг ва ёруғлик манбаининг параметрларига боғлиқ бўлади. Шунинг учун айниқса спектрда чизиқлар сони кўп бўлганида спектрни атласда келтирилган спектр олинган шароитда ёки унга яқин шароитда олиш керак.

Барча оддий спектрларда алоҳида интенсив чизиқлар ёки ўзига хос чизиқлар гуруҳи яққол кўзга ташланади. Кўринадиган соҳадаги бу чизиқлар ишқорий ва ишқорий-ер металларига хосдир. Симобли кварц лампасининг нурланишидаги 546,7 нм ли равшан яшил ва 579,6 нм ли сариқ чизиқлар симоб чизиқларидир.

Миснинг ёйли спектрида яшил соҳада жуда равшан чизиқлар гуруҳи кўринади. Шу спектрнинг ўзи ультрабунафша соҳасида топиш учун қулайдир — спектрограммада 327,4 нм ва 324,5 нм ли иккита интенсив чизиқ яққол кўзга ташланади.

Мурраккаброқ спектрларни аниқлаш анча қийинроқ

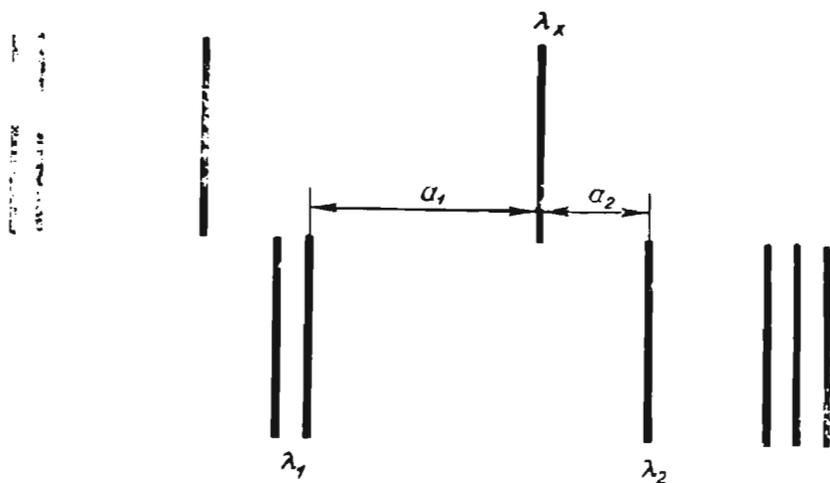


1.17-расм. Қотишманинг спектри.

1 — темир чизиқлари; 2 — алюминий — магний қотишмаси; 3 — магний чизиқлари

бўлади. Агар текширилувчи спектрнинг ёнида таниш оддий спектрнинг тасвири туширилса спектрни аниқлаш анча осонлашади. (1.17-расмга қ). Спектрларни текшириш, масалан, темирда озроқ марганец (чизиғи 294,82 нм) ва алюминий (чизиғи 284,61 нм) борлигини кўрсатади. Алюминий-магний қотишмасининг спектрида (2-спектр) 275,57 нм ва 274,65 нм ли чизиқлар гуруҳига қараб темир борлигини, 282,43 нм ли чизиқ асосида мис ва анчагина кўп миқдорда марганец борлигини (294,92—293,31 нм ли чизиқлар орқали) осон аниқланади. Алюминий — магний қотишмасининг спектрида (спектр 3) магний чизиқлари (спектр 2) яққол кўриниб туради.

Тўлқин узунлигини аниқлашнинг бошқа аниқроқ усули тўлқин узунлиги маълум бўлган чизиқдан бевосита фойдаланишга асосланган, яъни спектрни тушуниш ва текширилувчи чизиқнинг тўлқин узунлигини аниқлаш учун таққослаш спектрларидан фойдаланилади, уларда алоҳида чизиқларнинг тўлқин узунликлари яхши маълум бўлади. Бу мақсадда, кўпинча, тўлқин узунликларининг турли соҳаларида ўзига хос чизиқлар гуруҳига эга бўлган темир спектридан фойдаланилади. Одатда текширилувчи модданинг спектри темир спектрининг тепасида суратга туширилади. Спектрдаги номаълум чизиқнинг тўлқин узунлиги λ ни аниқлаш учун текширилувчи чизиқнинг иккала томонида жойлашган иккита чизиқ танланади (1.18-расмга қ). Агар текширилувчи чизиққа етарли да-



1.18-расм. Спектр чизиғининг тўлқин узунлигини аниқлаш

ражада яқин чизиқлар танланган бўлса, унда спектрнинг кичик оралиғи давомида дисперсия ўзгармай қолади, деб ҳисоблаш мумкин. Берилган чизиқнинг тўлқин узунлигини λ аниқлаш учун энг яқин бўлган темир спектрининг тўлқин узунлиги λ_1 аниқ бўлган чизиғи орасидаги масофа a_1 билан тўлқин узунлиги λ_2 аниқ бўлган иккинчи чизиқча бўлган масофа a_2 ўлчанади. Спектрнинг кичик оралиғида дисперсия ўзгармаслигини эътиборга олиб, қуйидаги мутаносибликни ёзиш мумкин:

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{a_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_2}{a_2}$$

Бу мутаносибликка озроқ ўзгаришлар киритсак қуйидагини оламиз:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) \frac{a_1}{a_1 + a_2}$$

Чизиқлар орасидаги масофани МИР-2 микроскопи, ПС-18 спектропроектори воситасида ўлчаш мумкин.

Спектрал чизиқнинг тўлқин узунлиги унинг муҳим хос-сасидир. Тўлқин узунлигини билган ҳолда чизиқни бошқа маълум чизиққа таққослаш, яъни спектрда уни қайси элемент ҳосил қилганини аниқлаш мумкин.

Спектрда элементга хос чизиқларнинг йўқлиги текширилувчи намунада шу элемент мутлақо йўқлигига тўлиқ далил бўла олмайди. Унинг концентрацияси айни текшириш шароитида уни аниқлаш учун етарли бўлмаслиги ҳам мумкин. Шу сабабли сифат анализининг натижалари ишончли бўлишини таъминлаш учун муайян усулда ҳар бир элементнинг қанча миқдори уни аниқлаш учун етарли бўлишини тахминан бўлса ҳам билиш керак. Спектрал сифат анализи ёрдамида 80 дан ортиқ элементни аниқлаш мумкин. Спектрал сифат анализи усуллари билан турли элементларни аниқлаш чегараси кенг оралиқда: $10^{-2}\%$ дан (Hg, Os, U...) $10^{-5}\%$ гача (Na, B, Bi ва б.) бўлади.

Эмиссион сифат анализидан қотишмалар, минераллар, рудалар, тоғ жинсларининг номаълум намуналари таркибини аниқлашда фойдаланилади. Бунда тўлиқ сифат анализи ўтказилиб, сўнгра миқдорий анализ — химиявий ёки спектрал анализ ўтказилади. Металл ва қотишмаларни маркалаш, фойдали қазилмалар конининг чегараларини белгилаш ва кўпгина бошқа мақсадлар учун муайян элементларнинг сифат анализи ўтказилади.

1.7- §. МИҚДОРНИНГ СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Миқдорий спектрал анализ амалда XX асрнинг бошларидан қўлланила бошланди, бунда анализ учун спектрал чизиқларнинг нисбий интенсивликларидан фойдаланиш биринчи марта таклиф этилди. Бошқа шароитлар бир хил бўлганида спектр чизиқларнинг интенсивлиги қўзғотувчи манбадаги қўзғолган атомлар миқдори билан аниқланади, бу миқдор фақатгина элементнинг намунадаги концентрациясига эмас, балки қўзғотиш шароитларига ҳам боғлиқдир. Қаттиқ ҳолдаги намуна компонентини плазмага ўтказиш суюқланиш, буғланиш ва сублимация жараёнларининг содир бўлиши билан боғлиқ. Плазманинг таркибига температура ва намунадаги компонентларнинг суюқланиш иссиқликлари, уларнинг диффузияланиш коэффициентлари, буғ босими, қўзғотиш манбаининг температураси ва бошқа омиллар таъсир кўрсатади. Шу сабабли плазмадаги модданинг таркиби бошланғич зичланган намунанинг таркибидан анчагина фарқ қилади. Қўзғотиш шароитларининг етарлича барқарор эмаслиги плазманинг таркиби ва температурасининг ўзгаришига сабаб бўлади ва спектр чизиқларининг интенсивлиги ўзгаришига, демак, анализ натижаларининг турлича чиқишига олиб келади. Қўзғотиш манбаи барқарор ишлаб турганида спектр чизиқлари интенсивлигининг намунадаги элементнинг концентрациясига боғлиқлиги қуйидаги тенглама орқали тақрибий аниқланади:

$$I = a' \cdot a'' \cdot C = a \cdot C$$

Тажрибада кузатиловчи боғлиқликларни Ломакин тенгламаси яхши ифодалайди:

$$I = a \cdot C^b$$

Бунда нур ютиш коэффициенти — b концентрацияга боғлиқ бўлади.

Миқдорий спектрал анализ амалиётида, одатда, алоҳида чизиқнинг интенсивлигидан эмас, балки турли элементларга мансуб бўлган иккита спектр чизиқлари интенсивликларининг нисбатидан фойдаланилади. Шундай қилиб, элементнинг концентрацияси билан боғлиқ бўлган хосса тарзида аниқланувчи элемент чизиги интенсивлигининг айни спектрдаги бошқа элемент чизигининг интенсивлигига нисбатидан фойдаланилади.

Аниқланувчи элемент чизиги одатда аналитик чизиқ деб аталади ва унинг интенсивлиги I_a билан белгиланади, ёки уни ара-

лашма чизиғи дейлиб, интенсивлиги $I_{\text{ор}}$ билан белгиланади. Иккинчи чизиқ одатда таққослаш чизиғи дейилади ва у интенсивликлар нисбати фақат аниқланувчи модда концентрациясига боғлиқ, лекин қўзғотиш шаронтига ва спектрни қайд қилишга боғлиқ бўлмайдиган қилиб танланади. Баъзан текширилувчи намунага ички стандарт, яъни чизиғидан таққослаш чизиғи тарзида фойдаланиладиган элемент киритилади. Таркибида бирор элементнинг миқдори кўп бўладиган намунани анализ қилишда таққослаш чизиғи сифатида одатда шу элементнинг чизиғи танланади. Масалан, пўлатларни анализ қилишда таққослаш чизиғи сифатида темир спектрининг чизиғидан фойдаланилади. Таққослаш чизиғининг интенсивлиги $I_{\text{Т}}$ билан, агар чизиқ негизга мансуб бўлса уни негиз чизиғи деб атаб $U_{\text{нег}}$ билан белгиланади.

Бу ҳолда аналитик чизиқ ва негиз чизиғи учун Ломакин тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$I_{\text{нам}} = a' \cdot C_{\text{нам}}^a \quad I_{\text{нег}} = a'' \cdot C_{\text{нег}}^{a'}$$

ёки уларнинг нисбатлари:

$$\frac{I_{\text{нам}}}{I_{\text{нег}}} = \frac{a' \cdot C_{\text{нам}}^a}{a'' \cdot C_{\text{нег}}^{a'}} = \frac{a' \cdot C_{\text{нам}}^a}{a'' \cdot C_{\text{нам}}^{a'}} \cdot C_{\text{нам}}^a = a \cdot C_{\text{нам}}^a$$

Бу тенглама интенсивликлар нисбати ҳам элементнинг намунадаги концентрациясига мутаносиблигини кўрсатади. Бу миқдорий спектрал анализ усулларининг асосий тенгламасидир.

Модданинг концентрацияси билан спектр чизиқларининг интенсивлиги орасидаги боғлиқлик амалда эталонлар ёрдамида топилади. Кимёвий таркиблари аниқ маълум бўлган моддалар ва материалларнинг намуналари *эталон* дейилади. Эталонларга қуйидаги қатъий талаблар қўйилади: 1) таркиби, тайёрланиши, ишланиши, шакли ва бошқа кўрсаткичлари бўйича эталонлар айни хом ашё ёки маҳсулотларнинг текширилаётган намуналарига тўла мос келиши керак; 2) эталонлар ўзининг кимёвий таркиби ва тузилиши бўйича мутлақо бир жинсли бўлиши лозим; 3) эталонларнинг кимёвий таркиби турли аналитик усулларда ва турлича лабораторияларда бир-бирига дахлсиз равишда текширилган бўлиши керак.

Таркибидаги аниқланувчи элементнинг миқдори турлича бўлган эталонлар тўплами бўлиши зарур. Эталонлардаги элементлар қонцентрацияларининг оралиғи анализ қи-

линаётган намуналардаги концентрациялар оралиғига тенг ёки ундан озгина ортиқроқ бўлиши керак.

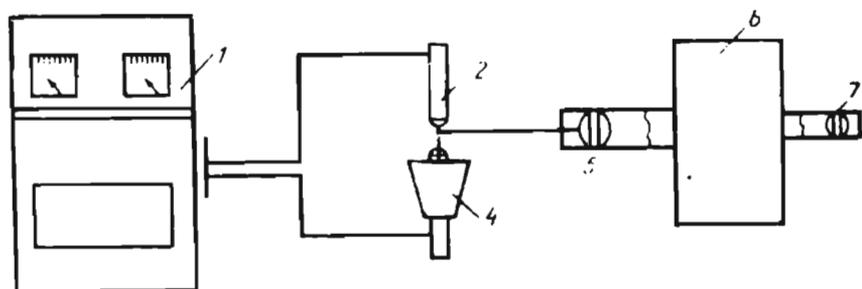
Фотографик усул. Ҳозирги кунда қайд қилишнинг фотографик усули энг кўп қўлланувчи усуллардандир. У эмиссион миқдорий анализ учун зарур бўлган қатор афзалликларга эга: 1) кўп сонли элементларни бир вақтнинг ўзида аниқлаш мумкин; 2) бу туун экспозиция давомида спектр чизиқлари интенсивликларини ўртачалаштириш мумкин; 3) анализнинг жуда сезгир бўлиши таъминланади. Булардан ташқари, фотографик қайд этишда бир текширилувчи объектдан иккинчисига ўтишда асбобни қайтадан мослаш мутлақо талаб этилмайди.

Даражалаш графиклари. Текширилувчи элементнинг концентрацияси ва спектр чизиқларининг интенсивликлари ёки уларнинг қорайиши орасидаги тажриба йўли билан топилган боғлиқликни турли усуллар билан ифодалаш мумкин. Улардан энг қулайи график усулдир. Абсциссалар ўқиға концентрация логарифминини, ординаталар ўқиға эса интенсивлик логарифминини қўйиб чизиқли график олинади, унинг тенгламаси қуйидагича:

$$\lg I = \lg a + b \lg C$$

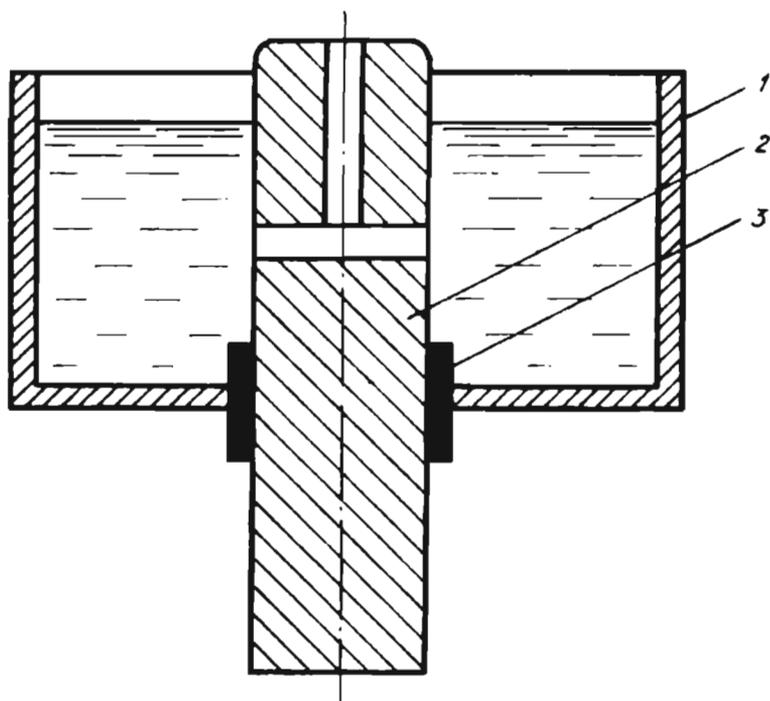
1.8-§. ВИЗУАЛ АТОМ-ЭМИССИОН СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Бу усул текшириляётган модданинг спектрини спектрал асбоб окуляри (стилоскоплар ва стилометрларга қ.) орқали кўз билан кўриб ўрганишга асосланган. Спектрдаги чизиқларни таққослаш орқали сифат анализи, уларнинг нисбий интенсивликлари қийматларини аниқлаш орқали эса ярим миқдорий ёки миқдорий анализ ўтказилади. Визуал спектрал анализ тажриба техникасининг оддийлиги, тезкорлиги, яққоллиги, шунингдек ишлатиладиган асбобларнинг нисбатан арзонлиги билан ажралиб туради. Визуал усулнинг камчиликларига спектрнинг субъектив тавсифланишини, ишқорий ва ишқорий-ер металларидан бошқа элементларни аниқлаш учун катта концентрациялар талаб этилиши ва қайта текшириш натижалари бир хил бўлмаслигини киритиш мумкин. Спектрнинг кўзга кўринувчи оралиғидаги турлича энергияли ёруғлик квантларини кўз орқали қабул қилишда ранглар сезилади. 390—700 нм лар оралиғидан ташқаридаги нурларни кўз сеза олмайди. Аммо спектрнинг кўринувчи қисмларида ҳам турлича тўлқин узунликларига кўзининг



1.19-расм. Визуал анализ қурилмасининг схемасы:

1 — генератор; 2 — қарши электрод; 3 — учқун разряды; 4 — Фульгуратор; 5 — объект; 6 — стилметр; 7 — стилметр окулары.



1.20-расм. Фульгуратор:

1 — фульгуратор идиши; 2 — электрод; 3 — қистирма

сезгирлиги турлича бўлади. Кўзнинг максимал сезиши 570 нм га яқин соҳада бўлади. Визуал анализ қурилмасининг схемаси 1,19-расмда келтирилган.

Генератор 1 ёрдамида қарши электрод 2 ва фульгуратор 4 орасида учқун разряди 3 ҳосил этилади. Полихроматик нур спектрал асбоб 6 объективи 5 га тушади. Объектив призмалар воситасида нурланишни спектрга айлантиради. Спектр окуляр 7 орқали кузатилади.

Текшириладиган эритма фульгуратор идиши 1 га (1.20-расм) солинади. Юзасига эритмани йўналтиришга мўлжалланган ариқчалари бўлган электрод 2 резина қистирмалар 3 ёрдамида герметик маҳкамланади.

Визуал усул спектрни анчагина узоқ вақт давомида кузатишни талаб қилади, шунинг учун эритма текширилганда нурланиш манбаи минимал иссиқлик қувватига эга бўлиши керак. Учқун зонасига текширилувчи моддани киритиш шароитини бир меъёردа тутиб туриш учун экспозиция жараёнида эритманинг температураси жуда кам ўзгариши керак. Асбоб шиша оптика билан таъминланган бўлиб, спектрнинг 400—700 нм соҳаларида кузатишга имкон беради. Зичланган учқун ҳосил бўлишининг баъзи режимлари ёки юқори частотали учқунларнинг иссиқлик қуввати юқори бўлмайди. Нурнинг ёйли манбалари бу мақсад учун яроқсиздир.

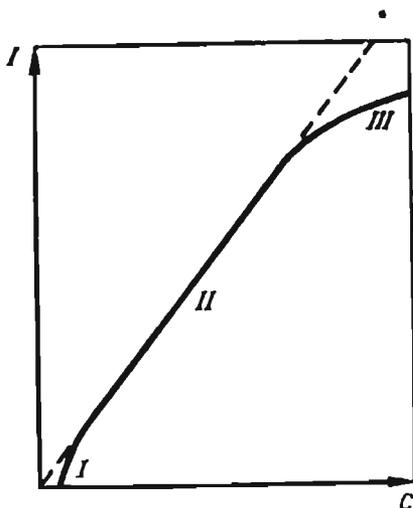
Визуал усулларда ниҳоятда оддий ускуналардан фойдаланилади ва анализ жуда тез ўтказилади. Қайд қилиш мўсламасининг аниқлиги энг яхши шароитларда ҳам ± 4 —5% дан ошмайди. Шу сабабли визуал усуллардан юқори аниқлик талаб этилмайдиган ҳолларда фойдаланилади. Визуал қайд этиш намунадаги аниқланувчи элементларнинг ҳаммаси учун спектрнинг кўринувчи қисмида етарли даражада сезилувчан чизиқлар бўлишини талаб қилади. Ундан алоҳида элементларни учқунга бўлиниб киришида ҳам фойдаланиб бўлмайди, чунки бунда спектр чизиқларининг интенсивлигини маълум вақт мобайнида ўртача қийматга келтириб бўлмайди.

Ёруғлик манбаи узоқ вақт давомида барқарор ёниб турганда, масалан, яхлит металл намуналарини ёйда ва учқунда, газ аралашмалари ва бошқа объектларни учқун найчасида анализ қилишда визуал усуллардан фойдаланиш қулай бўлади. Металлларнинг намуналарида кўп сонли элементларни кетма-кет аниқлашда разряднинг ёниши шароитлари секин-аста ўзгаради. Шунинг учун уларни қатъий изчилликда аниқлаш талаб этилади.

1.9-§. АТОМ-ЭМИССИОН АЛАНГА ФОТОМЕТРИЯСИ

Аланга фотометрияси эмиссион спектрал анализнинг бир тури бўлиб, унда спектрларни қўзғотиш манбаи сифатида турли алангалар: ацетилен-ҳаво, ацетилен-кислород, пропан-ҳаво, пропан-кислород, водород-ҳаво ва бошқалар ишлатилади (Иловадаги 2-жадвал). Аланга фотометрияси элементларнинг атомлари томонидан алангада ёруғлик энергиясининг тарқатилши (эмиссион усул) ёки ютилишига (адсорбцион усул) асосланган анализ усулидир. Аланга температураси деярли юқори бўлгани сабабли бундай алангаларда осон ёки ўртача ионланувчи элементлар — ишқорий ва ишқорий-ер металлари, галлий, индий, магний, марганец, кобальт, мис, кумуш ва бошқалар нур ажратади. Аланга температураси ортиши билан нурланувчи элементларнинг сони ортиб боради. Пропан — ҳаво, еритувчи газ-ҳаво сингари «совуқ» алангаларда фақат ишқорий ва ишқорий-ер металлари нурланади. Температура юқори бўлмаганлиги туфайли нурланиш спектрлари ол сонли спектр чизиқларидан ташкил топади. Бу эса элементларга хос нурланиши ёруғлик фильтрлари воситасида ажратиб олишга ва арзон спектрал асбоблардан — аланга фотометрларидан фойдаланишга имкон беради. Эмиссион спектроскопиядаги ҳар қандай асбоб сингари фотометрда ҳам қўзғотиш манбаи (аланга горелкаси), дисперсловчи элемент (одатда, ёруғлик фильтри) ва сўзлик қабул қилувчи мослама (одатда фотоэлемент) бўлади.

Аниқланувчи элементлар плазмага аэрозол ҳолатида киритилади, намуна эритмаси сиқилган оксидловчи (ҳаво, кислород) билан пуркалганда аэрозол ҳосил бўлади. Эритмани пуркаш пайтидан қўзғотилган атомларнинг нурланиш пайтигача мураккаб жараёнлар содир бўлади. Пуркашда ҳосил бўлувчи «суюқлик-газ» аэрозоли эритувчи буғланиб кетганидан кейин «қаттиқ модда — газ» аэрозолга айланади. Сўнгра тузнинг қаттиқ зарралари буғланади ва молекулалари диссоциланади. Баъзи ҳолларда бу иккала жараён бир вақтнинг ўзида содир бўлиши мумкин. Бу туркум жараёнлар бир томонга йўналган, яъни қайтмас бўлади. Аниқланувчи элемент атомлари кейинчалик гидроксил радикаллари, кислород атомлари, галоген атомлари билан ўзаро таъсирлашуви ёки ионланиши мумкин. Ҳосил бўлган таркибида металл атомлари бор радикаллар ўз назбатида чизиқли спектр-



1.21-расм. Атом нурланиш спектрал чизиги интенсивлигининг элемент концентрациясига боғлиқлиги:

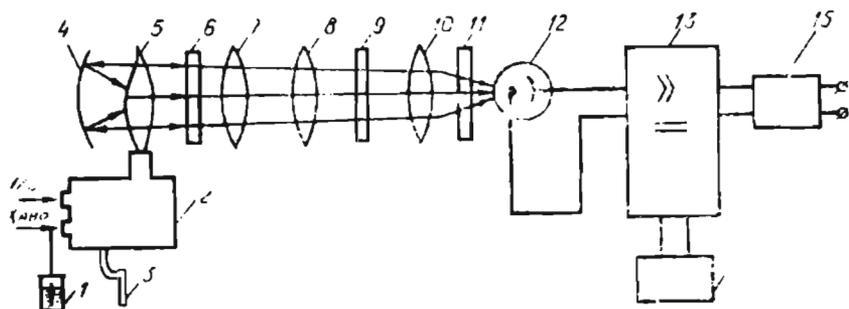
I — ионланишнинг таъсир этиш чегараси; II — тўғри пропорционал таъсир этиш чегараси; III — ўз-ўзини ютиш таъсир этиш чегараси.

лар чиқариши мумкин. Аланга плазмасидаги қўзғотилган молекулалар ёки радикаллар билан тўқнашиши натижасида металлнинг эркин атомлари ҳам қўзғотилади. Бу жараёнларнинг ҳар бири турли алангалар, металл тузлари ва эритувчилар учун турли даражада содир бўлади.

Барқарор шароитда спектр чизиқларининг интенсивлиги элементнинг алангага киритилган атомлари миқдорига ёки текширилувчи эритмадаги металл тузининг концентрациясига мутаносиб бўлади. Аммо амалда бундай боғлиқлик алангада ўз-ўзидан ютилиш, ионланиш ва термик барқарор бирикмалр ҳосил бўлиш жараёнлари туфайли бузилиши мумкин. 1.21-расмда спектр чизиқлари интенсивлигининг эритмадаги элементнинг концентрациясига боғлиқлиги ифодаланган. Эритмада аниқланган элемент ўртача миқдорда бўлганида бу боғланиш тўғри чизиқли бўлади. Эритмадаги элемент миқдори катта бўлганида плазмада атомлар эмиссиясининг ўзидан-ўзи ютилиши таъсири сезилади ва бу ҳолда спектр чизигининг интенсивлиги элементнинг эритмадаги концентрациясининг квадрат илдиздан чиқарилган қийматига мутаносиб бўлади. Эритмадаги элементнинг концентрацияси жуда кичик ва плазманинг температураси юқори бўлганида атомларнинг ионланиш жараёни юзага келади ва спектр чизигининг нурланиш интенсивлиги концентрация квадратига мутаносиб бўлади. Иккала ҳолда ҳам даражалаш графиги эгри бўлади.

Алангада мувозанат жараёнлари содир бўлиб, натижада таркибида аниқланувчи элемент бор молекула ва

радикаллар ҳосил бўлади. Бундай бирикмаларнинг барқарорлиги уларнинг аланга температурасида диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Аланга шароитида энг термик барқарор бирикмаларга ишқорий-ер металлари-нинг, уран, лантан, бор, титан ва баъзи бошқа элементларнинг оксидлари киради. Баъзи ҳолларда аланга спектрида элементнинг фақат молекуляр чизиқларини кўриш мумкин. Масалан, «ацетилен — ҳаво» алангасида CaO нинг диссоциланиш даражаси бор-йўғи 4,7% ни ташкил этади. Металлларнинг нурланиш интенсивлиги эритмаларнинг анион таркиби ўзгаришига жуда сезгир бўлади ва кўпчилик ҳолларда (органик анионлар ҳисобга олинмайди) интенсивликнинг пасайиши — «анион эффекти» содир бўлади. Металлларнинг нурланишини фосфат ва сульфат анионлари кескин пасайтиради. Чамаси эритмада анионлар концентрацияси катта бўлганида аэрозолнинг қаттиқ заррачаларидан металлларнинг буғланиши қийинлашади. Бу эса уларнинг нейтрал атомларининг аланга плазмасидаги концентрацияси пасайишига олиб келади. Киритилган анионлар — сульфат ва фосфат ионлари алангада кальций билан барқарор, кам учувчан $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тузи сингари бирикмаларни ҳосил қилади. Ишқорий — ер металлларининг нурланишига катионлар ҳам сўндирувчи таъсир кўрсатиши мумкин. Хусусан алюминий алюминатлар $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ ва $\text{Sr}(\text{AlO}_2)_2$ ҳосил бўлиши туфайли кальций ва стронцийларнинг нурланишини сўндиради. Аланга фотометриясидаги текшириш натижаларига анион



1.22- расм. Алангали фотометрнинг принципиал схемаси:

1 — текшириладиган эритма; 2 — пуркөгич; 3 — иона; 4 — рефлектор; 5 — аланга; 6 — диафрагма; 7, 8 — конденсаторлар; 9 — интерференцион сўзгүлүк фильтри; 10 — линза; 11 — димоя шишаси; 12 — фотоэлемент; 13 — кучайтиргич; 14 — микроамперметр; 15 — ток бериш блоки.

ва катионларнинг салбий таъсирини йўқотиш анча қийин вазифадир.

Интерференцион ёруғлик фильтри бор аланга фотометрлари аналитик амалиётда энг кўп ишлатилади. Бундай фотометрнинг принципал оптик схемаси 1.22- расмда келтирилган. Текширилувчи эритма пуркагич 2 да сиқилган ҳаво ёрдамида пуркалади ва аланга 5 га аэрозол ҳолида киритилади. Аэрозолнинг йирик томчилари пуркагич деворларида йиғилади ва нов 3 орқали чиқариб юборилади. Барқарор майда дисперсланган аэрозол ёнувчи газ билан аралашиб, аланга томон тортилади. Аланганинг тўғри ва рефлектор 4 да қайтарилган умумий нурланиши диафрагма 6 ва конденсаторлар 7, 8 орқали интерференцион ёруғлик фильтри 9 га тушади; унда ажратилган нурланиш эса конденсатор 10 да даста ҳолида йиғилади ва ҳимояловчи шиша 11 дан ўтиб, фотоэлемент катодига ёки фото кўнайткич 12 га тушади. Кучайгиргич 13 дан чиққан электр сигнали микроамперметр 14 стрелкасини оғдиради. Таъминлаш блоки 15 да автокомпенсацион стабилизаторлар ва кучланишни ўзгартирувчилар жойлаштирилган.

Компьютерлар билан таъминланган спектрофотометрлардан кенг кўламда фойдаланилади, бу эса анализни тез бажаришга ва уни автоматлаштиришга имкон беради. Бир неча фотоэлементи ва ёруғлик фильтрлари бор кўп каналли фотометрлар ҳам ишлаб чиқилган ҳамда улардан муваффақиятли фойдаланилмоқда. Бу асбоблар бир вақтнинг ўзида бир неча элементни аниқлашга имкон беради. Ёруғлик фильтрли фотометрларнинг танловчанлиги спектрофотометрларникига нисбатан анчагина кам, спектрофотометрларда нурланиш монохроматор тирқишидан чиқади, чунки улар бошқа элементларнинг яқин жойлашган чизиқлари ёки полосаларининг нурланишини ўтказад.

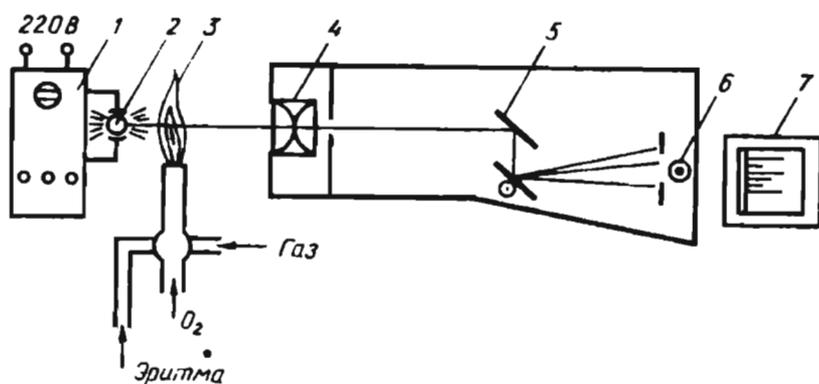
Миқдорий аниқлашлар даражалаш графиги ёки қўшимчалар усули билан олиб борилади. Аланга фотометриясида элементларни аниқлашнинг паст чегаралари жуда кичик (ишқорий металллар учун — 0,001 мкг/мл гача, бошқалари учун 0,1 мкг/мл). Унинг хатолиги 1—3%. Аланга фотометриясининг афзалликларидан бири унинг тезкорлигидир.

1.10-§. АТОМ-АБСОРБЦИОН СПЕКТРАЛ АНАЛИЗ

Атом-абсорбцион спектрал анализ муайян тўлқин узунликдаги ёруғликнинг таркибида аниқланувчи элемент бор алангадан ўтганида ютилишини ўлчашга асосланган. Нур ютиш алангадаги элемент атомлари электронларининг юқорироқ энергетик поғоналарга ўтиши ва бунда маълум энергияли ёруғлик квантларини — $h\nu$ (h — Больцман доимийси, ν — нур частотаси) ютиши натижасида содир бўлади:

$$\nu = \frac{E_{\Delta X} - E_{\Delta}}{h}$$

Бунда $E_{\Delta X}$ ва E_{Δ} — атомнинг қўзғотилган ва нормал ҳолатлардаги энергияси. Атом қўзғотилганида энергетик ҳолатининг ўзгариши унинг асосий энергетик ҳолатига нисбатан энг яқин поғонага ўтишидан иборат бўлади, дейиш эҳтимолга жуда яқиндир. Бу резонанс ўтиш дейиллади. Агар қўзғотилмаган атомга унинг резонанс частотасига тенг частотали нурланиш йўналтирилса атомлар нур квантлари ютади ва нурланиш интенсивлиги камаяди. Бундай ҳодисалардан фойдаланиш атом-абсорбцион спектроскопиянинг физик асосини ташкил этади. Агар эмиссион спектроскопияда модданинг концентрацияси қўзғотилган атомлар сонига тўғри мутаносиб бўлган ёруғлик интенсивлигига боғлиқ бўлса, атом-абсорбцион спектроскопияда аналитик сигнал (нурланиш интенсивлигининг камайиши) қўзғотилмаган атомлар сонига боғлиқ бўлади.



1.23-расм. Атом-абсорбцион спектрографнинг схемаси.

Атом-абсорбцион спектрографда (1.23-расм) стандарт спектрал лампа 2 бўлади. Унинг ичи бўш катоди 4 да текширилувчи элемент бўлади ва юқори частотали майдон генератори 1 воситасида қўзғотилади. Бунда лампа тарқатадиган нурланиш интенсивлиги ўзгармас ва маълум тўлқин узунлигига эга бўлади. Стандарт лампанинг ёғдуси газ горелкаси 3 алангасидан ўтиб (унга текширилувчи эритма ва конденсатор 4 киритилган) спектрографга тушади, у ерда диффракцион тўр 5 билан спектрга ажратилади ва бу спектр ёруғликни қабул қилувчи 6 да қайд қилинади ва ўзи юрар мослама 7 да белгилаб олинади. Стандарт лампанинг спектри газ горелкаси алангасидан ўтганда элементга ёруғлик квантлари ютилиши натижасида спектр маълум миқдорда хиралашади ва хираланиш даражасига қараб аниқланувчи элементнинг миқдори ҳақида фикр юритилади.

Атом-абсорбцион анализ амалиётида кўпинча икки хил алангадан: «ҳаво — ацетилен» ва «азот (1)- оксид — ацетилен» алангаларидан фойдаланилади. Биринчи турдаги алангадан ишқорий ва ишқорий-ер металлари, шунингдек хром, темир, кобальт, никель, магний, молибден, стронций, иодид металллар кабиларни аниқлашда фойдаланилади.

Ацетилен билан азот (1) оксиди алангасининг температураси олдингисиникидан деярли 900°C юқори бўлади. Шу билан бирга бу аланга олд қисмининг тарқалиш тезлиги катта бўлмайди. Натижада унда анча кўпроқ элементлар ва улар бирикмаларининг атомлашувига шароит туғилади. Аланга атом-абсорбцион анализда фойдаланиладиган тўлқин узунликларининг бутун оралиғида (190—856 нм) жуда шаффоф бўлади. Аланганинг асосий камчилиги — ўзининг кучли нурланиши ва кўпчилик элементларнинг кучли ионланишидир.

Алангада эркин атомларнинг ҳосил бўлиши жуда кўп жараёнларнинг — текширилувчи намуна эритмасидан аэрозол ҳосил бўлиши, аэрозол томчиларидан эритувчининг буғланиши, аэрозол қаттиқ заррачаларининг буғланиши, молекулаларнинг атомларга диссоциланиши, атомларнинг қўзғотилиш ҳамда ионлашиш жараёнлари биргаликда таъсир этишининг натижасидир. Алангадаги радикаллар, анионлар кислород ва углерод атомлари билан реакцияга киришиб янги бирикмалар ҳосил қилиш жараёнлари ҳам таъсир этади.

Атом-абсорбцион усулнинг кўпчилик турларида тек-

ширилувчи намунани аввал эритмага ўтказиш талаб этилади. Эритувчилар сифатида сув, минерал кислоталар, уларнинг аралашмалари, органик эритувчилар ва бошқалардан фойдаланилади. Барча ҳолларда ҳам тарозидида тортиб олинган намунадаги аниқланувчи элементни эритмага тўла ўтказиш талаб этилади.

Атом-абсорбцион усулда миқдорий анализ стандарт эритмалар асосида тузилган даражалаш графиклари ёрдамида бажарилади. Стандарт эритмалар кўпинча тегишли металлларнинг тузларидан тайёрланади. Бунда кераксиз эффектлар таъсирини камайтириш учун эритмани суюлтириш, намуна ва стандарт эритмадаги асосий компонентларнинг концентрацияларини тенглаштириш, турли махсус қўшимчалар киритиш, аппаратда ишлашни оптималлаштириш ва бошқалардан кенг фойдаланилади.

Атом-абсорбцион спектрометрия анча янги усул бўлиб, ундан рудалар, минераллар, техник материалларни, мураккаб дорилар ва табиий объектларни анализ қилишда фойдаланилади. Атом-абсорбцион усулда техник объектлардан металллар, қотишмалар, рудаларга гидрометаллургия йўли билан ишлов бериш маҳсулотлари, турли концентратлар текшириб аниқланади. Масалан, олтин таркибидаги $10^{-4}\%$ миқдордаги кумуш, мис ва рухларни аниқлашда шу усул қўлланилади. Атом-абсорбцион усулдан клиник ва турли биологик анализларда (қон, зардоб ва бошқаларда қўрғошин ва симоб бор-йўқлигини аниқлашда) фойдаланилади.

Кўпчилик элементлар учун бу усулда аниқлаш чегараси 10^{-5} — $10^{-6}\%$ концентрацияда бўлади. Хатолиги 3% дан 10% гача.

Усулдан фойдаланиш баъзан чекланган бўлади. Масалан, резонанс чизиқлари спектрнинг узоқ ультрабинафша қисмида жойлашган элементларни бу усулда аниқлаб бўлмайди, аниқлаш намунани эритмага ўтказишни талаб қилади ва ҳ.

Амалда ишлатилиши. Эмиссион-спектрал анализ усулларидан фан ва техниканинг турли соҳаларида, халқ хўжалигининг турли тармоқларида фойдаланилади. Металлургия саноатида бажариладиган анализларнинг кўп қисми эмиссион спектрал анализ усулида амалга оширилади. Металл эритиш жараёнининг боришини спектрал-аналитик назорат қилиш катта аҳамиятга эга, шу назорат натижалари асосида технологик жараёнининг бориши-

га, легирловчи қўшимчаларни қўшишга доир ўзгартишлар ўз вақтида киритилади.

Визуал спектрал анализ металлургия саноатида иккиламчи хом ашёни навларга ажратишда ниҳоятда қулай усул бўлиб, бир неча минут ичида қотишманинг турини ёки пўлатнинг маркасини аниқлашга имкон беради. Бу эса маълум таркибли шихта олишда ёки унинг таркибига ўзгартиш киритиш лозимлигини аниқлашда зарурдир.

Кимёвий хоссалари бир-бирига жуда яқин бўлган ва кимёвий усулларда анализ қилиш ниҳоятда қийин ёки иложи бўлмаган моддалар спектрал усулларда осон анализ қилинади. Сийрак-ер элементларнинг ёки инерт газларнинг аралашмалари бу усулда анчагина осон анализ қилинади. Спектрал анализ воситасида органик бирикмаларнинг кимёвий хоссалари бир-бирига жуда яқин бўлган изомерларини аниқлаш мумкин.

Фойдали қазилма бойликларини топиш учун турли хил геологик намуналарни текширишда, шунингдек, рудаларни бойитиш ва гидрметаллургия корхоналарида технологик жараёнларни назорат қилишда спектрал усулдан фойдаланиш жуда яхши натижалар беради. Келтирилувчи руданинг сифати, фойдали компонентларни ва ҳалал берувчи компонентларни ажратиб олиш даражаси ҳамда маҳсулот сифати спектрал анализ ёрдамида назорат қилиб турилади.

Табiiий сувларни, оқар сувларни ва саноатнинг чиқинди сувларини, тупроқларни, атмосферани ва бошқа атроф муҳит объектларини текширишда, шунингдек, тиббиёт ва биологияда, электрон техникасида тоза материалларни анализ қилишда спектрал анализ муҳим аҳамиятга эга. Космик тадқиқотларда ҳам спектрал анализдан муваффақиятли фойдаланилади.

Усулнинг умумий тавсифи. Эмиссион-спектроскопия усулига умумий баҳо беришда энг аввал уларда аниқлаш чегараси кичиклигини таъкидлаш зарур. Эмиссион-спектрал анализ тезкорлиги, аниқлиги ва бошқа афзалликлари туфайли амалиётда кенг ишлатилади.

Спектрал анализнинг жуда тез бажарилиши унинг юқори унумдорлигини белгилайди. Спектрал анализ учун ускуналар сотиб олишга дастлаб катта харажатлар қилинишига қарамай, анализнинг унумдорлиги катта ва реактив ҳамда материаллар кам сарфланиши туфайли кўплаб анализ ўтказилганда ҳар бир анализ жуда арзонга тушади. Металлургия ва машинасозлик саноатларида-

ги аниқлашларнинг кўп қисми спектрал анализ ёрдамида бажарилади.

Спектрал анализ ўз моҳияти бўйича асбобий усулдир. Замонавий асбоб-ускуналардан фойдаланилганда кўп ишлар спектроскопда ишловчининг иштирок этишини (бажарилишини) талаб қилмайди ва бу ишларни автоматлаштириш мумкин.

Спектрал анализ универсал бўлиб, унинг ёрдамида турли хил қаттиқ, суюқ, газсимон объектлардаги ҳар қандай элементлар ва бирикмаларни амалда аниқлаш мумкин. Спектрал анализга юқори танловчанлик хосдир. Демак, мураккаб намуна таркибидаги деярли ҳар бир моддани олдиндан ажратмасдан сифати ва миқдорини аниқлаш мумкин.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Эмиссион спектрларнинг табиати қандай ва улар қандай ҳосил бўлади?
2. Атом-спектроскопия анализи қандай принципга асосланган?
3. Қандай типдаги атом-спектроскопия усуллари биласиз?
4. Атом-спектроскопияда қандай қўзғатувчи восита қўлланилади?
5. Қуйидаги қўзғатувчи воситалар: а) аланга; б) электр учқуни; в) конденсация қилинган учқуннинг қандай афзалиги ва камчилиги бор?
6. Ломакин тенгламасини келтириб, ундаги қийматларга характеристика беринг.
7. Атом спектрлари қандай кўринишда бўлади?
8. Атом ва электронларнинг энергетик ҳолати нима билан тавсифланади?
9. Спектр чизигининг интенсивлиги нималарга боғлиқ?
10. Спектр чизигининг кенлиги қандай аниқланади?
11. Дисперсларчи мосламалар — призма ва диффракцион тўрнинг хусусиятларини таърифлаб беринг.
12. Спектрал асбобдаги фотопластинканинг роли нимадан иборат?
13. Фотоэффект нима? Фотоэлементларнинг турлари қандай бўлади?
14. Спектрал сифат анализи нимага асосланган?
15. Спектрал анализнинг миқдорий усули нимага асосланган?
16. Атом спектроскопияда қандай дисперсларчи асбоблар ишлатилади?
17. Спектр нурланишни қабул қилувчилар сифатида қандай фотоэлементлардан фойдаланилади?
18. Аланга фотометриясининг моҳияти нимадан иборат?
19. Нурланиш интенсивлиги эритмадаги элементлар концентрациясига қандай боғлиқ?
20. Аланга фотометрияси усулида аниқлашнинг сезгирлиги қандай факторларга боғлиқ?
21. Аланга фотометриясида миқдорий усуллар нимага асосланган?
22. Аланга фотометриясида эритмадаги модданинг концентрацияси қандай усуллар билан аниқланади?

23. Даражаланган график усулнинг моҳияти нимада?
 24. Визуал атом-эмиссион спектрал анализ, унинг афзалликлари ва камчиликларини айтиб беринг.
 25. Аланга атом-эмиссион фотометрия усулнинг умумий тавсифлаб беринг.

1.11-§. МОЛЕКУЛЯР-АБСОРБЦИОН СПЕКТРОСКОПИЯ

Анализнинг молекуляр-абсорбцион усуллари электромагнит нурланишнинг оптик қисмини моддаларнинг молекулалари (ёки ионлари) томонидан ютилишини ўлчашга асосланган. Оптик диапазон соҳасига, ўлчаш усулига, ўлчанувчи нурланиш дастасининг кенглигига қараб молекуляр-абсорбцион усуллар қуйидагиларга бўлинади: колориметрик анализ усули текширилаётган эритма рангининг интенсивлиги маълум концентрацияли стандарт эритма рангининг интенсивлиги билан визуал таққослашга асосланган; *фотоколориметрия* текширилаётган рангли эритма рангининг интенсивлигини рангли стандарт эритма рангининг интенсивлиги билан фотоэлектрик усулда таққослашга асосланган; *спектрофотометрия* ютиш спектрларини аниқлашга ёки текширилаётган модда ютиш эгри чизигининг максимумига мос келадиган қатъий аниқ тўлқин узунлигидаги ёруғликнинг ютилишини ўлчашга асосланган усул. Тўлқин узунлигига боғлиқ равишда спектрофотометрия спектрнинг ультрабинафша (УБ), кўринувчи (К) ва инфрақизил (ИҚ) соҳаларидаги спектрофотометрияга бўлинади.

Молекуляр ютиш спектрларнинг келиб чиқиши. Эмиссион спектрлар модда молекулалари алоҳида атомлар ва ионларга парчаланадиган юқори температураларда олинади. Нурланиш спектрларида парчаланмаган заррачаларнинг молекуляр дасталари ҳам бўлишига қарамай, бу спектрлар асосан атом ва ионларнинг спектрларидир ҳамда намунанинг элементар таркибини аниқлаш учун фойдаланилади.

Ютиш спектрини олиш учун моддани ёруғлик манбаига киритиш керак эмас, бу ерда у юқори температура таъсирида парчланиб кетиши мумкин. Спектрдаги чизикларнинг дасталари модда молекулаларининг одатдаги шароитда бўладиган қуйи даражаларидан қўзгатилган ҳолатга ўтишига мос келади. Шу сабабли эмиссион спектрлардан фарқ қилиб, ютиш спектрлари модданинг молекуляр тузилиши орқали аниқланади ва абсорбцион анализ асосан молекуляр анализдир. Лекин кейинги вақт-

ларда ютиш спектрларидан атом анализи учун фойдаланиш усули пайдо бўлди (*Атом-эмиссион анализга қ.*).

Молекуляр спектрлар атом спектрларига нисбатан анча мураккаброқ ва турли-туман бўлади, чунки молекулаларнинг тузилиши атом тузилишига қараганда анча мураккаброқдир. Молекуляр спектрларнинг ҳосил бўлиши ва тузилишини тушуниб олиш учун молекулалар ортиқча энергия ютганда қандай ички ҳаракатлар содир бўлиши мумкинлигини аниқлаб олиш зарур. Атомлар қўзғотилганда қўшимча энергия электронлар ҳаракатини ўзгартириш учун сарфланади. Худди шунингдек, молекулаларда ҳам электрон энергетик даражалар бўлади. Бу даражалар ташқи электронларнинг қўзғотилганида ядродан узоқроқ орбиталарга ўтиши билан боғлиқ. Улар табиати жиҳатдан атомларнинг энергетик даражаларидан фарқ қилмайди.

Агар маълум тўлқин узунлигидаги нурланиш моддadan ютилмай ўтса, бунда модда молекулаларининг энергетик ҳолатлари ўзгармай қолаверади. Аммо агар нурланиш, яъни нур энергияси ютилса бу энергия фақат ички ҳаракат учун сарфланади, бунда атом ёки молекуланинг оғирлик маркази ҳаракатсиз қолади. Атомларда фақат электронларгина ички ҳаракатда бўлади. Молекулаларда эса бундан ташқари алоҳида атомларнинг мувозанат ҳолати яқинида тебраниши ва бутун молекула ўз ўқи атрофида айланиши мумкин.

Барча бу ҳаракатлар энергиянинг электрон, тебранма, айланма даражалари ҳосил бўлишига олиб келади. Заррачанинг массаси қанча катта бўлса, унга боғлиқ бўлган тўлқин шунча қисқа ва иккита қўшни даражаларнинг энергиялари орасидаги фарқ кичкина бўлади. Демак, айланма ҳаракатланиш даражалари бир-бирига жуда яқин жойлашган бўлиб, уларнинг бир-бирига ўтиши учун кам энергияни талаб қилинади. Тебранма ҳаракатланиш даражалари ораларида энергия фарқи анчагина катта бўлади, чунки ҳаракатда алоҳида атомлар ёки молекулаларнинг кичик қисмлари иштирок этади. Молекулаларда электрон даражаларнинг биридан иккинчисига ўтиш учун эса атомлардаги сингари кўп энергия талаб қилинади.

Молекуланинг айланма ҳолатини ўзгартириш учун жуда оз энергия зарур бўлади ва у бир вақтнинг ўзида тебранма ҳаракатни, айниқса, электрон ўтишини таъминлаш учун мутлақо озлик қилади. Шу сабабли фақат айланиш спектрларини, яъни молекулаларнинг айланиш тезлиги-

нинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган спектрларнигина олиш мумкин. Соф тебраниш спектрларини олишнинг иложи бўлмайди, чунки тебраниш даражаларини қўзғотиш вақтида молекулаларнинг айланиш тезликлари ҳам ўзгариб қолади. Шу сабабли амалда тебраниш-айланиш спектрлари билан иш юритилади.

Соф электрон спектрларни мутлақо олиб бўлмайди. Электронлар бир поғонадан иккинчисига ўтишида молекуланинг тебранма ва айланма ҳолатлари ўзгаради ва учала ҳаракат турининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган спектрлар кузатилади.

Демак, нур квантлари ютилганида заррачанинг ички энергияси кўпаяди; бу энергия заррачанинг айланиш энергияси, атомларнинг тебраниш энергиялари ва электронлар ҳаракатининг энергияларидан ташкил топади:

$$E = E_{\text{ай}} + E_{\text{тебр}} + E_{\text{эл}}$$

Бунда $E_{\text{ай}}$ — айланиш энергияси, $E_{\text{тебр}}$ — тебраниш энергияси, $E_{\text{эл}}$ — электрон энергияси.

Молекула ички энергиясининг ҳар бир тури квант хосасига эга ва маълум энергетик ҳолатларнинг йиғиндис тарзида ёки тегишли квант сонлари орқали тавсифланиши мумкин.

Айланиш спектрлари. Молекуланинг айланиш тезлиги ортиши билан унинг ички энергияси ортади ва даражалар орасидаги масофа ҳам кўпаяди. Молекулани биринчи даража E_1 дан иккинчисига ўтказиш учун E_1 га нисбатан икки баравар кўпроқ энергия талаб этилади. Иккинчи даражадан учинчисига ўтказиш учун эса E_1 га нисбатан уч баравар кўпроқ энергия талаб этилади ва ҳ. Шундай қилиб, қўшни даражалар орасидаги энергия фарқи айланиш квант сонининг ортиши билан тезда ортиб боради:

$$E_0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2 (2E_1) \rightarrow E_3 (3E_1) \rightarrow E_4 (4E_1)$$

Айланиш даражалари орасидаги энергиянинг фарқи жуда кичкина бўлади, шунинг учун ҳатто хона температурасида ҳам молекулалар бир-бири билан тўқнашганидаги кинетик энергия уларнинг айланиш даражаларини қўзғотишга кифоя қилади. Шундай қилиб, оддий температурада кўпчилик молекулалар турлича тезликда айланма ҳаракат қилади. Молекуланинг пастроқ айланиш даражаларга ўз-ўзидан ўтиши ва фотонлар ажратиш камдан-кам содир бўлади ва нурланиш спектрларини олишнинг имконияти бўлмайди. Молекулаларнинг айланиш

тезлиги одатда улар тўқнашганларидагина ўзгаради. Аммо молекула фотон ютиб, юқорироқ айланиш даражасига ўтиши мумкин. Бунинг учун фотон энергияси икки айланиш даражалари энергияларининг фарқига тенг бўлиши лозим.

Айланиш спектрларини газ ҳолатдаги моддаларда кузатиш мумкин. Суюқ ва қаттиқ жисмларда молекулалар аро боғланиш мавжудлиги туфайли молекулалар мутлақо айланмайди ёки айланиши кучли камайган бўлади; айланиш даражалари бир-биридан катта фарқ қилиб, аниқ спектр олишнинг иложи бўлмайди.

Текширилувчи модда молекуласини парчаламай газ-симон ҳолатга ўтказиш ва спектрнинг узоқ инфрақизил соҳасида ишлаш қийинлиги айланма спектрлардан фойдаланишни жуда чеклаб қўяди. Кейинги вақтларда микротўлқинлар соҳасида айланма спектрларни радиотехник усуллар билан олиш имконияти (радиоспектроскопия) пайдо бўлганлиги муносабати билан улардан фойдаланиш бирмунча кенгайди.

Тебранма спектрлар. Қўзғотилмаган молекулада барча атомлар бир-бирига нисбатан маълум ҳолатни эгаллаб туради ва бу ҳолат системанинг энг кичик потенциал энергиясига мос келади. Икки атомли молекулада оддий ҳолатда энергия энг кам бўлади. Агар молекулага унинг кимёвий боғланиш энергияси $E_{\text{ким}}$ дан камроқ қўшимча энергия берилса, унинг атомлари мувозанат ҳолати атрофида тебранади. Бунда молекулага қанча кўп қўшимча энергия берилган бўлса тебраниш амплитудаси шунча катта бўлади.

Молекулани қўзғотилмаган ҳолатдан энг яқин тебраниш даражасига ва биринчи даражадан иккинчисига ўтказиш учун тахминан бир хил энергия талаб этилади. Ҳатто энг яқин тебранма ҳаракатларни қўзғотиш учун зарурий энергия ҳам молекулаларнинг хона температурасидаги кинетик энергиясидан анча катта бўлади. Шунинг учун оддий шароитларда кўпчилик молекулалар энг паст тебраниш даражасида бўлади.

Дипол моментига эга бўлган молекула фотонни ютиб, юқорироқ тебраниш даражасига ўтиши мумкин. Тебраниш даражаларида ўтиш қондаси квант сони фақат бир birlikка ўзгаришини талаб қилади, яъни фақат энг яқин қўзғолган даражага ўтиши мумкин. Тебраниш спектрларини олиш ҳам анча қийин.

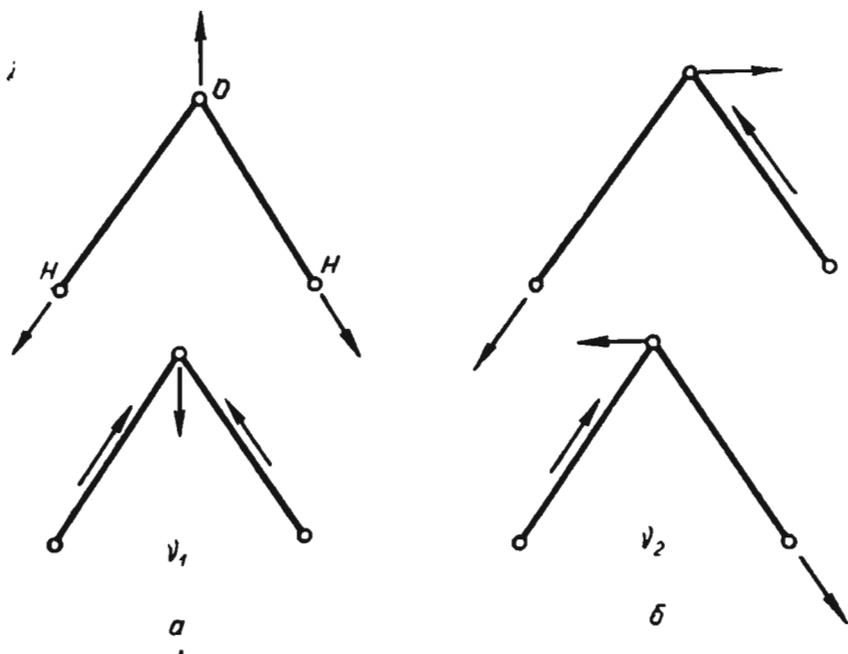
Шуни таъкидлаш керакки, барча молекулалар ҳам тебраниш инфрақизил спектрларига эга бўлавермайди,

тебранганида дипол моментлари ўзгарадиган молекулалардагина бундай спектрлар бўлади. Масалан, ИҚ спектрларни HCl , H_2O каби молекулалар ҳосил қилади. Аммо бир хил атомлардан ташкил топган H_2 , O_2 сингари молекулаларда тебранишнинг ИҚ спектрлари ҳосил бўлмайди.

Икки атомли молекулалар тебраниш ёки тебраниш-айланиш спектрларининг nisbatan содда бўлишига сабаб шуки, улар фақат ядроларни бириктирувчи чизиқ бўйлаб тебранадилар. Бундай молекулаларда тебранишнинг фақат бир тури — валентли тебраниш бўлиши мумкин, бунда ковалент боғланишли атомлар орасидаги масофа ўзгаради.

Кўп атомли молекулада атомларнинг ҳаммаси тебранади. N та атомлардан ташкил топган нозичиқ молекулада тебраниш эркинлик даражаларининг сони $3N - 6$ га тенг бўлади, чизиқлисида эса $3N - 5$ га тенг, чунки уларда битта тебраниш эркинлик даражаси етишмайди.

Тебранишларни классификациялашда, одатда, улар валентли тебраниш ҳамда валентсиз тебранишга, яъни деформацион тебранишга ажратилади. Агар тебранишда боғланиш узунлиги ўзгариб, боғланишлар орасидаги бур-

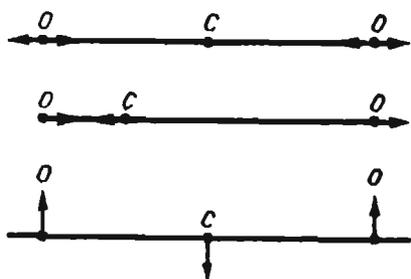


1.24-расм. H_2O молекулалари нормал тебраниш шакллари

чаклар деярли ўзгармай қолса, бундай тебраниш *валентли тебраниш* дейилади. Валентли тебранишлар ν ҳарфи билан белгиланади. Боғланишлар орасидаги бурчаклар ўзгарадиган тебранишлар *валентсиз* ёки *деформацион* тебранишлар деб аталади ва δ ҳарфи билан белгиланади. 1.24-расмда сув молекуласининг нормал тебраниш шакллари келтирилган. Сув H_2O чизиқсиз уч атомли молекула бўлгани учун унинг тебраниш эркинлик даражаси $3N - 6 = 3 \cdot 3 - 6 = 3$ бўлади. Расмдаги стрелкалар ядроларнинг мувозанат ҳолатидан силжиш йўналишини кўрсатади. 1.24-расмдан кўриниб туриптики, тебранишлар натижасида $O-H$ валент боғланишининг узунлиги ўзгаради, HOH бурчак эса деярли ўзгармайди. Булар валентли тебранишлар ν_1 ва ν_2 дир. 1.24-расм, б да атомларнинг тебраниши HOH молекула бурчагининг ўзгаришига олиб келиши кўрсатилган. Бундай тебраниш деформацион тебраниш дейилади.

Мураккаб молекулаларда атомларнинг фақат кичик гуруҳлари иштирокидаги тебранишларни ҳам кўрсатиш мумкин. Бундай тебранишларнинг полосалари маълум гуруҳларга хос бўлиб, молекуланинг шу турдаги тебранишларда иштирок этмайдиган асосий қисми тузилиши ўзгарганида ҳам тебраниш частоталари кам ўзгаради. Масалан, мураккаб молекулаларда углерод, кислород ёки азот билан боғланган енгил водород атомининг валентли ва деформацион тебранишлари бу оғирроқ атомларнинг ҳолатига кам таъсир кўрсатади. Шу водород атоми билан валентли боғланмаган узоқроқдаги атомлар унинг тебранишига яна ҳам камроқ таъсир этади. Шу сабабдан кимёвий бирикмаларнинг ютиш спектрларида $C-H$, $O-H$, $N-H$ боғлари мавжудлигини уларнинг валентли ёки деформацион тебраниш полосаларига қараб аниқлаш осон. Бу боғланишларни бир-бирдан фарқ қилиш осон. Уларнинг массалари ва водород атоми билан боғланиш кучлари ҳар хил бўлгани сабабли частоталари ҳам турлича бўлади. Бундан ташқари, частоталарнинг озгина силжиганига қараб углерод, кислород ва азот бошқа қандай атомлар билан боғланганлигини ҳам аниқлаш мумкин.

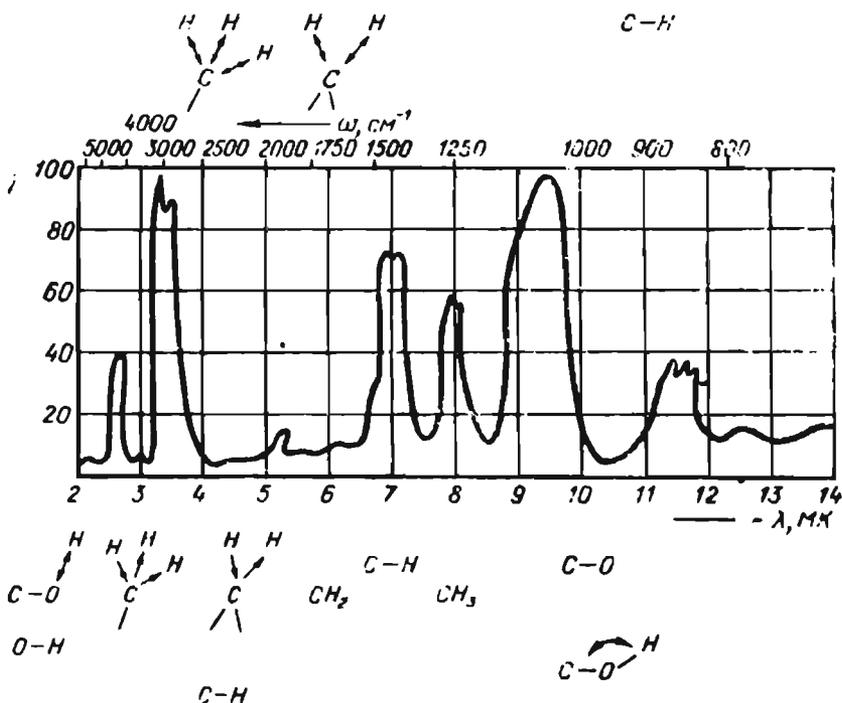
Тебраниш спектрларидаги ютилиш полосаларининг интенсивлиги асосан боғланишнинг дипол моментига боғлиқдир. Масалан, фақат кичик дипол моментли $C-C$ ва $C-H$ боғланишлар бўладиган тўйинган углеводородлар учун кўпчилик полосаларнинг интенсивлиги катта бўл-



1-25-ра с.м. CO_2 молекулалари тебраниш турлари

майди. Кислородли органик бирикмаларнинг дипол momenti одатда катта ва ютиш полосаси интенсив бўлади. CO_2 молекуласида (1.25-расм) йиғинди дипол момент йўқ ва у симметрик валент тебранишларда ҳам ҳосил бўлмайди. Шунинг учун ютиш спектрида тегишли полоса умуман бўлмайди.

Антисимметрик валентли ва деформацион тебранишлар молекулада дипол момент ҳосил бўлишига сабабчи бўлади. Уларга ютиш спектридаги интенсив полосалар мос келади. Шу сабабли симметрик молекулалардаги иккита бир хил атомларнинг ва-



1.26-ра с.м. Этил спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ буглари ютиш спектрларининг инфрақизил соҳаси. Энг кучли полосалар учун атомларнинг тебраниш турлари кўрсатилган

лент тебранишлари маълан, этиленда $C=C$ тебранишлар ютиш спектрларида намоён бўлмайди. Лекин бундай атомларга турли хил ўринбосарлар киритилса уларнинг боғланишида дипол моменти пайдо бўлади ва у ютиш спектрида яхши кўринади.

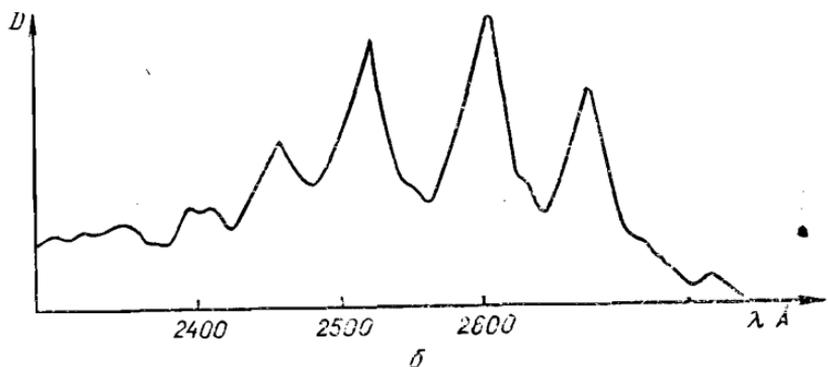
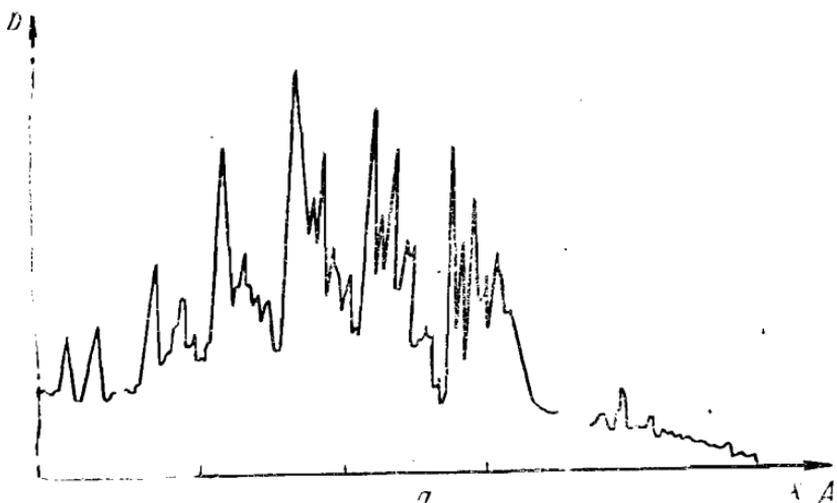
Шундай қилиб, қўшни атом гуруҳлар ютиш полосаларининг интенсивлигига ҳам, частотасига ҳам таъсир кўрсатар экан. Бунинг натижасида ҳар бир молекула спектрининг инфрақизил соҳасида ўзига хос аниқ ютиш полосаларига эга бўлади. Амалда ютиш полосалари мутлақо бир хил иккита модданинг бўлиши мумкин эмас.

1.26-расмда этил спирт буғларининг спектри тасвирланган ва полосаларнинг маълум атом гуруҳларининг тебраниш турига боғлиқлиги келтирилган. Қисқа тўлқинли соҳада бундай нисбатларни деярли доимо топиш мумкин. Лекин узунроқ тўлқинларга ўтишда спектрни бундай интерпретациялаш (тушунтириш) тобора қийинлашиб боради.

Электрон спектрлар. Атомлардаги сингари молекуларда ҳам ташқи электронлар юқорироқ энергетик поғоналарга ўтиши мумкин. Молекулаларнинг спектрлари атомларникидан иккита муҳим жиҳатдан фарқланади. Биринчидан, молекулаларда оптик электронлар атомлардагига қараганда бошқача ҳолатда бўлади, чунки айни шу электронлар кимёвий боғланишни ҳосил қилишда иштирок этади. Иккинчидан, ҳар бир электрон поғона кўп сонли оддий поғоначаларга парчаланади. Оддий поғоначалар гуруҳига бир хил электрон ҳолати, аммо молекула тебранма ва айланма ҳаракатининг турлича энергияси мос келади. Электроннинг ўтиши иккита оддий поғоначалар орасида содир бўлади. Бу эса тебраниш спектрларидаги каби полосалар ҳосил бўлишига олиб келади. Электрон спектрларидаги полосалар мураккаброқ тебранма ва айланма тузилишга эга бўлади, холос.

Тебраниш спектрлари сингари электрон спектрларини ҳам ҳар қандай агрегат ҳолатдаги моддалар учун олиш мумкин. Газсмон моддалар билан ишланганда одатда тебранма ва айланма тузилишдаги полосалар яққол кўринади (1.27-расм).

Суюқ ва қаттиқ моддалар билан ишланганда электрон полосаларнинг айланма тузилишлари йўқолади, тебранма тузилиши эса қисман сақланиб қолади. Электронлар ўтишида молекула сақланиб қолган ҳолларда аниқ инфодаланган тузилишли ютиш полосалари ҳосил бўлади.



1.27-р а с м. Бензолнинг ёруғлик нурини ютиш схемаси:

a — буғлар, *b* — суюқлик; ордината ўқида оптик зичлик *D* келтирилган; у модданинг нурни ютиш катталигини характерлайди.

Молекуладаги ташқи электронлар фақат иккита атом билан боғланган бўлиб, уларнинг орасида кимёвий боғланиш ҳосил қилади. Бундай электронлар билан боғланган атомларнинг ҳар бир жуфти муайян ютиш спектрига эга бўлади. Бу спектр таркибига ушбу атомлар жуфти кирадиган ва уларнинг боғланиш хусусияти ҳамда кучи ўзгармайдиган барча бирикмаларда сақланиб қолади.

Иккита бир хил ёки турлича атом группалари кучли ўзаро таъсирлашганида ҳар бир группанинг даражалари ўзгаради ва уларни ўз даражаларига эга бўлган янги мураккаб группа тарзида қараш керак.

Алоҳида атом группаларининг ўзаро таъсири уларнинг кимёвий хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Айни моддадаги алоҳида атом группаларининг кимёвий хоссалари қанча кучли ўзгарган бўлса, уларнинг одатдаги спектрлари ҳам шунча кучли ўзгарган бўлади.

Ўзгармас спектрли оддий ва мураккаб атом группалари айниқса уларнинг ютиш полосалари кўринувчи соҳада бўлиб, моддани турли рангга киритадиган бўлса, бундай атомлар группалари *хромофорлар* деб аталади.

Хромофорларнинг спектрларидаги полосаларнинг ҳолати ва интенсивлиги ўзаро таъсир бўлмаганидагина доимийлигича қолади. Бу жиҳатдан электрон спектрлар маълум атом гуруҳларини аниқлаш учун тебранма спектрларга нисбатан ноқулайроқдир. Электрон ютиш полосаларининг интенсивлиги одатда, тебранмаларникига нисбатан анча катта бўлади.

Ютиш полосаларининг интенсивлиги. Аналитик мақсадлар учун моддаларнинг ультрабинафша, кўринувчи ва яқин инфрақизил соҳалардаги ютиш спектрларидан кенг фойдаланилади. Бу спектрларнинг пайдо бўлиши электрон ва тебранма ўтишлар билан боғлиқ бўлади. Одатда ютиш спектрлари хона температурасида — барча молекулалар қўзғатилмаган тебранма ва электрон ҳолатда бўладиган температурада олинади. Шунинг учун фотонни ютиш ва қўзғатилган ҳолатга ўтиш эҳтимоли фақат молекуланинг хоссаларига — дипол моментининг қийматларига ва танлаш қондаларига риоя қилинишига боғлиқ бўлади. Бундай ўтиш қанча кўп содир бўлса, айни тўлқин узунлигидаги нур шунча кучлироқ ютилади ва ютилиш интенсивлиги каттароқ бўлади.

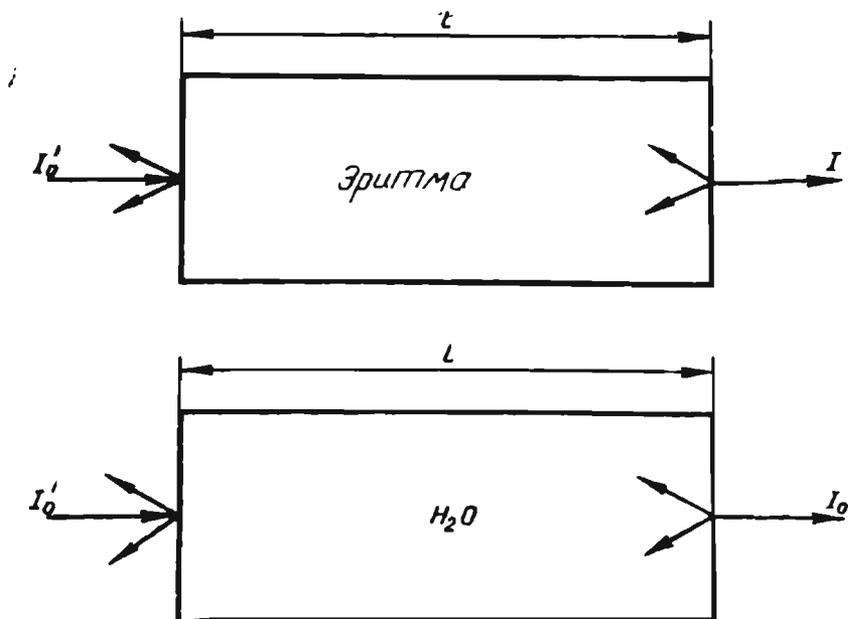
Нур дастасининг интенсивлиги одатдагидек катта бўлмаганида фотонларни ютган ва қўзғотилган ҳолатдаги молекулалар сони жуда кам бўлади. Шу сабабли намунадаги қўзғотилмаган молекулалар сони ўзгармай қолади, дейиш мумкин. Бу фақат модданинг концентрациясига боғлиқ. Демак, ютиш спектрларида полосаларнинг интенсивлиги билан анализ қилинаётган модданинг концентрацияси орасидаги боғлиқлик нурланиш спектрларидаги чизиқлар интенсивлигининг концентрацияга боғлиқлигига қараганда анча яхши ифодаланган ва барқарор бўлади, чунки ёруғликни ютувчи қўзғотилмаган молекулалар сони фақат бошланғич намунадаги модданинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

1.12-§. НУР ЮТИШНИНГ АСОСИЙ ҚОНУНИ (БУГЕР-ЛАМБЕРТ-БЕР ҚОНУНИ)

Атом, ион ёки молекула нур квантини ютиб, юқорироқ энергетик ҳолатга ўтади. Одатда бу асосий, қўзғотилмаган поғонадан юқорироқ поғоналардан бирига, кўпинча, биринчи қўзғотилиш поғонасига ўтишдир. Нурнинг модда қатлаמידан ўтишида ютилиши натижасида нурланиш интенсивлиги камаёди ва нур ютувчи модданинг концентрацияси қанча катта бўлса, интенсивлик шунчалик камаёди.

Бугер-Ламберт-Бер қонуни нур ютувчи модданинг қатлаמידан ўтган ёруғлик интенсивлигининг камайиши билан модда концентрацияси ва қатламнинг қалинлиги орасидаги боғлиқликни ифодалайди. Нурнинг акс этиши ва тарқалиши ҳисобига исроф бўлишини эътиборга олиш учун текширилувчи эритма ва тоза эритувчидан ўтган ёруғлик интенсивлиги таққосланади (1.28-расм).

Бир хил материалдан тайёрланган кюветаларда бир хил эритувчининг ўзи бир хил қалинликда бўлганда нурнинг акс этиши ва сочилишидаги исрофлар деярли бир



1.28-расм. Ёруғлик нурининг рангли эритма ва эритувчи орқали ўтиши.

хил бўлади. Бунда иккала дастада ёруғлик интенсивлигининг камайиши модда концентрациясига боғлиқ бўлади.

Эритмадан ўтган ёруғлик интенсивлигининг камайиши ўтказиш коэффициенти (ёки тўғридан-тўғри ўтказиш дейилади) T билан тавсифланади:

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Бу ерда I , I_0 — эритма ва тоза эритувчидан ўтган ёруғлик интенсивлиги;

$I/I_0 \cdot 100$ — ўтказиш фоизи (проценти),

$I - I/I_0$ — ютилиш,

$\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100$ — ютилиш фоизи

Кўпинча оптик зичлик A қийматидан фойдаланилади:

$$-\lg T = -\lg \frac{I}{I_0} = \lg \frac{I_0}{I} = A$$

Эритма рангининг интенсивлиги билан шу эритмадаги текширилаётган рангли модданинг миқдори орасида боғлиқлик бор.

Ёруғлик эритмадан ўтганида интенсивлигининг камайиши Бугер-Ламберт-Бер қонунига бўйсунди:

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon \cdot C \cdot l} \quad \text{ёки} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon \cdot C \cdot l} \quad -\lg T = A = \epsilon \cdot C \cdot l$$

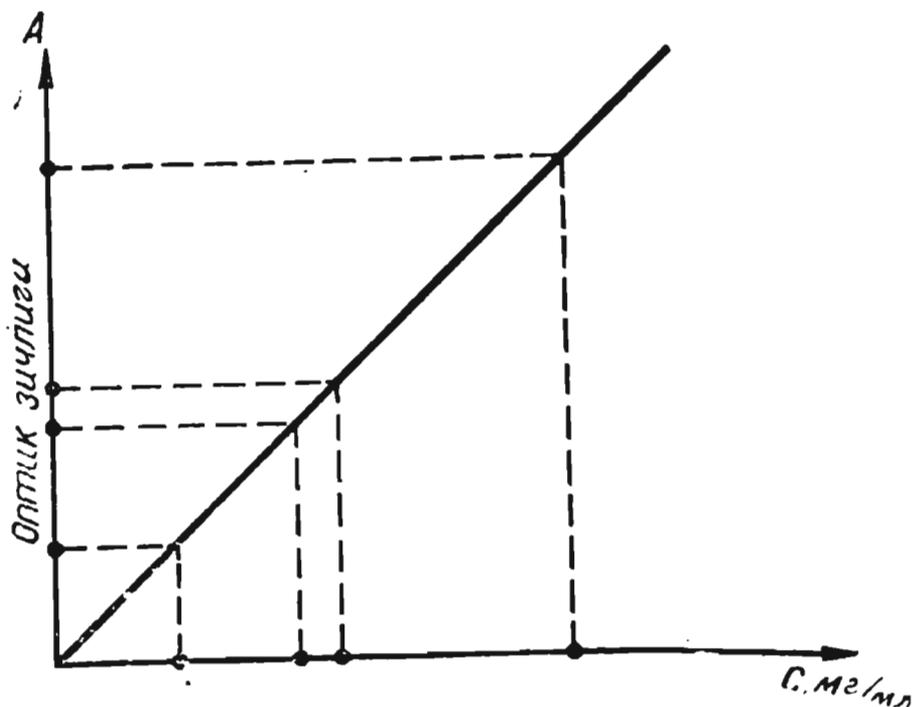
Бу ерда ϵ моляр ютилиш коэффициенти. У ҳар бир рангли моддага хос ва унинг табиатига боғлиқ бўлган ўзгармас қийматдир, C — текширилувчи эритманинг концентрацияси; l — нур ютувчи қатламнинг қалинлиги, см.

Тенгламадан эритманинг оптик зичлиги рангли модда концентрациясига ва эритма қатламининг қалинлигига боғлиқ деган хулоса келиб чиқади; ушбу модда эритмаси қатламининг қалинлиги бир хил бўлганда эритмада рангли модданинг миқдори қанча кўп бўлса, унинг оптик зичлиги шунча каттароқ бўлади. Аксинча, шу рангли модданинг концентрацияси бир хил бўлганда эритманинг оптик зичлиги унинг қатламининг қалинлигига боғлиқ бўлади. Бундан қуйидаги хулосага келиш мумкин: агар битта рангли модданинг иккита эритмасининг концентрацияси турлича бўлса уларнинг қатламлари қалинликларини эритмаларнинг концентрацияларига тескари мутаносиб равишда ўзгартириш натижасида бу эритмалар рангининг бир хил интенсивлигига эришилади. Шундай қилиб, рангли эрит-

манинг концентрацияси C ни аниқлаш учун унинг оптик зичлиги A ни ўлчаш керак экан. Оптик зичликни ўлчаш учун эса ёруғлик оқимининг интенсивлигини ўлчаш керак.

Бугер-Ламберт-Бер қонунининг физик маъносини қуйидагича ифодалаш мумкин. Битта рангли модданинг тенг концентрацияли эритмалари қатламларининг қалинлиги бир хил бўлганида уларга ёруғлик энергияси бир хил миқдорда ютилади, яъни бундай эритмаларнинг ёруғлик ютиши бир хил бўлади.

Абсорбцион спектроскопияда модда концентрацияси одатда бир литрдаги моллар сони билан (моляр концентрация), қатлам қалинлиги эса сантиметрларда ўлчанади. ϵ моляр ютиш коэффициенти; унинг қиймати ҳар бир ютиш полосаси учун доимий бўлиб, фақат модданинг табиатига боғлиқ бўлади ва реакциянинг сезгирлигини тавсифлайди; $l=1$ см ва C моль/л бўлганида $A=\epsilon$ бўлади. Демак, моляр ютиш коэффициенти қатлам қалинлиги 1 см бўлганида бир моляр эритманинг оптик зичлигига тенг экан.



1.29-расм. Оптик зичликнинг модда концентрациясига борлиқлиги.

Бугер-Ламберт-Бер қонунидан фойдаланиш шартлари ва чекланишлар. $A = \varepsilon \cdot C \cdot l$ тенгламага биноан оптик зичлиқнинг концентрацияга боғлиқлиги график жиҳатдан координата бошидан бошланувчи тўғри чизиқ шаклида ифодаланади. (1.29-расмга қ.)

Бугер-Ламберт-Бер қонуни фақат суюлтирилган эритмалар учун маълум шароитда мутлақ тўғри келади.

1. Бу қонун монохроматик нурдан фойдаланилганда тўғри натижалар беради. Бунда (1) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$A_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} \cdot C \cdot l$$

Бу ердаги λ , A ва ε нинг қийматлари тўлқин узунлиги λ бўлган монохроматик нурланишга дахлдорлигини кўрсатади.

2. Эритмада бегона электролитларнинг бўлиши текшириладиган эритмадаги молекулаларнинг деформацияланишини юзага келтириши мумкин. Натижада ушбу бирикмаларнинг ёруғлик ютиши ўзгаради.

3. Ёруғлик ютилишига гидролиз, комплекс ҳосил бўлиши, оралиқ маҳсулотлар ҳосил бўлиши, молекулаларнинг таутомер ўзгаришлари, сольватланиш каби омиллар таъсир кўрсатади. Бу ҳодисаларнинг барчаси эритманинг рН га боғлиқ равишда содир бўлади.

4. Улчашлар вақтида температура, жуда бўлмаганида бир неча градус чегарасида доимий сақланиб қолиши керак.

Бугер-Ламберт-Бер қонунига бўйсунмишдан чекланиш асбобларга тегишли омилларга ҳам боғлиқ бўлади. Улар ёруғлик оқимининг етарли даражада монохроматик бўлмаслиги билан боғлиқ бўлиб, кўпинча фотоэлектрроколориметрларда ишланганда кузатилади. Бундай асбобларда монохроматлашга ёрдам берадиган ёруғлик филтрлари муайян тўлқин узунликлар оралиғидаги нурланишни ўтказишади. Тўлқин узунлигининг анчагина кенг оралиғидаги нурланишни ўтказувчи одатдаги ёруғлик филтрлари ишлатилганида ўлчаш натижаси интеграл ютишга тааллуқли бўлади. Ютувчи модданинг концентрацияси ортиб боргани сари ютиш полосасининг контури ёки спектр маълум қисмининг контури ўзгариши мумкин. Шунинг учун айна қисмга мос келувчи тўлқин узунлиги оралиғида ўлчанган ютилиш концентрация ортишига тўла боғлиқ равишда ортиб бормади. Бунда интеграл ютиш билан ютувчи модда концентрацияси орасидаги боғланиш мутаносибли-

ги бузилади. Бундай ҳодисалар, кўпинча, сариқ рангли эритмаларда ва эски турдаги асбоблар ишлатилганида содир бўлади.

1.13-§. АБСОРБЦИОН СПЕКТРОСКОПИЯ АСБОБЛАРИНИНГ АСОСИЙ ҚИСМЛАРИ

Абсорбцион спектроскопия асбоблари тузилиши ва конструктив схемалари турлича бўлишига қарамай, уларнинг ҳар бири деярли бир хил вазифани бажарувчи асосий қисмлардан ташкил топади. Бундай қисмларга ёруғлик манбаи, ёруғлик монохроматизатори, текширилувчи модалари кювета, рецептор, ёруғликни қабул қилувчи мосламалар киради. Шу асосий қисмлар қаторига яна параллел нур дастасини ҳосил қилиш, ёруғлик йўналишини ўзгартириш ва уни тўплаш учун ишлатилувчи линзалар, призмалар, кўзгулардан ташкил топган оптик схемани, шунингдек, ёруғлик оқимининг интенсивлигини тенглаштириш учун ишлатилувчи системани (диафрагмалар, оптик поналар ва б.) ҳам киритиш мумкин. Абсорбцион спектроскопия асбобларида ёритиш манбаидан чиққан ёруғлик монохроматизатордан ўтиб, текширилувчи модалар солинган кюветага тушади. Кюветадан ўтган монохроматик нурнинг интенсивлиги ёруғликни қабул қилувчи мосламада (рецепторда) ўлчанади. Одатда текширилаётган эритма ва эритувчи ёки махсус тайёрланган таққослаш эритмаси орқали ўтган монохроматик ёруғлик интенсивликларининг нисбати аниқланади.

Ёруғлик манбалари. Модаларнинг ютиш спектрларини олиш учун яхлит нурланиш манбаи бўлиши зарур. Текшириладиган намуна ёруғлик манбаига эмас, балки ёруғлик манбаи билан спектрал асбоб оралиғидаги нур оқимиغا киритилади. Шунинг учун абсорбцион анализда ёруғлик манбаларининг ўзига жуда оддий талаблар қўйилади.

Ҳар бир ёруғлик манбаи спектрнинг маълум соҳасида яхлит нурланиш ҳосил қилади ва бу соҳадан ташқарида ёруғлик интенсивлиги жуда кичик бўлади. Шу сабабли яхлит нурланиш манбалари бир-биридан спектрнинг соҳалари билан фарқланади.

Нурланиш манбаи ишлатилувчи соҳасида спектрнинг барча қисмларида ҳам етарли даражада катта интенсивликда нурланиш ҳосил қилиши зарур.

Ёрқинлиги катта бўлган ёруғлик манбалари абсорб-

цион текширувнинг сезгирлигини анча оширади ва бир-бирларига яқин ютиш полосаларини яхшироқ ажратиш имконини беради. Одатда нурланишнинг узоқ вақт давомида ўзгармай туриши талаб этилади.

Абсорбцион спектроскопияда ёруғлик маъбалари сифатида вольфрамли чўгланиш лампалари, газ тўлдирилган (водородли), симобли лампалар, Пернст шрифти ва Глобар шрифтидан фойдаланилади. Энг оддий асбобларда ёруғлик манбаи сифатида кундузги ёруғликдан фойдаланилади.

Спектрнинг кўзга кўринувчи соҳасида одатда электр чўгланиш лампалари ишлатилади. Лампалардаги вольфрам тола ток таъсирида 3000°C гача қизийди ва шу сабабли ёруғлик интенсивлигининг тақсимланиш эгри чизиги қисқа тўлқинлар томон силжиган бўлади. Чўгланиш лампалари спектрнинг кўзга кўринувчи, энг яқин ультра-Синафша, шунингдек, энг яқин инфрақизил соҳаларида интенсив нурланиш ҳосил қилади. Бунда катта тўлқин узунлигидаги нурланишни лампанинг шиша колбаси ютиб қолади.

Спектрнинг ультрабинафша соҳасида яхлит нурланиш ҳосил қилиш учун газ чақмоғидан (разряд) фойдаланилади. Қаттиқ моддаларнинг нурланишидан фойдаланишнинг кўпинча иложи бўлмайди, чунки ультрабинафша соҳасидаги интенсив нурланишни ҳосил қилиш учун ҳар қандай моддани унинг суюқланиш ва қайнаш температурасидан юқори температурагача қиздириш зарур.

Водород ёки бошқа газларда чақмоқнинг баъзи турлари спектрнинг кенг оралиқларида яхлит нурланиш ҳосил қилади, бу асосан ионларнинг нейтралланиши натижасида ҳосил бўлувчи нурланишдир. Водород ва инерт газлардаги чақмоқдан фойдаланиб спектрнинг кўзга кўринувчи ультрабинафша қисмидан то рентген нурларигача бўлган оралиқлари учун яхлит нурланиш ҳосил қилиш мумкин. Водороддаги газ разряди спектрнинг кўринувчи қисмидан (4000 \AA°) то ультрабинафша қисмигача (1700 \AA°) бўлган оралиғида яхлит нурланиш беради.

Ультрабинафша соҳасида абсорбцион спектроскопияни ўтказиш учун водород лампалари ишлаб чиқарилади. Лампа махсус юпқа шишадан ясалган дарчали шиша баллонга эга бўлиб, дарча 2100 \AA° гача бўлган ультрабинафша нурларини ўтказиши.

Яхлит нурланиш манбаларидан ташқари, баъзи турдаги чизиқли нурланувчи ёпиқ газ разрядларидан ҳам

фойдаланилади. Улар спектрофотометрлардаги тўлқин узунликлари шкаласини даражаланишини текшириш ва ютиш спектрларини олиш учун ишлатилади. Одатда спектрнинг кўзга кўринувчи ва ультрабинафша соҳалари учун кварц колбали симоб лампалари, кўринувчи соҳа учун эса неон лампаларидан фойдаланилади.

Ҳозирги вақтда абсорбцион спектрлар олиш учун ўта юқори босимли симоб лампалари (СВДШ туридаги), шунингдек криптон, ксеон ёй лампалари ишлатилади.

Спектрнинг инфрақизил соҳасида яхлит нурланиш манбаи сифатида 1000—1500°С температурадаги қаттиқ жисмлардан фойдаланилади. Баъзи спектрофотометрларда асосан силит стерженлар (Глобар шрифти) ишлатилади. Стерженлардан ток ўтказилганида улар ўт олади ва интенсив нурлана бошлайди.

Монохроматорлар (монохроматизаторлар). Ёруғликни қайд қилишнинг фотоэлектрик усулида спектр чизиқлари ёки полосанинг интенсивлигини ўлчаш учун спектрнинг тегишли қисмига дахлдор нурланиш ёки нур ютилишини ажратиб олиш керак. Ёруғликни қабул қилувчи кўпчилик асбоблар, масалан, фотоэлементларнинг ўлчамлари анчагина катта бўлгани сабабли уларни асбобнинг нур йиғиш (фокус) юзасида бевосита ўрнатиб бўлмайди, чунки бу йиғиш уларга бир қатор яқин жойлашган спектр чизиқларининг ҳам ёруғлиги тушади.

Яхлит спектрнинг битта чизиғини ёки тор қисмини ажратиш учун фокус юзасида ёруғликни қабул қилувчи мосламанинг олдига иккинчи чиқиш тирқиши ўрнатилади. Бундай асбоблар монохроматорлар дейилади. Монохроматорлардан спектрнинг вакуумли ультрабинафша соҳасидан то узоқ инфрақизил соҳасигача бўлган барча оптик соҳаларида фойдаланилади. Битта монохроматорнинг ўзи спектрнинг бу соҳаларининг барчасини қамраб ололмайди ва ҳар бир асбоб маълум спектр оралиғида ишлаш учун мўлжалланган.

Ишлаш диапазони спектрнинг кўринувчи ва ультрабинафша соҳаларини қамраб оладиган монохроматорлар кенгроқ ишлатилади.

Монохроматорлар керакли тўлқин узунлигидаги ёруғликни олишга мўлжалланган мосламалардир. Монохроматорларни яратишда турли хил оптик ҳодисалардан: ёруғликнинг ютилиши, интерференцияси, дисперсияси ва ҳоказолардан фойдаланилади. Абсорбцион спектроскопия

амалиётида монохроматорлар сифатида ёруғлик фильтрлари ва призмалардан фойдаланиладиган асбоблар энг кўп ишлатилади.

Ёруғлик фильтрларининг бир неча турлари маълум. Нурни монохроматлаш учун фойдаланиладиган оптик ҳодисанинг турига қараб абсорбцион, интерференцион ёки интерференцион-поляризацион ёруғлик фильтрлари ишлаб чиқарилади. Кварц, шиша ва бошқа материаллардан тайёрланган призмалар энг универсал монохроматизаторлар ҳисобланади.

Инфрақизил спектроскопия учун 2LiF , NaCl , KBr ва бошқа ишқорий ҳамда ишқорий-ер металлларнинг галогенидларидан тайёрланган призмалар ишлатилади. Худди шу материалларнинг ўзидан кюветалар ҳам ясалади. Бундай призмалар тўлқин узунликларининг кенг оралиқларида юқори даражада монохроматланган нур олиш имконини беради.

Нурланишни қабул қилувчи мосламалар (рецепторлар). Спектрофотометрларда спектрнинг кўринувчи ва ультрабинафша соҳаларида нурланиш қабул қилувчилар сифатида фотоэлементлар ва фотокўпайткичлардан кенг фойдаланилади. Инфрақизил соҳада эса улар сезгир бўлмаганлиги сабабли бу соҳада ёруғликнинг иссиқлик қабул қилувчиларидан (термоэлементлар, болометрлар) фойдаланилади.

Электромагнит нурланиш ортганида фотонлар энергияси қабул қилувчи мосламани қиздиришга сарфланади. Қабул қилувчи мослама температурасининг ортишини турлича усуллар билан, масалан, термопара ёрдамида аниқлаш мумкин. Қабул қилувчи мослама температурасининг ортиши ва термопара э. ю. к ютилган нурланиш энергиясига мутаносиб бўлади. Бундай қабул қилувчи мосламаларни термоэлементлар деб аталади. Термоэлементларда металллар ёки қотишмалар орасидаги кавшар температурасининг инфрақизил нурланиш таъсирида ўзгаришидан юзага келувчи термо э. ю. к дан фойдаланилади. Термоэлементнинг массаси ва иссиқлик сифими қанча кам бўлса шу нурланиш қувватида температуранинг ортиши ва, демак, термоэлементнинг сезгирлиги шунча юқори бўлади. Шу сабабли термоэлемент жуда юкқа, қорайтирилган гулбарг шаклида ясалади ва микротермопара билан уланади. Иссиқлик узатилишини камайтириш учун термоэлемент ичидаги ҳавоси сўриб олинган идишга жойлаштирилади. Бунда термоэлементнинг сезгирлиги кўпаяди,

аммо унинг инерцияси ҳам ортади. Термопара сифатида мис-константан, кумуш-висмут ва бошқалар кенг кўламда ишлатилади.

Температурани баъзи ўтказгичлар ёки ярим ўтказгичларнинг ом ҳисобидаги қаршилигининг ўзгариши орқали ҳам ўлчаш мумкин. Бу турдаги иссиқликни қабул қилувчи мосламалар болометрлар деб доритилади. Платина, сурьма ёки бошқа металлдан ясалган қорайтирилган юпқа пластинкадан иборат иссиқликка сезгир элемент кўприк схемасига киритилади.

Болометрлар ва термопаралар инфрақизил нурни ўтказувчи махсус дарчалари бўлган, ҳавоси сўриб олинган идишларга жойлаштирилади. Вакуум бузилганида қабул қилувчи мосламаларнинг сезгирлиги кескин пасайиб кетади ва идиш ичидаги ҳавони яна сўриб чиқариб юбориш лозим бўлади.

1.14-§. СИФАТ АНАЛИЗИ

Ютиш спектрлари бўйича сифат анализини ўтказиш учун ютиш полосалари максимумидаги тўлқин узунлигини (ёки частотани) аниқлай билиш керак. Тебраниш (тебраниш-эйланиш) спектрлари энг катта аҳамиятга эга.

Тебраниш-эйланиш спектрларини тажрибада тадқиқот қилиш баъзи частоталардаги полосаларни маълум атомлар гуруҳининг ёки молекуладаги алоҳида атомларнинг тебранишларига мослаш мумкинлигини кўрсатди. Бундай частоталар *характеристик частоталар* деб аталади. Бир хил боғланишга ёки бир хил атомлар гуруҳига эга бўлган турли молекулалар ИҚ спектрларида битта характеристик частота соҳасида ютиш спектрларини ҳосил қилади. Худди ана шу инфрақизил спектрлар сифат анализининг асосини ташкил этади. Характеристик частоталар спектрга қараб молекулада маълум атомлар гуруҳи борлигини аниқлашга ва бу билан модданинг сифат таркиби ҳамда молекуласининг тузилиши ҳақида фикр юритишга имкон беради.

Абсорбцион молекуляр спектрлардаги алоҳида полосаларни бир-бирига таққослаш анча мураккабдир. Полосалар кенг бўлиши туфайли кўпинча турли моддаларнинг ютиш полосалари бир-бирига қўшилиб кетади. Полосанинг кенглиги катта бўлгани учун тўлқин узунликларини топишнинг аниқлик даражасини оширишнинг иложи бўл-

майди. Бундан ташқари, бу ҳол таққослашда ҳам аниқликни оширмайди, чунки ютиш полосаси максимумининг тўлқин узунлиги намунанинг таркиби, эритувчи ва бошқа шароитларга боғлиқ равишда ўзгариши мумкин.

Молекуляр спектрларнинг маъносини тушунишга турли моддаларнинг спектрлари етарли даражада тўлиқ баён этилган яхши атласлар ва жадвалларнинг йўқлиги ҳам халал беради. Бундай атласлар фақат оз сонли бирикмалар учунгина мавжуддир.

Ҳозирги кунда турли хил бирикмаларнинг жуда кўп миқдорлари учун ультрабинафша, кўринувчи ва инфрақизил соҳаларда ютиш спектрлари олинган бўлишига қарамай, улар яхши системалаштирилмаган.

Спектрда абсорбцион полосанинг ҳосил бўлиши яхлит молекуланинг маълум тартибда тузилганлиги ёки унда нур ютиши молекуланинг бошқа қисмларининг тузилишига кам дахлдор бўлган маълум атомлар гуруҳи борлиги туфайлидир. Шу сабабли полосаларни таққослашда улар муайян аниқ бир моддага ёки намуна таркибидаги битта ёки бир неча моддалар молекуласидаги муайян атомлар гуруҳига тааллуқли деб ҳисобланади. Масалан, текширилаётган намунанинг инфрақизил спектридаги 2962 см^{-1} ли ёрқин полоса метил группаси —CH_3 даги C—H валент тебранишларига, $3000\text{—}3600\text{ см}^{-1}$ ли полосалар фақат O—H ёки N—H боғланишларга тааллуқли дейиш мумкин. Спектрнинг шу соҳасида бундай полосаларнинг йўқлиги текширилаётган моддада OH— ва NH— группаларининг йўқлигидан далолат беради.

Инфрақизил спектроскопиядан аорганик моддаларни анализ қилишда ҳам муваффақият билан фойдаланилади. Аорганик моддаларнинг молекуляр тузилишини аниқлаш кўпинча осон бўлади. Модданинг элементар сифат ва миқдорий анализини ўтказиб, унинг кимёвий хоссаларини билган ҳолда дарҳол структура формуласини ёзиш мумкин. Агар модда бир неча изомер шаклларда бўлиш эҳтимоли бўлса, уларни ультрабинафша ва инфрақизил соҳаларидаги спектрларидан фойдаланиб бир-биридан фарқлаш мумкин. Масалан, аниқланган характеристик частота CO_3^{2-} учун 1450 см^{-1} га, SO_4^{2-} учун 1130 см^{-1} , NO_3^{-1} учун 1390 см^{-1} га, NH_4^+ учун 3300 см^{-1} га тенг ва ҳ.

Шуларга ўхшаш кўрсаткичлар асосида минерал моддаларнинг инфрақизил спектрларидан модданинг кимёвий таркибига дахлдор ниҳоятда аҳамиятли маълумотлар олинади.

Электрон ютиш спектрлари сифат анализи учун тебраниш спектрларига қараганда анча кам қўлланилади, чунки улар одатда бир неча кенг ютиш полосалари тарзида бўлади ва кўпинча бир-бирига қисман қўшилиб ҳам кетади.

1.15-§. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ

Ютиш спектрлари бўйича миқдорий молекуляр анализ текшириладиган намунанинг оптик зичлигини текширилувчи модда концентрацияси ва ютувчи қатлам қалинлиги билан боғловчи Бугер-Ламберт-Бер қонунидан фойдаланишга асосланган. Қонуннинг математик ифодасига моляр ютилиш коэффициенти киради, у мазкур тўлқин узунлигидаги нурнинг моддага ютилиш даражасини тавсифлайди.

Текширилувчи модда ҳар бир ютиш полосасининг максимумида моляр ютиш коэффициенти муайян қийматга эга бўлади:

$$C = \frac{A}{\epsilon \cdot l} \quad \text{ёки} \quad C = \frac{A_{\lambda}}{\epsilon_{\lambda} \cdot l}$$

λ индекси A ва ϵ ларнинг қиймати тўлқин узунлиги λ бўлган монохроматик нурланишга дахлдорлигини кўрсатади. Тенгламадан кўриниб туриптики, ўлчашга тўғри келадиган тўлқин узунлиги, оптик зичлик, кюветанинг қалинлиги ва рангли эритманинг концентрацияси фотометрик аниқлашнинг асосий параметрлари ҳисобланади. Фотометрик реакциянинг бориш шароитлари, рангли эритмаларнинг концентрацияси ва барқарорлиги билан боғлиқ кимёвий омиллар ҳам анализга муҳим таъсир кўрсатади.

Анализ шароити текширилувчи системанинг хоссаларига ва ишлатилувчи фотометрик асбобнинг хусусиятларига қараб танланади.

Фотометрик аниқлашнинг оптимал шароити. Фотометрик аниқлашлар эритмада аналитик шакл тўла ҳосил бўлишини ва Бугер-Ламберт-Бер қонунидан чекланмасликни ёки минимал чекланишни таъминлайдиган оптимал шароитларда бажарилади. Улардан энг муҳимлари: эритма рН ининг оптимал қиймати, реагентнинг етарли даражадаги мўл бўлиши, аналитик (фотометрик) реакциянинг танлозчанлиги ва ютилиш учун энг қулай шароитлар танланганлигидир.

pH нинг оптимал қийматини танлаш учун текширилувчи модда ва реагент концентрациялари ўзгармас бўлганида муайян тўлқин узунлигида pH нинг эритма рангининг интенсивлигига таъсири ўрганиб чиқилади. Бунда реагент рангсиз бўлганида ютилиш энг катта бўладиган соҳага ҳисоб қилинади. Рангли эритмаларда оптимум аналитик шакл билан бошланғич реагентларга ютилишлар орасидаги тафовут энг катта бўладиган ҳолга мос келади. Энг қулай шароитда ютиш максимал бўлганида pH нинг кичик ўзгаришлари эритманинг нур ютишига амалда таъсир этмайди. Фотометрланувчи эритманинг pH қиймати тегишли буфер эритмалардан ёки етарли миқдордаги кислота ёки ишқорлардан фойдаланиб бир хилда сақлаб турилади.

Қўшиладиган аналитик реагентнинг миқдори маълум концентрация оралиғидаги аниқланувчи модданинг ҳаммасини аналитик шаклга ўтқозиш учун етарли бўлиши керак. 1.29-расмда келтирилган схемадан кўриниб туриптики, реагентнинг оптимал концентрацияси аниқланувчи модданинг аналитик шаклга тўлиқ ўтказилишига мос келади. Реагентни яна қўшиш реакция маҳсулоти унумини оширмайди ва эритманинг ёруғлик ютишини кўпайтирмайди.

Фотометрланувчи эритма текширилувчи концентрацияларнинг барча оралиғида чин эритмалигича қолиши керак. Агар бу шартни бажариб бўлмаса пастроқ концентрациялар ишлатиш ёки қаттиқ фаза ҳосил бўлишига ҳалақит берувчи ҳимояловчи коллоидлардан фойдаланиш зарур. Баъзан бутун фотометрик аниқлаш схемасини ўзгартиришга тўғри келади.

1.16-§. ФОТОМЕТРИК РЕАКЦИЯЛАР

Фотометрияда рангли бирикмалар олиш учун қўлланадиган кимёвий реакциялар қатор талабларга жавоб бериши керак:

1. Реакция натижасида рангли маҳсулот ҳосил бўлиши керак. Бунга комплекс ҳосил қилишдан фойдаланиш, хромофор группачаларни киритиш, оралаб келувчи λ — боғлари миқдорини ошириш ва бошқа усуллар билан эришилади.

2. Фотометрик реакция маҳсулотининг таркиби ўзгармас бўлиши керак. Масалан, комплекс бирикмаларнинг таркибини барқарор этиш учун муҳитнинг шароити, мўл

реагент, реакцияни ўтказишнинг оптимал вақти танланади.

3. Фотометрик реакция маҳсулотининг ранги жуда интенсив бўлиши керак. Фотометрик реакциялар учун мольяр ютиш коэффициентлари 5000—10000 дан кам бўлмаган маҳсулотлар ҳосил қиладиган реакциялар яроқлидир. Бу ҳолда реакция ниҳоятда сезгир бўлади.

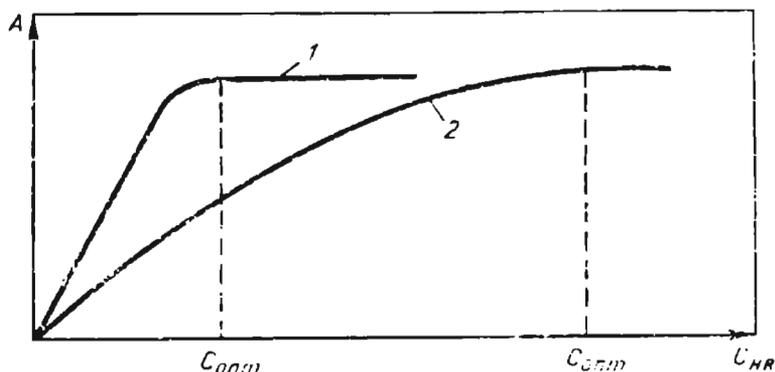
4. Барча фотометрик ўлчашлар мутлақо бир хил шароитларда ўтказилади: зарурий реагентлар текширилувчи эритмага ҳам, таққослаш эритмасига ҳам қўшилади ва pH, температура ҳамда эритмалар ҳажми тенглаштириб турилади.

5. Фотометрик реакциялар керакли йўналишда тўлиқ бориши керак.

6. Фотометрик реакция танловчан бўлиши ва фақат муайян компонент билангина содир бўлиши керак.

Фотометрик реакциялардан аорганик моддалар анализда ҳам, органик моддаларни текширишда ҳам кенг кўламда фойдаланилади.

Тўлқин узунлиги. Фотометрик анализнинг ҳар қандай турида ҳам аналитик шаклга ютилиш спектрофотометрда ишланганда оптимал тўлқин узунлигида ва электроколориметрда ишланганда тўлқин узунликларнинг оптимал оралигида аниқланади. Бунда аналитик шаклнинг ютиши билан бошлангич реагентларнинг ютиши орасидаги энг катта фарққа қараб иш юритилади. Уларнинг спектрла-



1.39-расм. Фотометрик аниқлашларда реагентнинг оптимал концентрациясини танлаш:

1 — сарқарор комплекс бирикма ҳосил бўлишида; 2 — беқарор комплекс бирикма ҳосил бўлишида;

ридаги ютилиш максимумларини, уларнинг баландлигини, ютиш чизиғи контурининг шаклини, фотометрик асбобнинг айна спектр соҳасидаги сезгирлигини эътиборга олиш зарур (1.30-расм).

Аналитик шакл эритмасининг нур ютиши доимо таққослаш эритмасининг нур ютишига нисбатан ўлчанади, бу эритманинг нур ютиши оптик нолга тенг, деб қабул қилинади. Таққослаш эритмаси таркибида аниқланувчи компонентдан бошқа барча бошланғич моддалар бўлади.

Ёруғликни ўтказиш (оптик зичлик). Фотометрик асбобнинг ўлчаш мосламаси одатда ёруғлик ўтказиш коэффициенти T нинг барча қийматларида хатолик ΔT га эга бўлади. Шунга боғлиқ равишда оптик зичлик birlikларидаги хатолик ΔA барча оралиқда бир хил бўлмайди. Шу сабабли баъзи масалаларни ечишда оптик зичликдан кўра ўтказиш коэффициентидан фойдаланиш қулайроқ бўлади. 1.31-расмдан кўригиб туриптики, мутлақ хатолик ΔT бир хил бўлганида аниқланувчи концентрациянинг мутлақ хатолиги ΔC эритма концентрацияси ортиши билан кўпайиб боради; $\Delta C_2 > \Delta C_1$ бўлса ҳам $\Delta T_2 = \Delta T_1$.

Нисбий хатолик $\Delta C/C$ концентрация ортиши билан камаяди ва мутлақ хатолик ΔC ортиши билан кўпаяди. T нинг қандай қийматларида нисбий хатолик $\Delta C/C$ минимал бўлишини аниқлаш учун қуйидаги тенгламани кўриб чиқамиз:

$$-\lg T = A = \epsilon \cdot C \cdot l.$$

Ифодага мувофиқ

$$C = -\frac{\lg T}{\epsilon \cdot l} \quad (1)$$

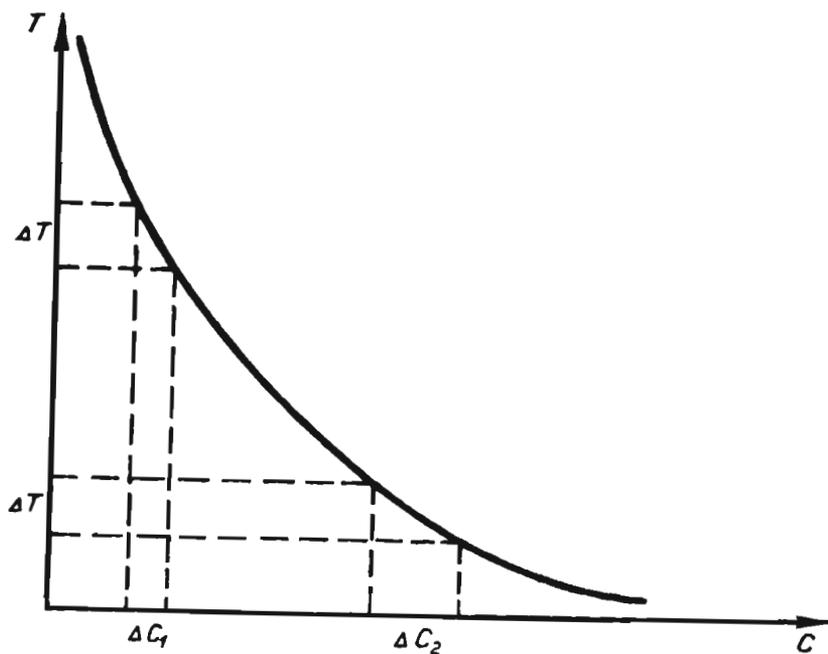
ни оламир ва уни дифференциаллаб

$$dc = -\frac{dT}{2,3T \epsilon \cdot l} \quad (2)$$

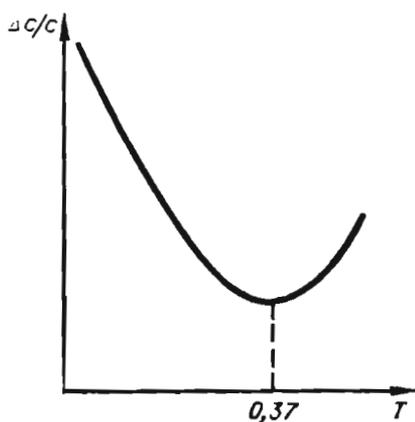
ни келтириб чиқарамиз. (1) ва (2) тенгламаларни бирлаштирилса:

$$\frac{dC}{C} = \frac{dT \cdot \epsilon \cdot l}{\epsilon \cdot l \cdot 2,3 T \lg T} = \frac{dT}{T \ln T} \quad \text{ёки} \quad \frac{\Delta C}{C} = \frac{\Delta T}{T \ln T} \quad (3)$$

ΔT нинг маълум қийматида T га турли сон қийматларни бериб тенглама (3) орқали нисбий хатолик $\Delta C/C$ ни ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бундай ҳисоблаш натижалари 1.32-расмда график шаклда ифодаланган. Ундан кўринадикки, T нинг жуда кичик ва жуда катта қийматларида нисбий хатолик кескин ортар экан. T нинг ўртача қийматларида эгри чизиқ минимум орқали ўтади.



1.31-расм. Ёруғлик ўтказиш коэффициентини T нинг концентрация C га боғлиқлиги.



1.32-расм. Нисбий хатоликнинг эритма ёруғлик нурини ўтказиш хусусиятига боғлиқлиги.

Ёруғлик ютувчи қатламнинг қалинлиги. Бугер-Ламберт-Бер тенгласига кўра оптик зичликнинг қиймати қатлам қалинлигига тўғри мутаносиб. $A = \Xi \cdot C \cdot l$ Бошқа шароитлар бир хил бўлганида қатлам қалинлиги ортиши билан оптик зичлик ва демак, сезгирлик ҳам ортиши керак. Аммо қатлам қалинлиги (оптик йўл узунлиги) ортганида ёруғликнинг сочилиши билан боғлиқ исрофлар айниқса эритмалар билан ишланганда кўпаяди. Қатлам қалинлиги 5 см дан ортиқ бўлган кюветалар, одатда, фотометрик аниқлашлар учун ишлатилмайди.

1.17-§. МОДДАЛАРНИ ФОТОМЕТРИК АНИҚЛАШ УСУЛЛАРИ

Стандарт ва аниқланувчи рангли эритмаларнинг оптик зичликларини таққослаш усули. Модда концентрациясини аниқлаш учун текширилувчи эритмадан озроқ олиб, ундан фотометрлаш учун рангли эритма тайёрланади ва унинг оптик зичлиги ўлчанади. Сўнгра шунга ўхшаш йўл билан аниқланувчи модданинг маълум концентрацияли рангли уч-тўртта стандарт эритмаси тайёрланади ва шу кюветаларнинг ўзида уларнинг оптик зичлиги ўлчанади.

Таққосланувчи эритмалар оптик зичликларининг қийматлари: аниқланувчи эритма учун $A_x = e_\lambda \cdot C_x \cdot l_x$, стандарт эритма учун $A_{ст} = e_{\lambda ст} \cdot C_{ст} \cdot l_{ст}$ бўлади. Тенгламаларнинг бирини иккинчисига бўлсак,

$$\frac{A_x}{A_{ст}} = \frac{\bar{e}_\lambda \cdot C_x \cdot l_x}{e_\lambda \cdot C_{ст} \cdot l_{ст}}$$

ни оламир.

$l_x = l_{ст}$ ва $l_\lambda = \text{const}$ бўлгани сабабли

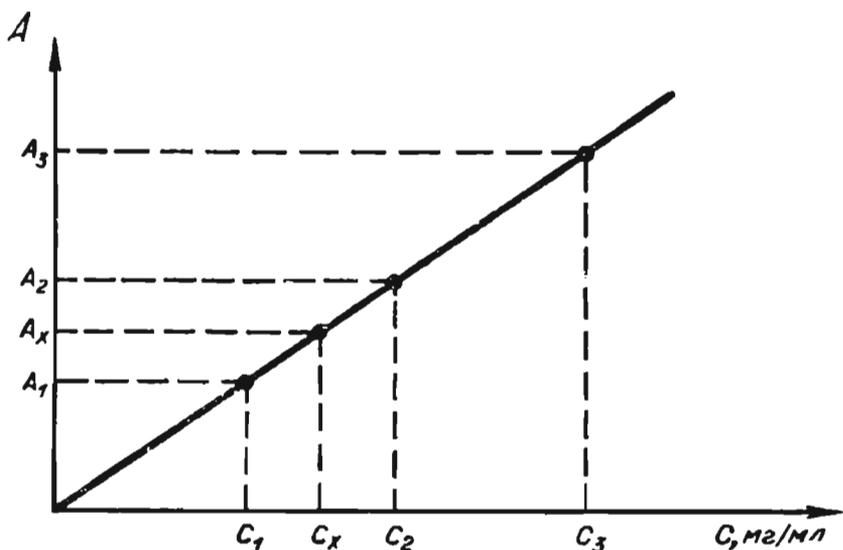
$$C_x = \frac{A_x \cdot C_{ст}}{A_{ст}}$$

Таққослаш усулидан бир мартаба аниқлашлардаги нафойдаланиш мумкин. У нур ютилишининг асосий қонунига риоя қилишни талаб этади.

Даражалаш графиги усули. Бугер-Ламберт-Бер қонунига биноан оптик зичлик — концентрация координатларидаги график тўғри чизиқли бўлиши ва тўғри чизиқ координата бошидан ўтиши керак. Одатда даражалаш графиги камда учта нуқта бўйича тузилади. Бу текширишнинг ишончли ва аниқ бўлишини таъминлайди.

Даражалаш графиги усулида модда миқдорини аниқлаш учун 5—8 хил турли концентрацияли стандарт эритмалар серияси тайёрланади. Стандарт эритмалар концентрациялари оралигини танлашда шунга эътибор бериш керакки, тайёрланадиган эритма текширилувчи эритма концентрацияларининг эҳтимолий ўзгариш соҳаларини қамраб оладиган бўлиши ва текшириладиган эритманинг оптик зичлиги даражалаш эгри чизигининг ўрталарига мос келиши мақсадга мувофиқдир.

Стандарт эритмаларнинг оптик зичликларини ўлчаш асосида боғланиш эгри чизиги тузилади (1.33-расмга қ.) Олинган эгри чизиқ даражалаш эгри чизиги (даражалаш графиги) дейилади.



1.33-р а с м. Даражалаш графиги

Бугер-Ламберт-Бер қонунидан четлашилганда, яъни $A-C$ чизиқли боғланиши бузилганида график тузиш учун олинган нуқталар сони оширилиши керак. Даражалаш графигларидан фойдаланиш фотометрик ўлчашнинг энг кўп тарқалган ва аниқ усулидир. Бу усулдан кўп сонли бир-бирига ўхшаш анализларни ўтказишда фойдаланилади.

Қўшиш усули. Қўшиш усули таққослаш усулининг бир туридир. Эритма концентрациясини бу усулда аниқлаш текширилатган эритма билан шу эритмага аниқланувчи моддан маълум миқдорда қўшилган эритманинг оптик зичликларини таққослашга асосланган. Усулнинг моҳияти қуйидагидан иборат: Аввал таркибда аниқланувчи компонент бор номаълум концентрацияли C_x аниқланувчи текширилатган эритманинг оптик зичлиги A_x аниқланади. Сўнгра текширилатган эритмага аниқланувчи компонентдан маълум миқдорда $C_{ст}$ қўшилади ва оптик зичлик $A_{x+ст}$ яна ўлчанади. Текширилатган эритманинг оптик зичлиги:

$$A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l \quad (1)$$

стандарт қўшилган текширилувчи эритманинг оптик зичлиги эса

$$A_{x+ст} = \varepsilon \cdot l (C_x + C_{ст}) \quad (2)$$

тенглама (1) ни (2) га бўлиб, қуйидагини оламир:

$$\frac{A_x}{A_{x+ст}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст}} \quad \text{ёки}$$

бундан

$$A_x(C_x + C_{ст}) = A_{x+ст} \cdot C_x$$

$$A_x \cdot C_{ст} = A_{x+ст} \cdot C_x - A_x \cdot C_x \quad \text{ёки}$$

$$A_x \cdot C_{ст} = C_x (A_{x+ст} - A_x); \quad C_x = C_{ст} \frac{A_x}{A_{x+ст} - A_x}$$

Қўшиш усулидан, одатда, бегона аралашмаларнинг халақит берувчи таъсирини йўқотиш, бир қатор ҳолларда эса фотометрик аниқлаш усулининг тўғрилигини баҳолаш учун фойдаланилади. Бу усул рангли текширилувчи ва стандарт қўшилган эритмаларни фотометрлашда бир хил шароитлар яратиш имконини беради. Шунинг учун бу усулдан турли элементларнинг кам миқдорларини бегона моддаларнинг катта миқдорлари иштирокида аниқлаш, туз эритмаларининг анализда фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

Номаълум концентрацияни формула бўйича ҳисоблаш йўли билан ёки

$$A_{x+ст} = f(C) \quad !$$

координаталардаги график орқали топилади.

Дифференциал фотометрия усули. Тўқ рангли эритмаларни фотометрлашни дифференциал фотометрия усулида муваффақият билан амалга ошириш мумкин. Усулнинг моҳияти шундан иборатки, рангли текширилувчи ва стандарт эритмаларнинг оптик зичликлари ютиши нолга тенг бўлган тоза эритувчиникига нисбатан эмас, балки элементнинг концентрацияси текшириляётган эритманикига яқин бўлган рангли эритмасига нисбатан ўлчанади. Масалан, оддий фотометрияда номаълум концентрацияли текширилувчи эритмадан ўтган ёруғлик интенсивлиги I_x тоза эритувчидан ўтган ёруғлик интенсивлиги I_0 билан таққосланади. Бундай эритманинг ёруғлик ўтказиш коэффициенти интенсивликлар нисбатига тенг бўлади:

$$T_x = \frac{I_x}{I_0}$$

Дифференциал фотометрияда ёруғликнинг иккинчи нури эритувчидан эмас, аниқ концентрацияли C_T рангли таққослаш эрит-

маси деб аталувчи эритма орқали ўтади. Таққослаш эритмасининг интенсивлиги I_T билан белгиланади. Текшириляётган эритмадан ўтган ёруғлик интенсивлиги I_x . Интенсивликлар нисбати $\frac{I_x}{I_T}$ шартли ўтказиш коэффициентини дейилади:

$$T'_x = \frac{I_x}{I_T}$$

I_T нинг I_0 га нисбати таққослаш эритмасининг ўтказиш коэффициентини тавсирлайди:

$$T_T = \frac{I_T}{I_0}$$

ва $I_x = T_x \cdot I_0$ бўлгани учун

$$I_T = T_T \cdot I_0, \quad \frac{I_x}{I_0} = T'_x = \frac{T_x}{T_T}$$

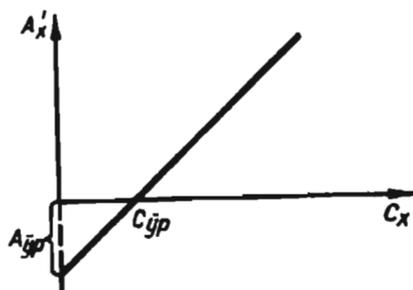
Ўтказиш коэффициентларидан оптик зичликларга ўтилганида

$$A'_x = A_x - A_T$$

$$A'_x = \epsilon \cdot l \cdot C_x - A_T \quad (1)$$

Бу ерда A'_x нисбий оптик зичлик.

Тенглама (1) нисбий оптик зичлик ҳақиқий оптик зичлик сянгарини рангли модда концентрациясига мутаносиблигини кўрсатади. Аммо $A'_x - C_x$ тўғри чизиғи координата бошидан ўтмайди (1.34-расм).



1.34-расм. Дифференциал фотометрияда фойдаланиладиган даражалаш графиги

Агар текширилувчи эритманинг оптик зичлигини $A = 4,0$ деб қабул қилсак (уни оддий фотометрия усулида етарли аниқликда ўлчаб бўлмайди), эритувчи ўрнига таққослаш эритмасини олиб ($A_T = 3,0$) нисбий оптик зичликни топамиз:

$$A'_x = A_x - A_T = 4,0 - 3,0 = 1,0.$$

Буни етарли даражада аниқлик билан ўлчаш мумкин бўлади.

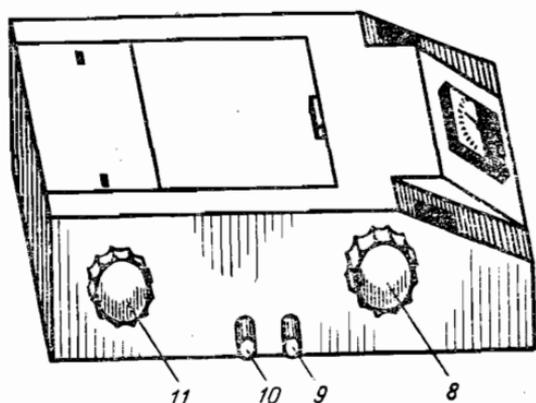
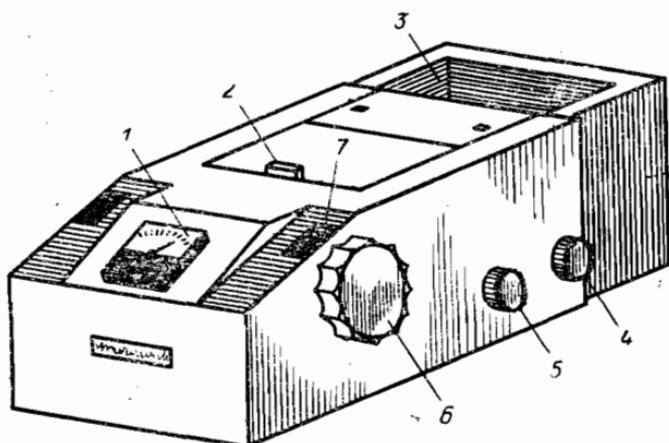
Шундай қилиб, дифференциал фотометрия аниқ фотометрик ўлчашларни ўтказишга яроқли концентрациялар соҳасини анчагина кенгайтиради.

Экстракцион-фотометрик усуллар. Аналитик кимёда экстракцион усуллардан кенг фойдаланилади. Бунда экстрактдаги текширилувчи компонентни фотометрик усулда ҳам, бошқа ҳар хил усулларда ҳам (полярографик, спектрал ва ҳ.) аниқлаш мумкин. Экстракцион усулларнинг баъзи гуруҳларида текширишни фотометрик усулда яқунлаш жуда самарали бўлади ва текширишнинг зарурий тезлиги ҳамда аниқлигини таъминлайди. Булар экстракцион-фотометрик усуллар деб аталади. Экстракцион-фотометрик усуллар аниқланувчи моддани экстракциялаб олиб, сўнгра фотометрик усулда аниқлашга асосланган. Бу усулдан мураккаб аралашмаларни анализ қилишда, бир модданинг кам миқдорларини бошқа моддаларнинг катта миқдорлари иштирокида аниқлашда, асосий компонентлар иштирокида қўшимчаларни аниқлашда, шунингдек, аралашмадаги қизиқтирувчи элементни бевосита аниқлаш қийин бўлган ҳолларда фойдаланилади. Кам миқдордаги қўшимчалар экстракцияланганида улар ажралиб чиқишдан ташқари концентрланади ҳам. Анализнинг бу усулида аниқланувчи микрокомпонент сувда эрувчан, рангли бирикмага айлантирилади, экстракцияланади ва экстракт фотометрланади. Модда миқдори даражалаш графиги усулида аниқланади. Бунда аниқланувчи компонентнинг рангли бирикмаси сувда эрувчан бўлиши шарт эмас.

Турли лигандли комплекс бирикмаларни экстракциялаш аналитик кимёнинг тез ривожланаётган йўналишларидан биридир. Бунда турли лигандли комплекслардан фақатгина комплекс ҳосил қилувчи металл ионларини аниқлашда эмас, балки анион-реагентларни (лигандларни) аниқлашда ҳам фойдаланилади. Аралаш экстракцияланувчи комплекслар ҳосил бўлишида лигандларнинг ҳар хиллиги экстракцион фотометрик анализ усулининг сезгирлиги ва танловчанлигини оширишга кенг имконият яратади.

Экстракцион-фотометрик усулларда металлларни аниқлаш учун турли хил экстракцион системалардан фойдаланилади. Улар аниқланувчи компонентнинг кимёвий табиатига, эриган моддалар таркибига ва экстракциялаш шароитига боғлиқ равишда танланади.

Экстракцион-фотометрик усул атом ва ярим ўтказгичлар техникасида ишлатилувчи ниҳоятда тоза моддалардаги жуда кам миқдорларда бўладиган қўшимчаларни аниқлашда айниқса катта аҳамият касб этмоқда.

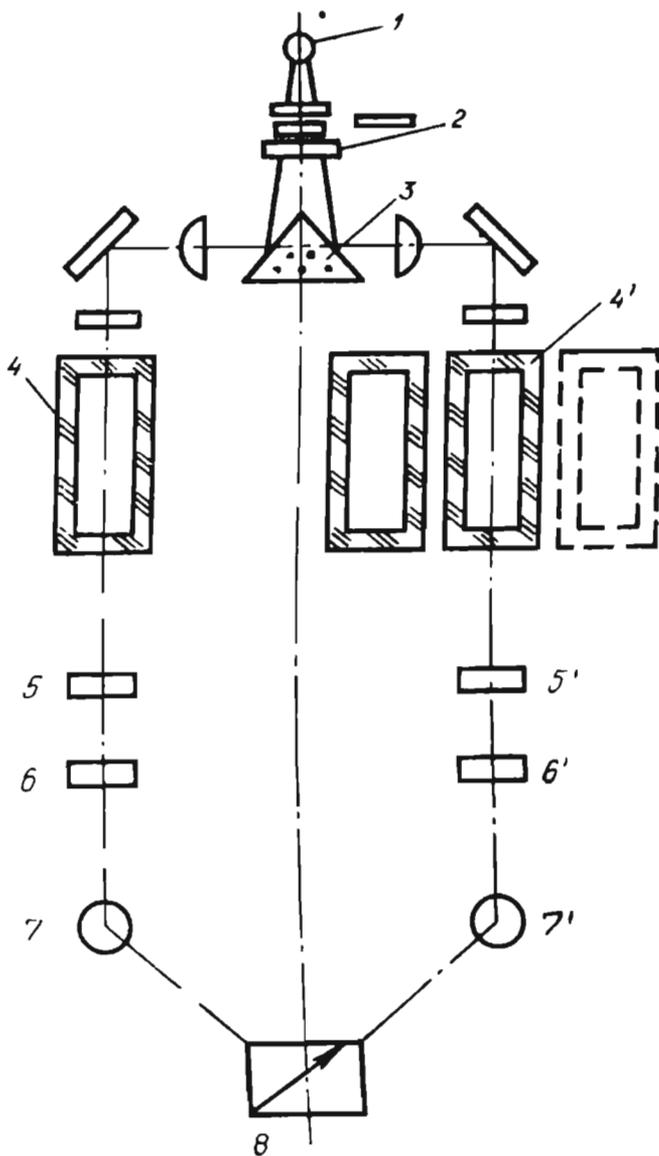


1.36- расм. ФЭК-56М фотоколориметрларнинг схемаси::

1 — ёруғлик манбаи; 2 — ёруғлик фильтри; 3 — призма; 4 — эритувчи ёки тақдослаш эритувчиси солинган клювета; 5 — ҳаракатланувчи диафрагма; 6 — компенсациялаш диафрагмаси; 7 — фотозлементлар.

ган. Бу асбоблар эмульсиялар, суспензиялар ва коллоид эритмаларнинг ўтувчи ёруғликни тарқатиш интенсивлигини nisбий ўлчаш имконини ҳам беради.

Барча фотометрик асбобларда нурнинг 100% дан 5% гача ўтказилишини ($A=0\div 1,3$) ўлчаш мумкин. Ўтказиш шкаласининг 5 дан 0,1% гача ($A=1,3\div 3$) бўлган қисми тахминий аниқлашлар учун хизмат қилади. Ёруғлик ўтказишни ўлчашдаги асбобнинг мутлақ хатолиги $T=1\%$ дан ошмайди.



1.37-расм. ФЭК-56М нинг оптик схемаси

ФЭК-56М, ФЭК-56 асбобларда ёруғлик манбаи сифатида чўғланиш лампаси рН-35 (8В,—35Вт) ва қуввати 120 Вт ли ўта юқори босимли симоб-кварц лампаси ДРК-120 дан фойдаланилади, улар 315—630 нм оралиғи-

да ишлашга имкон беради. Барча асбоблар тор полосали ёруғлик филтрлари билан таъминланган, бу филтрларнинг спектрал тавсифи 1.3-жадвалда келтирилган (1.35-расм).

КФК, ФЭК-56 ва ФЭК-56 М туридаги фотокolorиметрларнинг умумий ва оптик схемаси 1.36 ҳамда 1.37-расмларда келтирилган.

Ёруғлик манбаи 1 дан чиққан ёруғлик оқими ёруғлик филтрлари 2 дан ўтиб, призма 3 га тушади. Унда оқим иккита — чап ва ўнг тармоққа бўлинади. Сўнгра параллел оқимлар кюветалар 4—4', диафрагмалар 5—6' дан ўтиб, дифференциал схема бўйича доимий ток кучайтиргичи орқали микроамперметрга уланган фотоэлемент 7 га тушади.

Унгадаги ёруғлик оқимига кетма-кет эритувчи (ёки таққослаш эритмаси) солинган кювета 4 ни ёки текширилувчи эритмали кювета 4' ни киритиш мумкин. Ёруғликнинг ўнг оқимида жойлашган сурилма диафрагма 5 ўзи билан бириктирилган барабан айланганида ўнг фотоэлементга тушувчи ёруғлик оқимининг қийматини ўзгартиради. Унг томондаги барабан ўлчовчи, чап томондагиси эса компенсацияловчи ҳисобланади.

Фотоэлементлар. Фотокolorиметрия ва спектрофотометрияда рангли эритманинг ёруғликни ютиш даржаси фотоэлементлар воситасида аниқланади. Фотоэлемент колориметрланувчи эритма орқали ўтувчи ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантириб беради. Фотоэффект қонунларига биноан ҳосил бўлувчи фототокнинг кучи фотоэлементга тушувчи ёруғликнинг интенсивлигига тўғри мутаносибдир:

$$i = kI$$

Ёруғлик филтрлари. Фотометрик анализнинг аниқлигини ва сезгирлигини ошириш учун аралаш (оқ) нурнинг ютилишидан эмас, балки фотометрланувчи рангли эритмага максимал ютилувчи нурларнинг ютилишидан фойдаланиш айна муддао бўлади. Спектрнинг барча кўринувчи соҳасидан маълум тўлқин узунлигидаги нурларни ажратиб олиш учун ёруғлик оқимларининг йўлига ютувчи эритмалардан олдин ёруғлик филтрлари деб аталувчи ёруғликни танлаб ютувчи мосламалар жойлаштирилади. Ёруғлик филтрлари кювета томон йўналган ёруғлик оқими йўлига жойлаштирилгач, асосан рангли эритмага ютиладиган нурлардан ташқари барча нурларни ютади. Ёруғ-

лик филътрлари сифатида рангли шаффоф плёнкалар, шишалар, рангли суюқликлар ва интерференцион ёруғлик филътрларидан фойдаланилади. (Иловадаги 3-жадвал).

Спектрнинг 350—750 нм соҳаси учун ишлатиладиган интерференцион ёруғлик филътрлари тўпламларининг ўтказиш соҳаси 10—40 нм бўлади.

Спектрофотометрларда нурланиш дифракцион тўрлар ёки призмалар ёрдамида компонентларига ажратилади. Олинган спектр ёруғлик нурларининг фақат тор дастасинигина ўтказувчи тирқишга йўналтирилади. Призмани айлантириш ёки тирқишни силжитиш орқали спектрнинг барча кенглигидаги монохроматик нурларни кетма-кет ўтказишга эришилади.

ФЭҚ-56М асбобида ишлаш тартиби. 1. Асбобда таъминлаш блоки ва чўғланиш лампаси уланганидан 15—20 минут ўтгач — асбоб барқарор ишлаш режимига ўтгандан кейин ўлчашни бошлаш мумкин. Симоб лампаси ўлчаш бошланишидан 10—15 минут олдин занжирга уланади.

2. Симоб лампасини зарурат бўлмаганида иш ҳолатида қолдириш ярамайди, чунки бунда унинг хизмат қилиш муддати қисқаради.

3. Эритманинг ёруғлик ўтказиши ёки оптик зичлиги ўлчанади. Ўлчашда кюветанинг қопқоғи берк бўлади. Аввало асбобнинг; «электр нол» ҳолати ўрнатилади. Бунинг учун даста 3 ни бураб (1.36-расмга қ.), парда ёрдамида ёруғлик оқимининг йўли тўсилади. Тутқич 10 орқали микроамперметр кўрсаткичи «нол—0» ҳолатига келтирилади ва парда очилади. Тутқич 11 воситасида ёруғлик оқимига танланган ёруғлик филътри киритилади. Барча ўлчашлар электросхеманинг сезгирлиги микроамперметрнинг 1—3 бўлмасига тенг келадиган ҳолатда олиб борилади; бунда ўлчов диафрагмаси тутқич 6 орқали 1% ёруғлик ўтказишга мослаб очилади. (Асбобнинг сезгирлигини ўлчов диафрагмаси 1% ўтказишга мослаб очилганида микроамперметр шкаласида кўрсаткич неча даражада силжиши орқали аниқланади). Асбобнинг кўрсатилган сезгирлиги тутқичи 9 ни бураб ўрнатилади.

Чапки ёруғлик оқимига ўлчашнинг бошидан охиригача эритувчили (ёки таққослаш эритмаси солинган) кювета ўрнатилади. Агар эритувчи рангсиз бўлса, чапдаги фотоэлемент ёруғлик оқимининг иссиғи таъсирида исишнинг олдини олиш учун чап ёруғлик оқимига дистилланган сувли кювета ўрнатиш тавсия этилади. Унг ёруғлик оқимига текширилаётган эритмали кювета ўрнатилади.

Ўнг барабан 7 тутқичи 6 ни бураб ёруғлик ўтказиш шка-
ласини 100 бўлимига қўйилади. Чап барабанни (тутқич
8 ни) айлантириб, микроамперметр кўрсаткичи «0» га
келтирилади. Агар чап барабан ёрдамида «0» га қўйиш-
нинг иложи бўлмаса, унда ўнг ёруғлик оқимиға (ёруғлик
дарчасига) асбоб комплектидаги сусайткич «1» ёки «2»
ни ўрнатиш керак. Сўнгра тутқич 5 ни бураб ўнг оқимда-
ги эритмали кювета эритувчили (ёки таққослаш эритма-
ли) кювета билан алмаштирилади. Бунда микроампер-
метрнинг «0» га ўрнатилган стрелкаси силжийди. Ўнг
ўлчов барабанни айлантириш йўли билан стрелка бошлан-
ғич «нол» ҳолатга келтирилади ва текширилувчи эритма-
нинг ёруғлик ўтказиши (оптик зичлиги) ўнг барабан 7
шкаласи бўйича ҳисобланади.

Ўлчаш жараёнида рўй бериши мумкин бўлган тасоди-
фий хатоларнинг олдини олиш учун биттагина ўлчаш
билан чегараланмаслик керак.

Эритмадаги модда концентрациясини аниқлаш. Қўйи-
дагиларга риоя қилиш тавсия этилади:

1. *Ёруғлик фильтрини танлаш.* Агар текширилаётган
эритманинг ютиш спектри номаълум бўлса, унинг тахми-
ний кўриниши қўйидагича аниқланади: Кюветани текши-
рилаётган эритма билан тўлдириб, унинг оптик зичлиги
барча ёруғлик фильтрларидан кетма-кет фойдаланиб ўл-
чанади. Олинган маълумотлар асосида $A=f(\lambda)$ боғланиш
графикли тузилади. Спектрнинг оптик зичлик максимал
қийматга эга бўлган ва тўлқин узунлиги ўзгарганида кам
ўзгарувчи соҳаси танланади.

Максимал ўтказиш соҳаси текширилувчи эритма юти-
лиш спектрининг кўрсатилган қисмига мос келувчи ёруғ-
лик фильтри танлаб олинади. Агар бу шартга бир неча
ёруғлик фильтри мос келса улардан фотоэлементнинг сез-
гирлиги юқорироқ бўладигани танланади. Ёруғлик филь-
трини эритманинг ўлчанган оптик зичлигининг энг катта
қийматига қараб ҳам танлаш мумкин.

2. *Кювета танлаш* ўлчанувчи оптик зичликларнинг
оптимал диапазониға боғлиқ. ФЭК-56 М асбобида қўйида-
ги кюветалар тўплами бўлади:

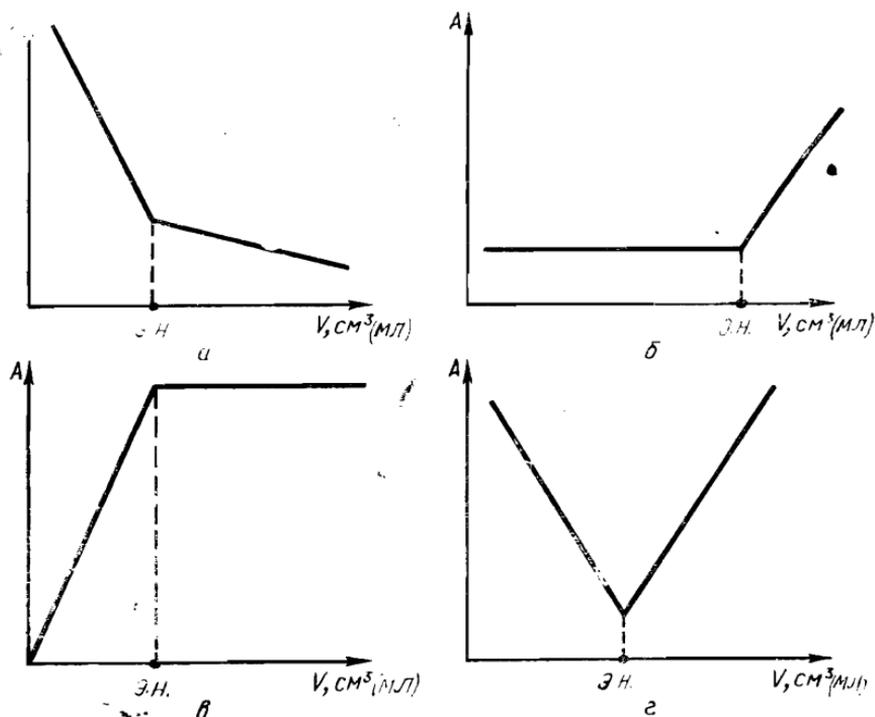
Микрокюветанинг ишчи узун- лиги, мм	50	30	20	10	5	3	1
Кюветанинг ҳажми, мл	20	14	9	5	2,3	1,4	0,5

3. Концентрацияни аниқлаш усулини танлаш.

1.19-§. ФОТОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Фотометрик титрлаш усулида эквивалентлик нуқтаси фотометрик ўлчашлар ёрдамида аниқланади. Бундай титрлаш давомида реакция компонентларидан бирининг — аниқланувчи модда, титрант ёки реакция маҳсулотининг ёруғлик ютиши ўлчанади. Титрлаш вақтида аниқланувчи модда, титрант ва реакция маҳсулотининг концентрациялари ўзгаргани сабабли титрланувчи эритмада ёруғлик ютишининг ўзгариши кузатилади. Эквивалентлик нуқтаси график усулда топилади. Бунинг учун титрлаб бўлинмаган эритмани тавсифловчи бир неча нуқта ва ўта титрланган эритма учун бир неча нуқтага эга бўлиш кифоядир.

Ёруғлик ютилишининг титрант ҳажмига боғлиқлик графигини тузиб, титрлаш эгри чизигидаги эгилиш нуқтаси, яъни эквивалентлик нуқтаси аниқланади. Оптик зичликнинг ўзгариши реакциянинг ютувчи компонентига боғлиқ



1.38- р а с м. Фотометрик титрлаш эгри чизиқлари

равишда турлича бўлади. Фотометрик титрлаш эгри чизикларининг энг кўп учрайдиганларини кўриб чиқамиз (1.38-расм).

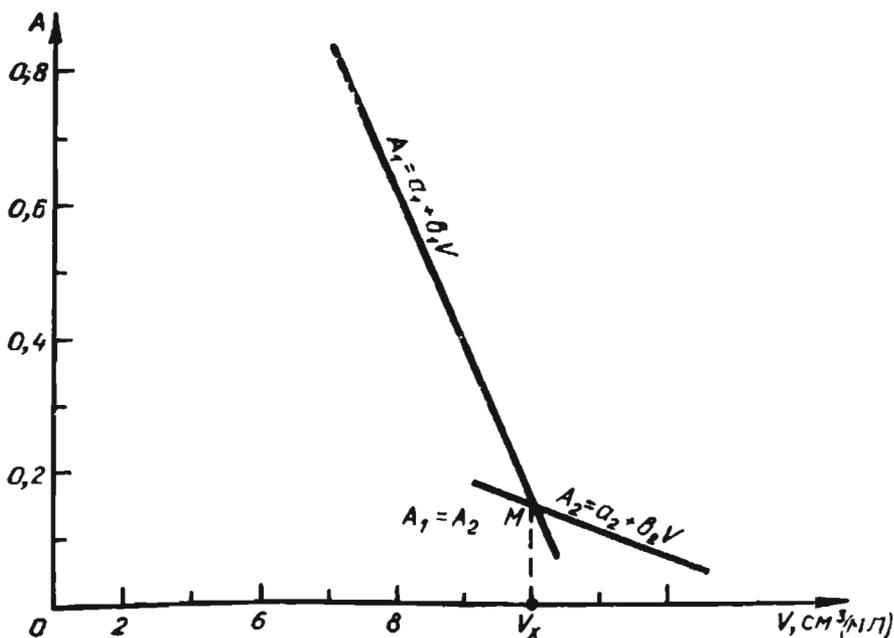
1. Текширилаётган модданинг ютиши бўйича (1.38-расм, а). Титрлаш давом этган сари модда концентрацияси камайиб боради ва эквивалентлик нуқтасида минимумага етади. Эритманинг ёруғлик ютиши ҳам камайиб бориб, эквивалентлик нуқтасида минимумага етади, сўнгра ўзгармай қолади (ёки суюлиш натижасида озгина камаяди). Титрлаш эгри чизигининг эгилиш нуқтаси эквивалентлик нуқтасидир. Эгилишда эритманинг ютиши бир текисда ўзгариши мумкинлиги сабабли титрлаш эгри чизигининг тўғри қисмларини кесишгунча давом эттириб эквивалентлик нуқтаси топилади.

2. Титрантнинг ютиши бўйича (1.38-расм, б). Титрант модда билан реакцияга киришаётганида у эритмада ортиқча бўлмайди ва эритманинг ёруғлик ютиши ўзгармайди. Эквивалентлик нуқтасига етгандан кейин эритмада титрантнинг ортиқчаси пайдо бўлади, титрлаш давом эттирилгани сари унинг концентрацияси ортиб боради, тегишлича ёруғлик ютилиши ҳам ортиб боради.

3. Реакция маҳсулотининг ютиши бўйича (1.38-расм, в). Титрлаш давом этган сари реакция маҳсулотининг концентрацияси ва, десмак, эритманинг нур ютиши ҳам ортиб боради. Эквивалентлик нуқтасига етгандан кейин реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши тўхтаганлиги сабабли эритманинг нур ютиши ўзгармай қолади.

4. Текширилаётган модданинг ва титрантнинг нур ютиши бўйича (1.38-расм, г). Эквивалентлик нуқтасига етгунча модда концентрацияси камайганлиги сабабли эритманинг нур ютиши ҳам камайиб боради. Эквивалентлик нуқтасига етгандан кейин эса титрантнинг концентрацияси ортиб бориши туфайли эритманинг нур ютиши ҳам ортади. Фотометрик титрлашда эквивалентлик нуқтасида титрантнинг ҳажми график усулда (1.39-расм) титрлаш эгри чизиги тўғри қисмларининг кесишиш нуқтаси (титрант ҳажми V_T га мос келувчи) бўйича ёки титрлаш эгри чизигининг эквивалентлик нуқтасидан олдинги ва кейинги тўғри қисмларини ифодалайдиган иккита тенгламалар системаси ёрдамида аниқланади.

Суюлтирилган ёки нимранг эритмаларни титрлашда титрлаш эгри чизиги кескин минимумга эга бўлмайди. Бундай системаларда эквивалентлик нуқтасини топиш учун мураккаброқ тузилишдаги графиклардан фойдала-



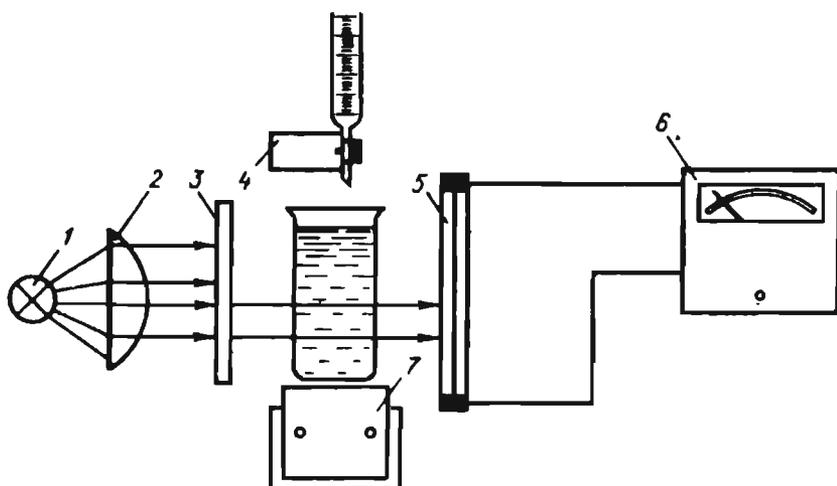
1.39- р а с м. Фотометрик титрлаш эгри чизиқлари тенгламаси.

нишга ёки махсус математик йўл билан ишлаб чиқишга тўғри келади.

Фотометрик титрлаш усулининг асосий афзаллиги кўпинча бошқа усуллар билан титрлашнинг иложи бўлмаган суюлтирилган ва нимранг эритмаларни анализ қилиш, шунингдек, титрлаш жараёнини автоматлаштириш мумкинлигидадир.

Титрант ҳажмини билган ҳолда эритма концентрацияси ҳисоблаб топилади. Ишлатилган асбобнинг турига қараб титрлаш фотометрик титрлаш (фотоэлектроколориметрда) билан спектрофотометрик титрлашга (спектрофотометрда) ажратилади.

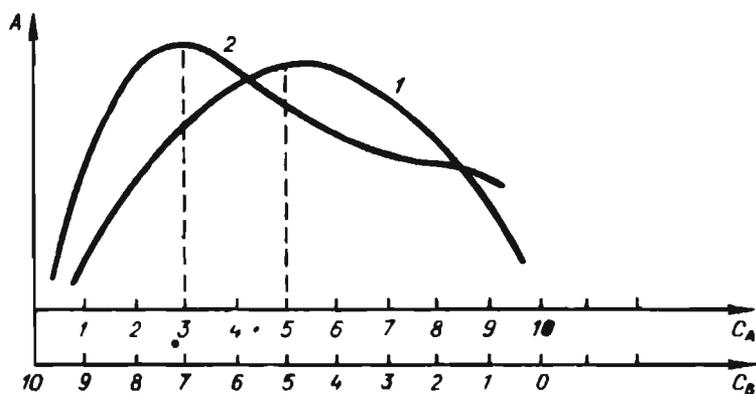
Фотометрик титрлашни ўтказиш учун махсус титрловчилар (Т — 107, ФЭТ — УНИИЗ ишлаб чиқилган бўлиб (140-расм), уларда нурланиш манбаидан 1 чиқувчи ёруғлик конденсор 2, ёруғлик фильтри 3 дан ўтиб, титрланувчи эритмали кювета 8 га тушади ва ток ўлчов асбоби 6 да қайд этилувчи фотоэлемент 5 да тўхтади. Кюветадаги эритма магнит аралаштиргич ёрдамида аралаштирилади. Эритма автоматик титрлаш блоки 4 да титрланади.



1.40- расм. Фотометрик титрлаш схемаси.

Фотометрик усул эритмадаги комплекс бирикмаларнинг таркиби ва барқарорлигини текширишга имкон беради. Фотометрик ўлчашларнинг соддалиги ва етарли даражада аниқлиги туфайли фотометрик усуллардан эритмада содир бўлувчи реакцияларни, айниқса рангли реакцияларни тадқиқ қилишда кенг фойдаланилади.

Комплексе бирикмаларнинг таркибини аниқлашнинг жуда кўп усуллари ишлаб чиқилган. Кўп ишлатилувчи тақрибий изомоляр сериялар усулини кўриб чиқайлик. Бу



1.41- расм. Оптик зичликнинг концентрациялар нисбатига боғлиқлиги.

усулдан фойдаланилганда эритмалар серияси тайёрланади. Уларда марказий атом концентрациясининг лиганд концентрациясига нисбати ($C_n:C_l$) 9:1 дан 1:9 гача ўзгаради, йиғинди концентрация (C_n+C_l) эса барча эритмаларда бир хил бўлиб қолади (изомольяр сериялар). Сўнгра эритмаларнинг оптик зичлиги ўлчанади ва оптик зичлиكنинг концентрациялар нисбати ($C_n:C_l$) га боғлиқлик графиги тузилади. Бу графикдаги максимум комплекс таркибининг ифодалайди (1.41-расм). Ютиш максимуми нисбат 5:5=1:1 бўлганида (1-эгри чизиқ) ва нисбат 3:7 бўлганида (2 эгри чизиқ) кузатилади.

Амалда ишлатилиши. Анализнинг фотометрик ва спектрофотометрик усуллари Д. И. Менделеевнинг даврий жаadwalдаги 50 дан ортиқ элементни, асосан металлارни аниқлашда ишлатилади. Абсорбцион спектроскопия усулларида рудалар, минераллар ва бошқа табиий объектлар, бойитувчи ва гидрометаллургия корхоналарининг қайта ишлаш маҳсулотлари анализ қилинади. Бу усуллардан саноатнинг металлургия, электроника, кимё ва бошқа тармоқларида, тиббиётда, биологияда жуда самарали фойдаланилади. Улар атроф муҳитнинг ифлосланганлик даражасини назорат қилишда ҳам катта аҳамиятга эга.

Усулнинг умумий тавсифи. Абсорбцион спектроскопия усуллари юқори сезгир, танловчан ва етарли даражада аниқлиги туфайли кўп ва кам миқдордаги моддаларни анализ қилишда, айниқса 10^{-5} — 10^{-6} % миқдорлардаги қўшимчаларни аниқлашда аҳамияти каттадир. Мураккаб намуналарни кимёвий йўл билан таркибий қисмларга олдиндан ажратмай туриб элементларни аниқлашга имкон берувчи кўпчилик фотометрик усуллар танловчанлиги туфайли ҳам муҳим аҳамиятга эга. Бунда битта элементни 15—20 та бегона элементлар иштирокида аниқлаш мумкин. Шунингдек, битта аралашма таркибидаги уч-тўртта элементни битта реактив таъсирида аниқласа ҳам бўлади (масалан, галогенлар аралашмасиниң кумуш нитрат таъсирида).

Оддий тезкор, аниқ фотометрик анализ усулларида ишлаб чиқаришни назорат қилишда, завод ва илмий-тадқиқот лабораторияларида кенг фойдаланилади.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Абсорбцион спектроскопия анализ усули: колориметрия, фотоколориметрия ва спектрофотометрия нимага асосланган?
2. Нур-ютилишнинг асосий қонунини таърифлаб беринг. У қандай тенглама билан ифодаланади?

3. Ютилиш спектри деб нимага айтилади ва уни қандай координатларда ифодалаш мумкин?

4. Ютилиш спектри баландлигининг максимуми нима билан характерланади?

5. Утказувчанлик коэффиценти ва оптик зичлик деб нимага айтилади?

6. Моляр ютилиш коэффицентига қандай омиллар таъсир қилади?

7. Спектрофотометрия қандай хусусиятларга эга?

8. Тўлқин узунлиги ва ёруғлик фильтри қандай танланади?

9. Фотоэлементларнинг асосий характеристикасини айтиб беринг.

10. Столетов қонунини таърифлаб беринг.

11. Бекитиладиган қаватли фотоэлементнинг ишлаш принципи қандай?

12. Спектрнинг а) кўзга кўринадиган соҳасида; б) ультрабинафша соҳасида ишлайдиган фотометрик асбобларни айтиб беринг.

13. Қандай спектр оралгида нур манбаи сифатида николь призмаси, водород лампаси, симоб лампасидан фойдаланилади?

14. Қўйидаги монохроматорларнинг афзалликлари ва камчиликларини бир-бирига солиштиринг: ёруғлик фильтри, призма, дифракцион панжара.

15. Абсорбцион спектроскопия асбобларининг оптик деталлари қандай материалдан тайёрланади?

16. Ноль эритма ёки таққослаш эритмаси деганда нимани тушунаси?

17. Фотометрик анализда моддаларнинг концентрациясини қандай усуллар билан аниқлаш мумкин?

18. Фотометрик усулда битта стандарт эритма ёрдамида модданинг концентрацияси қандай аниқланади?

19. Даражаланган график усулининг моҳияти ва хусусияти қандай?

20. Қўйиш усулининг моҳияти қандай? Бу усул билан моддаларнинг концентрациясини аниқлашда фойдаланиладиган ҳисоблаш формуласини келтириб чиқаринг.

21. Дифференциал спектроскопия усулидан қандай ҳолларда фойдаланилади ва у қандай хусусиятга эга?

22. Рангдор аралашма моддаларни ажратмасдан фотометрик аниқлаш нимага асосланган?

23. Фотометрик анализ учун рангдор эритмалар олишда қандай типдаги химиявий реакциялардан фойдаланилади?

24. Фотоэлектроколориметр ва спектрофотометрининг ишлаш принципи нимага асосланган?

25. Кўзга кўринадиган, ультрабинафша ва инфракизил соҳадаги спектрлар учун фотометрик асбобларни айтиб беринг.

26. Фотоэлектроколориметр ФЭК-56М нинг принципнал схемасини чизинг.

27. Фотоэлектрокалориметр ФЭК-56М асбобни ишга тайёрлаш нимадан иборат ва қандай тартибда ишлатилади?

28. Фотометрик анализ усуллари қаерларда қўлланилади?

1.20-§. НЕФЕЛОМЕТРИЯ ВА ТУРБИДИМЕТРИЯ

Нефелометрик ва турбидиметрик анализ усуллари суспензиялар, эмульсиялар, турли муаллақ заррачали суюқликлар (осмалар) ва бошқа лойқа муҳитларни анализ қи-

лишда ишлатилади. Бундай муҳитдан ўтган ёруғлик дастасининг интенсивлиги нурнинг муаллақ ҳолдаги заррачалар билан тўқнашуви натижасида сочилиши ва бошқа жараёнлар эвазига камаяди.

Анализнинг нефелометрик усули суспензияларнинг эритмадаги заррачалари тарқатган ёруғлик интенсивлигини ўлчашга асосланган. Турбидиметрик анализ усули эса шу муҳитдан ўтган ёруғлик интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Турбидиметрик ва нефелометрик анализ усуллари амалга ошириш учун аниқланувчи элемент ёки аниқланувчи модда ионлари кам эрийдиган бирикма ҳолига ўтказилади, бу бирикма чўкма ҳосил бўлишининг бошланғич даврида нисбий барқарор дисперс система ҳосил қилиши керак. Бу шартларга SO_4^{2-} билан Ba^{2+} , Cl^- билан Ag^+ , $C_2O_4^{2-}$ билан Ca^{2+} орасидаги ва бошқа реакциялар жавоб беради. Бошланғич эритма янги қаттиқ фазага нисбатан ўта тўйинган бўлиб қолганда, яъни қуйидаги тенгламадаги шарт бажарилганда чўкма ҳосил бўлади:

$$[M^+] [A^-] > ЭК_{МА}$$

Бу ерда $[M^+]$ ва $[A^-]$ эритмадаги ионлар концентрацияси $ЭК_{МА}$ бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси.

Аналитик мақсадлар учун сувда энг кам эрувчи чўкмалар қулайдир. Миқдорий аниқлаш учун қулай бўлган чўкманинг ҳосил бўлиши кўп жиҳатдан уни чўктириш шароитига — температурага, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияларига, рНга, реактивни қўшиш тезлигига ва бошқаларга боғлиқ бўлади.

Кристалланиш жараёнида индукцион давр бўлади — бу реагентлар аралаштирилишидан то кўзга кўринувчи чўкма ҳосил бўлишигача ўтган вақтдир. Индукцион даврни реагентларнинг бошланғич концентрациялари билан боғловчи эмпирик (тажриба йўли билан топилган) тенглама бор:

$$t_i C_0^n = K$$

Бу ерда — t_i индукцион давр; C_0^n — аралаштириб бўлинган вайтдаги бошланғич концентрация; n ва K — эмпирик константалар.

Индукцион даврнинг давомийлиги реагентларни аралаштириш усулига, уларнинг тозалигига, эритманинг ўта тўйиниш даражасига боғлиқ бўлиб, кузатиш усулига боғ-

лиқ эмас. Ута тўйинишнинг критик даражаси η қуйидаги нисбат орқали аниқланади:

$$\eta = a_{A-} - a_{M+} / \Delta K_{MA} \simeq [A^-] [M^+] \Delta K_{MA}$$

Бу ерда ΔK_{MA} — активликлар кўпайтмаси.

Маълумки, кристалланишда системада аввал янги қаттиқ фазанинг жуда майда заррачалари куртаклари пайдо бўлади, сўнгра кристаллар ўса боради. Кристалл куртаклари ҳосил бўлишнинг ҳозирги замон термодинамикаси назариясига биноан атрофдан ажратилган система ҳолатининг ҳар қандай пировард ўзгариши (энергияси ўзгармаганида) унинг энтропиясини ўзгартирмаса (ёки камайтирса) бундай система мутлақ барқарор бўлади. Агар ҳолатнинг баъзи пировард ўзгаришлари натижасида энтропия ортса система нисбий барқарор (метастабил) бўлади. Метастабил системага ўта тўйинган эритма мисол бўла олади, чунки кристалланишда унинг энтропияси пировард қийматга ошади.

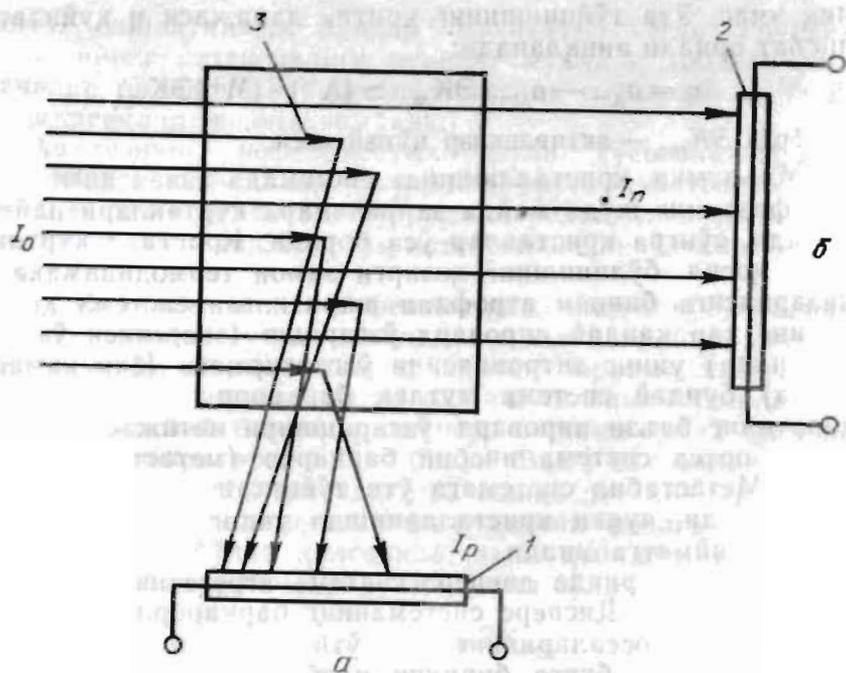
Турбидиметрияда дисперс система агрегатив барқарор бўлиши зарур. Дисперс системанинг барқарорлиги дейилганда унинг хоссаларининг вақт ўтиши билан ўзгармаслиги тушунилади, бунга биринчи навбатда дисперслиги ва заррачаларнинг ҳажмда тақсимланиши ўзгармаслиги, эритма чўкмадан ажралмаслиги, заррачалараро таъсирлашига барқарорлиги киради.

Реал (амалий) шaroитларда системанинг агрегатив барқарорлиги термодинамик омилларгагина эмас, шунингдек, кинетик хусусиятли сабабларга ҳам боғлиқ бўлади. Буларга заррачаларнинг тўқнашиши, диффузия, электростатик ўзаро таъсир, фазалар чегарасида қўш электр қавати ҳосил бўлиши ва бошқалар киради. Амалиётда фазалараро таъсирни бошлангич эритмага кучли электролитлар қўшиш орқали бартараф этилади, коагуляция тезлиги эса муҳит қовушоқлигини ошириш эвазига пасайтирилади.

Кам эрувчан модданинг ҳосил бўлиш пайтидаги муаллақ заррачали эритмасидан иборат бўлган гетероген дисперс системадан ёруғлик ўтганида унинг дисперс фаза заррачалари томонидан ёйилиши ва ютилиши натижасида ёруғлик оқимининг интенсивлиги пасаяди (1.42-расмга қ):

$$I_0 = I_{\text{ю}} + I_{\text{е}} + I,$$

бу ерда I_0 , $I_{\text{ю}}$, $I_{\text{е}}$, I — тегишлича тушувчи, ютилувчи, ёйилувчи



1.42-расм. Нефелометрик ва турбидиметрик анализ асбоблари схемаси:
 а — нефелометрик ўлчашлар; б — турбидиметрик ўлчашлар; 1 ва 2 — фотоэлементлар;
 3 — кювета.

чи ва ўтувчи ёруғлик оқимларининг иттенсивлиги. Ёйилган нур интенсивлиги I_e заррачаларининг ўлчамларига ва сонига ёки модда миқдорига мутаносиб бўлади:

$$I_e = k \cdot C$$

бунда C — концентрация; k — эмпирик константа. Нефелометрия ёрдамида сувда эримайдиган, лекин барқарор суспензиялар ҳосил қилувчи моддаларнинг концентрациялари ўлчанади. Нефелометрик ўлчашлар учун нефелометрлардан фойдаланилади. Улардан энг кўп ишлатиладигани НФМ ва ЛМФ-69. Эритмаларнинг лойқалигини ўлчаш, суспензия ва аэрозолларни анализ қилиш учун ишлатиладиган махсус ФЭН-90, ЛМ-110, АС-103 маркали нефелометрлар ҳам ишлаб чиқилган.

Суспензия заррачалари томонидан ёйилган ёруғлик интенсивлиги Рэлей тенгلامасига бўйсунди:

$$I_{\bar{e}} = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \frac{Nv^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right]$$

Бунда n_1 ва n_2 тегишлича заррачалар ва муҳитнинг нурни синдириш кўрсаткичи, N — нурни ёювчи заррачаларнинг умумий зони; v — айни заррачанинг ҳажми, λ — тушувчи ёруғлик тўлқин узунлиги, r — ёйилган нурни қабул қилувчи мосламагача бўлган масофа; β — тушувчи ва тарқалувчи нурлар орасидаги бурчак.

Диаметрлари ўнлаб нанометрларда ўлчанувчи йирик заррачалар иштирокида Релей қонунига бўйсуниб бузилади. Аммо бу заррачалар ишлашда қийинчилик туғдирмайди, чунки интенсивликнинг концентрацияга боғлиқлиги даражалаш графиги ёрдамида аниқланади. Берилган системани текширишда синдириш кўрсаткичлари n_1 ва n_2 ўзгармас катталиқ бўлиб қолаверади, r ва β қийматлари эса асбобнинг тузилишига боғлиқ бўлади ва улар ҳам ўзгармайди. Бу ҳолда Релей тенгласини қуйидагича ўзгарди:

$$I_{\bar{e}} = KI_0 \frac{No^2}{\lambda^4}$$

K — мутаносиблик коэффициентини.

Ушбу тенгламадан ёйилган нур оқимининг интенсивлиги дисперс заррачалар миқдорига, яъни аниқланувчи модда концентрациясига мутаносиб, деган хулоса келиб чиқади. Ёйилган нур оқимининг интенсивлигига заррачаларнинг миқдоридан ташқари уларнинг ўлчамлари ҳам таъсир кўрсатади. $1/\lambda^4$ ёйилган ёруғлик интенсивлиги тўлқин узунлигининг қисқариши натижасида тез ортиб боришини кўрсатади. Агар текширилаётган суспензияга оқ нур туширилса қисқа тўлқинлар анча кўпроқ тарқалиши натижасида тарқалган ёруғлик зангори бўлиб кўринади, ўтувчи ёруғлик эса қизғиш тусга эга бўлади.

Турбидиметрия дисперс системадан ўтган ёруғлик оқимининг интенсивлиги I ни ўлчашга асосланган. Турбидиметрик аниқлашларда ўтувчи ёруғлик оқимининг интенсивлигини қуйидаги тенглама ёрдамида топиш мумкин:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K$$

бунда I_0 , I — тегишлича суспензияга тушувчи ва ундан ўтувчи ёруғлик оқимининг интенсивликлари.

Агар суспензиядаги ютувчи заррачалар концентрациясини

C , заррачаларнинг ўртача диаметрини d , суспензиянинг табиатига ва ўлчаш усулига боғлиқ константаларни K ҳамда α , тўлқин узунлигини λ билан белгиласак, d , λ , K , ва α катталиклар ўзгармас бўлганда қуйидагини оламиз:

$$\lg \frac{I_0}{I} = Kl \cdot C$$

Шундай қилиб, турбидиметрия асосий тенгламасининг кўриниши Бугер-Ламберт-Бер тенгламасига ўхшаш бўлади:

$$I = I_0 \cdot 10^{-KlC}$$

K — моляр лойқалик коэффициентини.

Тушувчи ёруғлиқ интенсивлигининг тарқалган ёруғлиқ интенсивлигига нисбати муаллақ заррачаларнинг концентрациясига мутаносиб бўлади: $I/I_0 = K' \cdot C$ ни логарифмлагандан кейин:

$$\lg I/I_0 = \lg K' + \lg C$$

ёки

$$A_{\text{кўр}} = -\lg C - \lg K'$$

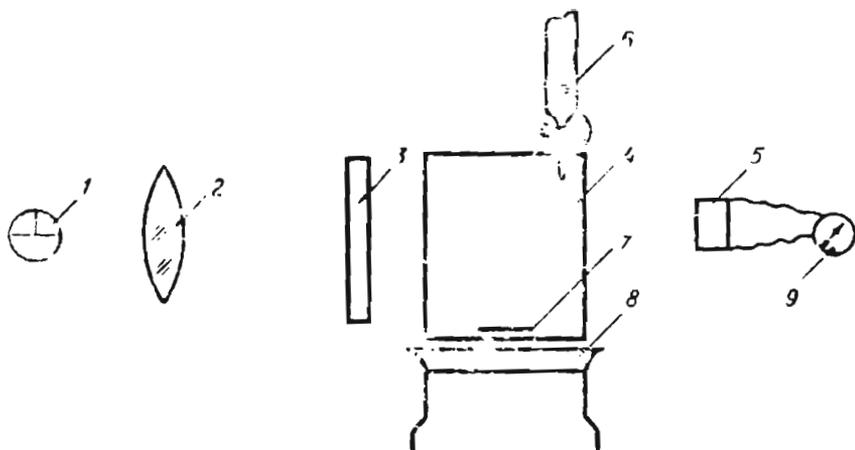
I/I_0 — C нинг функцияси координаталаридаги даражалаш графиги тўғри чизиқли бўлади.

Кўринма оптик зичлик $A_{\text{кўр}}$ концентрация ортиши билан камайд, чунки концентрация ортиши билан ёруғликни тарқатувчи заррачалар сони ва тарқалган ёруғлиқ интенсивлиги ортади.

Фотонелефометрик ва фототурбидиметрик аниқлашларни ўтказишда аввал стандарт эритмалар сериясида аниқлаш натижалари бўйича даражалаш графиги тузилади сўнгра текширилувчи эритма анализ қилинади ва графиги бўйича анализ қилинаётган модда концентрацияси топилади. Олинувчи суспензияларни барқарорлаштириш учун ҳимояловчи коллоид — крахмал, желатина ва бошқаларнинг эритмалари қўшилади.

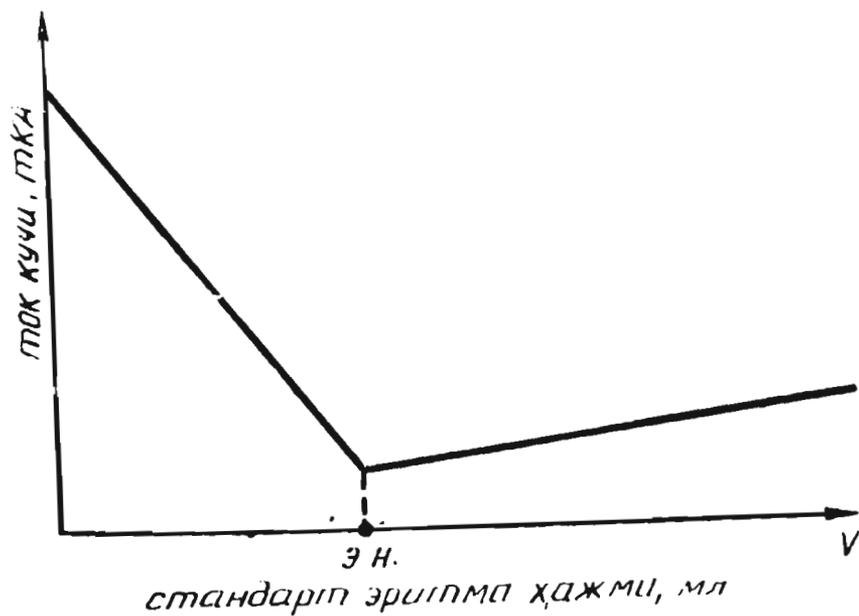
1.21-§. ФОТОТУРБИДИМЕТРИК ВА ФОТОНЕФЕЛОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Бу усуллардан титрланувчи модда титрловчи модда билан лойқа ҳосил қиладиган ҳолларда фойдаланилади. Титрловчи модданинг (чўктирувчи) янги ўлушини қўши маълум миқдордаги чўкма ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда эритманинг лойқалиги ортади ва эритма ёруғлик ютиши эквивалент нуқтага стунча ортиб боради. Эквивалентлик нуқтасидан кейин титрловчи моддадан қўшилганда лойқа яна ҳосил бўлмайди. Эритма суюлиши туфай:



1.43-ра с. м. Фотометрик титрлаш құралмасының схемасы:

1 — әруғлик манбаи; 2 — линза; 3 — әруғлик Филтри; 4 — ұюета; 5 — фотометр; 6 — бюретка; 7 — магнит; 8 — магнит эи арадаштыгыч; 9 — гальванометр.



1.44-ра с. м. Фототурбидиметрик титрлаш эгри чизиклари.

лойқалик даражаси пасаяди ва эритманинг ёруғликни ютиши ҳам камаёди. Максимал лойқалик ва ёруғлик нурларини максимал ютиш эквивалентлик нуқтасига мос келади. Лойқалик даражаси ўзгариши махсус асбоблар — визуал ёки фотоэлектрик турбидиметрлар воситасида кузатилади.

Фототурбидиметрик титрлаш қурилмасининг схемаси 1.43-расмда келтирилган фотометрик титрлаш қурилмасини эслатади.

Титрланувчи эритмани ёруғлик манбаи 1 билан фотоэлемент 5 оралиғига қўйилади. Лойқа ҳосил бўлган сари фотоэлементнинг ёритилиши ва тегишлича фототок кучи ҳам сусайиб боради, гальванометрнинг стрелкаси оғади. Эквивалентлик нуқтасида фототок кучининг ўзгариши кузатилмайди.

Турбидиметрик титрлаш эгри чизиғи 1.44-расмда кўрсатилган шаклга эга бўлади.

Агар фотоэлемент кювета тепасига ёруғлик манбаидан тушувчи ёруғлик нурига тик қилиб ўрнатилса, титрлаш бошланғунига қадар гальванометрнинг стрелкаси қимирламайди, бу эса фототок йўқлигидан далолат беради. Лойқа ҳосил бўлган сари чўкманинг заррачалари фотоэлементга тушувчи нурни тарқата бошлайди ва гальванометр стрелкаси фотоэлектрик ток таъсирида силжий бошлайди. Эквивалентлик нуқтасида гальванометр стрелкаси энг кўп оғади. Бундай титрлаш усули баъзан *фотонелеметр* титрлаш деб аталади.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Нефелометрия усули қандай принципга асосланган?
2. Рэлей тенгламаси нимани ифодалайди?
3. Турбидиметрия усулни таърифлаб беринг.
4. Турбидиметрия қонунининг математик ифодаси қандай?
5. Нефелометрик ва турбидиметрик аниқлашлар қандай шаронгларда олиб борилади?
6. Турбидиметрик ва нефелометрик аниқлашларда тажриба хатос ва аниқлашнинг сезгирлиги қанақа?
7. Нефелометрия ва турбидиметрия усуллари ёрдамида қандай моддаларнинг концентрацияси аниқланади?
8. Нефелометрия ва турбидиметрияда қўлланиладиган асбоб қандай элементлардан тузилган?
9. ЛМФ-69 асбобининг принципиал схемасини чизинг.
10. ЛМФ-69 асбоби қандай тартибда ишлатилади?
11. Нефелометрия ва турбидиметрия усулларида моддаларнинг мидори қандай аниқланади?
12. Нефелометрия ва турбидиметрия усуллари қандай афзалликлари ва камчиликлари бор?

13. Фотонелометрик ва фототурбидиметрик титрлаш усулининг моҳияти нимада?

14. Нелометрик ва турбидиметрик титрлаш эгри чизиқлари қандай кўринишда бўлади?

15. Нелометрия ва турбидиметрия усулининг асосий шартлари.

16. Фотонелометрик ва турбидиметрик титрлаш усулларининг бир-бирига нисбатан қандай афзаллик ва камчиликлари бор?

?

АНАЛИЗНИНГ ЭЛЕКТР-КИМӨВИЙ УСУЛЛАРИ

Анализнинг электр-кимөвий усуллари текшириладиган эритмада содир бўладиган электр-кимөвий ҳодисаларнинг электр-кимөвий параметрларини ўлчашга асосланган. Бу параметрлар ичига электродлар ботирилган текширилувчи эритмали идиш — электркимөвий ячейка ёрдамида ўлчанади. Эритмадаги электркимөвий жараёнларда электродлар орасида потенциаллар айирмаси вужудга келади ёки ўзгаради, баъзан эритмадан ўтувчи ток қиймати ўзгаради. Анализнинг электр-кимөвий усуллари электр параметрларнинг электрод реакциясида (электркимөвий реакцияда) ёки электродлар орасида заряд ташувчи электркимөвий жараёнда иштирок этадиган модданинг концентрацияси, табиати ва тузилишига боғлиқлигидан фойдаланишга асосланган. Электркимөвий усуллар анализ жараёнида ўлчанувчи параметрларнинг турига қараб синфларга бўлинади. Умумий ҳолда электр-кимөвий усуллар икки гуруҳга бўлинади:

1. Ташқаридан потенциал берилмайдиган усуллар, улар электродлар билан текширилувчи эритма солинган идишдан иборат электркимөвий ячейкада вужудга келадиган потенциаллар айирмасини ўлчашга асосланган. Бу гуруҳга онд усуллар потенциометрик усуллар деб аталади. Потенциометрик усулларда электродлар мувозанат потенциалларининг электродлардаги электркимөвий реакцияларда иштирок этувчи ионлар концентрациясига боғлиқлигидан фойдаланилади.

2. Қўшимча потенциал бериладиган усуллар, улар қуйидагиларни ўлчашга асосланган: а) эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини ўлчаш — кондуктометрия; б) эритмадан ўтган электр миқдорини ўлчаш — кулоно-

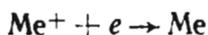
метрия; в) ток қийматининг берилган потенциалга боғлиқлигини ўлчаш — вольтамперметрия.

Агар электр параметрлар (ток кучи, кучланиш, қаршилиқ) етарли даражада аниқлик билан ўлчанган бўлса улар аналитик сигнал вазифасини бажариши мумкин. Электркимёвий усуллардан «аналитик сигнал — таркиб» боғланишга асосланган бевосита ўлчашларда ёки титриметрияда титрлашнинг сўнгги нуқтасини аниқлашда фойдаланилади. Анализнинг электркимёвий усуллари модда концентрациясини 1,0 дан 10 моль/л гача бўлган кенг оралиқда етарли даражада аниқлик билан ва яхши такрорланувчи натижалар билан аниқлашга имкон беради. Уларни осонлиқ билан автоматлаштириш ва автоматлаштирилган ишлаб чиқариш жараёнларида қўллаш мумкин.

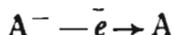
2.1-§. ЭЛЕКТРОЛИЗ

Электролиз физик-кимёвий анализ усуллари орасида энг соддаси ва шунинг билан бирга энг кўп тарқалган усулдир. Бу усулда эритмалардан электр токи воситасида металллар ёки уларнинг оксидлари ажратиб олинади ва сўнгга ажратилган чўкмалар тарозида тортилади. Электролизни тортма анализ усули қаторига киритиш тўғрироқ бўлар эди, унда маълум компонентни чўкмага тушириш учун ишлатиладиган «реагент» сифатида электр токидан фойдаланилади. Лекин металлларни электр токи таъсирида ажратиб олиш ионларнинг алоҳида хоссалари: ажралиш потенциалли, ўта кучланиш ва б. билан боғлиқ бўлгани сабабли бу усул физик-кимёвий анализнинг билвосита усули сифатида талқин этилади.

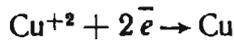
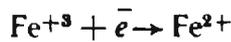
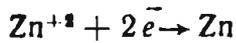
Ҳар қандай электролит эритмасида манфий ва мусбат зарядланган, тартибсиз ҳаракатланувчи катион ва анионлар бўлади. Агар бундай эритмага манфий ва мусбат зарядланган электродлар ботирилса ионлар ҳаракати тартибланилади: катионлар манфий қутбга — катодга, анионлар эса мусбат қутбга — анодга томон ҳаракатланади. Бунда катодда электронлар металл электроддан ионга ўтади:



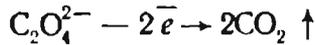
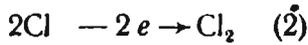
анодда эса электронлар иондан электродга ўтади:



Электролиз жараёнида катодда қайтарилиш содир бўлади:

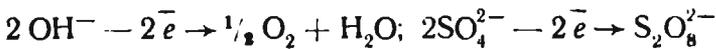


анодда эса оксидланиш жараёни боради:

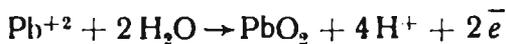


Аммо баъзи ҳолларда электролиз жараёнида анод ва катодда эриган модданинг электролизи маҳсулотлари ўрнига сувнинг электролизи маҳсулотлари — водород ва кислород ажралиб чиқади, эритмадаги модда эса ўзгармай қолаверади. Na_2SO_4 , KNO_3 ва бошқа тузларнинг электролизи шу йўсинда боради. Бундай ҳолларда электродларда сув ионлари H^+ ва OH^- (нейтрал эритмаларда жуда кичик концентрацияда бўлишига қарамай) зарядсизланади. Бунда эритмада янги моддалар — катодда ишқор ва анодда кислота ҳосил бўлади. Масалан, Na_2SO_4 электролизида анодда кислород, катодда водород ажралиб чиқади, эритмада анод яқинида H_2SO_4 , катод яқинида эса NaOH ҳосил бўлади.

Баъзан анодда қуйидаги жараёнлар ҳам содир бўлиши мумкин:



(персульфат кислота ҳосил бўлади). Шунингдек, катионларнинг оксидланиши ҳам содир бўлиши мумкин. Масалан Pb^{+2} диоксид ҳосил қилади:



Электролизнинг асосий қонунлари *Фарадей қонунлари*дир.

Электролизда ажралиб чиққан модда массаси эритма орқали ўтган электр миқдорига мутаносибдир. Эритмадан бир хил миқдорда электр ўтказилганда электродларда модданинг бир хил миқдордаги эквивалентлари ажралиб чиқади.

Бу қонунлар қуйидаги формулалар билан ифодаланади:

$$m = \frac{QM}{96500} = \frac{IM}{96500} \quad (1)$$

Бу ерда m — электролизда ажралиб чиққан модда массаси;

Q — электр миқдори;

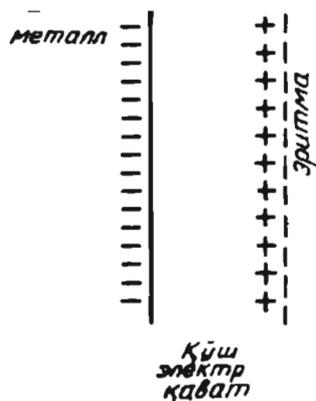
M — модда эквивалентининг моляр массаси;

96500 — Фарадей сони, модда эквивалентининг моляр массасини ажратиб чиқариш учун керакли электр миқдори; I — ток кучи; t — электролиз вақти.

Электролиз жараёнининг муҳим кўрсаткичи ток бўйича унути ҳисобланади. У ажралиб чиққан модда миқдорининг Фарадей қонуни бўйича, яъни (1) тенгламага мувофиқ ажралиб чиқиши керак бўлган модда миқдорига нисбатига тенг.

Қўш электр қават. Агар бирор металл пластинка сувга ботирилса, металл юзасида маълум жараёнлар содир бўлиши эвазига қўш электр қавати ҳосил бўлади. Бунда металлнинг кристалл панжарасидаги металл ионлари сувнинг қутбли молекулалари таъсирида металл юзасидан ажралиб сувга ўтади. Металл юзаси ўзида қолган ортиқча электронлар ҳисобига манфий зарядланади, сув қавати эса эритмага ўтган ионлар ҳисобига мусбат зарядланади. Эритмага ўтган металл ионлари эритманинг ҳажми бўйлаб тарқалиб кетмайди, балки металл сиртига тортқилиб туради. Шундай қилиб металл юзасида қўш электр қават ҳосил бўлади (2.1-расмга қ). Металл билан эритма ўртасида потенциаллар айирмасининг маълум қийматига тўғри келадиган динамик мувозанат қарор топади. Турли металлларнинг ўз ионларини эритмага бериш хусусияти турлича бўлгани сабабли металлларнинг юзасида вужудга келадиган потенциаллар айирмасининг қиймати ҳам турлича бўлади.

Металл ўз тузи эритмасига ботирилганда ҳам юқорида айтилгани каби жараён содир бўлади. Эритмада металл ионлари концентрациясининг ортиши металл ионларининг пластинкадан эритмага ўтишини сусайтиради, яъни мувозанат металл билан эритма орасидаги потенциаллар айирмасининг кичикроқ қийматида қарор топади. Ионларини эритмага ўтказиш қобилияти суст бўлган металллар (олтин, кумуш, платина ва б.) эритмадан ион-



2.1-расм. Қўш электр қаватининг тузилиши.

ларни қабул қилиб, мусбат зарядланиши мумкин. Бунда қўш электр қават 2.1-расмда келтирилганига нисбатан тескари зарядларга эга бўлади.

Эритмада электрод потенциали. Ионнинг заряди нисбатан катта, металл билан эритма чегарасидаги электр сифими эса кичик бўлгани сабабли металл билан эритма орасида жуда оз миқдорда ионлар ўтганида ҳам анча сезиларли потенциаллар айирмаси юзага келади.

Металл билан унинг яхши эрувчан тузи эритмаси орасида ҳосил бўлувчи мувозанатдаги потенциаллар айирмаси маталлнинг (электроднинг) *мувозанат потенциали* ёки металл-эритма потенциали дейилади. Турли металлларнинг потенциаллари турлича бўлади. Металл қанча актив бўлса, унинг мувозанат потенциалининг қиймати шунча манфий бўлади.

Эритмадаги электрод потенциаллари металлнинг табиатидан ташқари эритманинг концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади. Электрод мувозанат потенциалининг эритма концентрациясига боғлиқлиги Нернст тенгламаси билан ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{2,3 RT}{n F} \lg C$$

бунда R — газ доимийси, 8,13 дж; F — Фарадей сони 96500 к; n — ион заряди; $\lg C$ — эритмадаги металл ионлари концентрациясининг ўнли логарифми; T — мутлоқ температура; 2,3 — натурал логарифмни ўнли логарифмга ўтказиш коэффициенти. Ҳар бир металлнинг ўзига хос бўлган E° катталиқ потенциалнинг $l=1$ бўлгандаги, яъни бир нормал эритмадаги қийматидир. Бу қиймат *нормал электрод потенциали* деб аталади. Айрим элементларнинг *нормал электрод* потенциаллари қийматлари иловадаги 1.14-жадвалда келтирилган.

Коэффициент $\frac{2,3 RT}{n F}$ температурага боғлиқ бўлиб, 18 — 20° да бир зарядли ионлар учун унинг қиймати 0,058 га тенг деб олинади.

2.2-§. ПАРЧАЛАШ ПОТЕНЦИАЛИ ВА УТА КУЧЛАНИШ

Ташқи ЭЮКнинг берилган шароитда узлуксиз электролиз бошланишини таъминловчи минимал миқдори парчаланш потенциали деб аталади.

Агар текширилаётган эритмада парчаланиш потенциаллари турлича бўлган бир неча компонент бўлса кучланишни қатъий тартибда ўзгартириш йўли билан уларни ара-

лашмадан тегишли кетма-кетликда ажратиб олиш мумкин. Бунда биринчи навбатда парчаланиш потенциали кичик бўлган металллар ажралиб чиқади.

Парчаланиш потенциали электролиз ўтказилаётган система электродларидан ҳосил қилинган гальваник элементнинг қайтар ЭЮҚидан катта бўлади. Катта бўлишига бир неча омиллар сабаб бўлади. Улардан бири ячейка қаршилиги R дир. Ом қонунига биноан

$$I = \frac{E'_{\text{ум}} - E_{\text{н}}}{R} \quad \text{ёки} \quad E'_{\text{ум}} = E_{\text{н}} + IR.$$

бунда I — ток кучи; $E'_{\text{ум}}$ — электродларга берилган кучланиш; $E_{\text{н}}$ — тесқари элементнинг Нернст тенгламаси бўйича ҳисобланган ЭЮК.

Қаршилиқ R эритманинг қаршилиги, металл электродлар ва контактлар қаршилиқлари йнғиндисига тенг бўлади. Икки ясси электрод орасидаги эритманинг қаршилиги қуйидаги формула билан аниқланади:

$$R = \frac{\rho \cdot l}{S}$$

бунда ρ — эритманинг солиштирма қаршилиги, ом·см

l — электродлар орасидаги масофа, см;

S — электродларнинг юзаси см².

Айни электродда маълум кучдаги ток ўтишини таъминлаш учун ҳосил қилинадиган мувозанат потенциалига нисбатан ортиқча потенциал шу электроддаги ўта кучланиш (Π) дейилади, бу ҳолда:

$$E_{\text{ум}} = E_{\text{н}} + IR + \Pi$$

бунда $E_{\text{ум}}$ — ушбу системада электролиз содир бўлиши учун қўйилган ЭЮКнинг ҳақиқий қиймати.

Электроанализда ўта кучланишнинг қиймати ниҳоятда муҳимдир. Ток зичлиги қанча катта бўлса ўта кучланиш ҳам шунча катта бўлади. Ўта кучланишнинг қиймати эритмадаги тасодифий аралашмалар, электрод юзасининг ҳолати каби омилларга ҳам боғлиқ. Силлиқ юзали электродда ғадир-будир юзали электроддагига нисбатан ўта кучланиш донмо катта бўлади, чунки умумий ток кучи бир хил бўлганида силлиқ электроднинг ҳақиқий юза бирлигига тўғри келувчи ток зичлиги ғадир-будир электроднинг юза бирлигига тўғри келадиган зичликка нисбатан катта бўлади.

Металларни ажратиб олиш учун ҳам шу металлнинг газ йўқлигида ўлчанган мувозанат электрод потенциалига нисбатан ортиқроқ потенциал керак. Аммо металлнинг ажралиб чиқишидаги ўта кучланиш газлар чиқадиганга нисбатан анча кам бўлади.

Ўта кучланишнинг асосий сабаби электролизни ўтказишда электродларда қайтмас жараёнлар содир бўлишидир. Электролизда газсимон маҳсулотлар ҳосил бўладиган тақдирда газнинг икки атомли молекулалари ҳосил бўлиш босқичи секинлиги туфайли қўшимча эффект юзага келади. Электролизда электродларга бериладиган кучланиш анод ва катод потенциалларининг айирмасидир:

$$E_{\text{ум}} = E_{\text{а}} - E_{\text{к}} + IR$$

ёки

$$E_{\text{ум}} = (E_{\text{а}} + \Pi_{\text{а}}) - (E_{\text{к}} - \Pi_{\text{к}}) + IR$$

бунда $E_{\text{а}}$ — анод потенциали; $E_{\text{к}}$ — катод потенциали;

$\Pi_{\text{а}}$ ва $\Pi_{\text{к}}$ — тегишлича аноддаги ва катоддаги ўта кучланиш;

$E_{\text{а}}$ ва $E_{\text{к}}$ ларнинг қийматларини Нернст тенгламасидан ҳисоблаб чиқариш мумкин.

2.3-§. ЭЛЕКТРОГРАВИМЕТРИК АНАЛИЗ. ЭЛЕКТРОЛИЗ ҚУРИЛМАСИНИНГ СХЕМАСИ

Электрогравиметрик усулнинг икки хили мавжуд. Улардан биринчиси кенг тарқалган бўлиб, тўғридан-тўғри электрогравиметрик усул деб аталади. Бу усулда электродларда моддалар ташқи манбадан (аккумулятор, тўғрилагич ва б.) бериладиган доимий ток таъсирида ажралиб чиқади. Иккинчи хилида доимий ток текшириляётган эритмага гальваник жуфтни ботириш натижасида ҳосил бўлади ва бу ҳолда токнинг ташқи манбаи талаб этилмайди.

Электрогравиметрик анализда анализ қилинаётган модда электролиз йўли билан эритмадан тўла ажратиб олинади ва ажралиб чиққан металл ёки металл оксидининг массасидан намунадаги аниқланадиган элементнинг миқдори ҳисоблаб топилади. Электролиз ўтказиш учун ишлатиладиган қурилманиннг схемаси 2.2-расмда келтирилган. Доимий ток олиш учун, одатда, ўзгарувчан ток тўғрилагичидан ёки аккумулятор батареясидан фойдаланилади. Сурилма контакт 2 берилувчи кучланишни ростлашга имкон беради. Кучланиш вольтметр билан ўлчана-

ди. Ток кучи амперметр воситасида назорат қилинади. Металл ажратиб олиш керак бўлганида катод 5 одатда платина тўрдан ясалади, анод 4 эса платина спирал ёки пластинкасидан тайёрланади. Оксидлар ажратиб олишда электродларнинг заряд ишоралари алмашинади — платина тўр анод, спирал эса катод бўлиб қолади. Эритма механик ёки магнитли аралаштиргич 3 ёрдамида аралаштирилади.

Турли элементларни ажратиш учун турлича шароит (маълум температура, pH, электролит таркиби, анод ва катод орасидаги потенциаллар айирмаси ва б.) талаб қилинади. Масалан, катодда мис металлни тўлиқ ажратиш ва қўрғошинни анодда қўрғошин (IV) - оксид кўринишида чўктириш нитрат кислотаси муҳитда яхши боради, никель эса бу муҳитда ажралмайди.

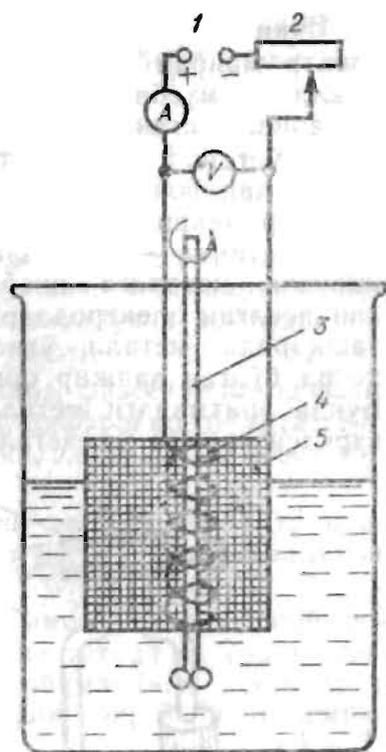
Электролиз шароитларида бундай фарқ бўлишига сабаб шуки, турли ионларнинг электродларда зарядларини бериш ёки қабул қилиш хусусиятлари турличадир.

Электролизда ажралиб чиқувчи чўкманинг хоссаси катта аҳамиятга эга. Анализда тўғри натижалар олиш учун электролизда ажралиб чиқадиган чўкмалар қуйидаги талабларга жавоб бериши керак:

1. Чўкмалар тоза бўлиши ва таркибида бегона аралашмалар бўлмаслиги керак. Майда кристалл чўкмалар энг тоза чўкма ҳисобланади.

2. Чўкмалар электродга яхши ёпишадиган бўлиши керак. Акс ҳолда кейин электродга ишлов беришда, ювиш, қуригиш ва тарозда тортишда чўкманинг бир қисми йўқотилади ва нотўғри натижа олинади.

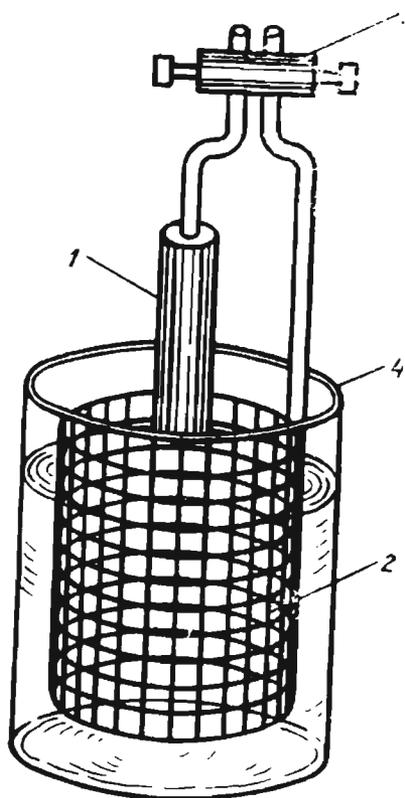
3. Ажралиб чиққан чўкманинг таркиби ҳаво кислороди таъсирида ўзгармаслиги керак.



2.2. - расм. Электролиз қурилмасининг тузилиши.

Ички электролиз. Ички электролиз усулида ташқи электр манбаи талаб этилмайди. Бунда электрод потенциаллари мусбатроқ металлларнинг ўз тузларининг эритмаларидан стандарт потенциалларининг қиймати кичикроқ бўлган металллар таъсирида эркин ҳолда ажралиб чиқишдан фойдаланилади.

Агар текшириляётган металл тузи эритмасига иккита пластинка — бири платинадан, иккинчиси эса аниқланувчи металлга нисбатан электроманфийроқ металлдан ясалган электродлар ботирилса ва уларни эритмадан ташқарида металл ўтказгич воситасида туташтирилса ҳосил бўлган занжир орқали электр токи ўта бошлайди. Бунда эритмадаги металл ионлари катодда (платинада) зарядсизланади ва металл чўкмасини ҳосил қилади. Жараён эритмадаги металллардан электр мусбатроғи ажралиши билан бошланади. Эритмада бир неча металлларнинг ионлари бўлса анодни тегишлича танлаб (алюминий, рух, кадмий, темир, қўргошин), элементларни бир-биридан тўла ажратишга муваффақ бўлинади.



2.3-расм. Ички электролиз усули билан текшириш асбоби;

1 — анод; 2 — катод; 3 — тутдич; 4 — стақан.

Аниқланувчи элементнинг миқдори кам бўлганида металлни платина катодда чўктириш қийинчилик туғдирмайди. Аммо концентрацияси катта бўлганда металл катодда чўкиши билан бир қаторда анодда ҳам қисман ажралиб чиқиши мумкин. Бунинг олдини олиш учун анодга юнқа коллодий пардаси қопланади ёки катод ва анод ғовак тўсиқ билан ажратилади.

Масалан, агар анод сифатида қўргошин пластинка ишлатилса катодда фақат потенциаллари Pb^{2+}/Pb

жуфтнинг потенциалдан катта бўлган металларгина ажраллади ва манфийроқ потенциалли металллар ажралмайди.

Анодни алмаштириб, потенциаллари бир-бирига яқин бўлган металларни ажралиши учун шароит ҳосил қилиш мумкин. Усулнинг муҳим афзалликларидан яна бири ишлатилувчи аппаратлар соддалиги бўлиб, бу усулни деярли ҳар бир лабораторияда қўллаш имконини беради.

Ички электролиз анализ усулида ишлатилувчи асбоблар турлича тузилган бўлиши мумкин. Асбобларнинг бир турида иккала электрод ҳам текширилувчи эритмага бевосита ботирилган бўлади (2.3-расм).

Бошқа турдаги асбобларда анод фазосини катод фазосидан ажратиб турадиган ғовак диафрагма бўлади. Катод қисмига текширилувчи эритма, анод қисмига эса бирор мос электролит тўлдирилади.

Ички электролиз усули асосан рангли металллар анализда, кўпинча кам миқдордаги бегона аралашмаларни аниқлашда қўлланилади.

Симоб катодда электролиз. Симоб катодда олиб бориладиган электролиз алоҳида ўрин тутати ва ундан платина электродларда ажралиб чиқмайдиган ионларни аниқлашда ҳамда баъзи ионларни бир-биридан ажратишда фойдаланилади.

Симоб катодда электролизнинг ўзига хос хусусияти водород ўта кучланиш қийматларининг катталиги ва кўпчилик металлларнинг амальгамалар ҳосил қилишидир. Симоб катодда водороднинг ўта кучланиши 1 В дан ортгани учун кислота муҳитли эритмаларни электролиз қилишда кўпчилик металллар (висмут, кобальт, хром, темир, молибден, никель, осмий, қўрғошин, палладий, платина ва бошқалар — ҳаммаси бўлиб 20 та элемент) ажралиб чиқади, алюминий, ванадий, уран, титан каби металллар эса ажралмайди.

Шундай қилиб, симоб катоддаги электролиз техник анализда бир хил металлларни бошқаларидан ажратиш учун кенг қўламда қўлланилади: у кўп миқдордаги темир, хром, мисни ванадий, титан ва бошқалардан ажратишга имкон беради. Бу усул айниқса темир ва темирли қотишмалар анализда муҳим аҳамият касб этади ва мураккаб объектларни — минераллар, рудалар, концентратлар, қотишмалар анализини соддалаштириш ва тезлаштиришга имкон беради.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Электрогравиметрик анализнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Фарадей қонунини таърифлаб беринг?
3. Потенциал деганда нима тушунилади, унинг физик маъноси нимадан иборат?
4. Нормал, реал потенциалларни таърифлаб беринг.
5. Нернст тенгламасини ёзиб беринг.
6. Парчалануш потенциални ва ўта кучланиш потенциални нимадан иборат?
7. Электрогравиметрик анализ қурилмасининг схемасини чизиб тушунтиринг.
8. Ички электролизнинг моҳияти нимадан иборат?

2.4-§. КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрик анализ эритмадаги аниқланувчи модда миқдорини шу моддани электркимёвий тўлиқ қайтариш ёки оксидлаш учун сарфланадиган электр миқдорини ўлчаш йўли билан аниқлашга асосланган. Бунда моддаларнинг унути ток сарфи бўйича 100% бўлиши, яъни индукция токиннинг эффективлиги 100% бўлиши керак. Қатталикларнинг осон ўлчаниши, ишлатилувчи асбобларнинг анча соддалиги бу усулдан аналитик кимё амалиётида фойдаланишда қулайлик яратади.

Кулонометрик аниқлашнинг икки тури мавжуд: улардан бири бевосита кулонометрия ва иккинчиси кулонометрик титрлаш. Бевосита кулонометрия усулида анализ қилинадиган модда кулонометрик ячейкада электр-кимёвий ўзгаришга учрайди. Кулонометрик титрлаш усулида эса аниқланувчи модда кулонометрик ячейкада махсус танлаб олинган эритмадан ҳосил бўлувчи титрант билан реакцияга киришади.

Кулонометрик титрлаш усулида титрловчи эритмалар олдиндан тайёрланмайди. Кулонометрик титрлаш асосида қулай ва оддий автотитраторар яратиш мумкин, улар ишлатилиш хусусиятлари ва ишончлилиги жиҳатдан титрловчи эритмаларни дозалаб беришга асосланган мавжуд асбобларга нисбатан анча афзал бўлади. Кулонометрияда аниқлик юқори бўлади, қайта аниқлашлар натижалари бир-бирига жуда яқин ва анализнинг хатолиги кам бўлади.

Органик ва айниқса аноорганик моддалар эритмаларининг электролизиде баъзан электр-кимёвий ячейка электродиде фақат битта реакция содир бўлади. Агар электролиз катод ва анод маҳсулотлари аралашиб кетмайдиган шароитда олиб борилса электролиз жараёни-

да эритмадан ўтган электр миқдорининг ҳаммаси фақат битта модданинг оксидланиши (анод реакцияси) ёки қайтарилиши (катод реакцияси) учун сарфланади. Реакцияга киришаётган моддалар тўлиқ парчалангунга қадар реакцияга сарфланган электр миқдорини ўлчаши йўли билан ва электролиз қонунларини татбиқ этиб, шу модданинг миқдорини топиш мумкин.

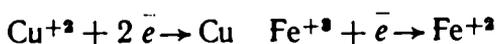
Кулонометрик анализда одатда ток манбаидан электродларга электр энергиясини узатиш учун металл ўтказгичлардан ва электролит ўтказгичлардан (электролит эритмаларидан) фойдаланилади. Электролит эритмасидан электр токи ўтганида эритманинг концентрацияси ўзгаради ёки электродларда модда ажралиб чиқади, ана шундан реакция содир бўлганлиги билинади. Моддаларнинг электродларда электр-кимёвий оксидланиш ёки қайтарилиши ва электрон бериш ёки қабул қилиш билан борадиган бундай жараён *электролиз* деб аталади. Электр-кимёвий реакциянинг амалга ошиши учун эритмада электрод юзаси билан тўқнашганда маълум миқдорда электрон қабул қилини ёки беришга қодир заррачалар бўлиши керак. Бунда турлича зарядланган ионлар ҳосил бўлиб, мусбат зарядланган ионлар (катионлар) катодга, манфий зарядланганлари (анионлар) эса анодга томон ҳаракатланади. Шундай қилиб, металл ўтказгич ва электролитдан таркиб топган занжирдан ток ўтганида электродлар юзасида электронларнинг заррачадан электродга ёки, аксинча, электроддан заррачага ўтиши содир бўлади.

Ўтказгичдаги кучланиш U (в), унинг қаршилиги R (ом) ва ундан ўтувчи ток кучи I (а) орасидаги боғлиқлик Ом қонуни орқали ифодаланади:

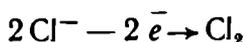
$$I = \frac{U}{R}$$

Кулонометрик анализда сарфланадиган электр миқдори Q ток кучининг ўтказгичдаги ўтиш вақтига кўпайтмасига тенг бўлади. Бунда электр миқдорининг бирлиги сифатида кўлон (к) қабул қилинади, у ўтказгичнинг кўндаланг кесими орқали 1 сек. давомида ўтган кучи 1А бўлган электр миқдорига тенг.

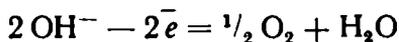
Электр тоқи таъсирида модданинг кимёвий парчаланishi электролиз деб аталади. Манфий зарядли электрод — катодда қайтарилиш жараёни содир бўлади. Масалан:



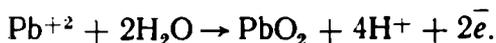
мусбат зарядли электрод-анодда эса оксидланиш жараёни содир бўлади. Масалан:



Сульфатлар, фосфатлар ва баъзи бир бошқа тузларнинг сувдаги эритмалари электролиз қилинганда анодда SO_4^{2-} ёки PO_4^{3-} ионлари ўрнига OH^- ионлари оксидланади:



Чунки ҳатто кислота муҳитли эритмаларда ҳам SO_4^{2-} ва PO_4^{3-} ионларига нисбатан OH^- ионлари ўз электронларини осонроқ беради. Анодда фақатгина анионлар эмас, балки катионлар ҳам оксидланиши мумкин. Масалан, Pb^{+2} ионлари қўрғошин диоксид ҳосил қилади:

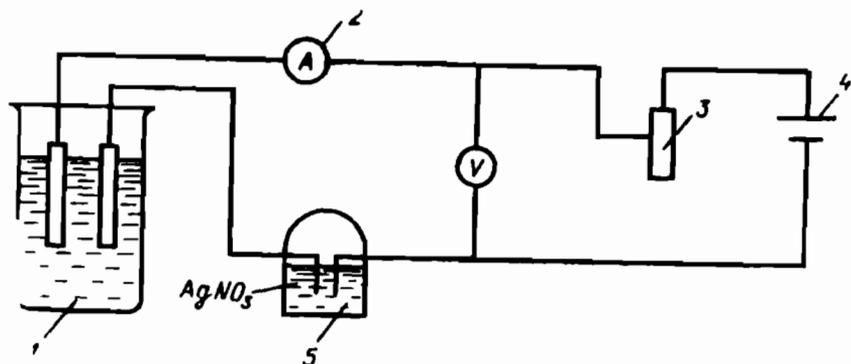


Кулонометрик анализ усулининг номи электр миқдорининг бирлиги — кулон сўзидан келиб чиққан. Электролиз потенциали назорат қилинадиган электролиз (бевосита кулонометрия) билан ток кучи назорат қилинадиган электролизга (бевосита ва билвосита кулонометрия) бўлинади.

Бевосита электролизда аниқланувчи модданинг ўзи электродларда реакцияга киришади. Билвосита усулда эса аниқланувчи модда махсус танлаб олинган модданинг электролитик парчаланиш маҳсулоти билан реакцияга киришади.

Потенциали назорат қилинадиган электролиз бевосита потенциометрик кулонометрия деб ҳам айтилади. Ток кучи назорат қилинадиган бевосита электролиз бевосита амперостатик кулонометрия, ток кучи назорат қилинадиган билвосита электролиз — кулонометрик титрлаш (билвосита амперостатик кулонометрия) дейилади.

Бевосита кулонометрия Фарадей қонунларидан фойдаланишга асосланган ва электркимёвий реакцияни ўтказишда эритмадан ўтган электр миқдорини ўлчашдан иборат. Кулонометрия учун энг оддий қурилма текширилувчи эритма солинган ва электродлар ботириб қўйиладиган электролитик ячейка 1, кулонометр 5, доимий ток манбаи 4, реостат 3' ва ўлчов асбоблари: вольтметр ҳамда микроамперметр 2 дан ташкил топган (2.4-расм). Электроли-



2.4-расм. Кулонометрик текшириш қурилмасинининг тузилиши.

тик ячейкада катод сифатида кўпинча симобдан фойдаланилади, чунки у водород ажралишида юқори ўта кучланишга эга (водород ажралишидаги ўта кучланиш— водород ионлари $2\text{H}^+ \Rightarrow \text{H}_2$ га қадар қайтариладиган электродда манфий потенциалнинг ортиши). Ўта кучланишнинг қиймати катод табиатига, муҳит рНига ва бошқа омилларга боғлиқ. Кулонометр бутун системадан ўтган электр миқдорини аниқлашга имкон берувчи асбоб. Лаборатория амалиётида кўпинча газли ёки мис ва кумушли кулонометрлар ишлатилади. Газли кулонометрларда электр миқдори кулонометрдан ўтган электр токи таъсирида сувнинг электролизиди (туз иштирокида) ажралиб чиққан кислород ҳамда водороднинг ҳажми орқали аниқланади. Мисли ва кумушли кулонометрларда электр миқдори электродларга ўтирган металл (мис ёки кумуш) миқдори бўйича аниқланади. Электролитик ячейкадан ўтган ток кулонометрга келади ва металлнинг тузи эритмасидан электродда металл ажралиб чиқишини таъминлайди. Ювиб қуритилган электродни тарозида тортиб, ажралиб чиққан металл массаси аниқланади ва шунга қараб электролитик ячейкадан ўтган электр миқдори ҳисоблаб чиқарилади. Кейинги вақтларда асбоб шкаласидан электр миқдорини ҳисоблашга имкон берувчи электр кулонометрлар қўллана бошланди.

Кулонометр ва электролитик ячейка орқали бир хил миқдордаги электр ўтади. Бир хил миқдордаги электр таъсирида эквивалент миқдордаги моддалар ажралишини эътиборга олиб, қуйидаги нисбатни келтириб чиқиш мумкин: •

$$Q = \frac{q_k \cdot n_k \cdot F}{M_k} = \frac{q_a \cdot n_a \cdot F}{M_a}; \quad n_k = n_a$$

бўлганда $q_k / M_k = q_n / M_n$ ни оламиз,
 бу ерда q_k — кулонометрда олинган модда массаси;
 q_n — ячейкада олинган модда массаси;
 M_k — кулонометрдаги модданинг моляр массаси;
 M_n — ячейкадаги модданинг моляр массаси;
 n_k — кулонометрда электркимёвий реакцияда узатиладиган электронлар сони.
 n_n — ячейкада электркимёвий реакцияда узатиладиган электронлар сони.

Бевосита кулонометрия анализнинг жуда аниқ ва сезгир усули бўлишига қарамай, кўп меҳнат талаб қилиши ва анализнинг узоқ давом этиши сабабли бу усулга қараганда кўпроқ кулонометрик титрлаш усулидан фойдаланилади. Оддий титрлашдан фарқли равишда бу усулда титрант электролитик ячейкага солинган моддадан ҳосил бўлади. Бу жараён *титрант генерацияси* дейилади. Масалан, ячейкага қўшилган КJ дан электркимёвий реакцияда титрант J_2 ҳосил бўлади ва у аниқланувчи модда билан реакцияга киришади. Бу усул билан ҳатто электркимёвий жиҳатдан ноактив моддаларни ҳам анализ қилиш мумкин. Бундан ташқари, оддий шаронгда беқарор реагентлардан, масалан Cu^+ ионлардан фойдаланса бўлади, уларни электркимёвий реакция ёрдамида тўғридан-тўғри электролитик ячейкада ҳам ҳосил қилиш мумкин.

Реакцияга, шунингдек, тегишли аппаратларнинг мавжудлигига қараб кулонометрик ўлчашларни ўзгармас ток кучида (амперостатик, гальваностатик) ёки жараён содир бўладиган электрод потенциал ўзгармас бўлганда (потенциостатик) олиб бориш мумкин. Ток кучини доимий тутиб туриш учун қўлда ёки автоматик бошқариладиган амперостатлар (гальваностатлар) дан фойдаланилади.

2.5-§. ПОТЕНЦИОСТАТИК КУЛОНОМЕТРИЯ

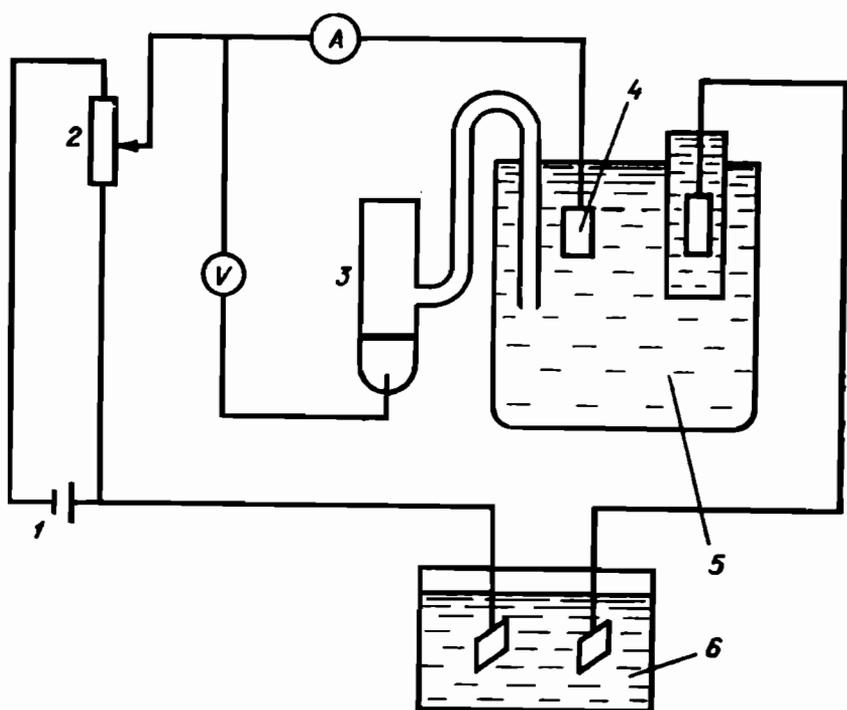
Бевосита кулонометрияда потенциал узлуксиз назорат қилинадиган потенциометрик ёки кулонометрик усуллар кенг қўлланлади.

Потенциометрик кулонометрия аниқланувчи модданинг электрокимёвий оксидланиши ёки қайтарилиши учун сарфланган электр миқдорини ўлчашга асосланган. Бундай электрөлизда ишчи электроднинг потенциали ўзгармас ҳолда тутиб турилади ва унинг қиймати ток сама-

радорлигини 100% қилиб электр-кимёвий реакцияни ўтказишни таъминлайди.

Анод ва катод қисмлари бир-биридан ажратилган электролитик ячейка йиғилади. Инерт платина электродлардан фойдаланилади ва электролиз бошланади. Аниқланувчи моддали қисмда жойлашган электрод ишчи электрод (ИЭ) дейилади. Иккинчи электрод — ёрдамчи электрод (ЕЭ) дир. Ишчи электрод потенциални аниқлаш ва назорат қилиш учун қутбланмайдиган таққослаш электроди (ТЭ) хизмат қилади. Таққослаш электроди сифатида аниқ қийматли ҳар қандай электрод, масалан, каломель электрод, кумуш хлоридли электрод ва бошқаларни ишлатиш мумкин.

Электролиз давомида махсус қурилма воситасида ишчи электроднинг таққослаш электродига нисбатан потенциали назорат қилиб турилади, унинг қиймати электролизнинг бошидан охиригача ўзгармай туриши керак. Эритмани аралаштириш учун магнитли аралаштиргичдан фойдаланилади.



2.5-расм. Потенциостатик кулнометрия қурилмасининг тузилиши схемаси

Потенциостатик кулонометрияда ишлатиладиган қурилманинг принципиал схемаси 2.5-расмда келтирилган.

Аккумулятор батареяси 1 дан кучланиш тақсимловчи 2 орқали кулонометрик ячейка 5 нинг ишчи электроди 4 га берилади. Электрод потенциали милливольтметр ёки потенциометр ёрдамида, ток кучи амперметр ёрдамида ўлчанади. Сарфланган электр миқдори кулонометр 6 ёрдамида аниқланади. Замонавий қурилмаларда барқарорлаштирилган кучланиш манбаи сифатида одатда махсус электрон асбоблардан — потенциостатлардан фойдаланилади. Улар берилган потенциални $-2,5$ дан $+2,5$ В гача бўлган оралиқда 10 мВ аниқликда тутиб туради. Ишчи электрод потенциали чегара токига эришилган соҳада қутбланиш эгри чизиғи $I-U$ ёрдамида аниқланади.

Кулонометрик ячейкада ишчи электрод сифатида одатда платина пластинкаси ёки симоб, баъзан эса олтин, кумуш ва графит электродлар ишлатилади. Ёрдамчи электрод ҳам шу материалларнинг ўзидан тайёрланади. Ишчи ва ёрдамчи электродлар майдони ўзаро ажратилган бўлади. Улар бир-бири билан ғовак тўсиқ орқали туташади. Таққослаш электроди сифатида каломель ёки кумушхлоридли электродлар танланади. Электркимёвий реакциянинг бориши учун сарфланган электр миқдори ток интеграторлари ёки кулонометрлар воситасида ўлчанади ёки ҳисоблаш усули билан топилади.

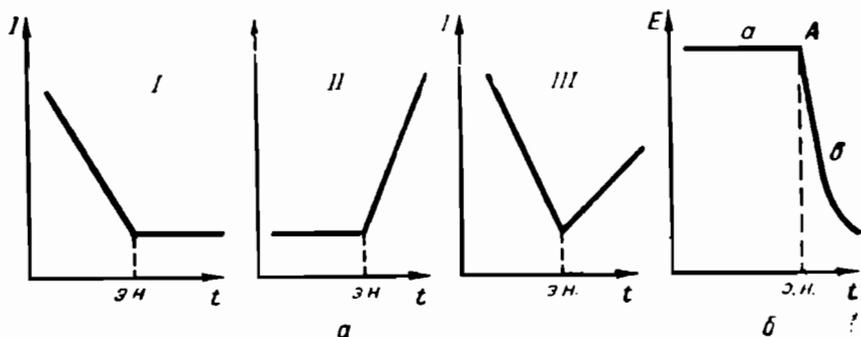
Кулонометрларнинг ишлаши шунга асосланганки, занжирда кетма-кет уланган асбобдан ўтадиган ток анализ қилинадиган эритмадан ўтадиган ток каби бўлади, демак маълум вақт оралиғида текширилувчи эритмадан ҳам, асбобдан ҳам бир хил миқдорда электр ўтади. Кетма-кет уланган унуми 100% бўлган кулонометрда маълум электркимёвий реакция содир бўлади ва шундай қилиб, электр миқдорини ўлчаш шу жараёнда ҳосил бўлувчи модда миқдорини аниқлашдан иборат бўлиб қолади.

Ажралувчи модда массаси ёки ҳажмини ўлчаш усулига қараб кулонометрлар газли, электрогравиметрик, титрацион ва бошқаларга бўлинади. Газли кулонометрларда электркимёвий реакция натижасида ажралиб чиққан газ ҳажми аниқланади. *Электр гравиметрик* кулонометрда модданинг массаси аниқланади. Масалан, мисли кулонометрда мис сульфат эритмасининг электролизи натижасида ажралиб чиққан мис металлнинг массаси, кумушли

кулонометрларда кумуш нитратнинг электролизид а ж- ралиб чиққан кумушнинг массаси аниқланади ва ҳ.

Юзасида мис ёки кумуш ажралиб чиққан катодни та- розида тортиш ўрнига баъзан шу электродлардаги металл- ни ўзгармас ток кучида анодда эритишдан фойдаланила- ди. Жараён давом этиш вақтини ва ток кучини билган ҳолда формула бўйича ажралиб чиққан металл массаси ёки тўғридан-тўғри электр миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин:

$$m = \frac{Q \cdot M}{96500}$$



2.6-расм. Кулонометрик титрлаш эгри чизиклари

Потенциостатик кулонометрияда титрлаш эгри чизикла- ри «электрод потенциали — вақт» координаталарида ту- зилади (2.6-расм).

Эгри чизикларнинг горизонтал қисми электродда ре- акция бораётганига мос келади, бунда аниқланаётган модда эритмада ҳали анчагина миқдорда бўлади. Эгри чизикнинг *b* қисми эса аниқланувчи ион батамом туга- ганлиги натижасида потенциалнинг кескин камайишига мос келади. Эгилиш нуқтаси *A* эквивалентлик нуқтасига, яъни титрлашнинг охирига тўғри келади. Масалан: Fe^{+3} ионини платина катодда Fe^{+2} гача қайтариш орқали аниқлаш мумкин. Бунда Fe^{+3} ионлар тугаган вақт электрод потен- циалининг камайишига ва титрлаш эгри чизигида эги- лиш пайдо бўлишига тўғри келади.

Саноатда йшлаб чиқарилган потенциостатлар (ПБ, ПЭБ, П-5848) гальваностат режимда ҳам ишлаши мумкин, бу эса улардан иккала турдаги кулонометрияда

ҳам фойдаланишга имкон беради. Анализнинг бошқа усулларидан фарқ қилиб, кулонометрияни тўлиқ автоматлаштириш мумкин, бу эса тасодикий хатоларини кескин камайтиришга имкон беради. Бундан автоматик кулонометрик титраторларни яратишда фойдаланилган, улар ниҳоятда сезгир асбоблар бўлиб, анализдан катта аниқлик талаб қилинган ҳолларда ишлатилади.

Тажрибада олинган маълумотлар потенциостатик кулонометрия усулидан асосан моддаларнинг миллиграмм (5—200 мг) миқдорларини аниқлашда фойдаланиш қулайлигини кўрсатди. Бу усулни моддаларнинг микрограммларини аниқлаш учун ҳам қўллаш мумкин ва бу имконият айниқса трансурани элементларни аниқлашда аҳамиятлидир.

Аниқлаш хатолиги 0,01—3,0% ни ташкил этади ва концентрациялардан кўра ишлатилаётган аппаратларга ҳамда текширувчининг маҳоратига кўпроқ боғлиқ. Битта аниқлаш учун электролизга бир неча минутдан бир соатгача вақт кетади.

Тегишли моддани аниқлаш учун зарурий ишчи электрод потенциалининг қийматини турли усуллар билан топиш мумкин. Электрод фаол моддаларнинг ҳар қандай концентрацияси учун электрод потенциали E ни Нернстнинг қуйидаги тенгламасидан топса бўлади:

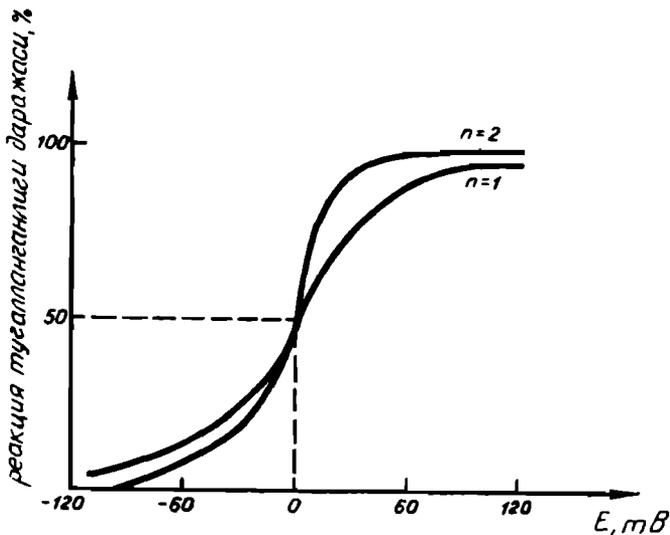
$$E_{\text{окл/к}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{C_{\text{ок}}}{C_{\text{к}}}$$

бу ерда E° — оксидланиш-қайтарилиш системасининг расмий потенциали.

Амалда электролизни ўтказиш учун ишчи электрод потенциали E нинг қийматига нисбатан манфийроқ (қайтарилишда) ёки мусбатроқ (оксидланишда) қилиб олинади. Потенциалнинг силжиш қиймати ΔE модданинг электркимёвий ўзгаришини қайси даражада тугаллаш лозимлигига қараб аниқланади. 2.7-расмдан кўриниб туриптики, 90% ли тугалланиш учун бу силжиш бир электронли ($n=1$) реакцияда 120 мВ ни ташкил этади. Бу ҳолда ўзгармас шароитда электролиз ўтаётган ток кучи қуйидаги тенглама (катод жараёни) орқали аниқланади:

$$i = i_{g,r} \left(1 - \exp \frac{nF}{RT} \Delta E \right)$$

бу ерда $i_{g,r}$ — модданинг айни концентрациясида модданинг электродга ўтиш тезлиги диффузион назорат қилин-



2.7- расм. Электрод реакцияси тугалланиш даражасининг электронлар ва потенциал миқдорига боғлиқлиги.

ганда олиниши мумкин бўлган энг катта ток кучи.

Электролиз вақтида диффузия кучлари эвазига электрод юзасига келувчи барча заррачалар дарҳол зарядсизлангани сабабли уларнинг электрод яқинидаги концентрацияси нолдан жуда кам фарқланадиган бўлиб қолади. Шу пайтдан бошлаб ток кучини орттириб бўлмайди. Электрод концентрацион қутбланиш деб аталувчи ҳолатга келади.

Занжирдан ўтаётган ток диффузия чегара (энг катта) токи дейилади. Содир бўлган турғун диффузия жараёни қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$i_{г.т} = nF \cdot D \frac{C_0}{\delta}$$

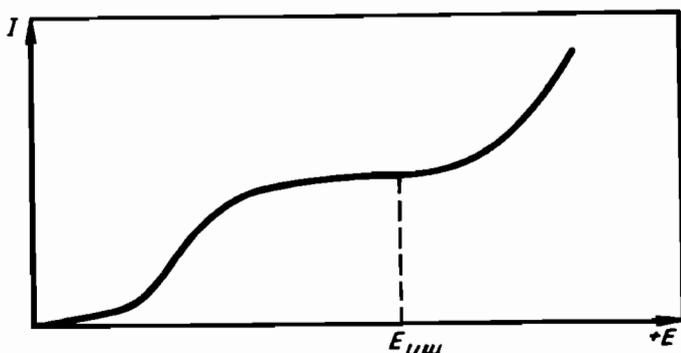
бу ерда F — Фарадей доимийси, $A \cdot c / \text{моль}$;

D — электрод фаол модданинг диффузия коэффициентини, $\text{см}^2/\text{с}$

C_0 — унинг эритма ҳажмидаги концентрацияси, моль/мл,

δ — диффузион қатламнинг қалинлиги, см. Модда шу қатламдан электродга ўтади.

Тенгламадан кўринишича, диффузия чегара токнинг кучи диффузион қатлам қалинлигига δ боғлиқ бўлиб, қалинлик ортиши билан ток кучи камаяди.

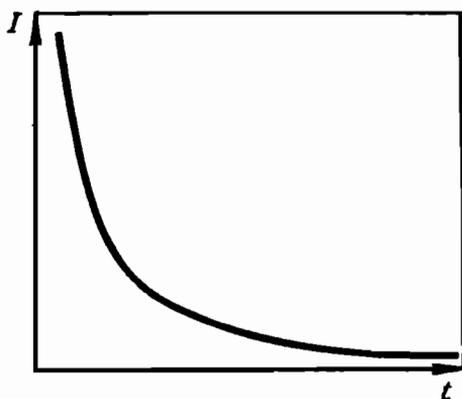


2.8-расм. Ишчи электрод потенциалини қутбланиш эгри чизиги бўйича танлаш

Анализни ўтказиш учун ток — потенциал қутбланиш эгри чизигидан аниқланувчи модданинг чегара токига эришилган потенциаллар соҳаси топилади. Ишчи электрод потенциал 2.8-расмда кўрсатилганидек, чегара токи maidонида олинади. Потенциостатлашнинг бу ҳолида ячейкадан ўтувчи ток экспоненциал қонун бўйича камайиб боради (2.9-расм). Исталган t вақтдаги ток i_t қуйидаги тенглама бўйича аниқланади:

$$i_t = I_0 \cdot e^{-Kt} = I_0 \cdot 10^{-K' \cdot t} \quad K = 2,303k' \quad (1)$$

буьда i_t — вақтнинг t momentiдаги ток; I_0 — электролиз бошланиш пайтидаги ток; K ёки K' — электролиз шароит ларига (диффузияланиш коэффициенти, электрод сатҳи ва бошқа қийматларга) боғлиқ константалар.



2.9-расм. Потенциостатик шароитда ток-вақт боғлиқлиги.

Агар константа K маълум бўлса тенглама (1) анализ қилинаётган моддани исталган даражада парчалаш учун зарурий электролиз вақтини ҳисоблаб чиқиш имконини беради. Ҳисоблашлар электролизни 99,99% бориши учун зарурий вақт $3/K$ га тенг бўлишини кўрсатди. K нинг қиймати электр фаол модданинг диффузияла-

ниш коэффициентини D , ишчи электроднинг сатҳи A га, текширилатган эритма ҳажми v га ва диффузияланувчи қатлам қалинлиги δ га боғлиқ:

$$K = DA/v\delta$$

D ва δ ларнинг аниқ қийматларининг йўқлиги K қийматларининг аниқлигини чегаралайди. Шу сабабли потенциостатик кулонометрияда электролиз амалда охиригача етказилмай, ток кучи анализ қилинаётган намунадан исталган миқдорда модда олиншини таъминлайдиган қийматга қадар камайганда тўхтатилади. Масалан: $K=0,1—0,2$ бўлганда хато $0,1\%$ чегарасида бўлиши учун электролизни камида $15—30$ мин давомида олиб бориш керак. Тенглама (1) дан моддани электркимёвий парчалашда сарф қилинган электр миқдори Q ни аниқлаш учун фойдаланиш мумкин.

Умумий электр миқдорини ҳисоблашнинг электркимёвий реакцияни охиригача олиб бориш талаб этилмайдиган усули ҳам мавжуд. Бу усул ток логарифми — вақт график боғлиқлигидан фойдаланишга асосланган. Бу график тўғри чизиқдан иборат бўлиб, унинг ординаталар ўқи билан кесишиш нуқтаси I_0 га, оғиш бурчагининг тангенсига эса K га тўғри келади. Тенгламани I_t бўйича логарифмласак, қуйидагини оламиз:

$$\lg I_t = \lg I_0 - Kt, \text{ у ҳолда}$$

$$K = \frac{I_0/I_t}{t} \quad (2)$$

Электр миқдорини ҳисоблаш учун Q формулага I_t нинг қийматларини қўйсак

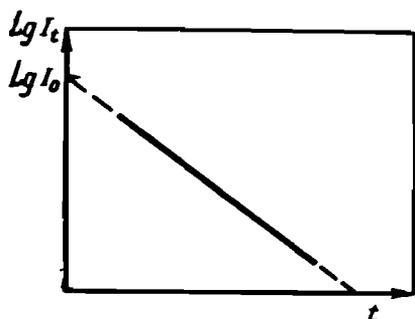
$$Q = \int_0^{\infty} I_0 e^{-Kt} \cdot dt = I_0 \int_0^{\infty} \frac{e^{-Kt}}{K} = \frac{I_0}{K} = \frac{I_0}{2,303 K}$$

K нинг қиймати графикдан топилади (2) тенгламани ўзгартирамиз:

$$\lg I_t = \lg I_0 - \frac{Kt}{2,303} \quad (a)$$

$\lg I_t - I$ координаталарда (a) боғлиқлик бурчак коэффициенти $-\frac{K}{2,303}$ бўлган тўғри чизиқдан иборат. Экстрополяция қилинганда бу тўғри чизиқ ординатада I_0 га тенг кесмани кесиб ўтади (2.10- расм).

Электролизни энг юқори ток кучида ҳам ўтказиш мумкин. Энг юқори ток ўтишига мос келувчи потенциални топиш учун олдин анализ қилинаётган эритманинг қутб-



2.10-расм. Потенциостатик шаронгларда ток-вақт боғлиқлигининг координаталарда ифодаланиши

ланиш характеристикасини ($i-E$ боғланишни) олиш зарур. Энг юқори ток кучи концентрацияга мутаносиб бўлгани сабабли электролиз содир бўлган сари модда концентрациясининг камайиб боришига боғлиқ равишда қайд этилувчи ток кучи ҳам камайиб боради. Шартга кўра $E = \text{Const}$.

Ток кучининг камайиши

$$i = I_{\tau=0} \cdot \exp(-K\tau).$$

тенглама орқали ифодаланади. Бунда $I_{\tau=0}$ электролиз бошланган пайтдаги ток кучи, А; K — константа. τ — электролиз бошланганидан токни ўлчаш пайтигача ўтган вақти, с. Ярим логарифмланган координаталарда ушбу боғлиқлик тўғри чизиқ шаклида бўлади (2.10-расмга қ).

Амалда жараён давом этиш вақти кўпинча 30 минутдан ортмайди. Қайтарилишнинг охири одатда маълум вақт орасида ток кучининг ўзгармай қолишига қараб аниқланади. Бунда ток кучи деярли нолгача камайиб кетади. Баъзи ҳолларда, масалан, қолдиқ токи катта бўлганда аниқлашнинг кимёвий ёки физик — кимёвий усулларидан фойдаланади.

Аниқланувчи модданинг массаси ушбу формула ёрдамида топилади:

$$m = \frac{Q}{96500} M$$

Ток кучини ва электролиз вақтини билган ҳолда қолдиқ токка тузатиш киритилади.

Кулонометрик титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун кимёвий ва асбобий усуллардан фойдаланади. Индикаторлар қўшилади, рангли бирикмалар фотометрлаш ёки спектрофотометрлаш йўли билан аниқланади. Масалан, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ячейкага KI ва крахмал эритмаси қўшилгандан кейин титрланади. Электродда J^- ионларидан титрант J_2 ҳосил бўлади ва у $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ билан реакцияга киришади. Титрлашнинг тугалланиш momentiда J_2 нинг ортиқчаси пайдо бўлади ва у ячейкадаги эритма таъси-

рида кўк рангга киради. Ток кучини билган ҳолда титрлашга сарфланган вақтни аниқлаб, электр миқдори ва $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ нинг миқдори ҳисоблаб топилади.

Электр-кимёвий аниқлашнинг махсус усуллари ҳам мавжуд бўлиб, уларда титрланувчи эритмага қўшимча электродлар жуфти ботирилади ва тегишли электрокимёвий асбоб билан уланади. Масалан, эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун электродлари титрланадиган эритмага ботирилган потенциометрдан фойдаланиш мумкин. Шунинг сингари, эритмага электродлар жуфтни тушириб ва бундай индикатор занжиридаги ток қийматини қайд этиб, қўшимча электрокимёвий реакциянинг вужудга келишини (титрантнинг ортиқчаси бўйича) ёки охирини (аниқланувчи модда бўйича) аниқлаш мумкин (биоамперметрик аниқлаш). Электр-кимёвий индикатор занжирларидан фойдаланилганда анализ натижалари титрлаш эгри чизиқлари ёрдамида аниқланади.

Биоамперметрик аниқлашда (индикацияда) кулонометрик титрлаш эгри чизиқлари электролиз вақти t — индикатор занжиридаги ток қиймати I координаталарида чизилади. Титрловчи модданинг бир меъёردа ҳосил бўлишида унинг аниқланаётган модда билан ўзаро таъсирга сарф бўлган миқдори вақтга мутаносиб бўлади. Ҳосил бўлувчи (титрловчи) реагент билан текшириляётган модданинг электр-кимёвий фаолликларига боғлиқ равишда титрлаш эгри чизиқлари турли кўринишда бўлади (2.6-расм).

Биринчи ҳолатда (2.6-расм, 1-эгри чизиқ) индикация (таъсир) аниқланувчи модда бўйича кузатилиб, эгри чизиқ аниқланувчи модданинг концентрацияси камайганида индикатор токининг ҳам камайишини кўрсатади. Синиш нуқтаси модданинг охириги қисмининг ҳам йўқолишига тўғри келади ва шундан кейин чизиқ горизонтал бўлади. Масалан, Ce^{+3} ионларидан Ce^{+4} ҳосил бўлиши эвазига фаол Fe^{+2} ионларни оксидлашда титрлаш жараёнида Fe^{+2} ионлари концентрациясининг камайиши туфайли индикатор токи камайди. Fe^{+2} нинг ҳаммаси Fe^{+3} га қадар оксидланганда ток минимал бўлади ва барқарорлашади.

Иккинчи ҳолда (2.6-расм, II эгри чизиқ) индикация ҳосил бўляётган фаол титрант бўйича олиб борилади. У аниқланаётган ион билан реакцияга киришяётганда индикатор занжирида ток ўзгармасдигича қолаверади (фон токи). Аниқланувчи ион тўлиқ боғлангандан кейин ячеякада фаол титрантнинг ортиқчаси пайдо бўлади ва ток

вақтга мутаносиб равишда ортиб боради. Масалан, кислотали муҳитда электрохимёвий нофаол Zn^{+2} ни ячейкага солинган $K_3[Fe(CN)_6]$ эритмаси билан титрлашда электродда $[Fe(CN)_6]^{3-}$ ионлари $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионларига қадар қайтарилади ва бу ионлар Zn^{+2} ионлари билан реакцияга киришади. Индикатор занжиридаги ток аввал ўзгармайди, аммо эквивалентлик нуқтасида фаол $[Fe(CN)_6]^{4-}$ ионларининг пайдо бўлиши токнинг ортишига олиб келади. Учинчи ҳолда (2.6-расм, III эгри чизиқ) аниқланувчи модда ҳам, ҳосил бўлувчи титрант ҳам электрохимёвий фаол бўлгани сабабли индикатор занжиридаги ток дастлаб камаяди ва сўнгра ортади. Барча ҳолларда ҳам титрлаш эгри чизиғидаги синиш нуқтаси эквивалентлик нуқтасига мос келади.

Кулонометрик титрлаш усули нейтралланиш, оксидланиш — қайтарилиш, чўктириш ёки комплекс ҳосил қилиш реакцияларининг қайси бирига асослангандан қатъи назар, титрлаш охирини барча маълум усуллар билан аниқлаш мумкин, чунки бу усул титрловчи реагентни киритиш техникаси билангина фарқланади.

Кислота — асосли титрлашда эритманинг ранги эквивалентлик нуқтасида рангли индикаторлардан фойдаланилганда ўзгаради, оксидланиш — қайтарилиш усулида энг оддий ҳолда рангли титрланувчи ёки титрловчи реагент ўзгартиради. Шунга биноан титрлаш охирини кўз билан кузатиб аниқлаш мумкин. Бу мақсад учун фотоколориметрлардан фойдаланиш ишончлироқ натижалар беради.

Анализ қилинадиган модда ва титрант оптик диапазонда рангсиз бўлганида (бу айниқса органик моддалар анализида кўп учрайди) титрлаш охирини спектрофотометрик йўл билан аниқлаш мумкин, бунда аввал шу реактивлар спектрининг қайси соҳасида «рангли» бўлиши аниқлаб олинади. Шундай қилиб, титрлашни эритмани УБ ёки ИҚ нурлар билан ёритиб ва аниқлаш учун тегишли спектрофотометрнинг қайд қилиш системасидан фойдаланиб ўтказиш мумкин.

Титрлашда қийматининг кескин ўзгариши эквивалентлик нуқтасини топиш учун хизмат қиладиган учта электрик характеристикани айтиш мумкин: булар индикатор электродининг потенциали (аниқроғи, индикатор электроди билан таққослаш электроди орасидаги потенциаллар айирмаси), индикатор электродлари орасидаги ток кучи; эритманинг электр ўтказувчанлиги. Шунга мос ра-

вишда титрлаш тугаганлигини аниқлашнинг потенциометрик, ампериметрик ва кондуктометрик усуллари бор.

Потенциометрик усулда кислота-асосли титрлаш учун кўпинча шиша электрод, оксидланиш — қайтарилиш реакциясига асосланган титрлашда платина электродлар ишлатилади. Шиша электроднинг потенциали эритманинг рН и билан оддий $E = 0,059 \text{ рН}$ боғлиқлик орқали боғлангани сабабли эквивалентлик нуқта яқинида эритма рНи кескин ўзгариши керак. Буни кўз билан кўриб аниқлаш ёки тегишли электрон схема ёрдамида автоматик (ўзи ёзар мосламадан фойдаланиб) қайд қилиш мумкин. Оксидланиш — қайтарилиш системаси учун ҳам шунга ўхшаш боғлиқлик мавжуд:

$$E = E^{\circ} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{C_{\text{ox}}}{C_{\text{Red}}}$$

«Икки индикатор электродли амперметрия» деб аталувчи *амперметрик* усул асосан амперметрик титрлашдан келиб чиққан. Потенциометрик кулонометриядан маълумки, занжирдаги ток кучи эритмадаги электрод фаол модданинг концентрациясига мутаносиб бўлади, шу сабабли ячейкага иккита қўшимча индикатор электродици киритиб, ушбу электродлар орасидаги ток кучини ўлчаш йўли билан аниқланувчи модда концентрациясини назорат қилиш мумкин. Ток кучи нолга қадар камайганида эквивалентлик нуқтаси пайдо бўлади (2.6-расмдаги титрлаш эгри чизиғига қ).

Кондуктометрик усулда эквивалентлик нуқтаси эритма электр ўтказувчанлигининг электролиз вақтига боғлиқлиги графигидаги букилиш жойига қараб топилади, бунда эритма электр ўтказувчанлигининг ионлар концентрациясига боғлиқлигидан фойдаланилади. Эритмада тузларнинг умумий концентрацияси одатда катта бўлгани сабабли юқорида кўрсатилган боғлиқлик аниқ чиқмайди ва шу сабабли бу усул кенг тарқалмаган. Кўпинча, титрланувчи ионлар ва реакция маҳсулотларининг ҳаракатчанлиги ўзгаришига боғлиқ бўлган электр ўтказувчанликнинг ўзгаришидан фойдаланилади. Шуларга қарамасдан кислота-асосли титрлашда етарли аниқликдаги боғлиқликларни олиш мумкин. Эгри чизиқда букилиш нуқтасини топиш учун турли кулонометрлардан фойдаланилади, баъзан улар ўзи ёзар мосламалар билан бирга ишлатилади.

Саноатда ишлаб чиқариладиган, кулонометрияда фойдаланиладиган асбоблар анчагача мураккабдир. Электролизёрларнинг тузилиши эса қўлланиладиган усулга боғлиқ бўлиб, кўпинча янги объектларни анализ қилишда атайлаб ўзгартиришни талаб этади. Шу муносабат билан кулонометрик анализнинг баъзи усулларида ишлатилувчи айрим электролизёрларнинг тавсифини айтиб ўтамиз.

Идеал электролизёр қуйидаги шартларни қаноатлантириши керак: герметиклик, термостатлаш, эриган электр фаол газларни чиқариб юбориш учун газ киритиш; текширилувчи эритмани яхшилаб аралаштирилиши; электродларнинг, механик ёки магнитли аралаштиргичнинг ва электролитик калитнинг яхши жойлашуви; анод ва катод атрофидаги модаларнинг бир камерадан иккинчисига диффузияланмаслиги. Лекин кулонометрик анализ ўтказишнинг барча ҳолларида кўрсатилган шартларнинг ҳаммасига риоя қилиниши шарт эмас. Масалан, термостатлаш хона температурасидан юқорироқ ёки пастроқ температураларда ишлаш талаб қилинадиган ҳоллардагина зарур. Герметикликни ва идеал газ киритишни таъминлаш электрод жараёнларида ёки кимёвий реакцияларда иштирок этиб, текшириш натижаларининг бузилишига сабаб бўлувчи CO_2 , O_2 , N_2 , NH_3 , H_2S кабилар эритма таркибда мавжуд бўлган ёки ҳаводан ўтиши мумкин бўлган ҳоллардагина керак.

Бошқа барча талабларга риоя қилиниши шарт. Механик ёки магнитли аралаштиргич ёрдамида аралаштириш электркимёвий реакция тезлигини оширишдан ташқари, электр таъсирида ҳосил бўлган маҳсулотнинг аниқланувчи модда билан самарали таъсирлашишини ҳам таъминлайди. Охириги нуқтани электркимёвий йўл билан аниқлашда генераторли ва индикаторли электродлар шунингдек, битта эритманинг ўзига бошқалари билан бирга туширилган қўшимча электродлар электролизёр камерасида бир-бирига ва аралаштиргичга тегмайдиган қилиб ўрнатилиши керак.

Электродлар. Кулонометрик анализда иккита ишчи электрод талаб қилинади. Зарурий электркимёвий реакция борадиган электрод генератор (ёки ишчи) электрод, иккинчиси эса ёрдамчи электрод дейилади. Булардан ташқари потенциостатик кулонометрияда таққослаш электроди ҳам талаб қилинади ва у орқали генератор электроднинг потенциали назорат қилинади. Кимёвий ре-

акциялар тугаганлигини аниқлашнинг электркимёвий усулларидан фойдаланиладиган кулонометрик титрлашда тегишли қўшимча индикатор электродлар ҳам бўлиши керак.

Генератор электродлар тайёрлаш учун платина, олтин, кумуш, амалгамалар, графит, баъзан вольфрам, мис, қўрғошин ва бошқалардан фойдаланиш мумкин. Булардан платина ва симоб энг кўп ишлатилади. Платина аноддаги жараёнлар учун кўпроқ яроқлидир. Моддаларнинг электр таъсирида ўзгариши электрод потенциалининг водород ажраладигандан кўра мусбатроқ қийматларида содир бўладиган ҳолларда катоддаги жараёнлар учун ҳам платина ишлатиш мумкин. Симоб электродда водороднинг ўта кучланиши катта бўлгани сабабли деярли барча катод жараёнларини амалга ошириш мумкин. Аммо симобнинг анодда осон эриши сабабли электролизни НВЭ потенциали қийматларидан мусбатроқ қийматларда олиб бориб бўлмайди. Шундай қилиб, бу электрод бир-бирининг камчилигини тўлдиради.

Олтин электрод платина электродга ўхшаш бўлади. Кумуш электрод галогенидларни ва Ag^+ билан яхши эрмайдиган ҳамда комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи анионларни аниқлашда Ag^+ ни ҳосил қилуви сифатида ишлатилади.

Баъзи ҳолларда водороднинг ўта кучланишини орттириш учун нодир металллар юзаси симоб қатлами билан электролитик усулда ёки симобда маълум вақт тутиб туриш йўли билан қопланади: баъзан эса тегишли амальгамалар қўлланилади.

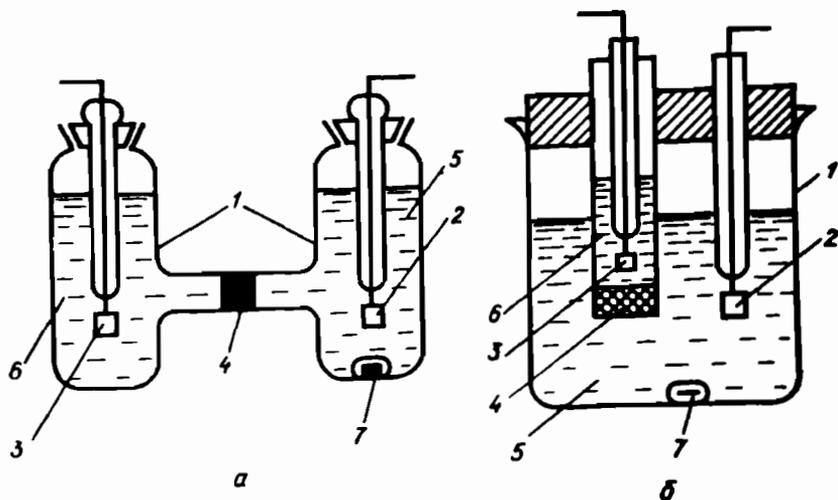
Графит электрод нодир металллардан тайёрланган электродларга нисбатан потенциалларнинг манфийроқ қийматида ишлаш имконини беради. Лекин ғоваклиги сабабли эритмадаги моддаларни адсорбиланиши натижасида электр параметрларни ўлчашда такрорий натижалар бир хил чиқмайди ва қолдиқ ток анча катта бўлади. Лекин графитга тегишлича ишлов берилганда (унга турли смолалар, парафин ва б. шимдириш) графитни жуда фойдали генератор (шунингдек, индикатор) электрод сифатида ишлатиш мумкин.

Металл электродларни турлича шаклларда яшаш мумкин: улар пластинкалар, симлар, спираллар, тўрлар ҳолида фойдаланилади. Графит электродлар, одатда, цилиндр шаклида бўлади. Катта сатҳли электрод олиш учун симоб электролизер тубига қуйилади. Бунда электр кон-

тактни амалга ошириш учун идиш тубига нодир металл сими кавшарланади, симнинг иккинчи учи токли (мис) симга уланади. Баъзан металл электродлар мис симга кавшарланади, сўнгра сим билан биргаликда шиша найча ичига кавшарланади.

Ёрдамчи электродлар сифатида асосан нодир металлдан ясалган электродлар, кўпинча платина ишлатилади. Баъзан анодда платинани емирувчи газ ҳолатидаги хлор ажралиб чиқиш эҳтимоли бўлганида кумуш электрод ишлатилади. Бу эса ёрдамчи электродни генератор электрод билан бир камерада ўрнатишга имкон беради.

Таққослаш электродлари қутбланмайдиган бўлиши, яъни улардан кичик ток ўтганида потенциали ўзгармайдиган бўлиши керак. Таққослаш электроди сифатида тўйинган каломель электрод кўпроқ ишлатилади, лекин бошқа таққослаш электродларидан ҳам фойдаланиш мумкин.



2.11-расм. Икки электродли ячейканинг тузилиши:

а — электродлар ажратилган; б — электродлар ажратилмаган.

1 — электролизёрнинг қобиги; 2 — регенерацияланувчи реагент; 3—ВЭ; 4 — ажратувчи говак мембрана; 5 — текширилатган модда; 6 — қўшимча электролит; 7 — магнитли аралаштиргич.

2.11-расмда потенциостатик, амперостатик кулонометрия учун ва титрлаш охири эритма рангининг ўзгаришига қараб аниқланадиган кулонометрик титрлаш учун яроқли қўш электродли ячейкаларнинг вариантлари келтирилган. Бундай ячейкада текширилувчи эритма ячейканинг ишчи ҳажмига қўйилади ва титрантни ҳосил қилувчи ток 2 ва

ши керак. Занжирнинг ҳар бир қисмида ток қиймати бир хил бўлгани сабабли ушбу асбоблардан ҳам вақт бирлигида текширилувчи эритмадан ўтган миқдорда ток ўтади.

Электркимёвий кулонометрлар. Бу асбоблар тегишли шаклдаги электролизёр бўлиб, уларда амалга оширилувчи электркимёвий жараёнларнинг ток бўйича унуми 100% деб қабул қилинганда анод, катоддаги реакциялар маҳсулотларининг ёки умумий маҳсулотнинг миқдори бирор усул билан аниқланади. Электркимёвий реакция тенгламаси маълум бўлганида аниқланган реакция маҳсулоти миқдори орқали сарфланган электр миқдори Q ни Фарадей қонунидан фойдаланиб топиш мумкин.

Электрогравиметрик кулонометрлар. Буларга мисли, кумушли, кумуш-галогенидли ва бошқа кулонометрлар кирди.

Мисли кулонометр. Сульфат кислота муҳитида етарли даражада концентрланган мис сульфат эритмасидан ток ўтказилганда платина катод юзасида мис металнинг зич қатлами ажралиб чиқади. Ювиб қурилган электрод катта аниқлик билан аналитик тарозида тортилади. Ажралиб чиққан миснинг эритмадаги Cu^{+2} ионлари билан қисман реакцияга киришиб Cu^{+} ионларини ҳосил қилгани сабабли электр миқдорининг жуда кичик қиймаглари ўлчашда ўлчаш аниқлиги маълум даражада пасаяди.

Кумушли кулонометр. Кумуш нитрат эритмасидан платина катодда кумуш метали чиқади, сўнгра электродни тарозида тортиб, ажралиб чиққан кумуш миқдори аниқланади. Электр миқдорининг катта қийматларини ўлчашда эритмада Ag^{+} камайиб кетмасин учун анод сифатида кумуш пластинкадан фойдаланилади, у Ag^{+} ионларга қадар оксидланиб, катод жараёнида камайган Ag^{+} ионлари ўрнини тўлдириб туради. Кумушли кулонометрнинг мисли кулонометрдан афзаллиги шундаки, кумушнинг мисга нисбатан электркимёвий эквивалент оғирлиги деярли уч марта катта ва ҳавода оксидланмайди. Унинг камчилиги катодда ажралиб чиқувчи кумуш кристалларининг ғоваклиги бўлиб, электрод оҳиста юзилмаса тўкилиб тушиши мумкин. Зич чўкмаларни олиш учун кумуш тузларнинг аммиакли ёки цианидли эритмаларидан фойдаланилади.

Кумуш-галогенли кулонометр. Бу кулонометр электрнинг микромиқдорларини аниқлашда айниқса

катта аҳамиятга эга. Ишқорий металллар галогенларининг эритмалари электролиз қилинганда Ag анодда AgI қатлами ҳосил бўлади. Булардан энг яхшиси кумуш — иодли кулонометр ҳисобланади. Анод сифатида кумуш спираль ишлатилади, катод ҳам спиралсимон сымдан иборат ва олдиндан электркимёвий усулда кумуш иодид қатлами билан қопланган бўлади. Электролит сифатида калий иодиднинг 5% ли эритмаси ишлатилади.

Барча кўрсатилган кулонометрлар анчагача содда асбоблар бўлиб, уларда ўлчаш аниқлиги асбоб турларидан ташқари тарозида тортиш аниқлигига (аналитик тарозининг сезгирлигига) ҳам боғлиқ.

Титрлаш кулонометрлари. Бундай кулонометрларнинг электролизёрларида ток ўтганида эрувчан қайтарилиш (катодда) ва оксидланиш (анодда) маҳсулотлари ҳосил бўлади, сўнгра бу маҳсулотлар оддий усулда стандарт эритмалар билан титрланади. Табиийки, бунда эритмаларнинг бир-бирига диффузияланишининг олдини олиш учун электролизёрларнинг катод ва анод камералари бир-биридан ажратилган бўлиши керак.

Бундай кулонометрларда анодда оксидланиш жараёнидан муваффақият билан фойдаланиш мумкин. Масалан, иодид ионлари эркин иодгача оксидланиб, сўнгра уларни тиосульфат билан титрлаш, ванадилни сульфат кислота муҳитида ванадатгача оксидлаш ва Мор тузи билан титрлаш, кумуш анодни Ag^+ гача оксидлаш ва галогенид билан титрлаш мумкин. Шунингдек, катодда қайтарилиш жараёнидан фойдаланиб масалан, уч валентли темир бирикмаларини икки валентлигича қайтариш ва перманганат эритмаси билан титрлаш, сувни OH^- ионларига қадар қайтариб, кислота билан титрлаш мумкин ва ҳ.

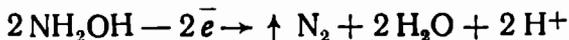
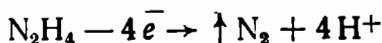
Барча ҳолларда ҳам электр миқдорини аниқлашнинг ишончлилиги стандарт эритманинг титрини тўғри белгилаш ва сарфланган ҳажмини тўғри ўлчашга боғлиқ. Титрлаш кулонометрларини ишлатиш қийин эмас, лекин улар электрнинг анчагина катта миқдорларини аниқлашгагина яроқлидир.

Газли кулонометрлар. Газли кулонометрларнинг ишлаш принципи электролиз жараёнида электркимёвий парчаланиш натижасида анод ва катодда ажралиб чиққан газнинг умумий ҳажмини ўлчашга асосланган. Бу асбоблар жуда содда, лекин электрнинг кичик миқдорларини ўлчашда сезгирлиги ва аниқлиги кам бўлади. Одатда

агар ўлчов идишининг сифими 100 см^3 бўлса кулонометрнинг қуйи чегараси 10 к , юқори чегараси эса 500 к бўлади.

Бошқа газ кулонометрларга нисбатан олдинроқ кислород-водородли (сувли) кулонометрлар таклиф қилинган. Битта камерага жойлаштирилган иккита Pt электродларда сувни парчалашда анодда кислород, катодда эса водород олинади. Улар аралашмасининг ҳажми термостатланган ($\pm 0,1^\circ\text{C}$) шароитда ўлчанади, нормал шароитга келтирилади ва электр миқдори ҳисоблаб топилади. Электролизёрдаги сувнинг электр ўтказувчанлигини ошириш учун унга инерт электролит (K_2SO_4 ёки Na_2SO_4 нинг 1M эритмаси) қўшилади. Одатда сувли кулонометрда анодда маълум миқдор водород пероксид ҳосил бўлиши натижасида (бу айниқса электрнинг катта миқдорларини ўлчашда сезиларли бўлади) ҳақиқийсидан кичик натижалар олинади.

Бундай хатонинг олдини олиш учун бошқа газ кулонометри — водород-азотли кулонометр тавсия қилинган. Бу ҳолда сувга $0,1$ моль гидразин сульфат қўшилади, натижада анодда сув ўрнига гидразин оксидланиб, азот ажралиб чиқади:



Катод жараёни аввалгисидек қолгани сабабли бу ерда ҳам эритма нейтрал бўлади.

Колориметрик кулонометрлар. Бу кулонометрларда электролизга учратилган эритмалар оптик зичлигининг ўзгариши электрофотометр ёки спектрофотометрлар воситасида ўлчанади. Q ни ўлчашнинг бундай усули мураккаб аппаратлар ишлатишни ва баъзи қўшимча ишларни бажаришни (масалан, аниқланувчи модда концентрациясини оптик зичлиги орқали топиш учун калибрлаш графиги тузишни) талаб қилади. Бу усул аниқлиги катта бўлмаса ҳам жуда сезгир ва шу сабабли жуда кичик электр миқдорини ($0,01$ дан 1 к гача) аниқлашда муҳимдир. Колориметрик кулонометрларда эритма рангининг ёки ранг интенсивлигининг ўзгариши билан борадиган ҳар қандай электркимёвий реакциялардан фойдаланиш мумкин. Мисол тарзида катодда эритма рН нининг ортиши ёки анолитда унинг камайиши туфайли тегишли кислота — асосли индикатор рангининг ўзгаришини кўрсатиш мумкин. Мос келувчи ёруғлик филтёрлардан фойдаланиб, кислотали

ёки ишқорий индикатор рангининг интенсивлиги ўзгар-
шини кузатиш мумкин.

Электрнинг анча катта миқдорларини ўлчаш учун ка-
лий йодиддан сариқ рангли иод ҳосил бўладиган анод
реакциясидан ҳам фойдаланиш мумкин. Электрнинг жуда
кичик миқдорларини ўлчашда иод-крахмал реакцияси-
дан фойдаланилади.

Кулонометрик кулонометрлар. Бундай кулонометрнинг
ишлаш принципи мос келувчи модданинг электролизидан
нодир металлдан ясалган катодда ўз тузининг концентр-
ланган эритмасидан ток бўйича 100% унум билан металл
ажралиб чиқишига асосланган. Асосий реакция тугаган-
дан кейин анод токни реверслаб (тескари йўналишга ўт-
казиб), ток кучи ўзгармас бўлганда ажралиб чиққан ме-
талл чўкиндилар эритилади ва жараённинг давомийлиги
электрохронометр ёки секундомер ёрдамида аниқланади.
Жараён тугаганлиги бирор таққослаш электродига нис-
батан ўлчанган анод потенциалининг кескин ўзгаришига
қараб аниқланади. Одатда, занжирга электролизёр билан
кетма-кет уланган мис кулонометри ишлатилади. Токлар-
ни ҳамда вақтни ўлчаш сезгирлиги жуда юқори (микро-
метр токлар, 0,01 сек) бўлгани сабабли электр миқдори-
ни кенг чегарада — жуда кичикдан (0,01 к дан) анчагина
катта (100 к) миқдорларини ҳам яхши аниқлик билан
ўлчаш мумкин.

Ток интеграторлари. Булар ёпиқ занжир орқали ўтган
электр миқдорини бевосита қайд қилувчи асбоблардир.
Ток — вақт эгри чизиқлари турли усуллар: график, электр-
механик ёки электрон усули билан интегралланади.

Бевосита I — t эгри чизиқларини чизувчи асбоблар
мавжуд, улар I билан t ни алоҳида-алоҳида ўлчаб, сўнг-
ра эгри чизиқларни қўлда чизишга қараганда қулай ва
ишончлироқдир, бундан ташқари кўп ахборот беради.

График усулнинг камчилиги токларни электролизнинг
бошланғич ва охириги даврларида ўлчаш натижалари бир-
хил чиқмаслигидир, чунки электролизнинг бошланғич
даврида ток тез ўзгаради, охирида эса қолдиқ токларнинг
қийматлари турлича бўлади. Электр миқдорини ҳисоб-
лаш $Ig I$ нинг t га бевосита боғлиқлик графигини чизишга
имкон берувчи ўзи ёзар механик ёки электрон мослама-
лардан фойдаланилганда анча соддалашади.

Турлича тузилишдаги асбоблар таклиф қилинган бў-
либ, улар орасида электролизнинг охириги моментигача

конденсатор зарядланишининг тўлиқ потенциални ўлчаш орқали токни интеграллашга мўлжалланганлари энг яхши натижалар беради.

2.7-§. АМПЕРСТАТИК КУЛОНОМЕТРИЯ. ТОК КУЧИ ДОИМИЯЛИГИДА УТКАЗИЛАДИГАН КУЛОНОМЕТРИЯ (КУЛОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ)

Агар электркимёвий ячейка орқали бирор мослама ёрдамида барқарорлаштирилган доимий ток ўтказилса ишчи электрод потенциали қутблилигига қараб манфийроқ ёки мусбатроқ томонга анча тез силжийди. Бў силжиш мазкур потенциал бирор электрод реакциясининг содир бўлишига етарли қийматга эришгунча давом этади. Анализ амалиётида эритма таркиби шундай танланадики, бунда шу реакция текширилувчи модданинг электролизига мос келади.

Агар реакция электркимёвий кинетика режимида боладиган бўлса электроддаги реакция содир бўладиган қутбланган электрод потенциалининг қиймати анализ қилинаётган модда концентрациясининг ўзгариши туфайли ток кучининг камайиши ҳисобига аста-секин ўзгаради.

Агар реакция диффузия режимида бориб, доимий ток кучининг қиймати реакцияга киришувчи электродфаол модданинг I_2 сидан каттароқ бўлса, у ҳолда электролиз натижасида модданинг сарфланиши унинг диффузияланиш туфайли электродга келадиган миқдорига нисбатан кўпроқ бўлади ва электрод потенциали тез орада эҳтимол бор кейинги реакция билан аниқланадиган қийматга етади. Иккала реакциянинг токи қўшилиб кетади ва натижада аниқлаш мумкин бўлмай қолади. Шундай қилиб, электролизни амперостатик режимида 100% га яқин унум билан олиб бориш учун электролизни ток кучининг қиймати I_2 дан анча кичикроқ қийматларида олиб бориш керак.

Ток кучи доимийлигида диффузия режимида потенциалнинг силжиш (ўзгариш) вақти концентрацияга муносиб бўлади. Бу боғланишдан хронопотенциометрия деб аталувчи усулда моддаларни миқдорий аниқлаш учун фойдаланилади.

Амперостатик кулонометриянинг қўлланилиши чекланган бўлиб, у электродда қаттиқ фаза ҳолида ажралиб чиқадиган объектлар (металлар, оксидлар қатлами ва ҳ.) учунгина яроқлидир. Бунда юзасидаги қаттиқ фаза йў-

қолгунча электрод потенциали ўзгармайди. Модда миқдори эритиш учун сарфланган электр миқдоридан Фарадей тенгламаси бўйича топилади. Бу усулни модданинг микро ва субмикромикдорларини анализ қилиш учун ишлатиш мумкин. Тегишли асбоблардан фойдаланилганда усулнинг аниқлигини 99% га етказса бўлади. Усул тезкор — анализ учун бир неча минутдан ярим соатгача вақт кетади. Текшириш натижалари диаграмма лентасига ёзиб борилади, яъни унинг натижалари эсдан чиқмайди.

2.8-§. КУЛОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Амперостатик кулонометриядан фойдаланиш кўламин чекланганлигига сабаб берилган ток кучида фақатгина аниқланувчи модда оксидланадиган (ёки қайтариладиган) электрод потенциалининг қийматларини ўзгармайдиган қилиб сақлаб туришнинг қийинлигидир.

Кулонометрик титрлаш аниқланувчи модда билан тўла реакцияга киришувчи титрантни электр таъсирида ҳосил қилишга асосланган. Кулонометрик титрлаш ток кучининг ўзгармас қийматларида олиб борилгани сабабли электр миқдори ушбу формула ёрдамида аниқланади:

$$Q = It$$

бу ерда t — модданинг электр таъсирида ўзгаришига сарфланган вақт.

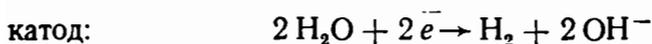
Кўпинча, аниқланувчи модданинг ўзини электркимёвий ўзгартиришнинг ҳожати бўлмайди. Уни миқдорий аниқлаш учун текширилувчи модда электролиз маҳсулотларидан бири билан стехиометрик нисбатда реакцияга киришишини таъминлаш етарлидир.

Одатдаги титриметрик анализ усулидаги аниқ концентрацияли эритманинг маълум миқдорларини кўшиш ўрнига шу реагентни текширилувчи эритманинг бевосита ҳажмида электркимёвий усулда ҳосил қилиш ҳам мумкин. Одатдаги усулда аниқланувчи модда миқдори VT кўпайтмадан ҳисоблаб топилади, бунда V — титрлаш учун сарфланган реагент ҳажми, T — титрловчи эритманинг ҳажм бирлигидаги реагент миқдори (титри). Худди шунингдек, аниқланувчи модда миқдорини $I\tau$ кўпайтмадан ҳам ҳисоблаб топиш мумкин, бунда I — реагент ҳосил қилувчи ток кучи, τ — реагентнинг ҳосил бўлиш вақти. $I\tau$ кўпайтма вақт бирлигида ҳосил қилинган реагент миқдоридир. Бир томчи қўшганда киритилувчи реагент миқдори $I\tau$ вақт бирлигида ҳосил бўлувчи реагент миқдорига

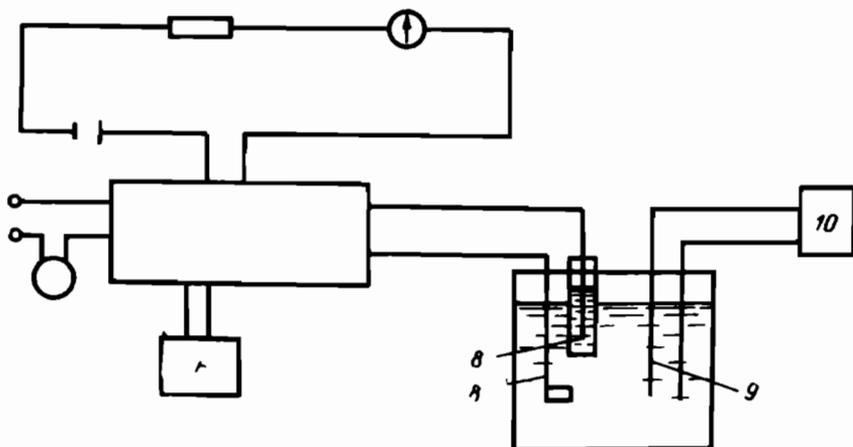
эквивалент бўлади. Фарқи фақат реагентни киритиш усулидир, холос.

Қимёвий жиҳатдан тўлиқ ўхшашлиги туфайли ток кучи назорат қилиб туриладиган электролизни билвосита ўтказиш усули *кулонометрик титрлаш* деб аталди.

Аниқлашни муваффақиятли ўтказиш учун эритмадаги электродфаол модда концентрацияси биттадан титрлаш вақтида деярли ўзгармайдиган даражада бўлиши керак; бундан ташқари, моддани шундай танлаш керакки, электролиз маҳсулотлари аниқланувчи модда билан тўла ва стехиометрик нисбатларда реакцияга киришсин. Аниқланувчи модда концентрациясини ҳам назорат қилиб туриш лозим. Кулонометрик титрлашда титрлаш охирини аниқлашнинг одатдаги титриметрик анализда қўлланиладиган ҳамма усуллари ҳам яроқлидир. Шундай қилиб, одатдаги титриметрик анализ билан кулонометрик титрлаш орасидаги фарқ шундан иборатки, одатдаги усулда титрант ташқаридан эритма шаклида киритилади, кулонометрик титрлашда эса бевосита титрланувчи эритманинг ўзида ҳосил қилинади. Юқорида айтилганларни мисолларда кўриб чиқамиз. Платина электродлар туширилган электркимёвий ячейканинг анод қисмида калий хлориднинг сувдаги эритмаси бор, деб фараз қилайлик. Маълумки, бундай эритма электролиз қилинганда электродларнинг потенциаллари сувнинг (катта концентрацияли электродфаол модданинг) парчаланиш қийматиға томон силжийди, хлор ва калий эса ажралиб чиқмайди, чунки бунинг учун потенциаллар қиймати анча катта бўлиши керак. Бунда содир бўладиган анод ва катод жараёнларини қуйидаги реакциялар билан ифодалаш мумкин:



Шартға кўра анод ва катод қисмлар бир-биридан ажратилганлиги сабабли реакция маҳсулотлари бир-бири билан аралашиб кетмайди. Анод қисмида ўтказилган электр миқдори $I\tau$ га эквивалент миқдорда кислота, катод қисмида эса ишқор ҳосил бўлади. Осон назорат қилинадиган I ва τ параметрларни ўзгартириш йўли билан ҳосил бўладиган моддаларнинг жуда оз миқдорларини ҳам аниқлаш мумкин. Бу эса кислотани ҳам, ишқорни ҳам электр таъсирида ҳосил қилинган реагентлар билан титрлаб аниқлаш имконини беради.



2.13-расм. Кулонометрик титрлаш қурилмаси'нинг блок схемаси.

Кулонометрик титрлаш қурилмасининг блок схемаси 2.13-расмда келтирилган. Узиб-улагич пульти 4 га аккумулятор батареяси 1 дан қаршилик 2 ва амперметр 3 орқали кучланиши барқарорлаштирилган ток келади. Генератор занжири 7 да доимий ток кучи стандарт қаршиликда кучланишнинг пасайиши бўйича потенциометр 6 орқали назорат қилинади. Секундомер 5 ни ишга тушириш ва генератор занжири 7 ни улаш пулт орқали бир вақтни ўзида амалга оширилади (8 ва 8' генератор электродлар). Реакциянинг охири индикатор электродлар 9 ва ўлчов потенциометри 10 воситасида қайд этилади. Титрант электрод 8 да (ишчи генератор электрод) электролиз натижасида ҳосил бўлади. Схемадаги иккинчи электрод 8' ёрдамчи электрод дейилади. Ёрдамчи электрод одатда туби ғовак шишали найга солиниб, анализ қилинадиган модда эритмасидан ажратиб қўйилади, чунки ёрдамчи электроддаги реакция маҳсулоти, кўпинча, кулонометрик анализга халақит қилади. Агар индикациянинг амперметрик усули қўлланилса индикатор электродлар тарзида иккита платина электроддан, потенциометрик усул қўлланилганда эса платина ва каломель электродлардан фойдаланиш мумкин.

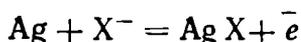
Одатдаги титриметрик усулларга нисбатан кулонометрик титрлашнинг баъзи афзалликлари бор. Кулонометрик титрлашнинг энг муҳим афзаллиги шуки, бу усулда ишчи эритмани махсус тайёрлашнинг ҳожати йўқ. Титрант бе-

восита анализ қилинаётган модда иштирокида ва фақат шу титрлаш учун зарурий миқдорда электркимёвий йўл билан ҳосил қилинади. Кулонометрик титрлашнинг афзалликларидан яна бири титрант ҳосил қилиш усулининг универсаллигидир, чунки битта ток манбаининг ўзидан фойдаланиб турлича титрант ҳосил қилиш мумкин. Булардан ташқари, бу усулда титрлаш жараёнини осон автоматлаштириш мумкин.

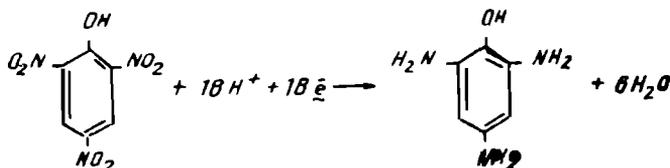
Амалда қўлланиши. Потенциометрик кулонометрия усули амалда анчагина кенг қўлланилади. Сурьма, мишьяк, висмут, калий, мис ва бошқа кўпгина элементларни аналитик аниқлаш усуллари маълум. Бир неча элементлар бирга бўлганда уларни аниқлаш усуллари ҳам ишлаб чиқилган. Масалан, кадмийнинг оз миқдорларини мис иштирокида аниқлаш мумкин, бу эса мураккаб аналитик муаммо ҳисобланади.

Тажриба маълумотлари шуни кўрсатдики, потенциометрик кулонометрия усулидан асосан моддаларнинг миллиграмм миқдорларини (5—200 мг) аниқлашда фойдаланиш қулай. Усулни моддаларнинг микрограмм миқдорларини аниқлаш учун ҳам татбиқ қилиш мумкин. Бу эса трансурани элементлар билан ишлашда айниқса қўл келади.

Галогенидлар анализи электр нофаол моддаларни, яъни ушбу шароитда ток таъсирида ўзгармайдиган моддаларни кулонометрик аниқлашга мисол бўла олади. Галогенидлар X кумуш электродда ҳосил бўлувчи Ag^+ ионлари билан чўктирилади:

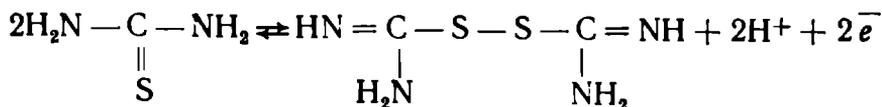


Кулонометрик усулда бир қатор органик моддаларни (пикрин кислота, аспарагин кислота, хинон, хлорбензол ва феноллар, азобўёқлар, нитрозобирикмалар ва б.) ҳам аниқлаш мумкин. Масалан, симоб катодда пикрин кислота осонлик билан триаминофенолгача қайтарилади:



Тиокарбомидни потенциостатик аниқлаш унинг кислотали эритмаларда электр таъсирида дисулфидгача оксидланишига асосланган, бунда платина электроднинг потен-

циали назорат қилинади (кумуш хлоридли таққослаш электроди бўйича 0,85 В):



Кулонометрик усул металлография ва фаза анализиди кимёвий реакциялар кинетикасини, органик ҳамда аорганик моддаларнинг электр таъсирида оксидланиш ва қайтарилиш механизмини тадқиқ қилишда, коррозияни ўрганишда ва кўпчилик бошқа масалаларни ҳал қилишда қўлланилмоқда.

Бошқа усуллардан фарқли равишда кулонометрияни тўла автоматлаштириш мумкин, бу эса тасодифий хатолар жуда кам бўлишига олиб келади. Сувда кам эрийдиган моддаларни анализ қилишда шундай моддаларни реакция муҳитидан анча тўлиқ ажратиб оладиган ва яхши адсорбент ҳисобланувчи ацетилен қурумидан тайёрланган электродларда кулонометрияни ўтказиш мумкин. Кулонометрик титрлаш инструментал анализнинг истиқболли усулидир. У бир қатор аналитик масалаларни ҳал қилишда — аралашмаларни, дори препаратларнинг кам миқдорларини анализ қилишда, биологик материалдаги ва атроф-муҳитдаги (тупроқ, ҳаво, сув) заҳарли моддаларни, микрб-элементлар ва бошқа бирикмаларни аниқлашда кенг миқёсда қўлланилиши мумкин.

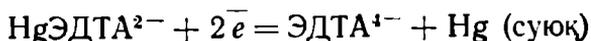
Кулонометрик титрлашда кимёвий реакцияларнинг ҳар хил турларидан: кислота — асосли ўзаро таъсир, оксидланиш — қайтарилиш, комплекс ҳосил қилиш ва бошқалардан фойдаланилади. Кучли ва кучсиз кислоталарни сувнинг электр таъсирида платина электродда қайтарилишида ҳосил бўладиган гидроксид билан тўлиқ нейтраллаш мумкин. Турли қайтарувчиларни [Fe (II), Sn (II), Sb (III), As (III)] платина анодли ячеякада MnSO_4 дан осон ҳосил қилинувчи перманганат билан титрлаш мумкин. Хром сульфат кислотада анодда эритилганда дихромат ҳосил бўлади, ундан ҳам титрлашнинг ўзида фойдаланса бўлади. Кулонометрик титрлашда калий бромиднинг хлорид кислотадаги эритмасидан платина анодда ҳосил бўладиган эркин бром ишлатилади. Бром билан масалан, гидрозин тиоцианатлар титрланади:



Фенол, турли металл органик бирикмалар [As(III), Sb(IV), Fe(II), Fe(I)] ва кўпчилик бошқа қайтарувчилар ҳам бром би-

лан титрланади. Бунда бром ҳосил бўлган заҳоти титрлашга сарфлангани сабабли одатдаги титриметрик усулларда бром эритмаси билан титрлашда содир бўладиган камчиликлар бу усулда бўлмайди ва анализ аниқлиги юқори бўлади. Худди иш сабабли кулонометрик титрлаш усулларида кўпинча оддий шароитда ниҳоятда беқарор бўлган, масалан Cu(I) , Cr(II) , Ti(III) каби бирикмаларидан ҳам фойдаланиш мумкин.

Кўпчилик катионлар симобнинг ёки калийнинг тегишли комплексларидан электролиз вақтида ҳосил бўладиган этилендиаминтетраацетат (ЭДТА) билан титрлаб аниқланади. Тегишли комплекслардан ЭДТА ҳосил бўлишини қуйидаги схема билан ифодалаш мумкин:



УМУМИЙ ХУЛОСАЛАР

Кулонометрик усул модданинг жуда кам миқдорларини катта аниқликда (0,1—0,05%) топиш имконини беради ва бу жиҳатдан кўпчилик бошқа усуллардан устун туради. Кулонометрия жуда селективлиги (танлаб таъсир этиши) туфайли эритмадаги кўпчилик моддаларни олдиндан кимёвий йўл билан таркибий қисмларга ажратмасдан туриб аниқлашга имкон беради.

Кулонометрик анализ ўлчов асбобларини концентрация бўйича олдиндан даражалашни ёки модда хоссаларини унинг концентрациясига боғловчи даражалаш графиклари тузишни талаб қилмайди.

Кулонометрик титрлаш усули юқори сезгирликка ва аниқликка эга бўлгани сабабли эритмадаги модда концентрацияси 10^{-6} моль/л гача бўлган чегараларда модда миқдорини 0,1—0,05% аниқлик билан топиш имконини беради. Бу усулда стандарт эритмаларни олдиндан тайёрлаш, стандартлаш ва сақлаш талаб қилинмайди. Кулонометрик титрлашни автоматлаштириш осон. Ана шулар туфайли кулонометрик титрлаш усулларидан фойдаланиш соҳалари узлуксиз кенгайиб бормоқда.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Электрогравиметрик анализнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Бевосита кулонометрия ва кулонометрик титрлаш деганда нима тушунилади? Уларнинг афзалликлари ва камчиликларини айтиб беринг.
3. Электрогравиметрик усул қандай қонунларга асосланган?
4. Ток бўйича унум нима ва ҳисоблашларда уни қандай қилиб эътиборга олиёлади?
5. Электрогравиметрик ажратиш нимага асосланган?

6. Электрогравиметрик анализда ншлатиладиган қурилмаларнинг асосий қисмларини айтиб беринг.

7. Симоб катодда электролизлашнинг қандай ўзига хос хусусиятлари бор ва улардан анализда қандай фойдаланилади?

8. Ички электролиз усули нимадан иборат ва ушбу анализ усулининг қандай имкониятлари бор?

9. Потенциал назорат қилинадиган кулонометрия усулининг хусусиятлари нимадан иборат?

10. Ток кучи назорат қилинадиган кулонометрик титрлаш усулининг хусусиятлари нимадан иборат?

11. Кулонометрик титрлашнинг принципнал схемасини айтиб беринг.

12. Бевосита кулонометрик ўлчаш деганда нима тушунилади?

13. Кулонометрик титрлашда эквивалентлик нуқтасини қайд этишнинг энг кўп тарқалган усулларини айтиб беринг?

14. Кулонометрик анализ усулининг афзаллик ва камчиликлари нимадан иборат?

2.9-§. КОНДУКТОМЕТРИЯ

Кондуктометрия эритмаларнинг электр ўтказувчанликларини ўлчашга асосланган. Агар модда эритмасига иккита электрод (платина ёки бошқа инерт материалдан ясалган) тушириб, уларга потенциаллар айирмаси берилса эритма орқали электр токи ўта бошлайди. Электролит эритмаларининг электр ўтказувчанлиги ионларнинг электр майдон таъсирида ҳаракатланишига боғлиқ бўлади. Электролитлар эритмаларида электр токини ионлар узатиб беради. Барча бошқа ток ўтказгичлардаги сингари эритмаларда ҳам маълум қаршилик R ва унга тескари катталик — электр ўтказувчанлик L (ом) бўлади, эритманинг қаршилиги R (ом) ρ га тўғри мутаносиб ва электродлар сатҳи S (см²) га тескари мутаносиб бўлади:

$$R = \rho \frac{l}{S} \quad L = \frac{1}{R}$$

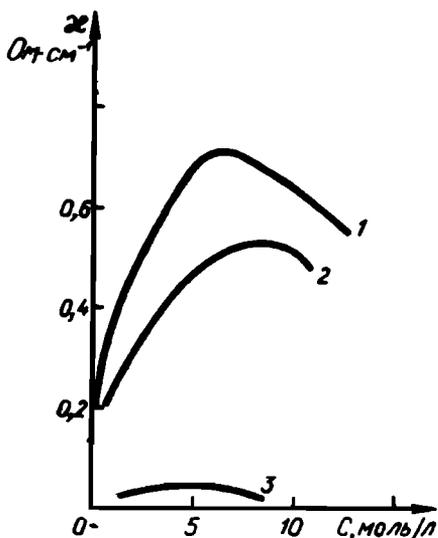
ρ — солиштирма қаршилик, ом.см. (агар $l = 1$ см, $S = 1$ см² бўлса унда $\rho = R$ бўлади).

L — эритманинг электр ўтказувчанлиги, ом.

Солиштирма қаршилик кўндаланг кесим юзаси 1 см² ва баландлиги 1 см бўлган суюқлик устунининг, яъни 1 см³ эритманинг қаршилигидир. Солиштирма қаршиликка тескари бўлган катталик *солиштирма электр ўтказувчанлик* \mathcal{H} деб аталади:-

$$\mathcal{H} = \frac{1}{\rho} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$$

Шундай қилиб, солиштирма электр ўтказувчанлик бир-биридан 1 см масофада жойлашган ва юзаси 1 см² бўл-



2.14-расм. Электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги.

маяди. 2.14-расмда шу боғлиқликка хос мисоллар келтирилган. Кучсиз электролит — сирка кислотанинг электр ўтказувчанлиги HCl ва KOH эритмаларининг электр ўтказувчанлигига (1) нисбатан анчагина кам. Уртача юқори концентрацияли эритмаларда концентрациянинг ортиши билан электр ўтказувчанликнинг ортиб бориши ионлар миқдорининг ортиб бориши туфайли бўлади. Лекин концентранган эритмаларда электр ўтказувчанликнинг пасайишига олиб келувчи бошқа жараёнлар ҳам содир бўлади. Концентранган эритмаларда ионлар ўртасидаги ўзаро таъсир кучлари кўпаяди ва натижада ионлар ассоциатлари ёки ион жуфтлари ҳосил бўлиб, улар эритманинг қовушоқлигини орттиради ва ионларнинг ҳаракатланиш тезлигини пасайтириб, эритманинг электр ўтказувчанлигини камайтирувчи бошқа эффе́ктлар ҳам юзага келади. Натижада электр ўтказувчанлик эгри чизиғида максимум пайдо бўлади.

Аналитик ўлчашлар учун, одатда, эгри чизиқнинг солиштирма электр ўтказувчанлик ортиб борадиган қисмидан, яъни суюлтирилган ва қисман концентранган эритмаларга тўғри келадиган қисмидан фойдаланилади.

Бир-бирининг орасидаги масофа 1 см бўлган иккита параллел электрод ўртасидаги, таркибида 1 эквивалент

ган электродлар орасидаги 1 см³ эритманинг электр ўтказувчанлигига тўғри келади.

Электролитларнинг электр ўтказувчанликларини эритган модданинг грамм-эквивалентларига нисбат қилиш қулайроқдир. Шу сабабдан эквивалент электрўтказувчанлик тушунчаси киритилган.

Суюлтирилган эритмаларда солиштирма электрўтказувчанлик концентрация ортиши билан ортиб бориб, маълум даражадаги юқори концентрацияда максимумга етади ва сўнгра ка-

модда бўладиган эритманинг ўтказувчанлиги эквивалент электр ўтказувчанлик λ дейилади. Унинг ўлчов бирлиги. Ом. см²/моль. экв.

Эквивалент ва солиштира электрўтказувчанлик қуйидагича боғланишда бўлади. Агар электролит концентрацияси C 1 литрга тўғри келадиган грамм-эквивалентларда ифодаланган бўлса, у ҳолда 1 см³ эритмада $C/1000$ грамм-эквивалент модда бўлади. Куб сантиметрларда ифодаланган, таркибида 1 г-экв эриган модда бор ҳажм V с у ю л т и р и ш деб аталади. Бу ҳажм $\frac{1000}{C}$ га тенг.

Эквивалент электр ўтказувчанликни солиштира электр ўтказувчанлик ва суюлтириш орқали ифодалаш мумкин:

$$\lambda = \mathcal{H} \cdot \frac{1000}{C} = \mathcal{H} \cdot v$$

бунда C — модданинг концентрацияси, моль/дм³

Унча юқори бўлмаган концентрациялар соҳасида электролитларнинг электр ўтказувчанлиги одатда эритманинг концентрацияси камайиши ва температуранинг кўтарилиши билан ортиб боради.

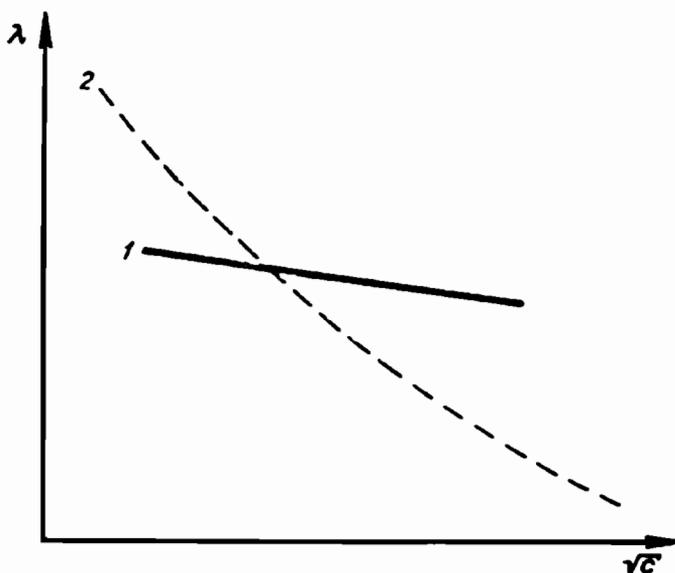
Тўлиқ диссоциланган (кучли) электролитларнинг суюлтирилган эритмаларида (0,001 M ва ундан кам) ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги қуйидагича тенглама билан ифодаланди:

$$\lambda = \lambda_0 - a \sqrt{C} \quad (1)$$

бунда λ_0 — кучли электролитнинг чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги, a — константа.

Бу боғланиш 2.15-расмда келтирилган. Электролитнинг концентрацияси камайиши билан эквивалент электр ўтказувчанлик ортиб боради ва чексиз суюлтириш соҳасида λ_0 энг катта қийматга интилади, бу гипотетик (тахмин қилинувчи) чексиз суюлтирилган эритманинг электр ўтказувчанлиги бўлади.

Тенглама (1) даги константа a Дебай — Хюккелнинг Онзагер томонидан ривожлантирилган назариясида тушунтириб берилди. Эквивалент электрўтказувчанликни пасайишини Дебай-Онзагер назарияси электрофоретик ва релаксацион тормозланиш эффектлари содир бўлиши билан тушунтиради. Иккала эффект ҳам ион атрофида қарама-қарши зарядли ионлардан иборат ион атмосфераси мавжудлигига боғлиқ. Электрофоретик эффект юзага келишига сабаб шуки, марказий ион электр майдон таъсирида бир томонга ҳаракатланса қарши зарядли ионлар



2.15- расм. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги:

1 — кучли электролит; 2 — кучсиз электролит

атмосфераси тескари томонга ҳаракатланади ва ионнинг ҳаракатини тормозлайди. Релаксацион тормозланиш ион ҳаракатланишидаги ион атмосферасининг бузилиш ва қайта ҳосил бўлиш жараёнларига боғлиқ. Бу назарияда эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\lambda = \lambda_0 + (A \lambda_0 + B) \sqrt{C}$$

бу ерда A — электрофоретик эффектни тавсифловчи коэффицент;

B — релаксацион эффектни тавсифловчи коэффицент.

A ва B нинг қийматлари эритманинг температураси, қовушоқлиги ва эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги орқали аниқланади ва назарий йўл билан ҳисоблаб топилади.

Энг юқори эквивалент электр ўтказувчанлик λ_0 энг юқори электрўтказувчанликларнинг ёки ионлар энг катта ҳаракатчанликларининг йиғиндиси сифатида ифодаланиши мумкин:

$$\lambda_0 = \lambda_{0(+)} + \lambda_{0(-)} \quad (2)$$

бу ерда $\lambda_{0(+)}$ ва $\lambda_{0(-)}$ мос равишда катион ва анионнинг энг

юқори эквивалент электр ўтказувчанлиги ёки энг катта ҳаракатчанлиги. Эритмани чексиз суюлтирилгандаги энг юқори электр ўтказувчанлик λ_{∞} ни бирикма таркибига кирувчи анион ва катионнинг табиатига боғлиқ иккита катталикнинг айғиндисини сифатида ифодалаш мумкин:

$$\lambda_{\infty} = A + K$$

Электролитлар эритмаларининг чексиз суюлтирилгандаги электр ўтказувчанлигини тенглама (2) орқали ифодаланувчи аддитивлик қонунини электролитик диссоциланиш назарияси кашф этилишидан анчагина олдин 1879 йилда Ф. Кольрауш кашф этган.

Тенглама (2) *ионларнинг мустақил ҳаракатланиш қонунини* ҳам дейилади.

Сувдаги эритмаларда ионлар ҳаракатчанликларининг хона температурасидаги сон қийматлари 30—70 Ом·см²/моль·эқв. атрофида ва фақат Н⁻ ҳамда ОН⁻ ионларида бу қийматлар бундан анчагина катта бўлади:

$$\lambda_{\text{H}^{+}} = 362; \lambda_{\text{OH}^{-}} = 199 \text{ Ом} \cdot \text{см}^2 / \text{моль} \cdot \text{эқв.}$$

Бу электр майдонда сув ионларининг ўзига хос механизм бўйича ҳаракатланиши билан боғлиқ.

Эритмаларда турли ионларнинг ҳаракатчанлиги бири-биридан фарқ қилади (иловадаги 5-жадвал). Жадвалдан кўриниб туриптики, Н⁻ ва ОН⁻ ионлари энг юқори ҳаракатчанликка эга. Бу потенциаллар айирмаси берилганида ушбу ионлар сувнинг бир молекуласидан иккинчисига ўтиб ҳаракатланиши орқали тушутирилади. Қолган ионлар эритмада сольват қобиғи билан бирга ҳаракатланади ва шу туфайли уларнинг ҳаракатланиш тезлиги кам бўлади. Эритманинг электрўтказувчанлиги ионларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқ: ионлар ҳаракатчанлиги қанча катта бўлса эритманинг электр ўтказувчанлиги ҳам шунча катта бўлади.

Кучсиз электролитлар электрўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлиги кучли электролитлардагига нисбатан мураккаброқ бўлади. Бунга сабаб шуки, кучсиз электролитларнинг электр ўтказувчанлигига кучли электролитларда кузатиловчи электрофоретик ва релаксацион эффектлардан ташқари эритма суюлтирилганда электролитнинг диссоциланиш даражаси ортиши ҳам таъсир этади. Бунда суюлтирилган эритмаларда электрўтказувчанлик кучсиз электролитларни суюлтиришдагига қараганда кўпроқ ортади.

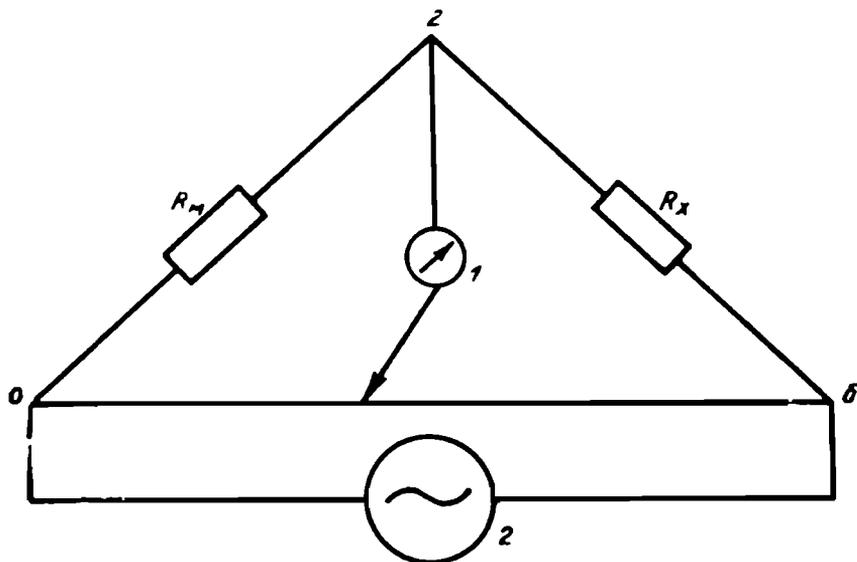
Кучсиз электролитлар эритмаларининг электр ўтказувчанлигига оид маълумотлардан уларнинг диссоциланиш константаларини ҳисоблашда фойдаланилади.

Сувсиз эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги бир қатор ўзига хос хусусиятларга эга. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигига эритувчининг диэлектрик сингдирувчанлиги катта таъсир кўрсатади. Диэлектрик сингдирувчанлиги катта бўлган эритмаларда электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги сувли эритмалардаги шундай боғлиқлик каби бўлади. Аналитик кимёда энг кўп ишлатилувчи сувсиз эритувчилардан бири диоксандир. Унинг диэлектрик сингдирувчанлиги паст (2) ва сув билан ҳар қандай нисбатларда яхши аралашади.

Эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги температура кўтарилиши билан ортиб боради. Сувли эритмаларда температура бир градусга ошганда электр ўтказувчанлик 2—2,5% кўпаяди. Ионлар ҳаракатчанлиги ортишининг температурага боғлиқлиги кўпинча, қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$\lambda_{0(t)} = \lambda_{0(25^{\circ}\text{C})} [1 + a (t - 25)],$$

бунда a — ионларнинг ва эритувчининг табиатига боғлиқ эмпирик коэффициент.



2.16-расм. Уинстон кўприги

Кондуктометрик аниқлашларининг принципиал схемаси 2.16-расмда келтирилган. Бу генератордан ўзгарувчан ток билан таъминланувчи оддий Уинстон кўприкчасида иборат. Бунда доимий ток ишлатиб бўлмайди, чунки у эритманинг электролизини содир қилади.

Шу билан бирга ўзгарувчан ток кўприкчасини ишлатиш занжирдаги ўлчов ячейкаси сифимнинг энг катта қийматига эришилганда реактив қаршилик R_M пайдо бўлишига олиб келади. Бу катта қаршиликка эга бўлган эритмалар билан ишланганда айниқса сезиларли бўлади. Шу сабабли кўприкча диагоналида ток кучини нолга келтириш мумкин эмас. Сурилувчи контакт — ноль асбоб токни кўрсатмайдиган (ёки ток минимал бўлган) ҳолатга ўрнатилади. Бунда ячейканинг қаршилиги R_x ни қуйидаги формула орқали ҳисоблаб топиш мумкин:

$$R_x = R_M \frac{R_2}{R_1} = R_M \frac{l_2}{l_1}$$

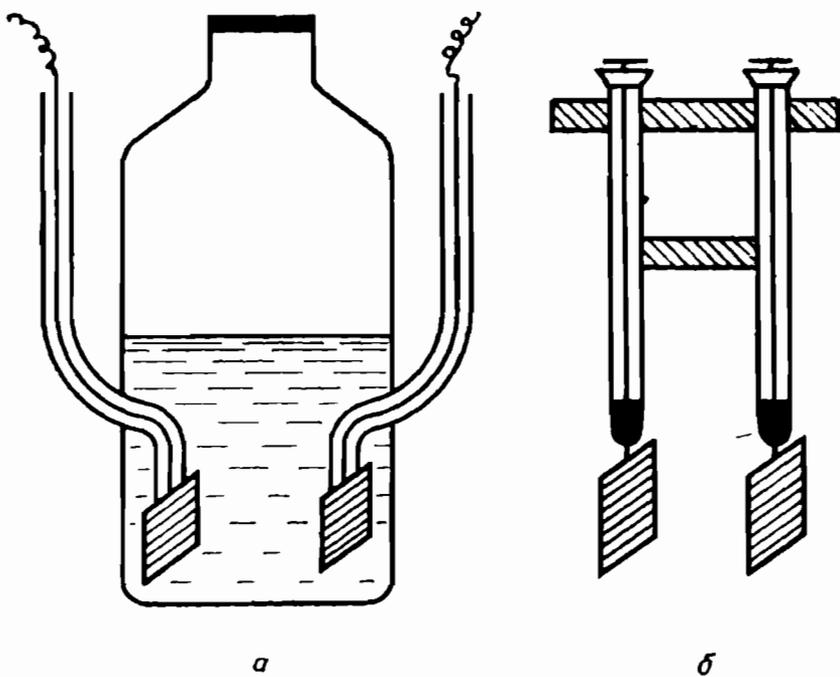
бунда l_1 ва l_2 — компенсациялашда реохорд елкасининг узунлиги, улар R_1 (ab) ва R_2 ($b\bar{b}$) қаршиликларга мутаносиб бўлади.

Кўприкни таъминлаш учун одатда ЗГ-1, ЗГ-10, ЗГ-33 ва бошқа турдаги товуш генераторларида олинган тахминан 1000 Гц частотали токдан фойдаланилади. Эталон қаршиликлар R_M сифатида Р-517М, Р-58 ва б. турдаги қаршиликлар магазинлари ишлатилади. Ноль асбоб сифатида телефон, гальванометр ёки осциллографлардан фойдаланиш мумкин. Шу мақсадда ИНО-ЗМ турндаги осциллографик нол индикатори, шунингдек Ф-510 электрон ноль индикатори ва бошқа мосламалардан кенг фойдаланилади.

Саноатда эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини аниқлаш учун комплекс асбоблар — ўзгарувчан ток кўприклари ва кондуктомерлар ишлаб чиқарилади. Масалан, «Импульс-КЛ 1—2» кондуктомери солиштирма электр ўтказувчанлик бирликларидаги кўрсаткичларни ҳисоблашга мосланган.

Ўлчов ячейкаларининг тузилиши турли-туман бўлади. Бевосита кондуктометрияда, одатда, бикр қилиб ўрнатишган электродли ячейкалар ишлатилади (2.17 а-расм).

Кондуктометрик титрлаш усулларида бу турдаги ячейкалар билан бир қаторда, кўпинча, ботирилма электродлардан (2.17, б-расм) ҳам фойдаланилади, улар титрлашни электрод жойлаштириш мумкин бўлган ҳар қандай идишда ҳам ўтказиш имконини беради.



2.17-р а с м. Кондуктросметрик ўлчашларда ишлатиладиган ячейкалар:
а — эри тмага ботирилган электродлар, *б* — маҳкамланган электродли ячейка.

Эритманинг тажриба йўли билан аниқланувчи қаршилик қиймати фақат электродларнинг ўлчами билан улар орасидаги масофага эмас, балки уларнинг шаклига ва бир-бирига нисбатан ўрнатилишига, эритма ҳажмига ва бошқа омилларга ҳам боғлиқ бўлади, бу омилларни ҳар доим ҳам аниқ ҳисобга олиб бўлмайди, чунки эритманинг электродлар орасидаги ҳажмидан бошқа ҳажми ҳам ток ўтказилади. Эритманинг ҳақиқий электр ўтказувчанлиги электродларнинг шаклига ва бир-бирига нисбатан ўрнатилишига боғлиқ бўлмай, фақат эритманинг концентрациясига, компонентларнинг табиатига ва температурага боғлиқ бўлади. Эритманинг ҳақиқий электр ўтказувчанлиги κ тажрибада ўлчанган электрўтказувчанлик \mathcal{H}' га мутаносиб бўлади:

$$\mathcal{H} = K \mathcal{H}'$$

бунда K — йдиш константаси (доимийси). Бу йдишнинг жуда муҳим характеристикасидир. Унинг қиймати электр

тродлар сатҳига, улар орасидаги масофага, идиш шаклига ва ток ўтказувчи эритма ҳажмига боғлиқ. Идиш константаси стандарт эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги асосида тажрибада топилади; бу эритмалар учун κ қийматлари температура ва концентрацияларнинг кенг соҳаси учун маълум бўлади. Одатда стандарт эритмалар сифатида калий хлориднинг сувдаги эритмалари ишлатилади.

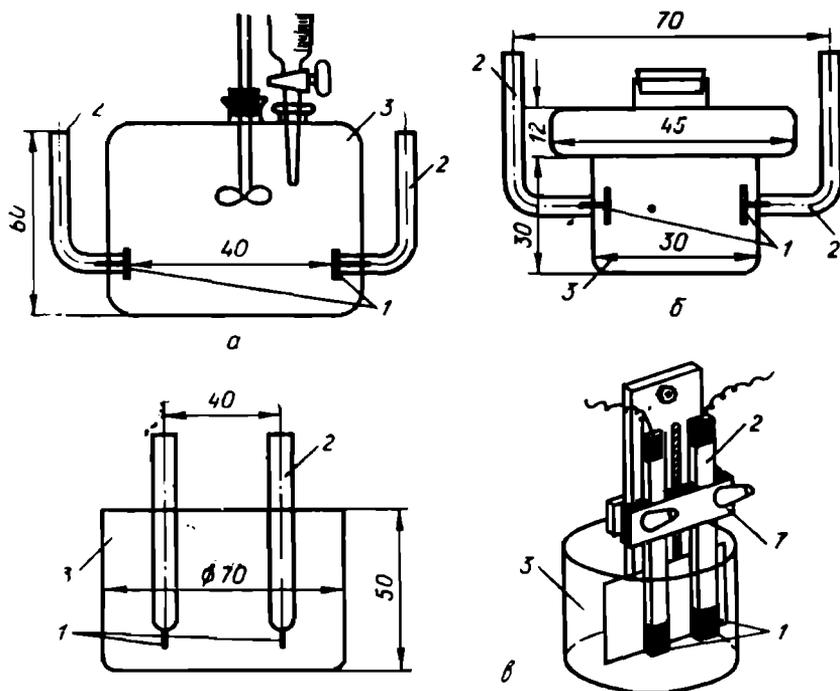
Электркимёвий ячейкаларга қўйиладиган асосий талаб шу ячейкада ўлчанадиган қаршилиқлар соҳасида эритма ҳажми доимий бўлганида идиш константасининг ўзгармас бўлишидир. Баъзан юқорида кўриб ўтилган турли электркимёвий ва электр ҳодисалар натижасида идиш константаси ўзгарганга ўхшаб туюлади. Шунинг учун аналитик мақсадларда ишлатилувчи ҳар бир электродлитик ячейка учун идиш константасининг ўзгармаслиги олдиндан текшириб кўрилади. Идиш константасини аниқлаш учун солиштирама электр ўтказувчанлиги маълум бўлган стандарт эритманинг қаршилиги ўлчанади. Стандарт тарзида солиштирама электр ўтказувчанликлари катта аниқлик билан ўлчанган KCl эритмалари олинади. Бир неча концентрациядаги (одатда 0,1 дан 0,001 н. гача) стандарт калий хлорид эритмаларининг қаршилиқлари ҳажмда ўлчанади. Катта аниқлик талаб этувчи ўлчашлар титрланувчи эритманинг бошланғич ҳажмига тенг доимий температурада — термостатда олиб борилади.

Идишларнинг константаси 0,1 дан 10 гача ва бундан ҳам катта қийматларга эга бўлади. Электродлар сатҳининг ортиши ва улар орасидаги масофанинг камайиши билан идиш константаси ҳам камаяди. Агар титрланувчи эритмаларнинг ўлчанадиган қаршилиқлари бир-биридан катта фарқ қилса, турли константали бир неча идишдан фойдаланиш зарур.

Кондуктометрик титрлашда турлича тузилган электродлитик ячейкалардан фойдаланилади; улар бир-биридан идишларнинг шакли, электродларнинг сатҳи ва орасидаги масофаси, шунингдек, уларнинг ўрнатилган жойи, эритмани аралаштириш усули ва бошқалар билан фарқ қилади.

Электродларнинг сатҳи ва улар орасидаги масофа ўлчанувчи қаршилиққа қараб танланади. Ўтказувчанлиги кам бўлган эритмаларнинг ўлчанадиган қаршилигини камайтириш мақсадида электродларнинг сатҳи катталаштирилади ва ораларидаги масофа камайтирилади.

Кондуктометрик титрлашда электродлитик ячейканинг



2.18-расм. Электролитик ячейкаларнинг тузилиши:

а — идиш константаси эритманинг ҳажмига боғлиқ бўлган ячейка; **б** — юқори қисми кенгайган идишли ячейка; **в** — хронокондуктометриқ титрлашда ишлатиладиган айланма идишли ячейка.

1 — платинағи электродлар; **2** — контакт найчалар; **3** — титрлаш идиши; **4** — ўлчаш найчаси; **5** — **6** — жўмрақлар; **7** — электродларни маҳкамлаш колодкаси.

яроқлилиқ мезони ўлчанувчи қаршилиқлар соҳасида идиш константасининг доимийлигидир. Лекин идиш константаси ячейкадаги суюқлик ҳажми ўзгармас бўлганида ўлчанишини, титрлашда эса ячейкадаги эритма ҳажми ортиб боришини эътиборга олиш керак.

Шунинг учун кондуктометриқ титрлашда идишнинг константаси ячейкадаги суюқлик ҳажмига боғлиқ бўлмайдиган ячейкалардан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлади. Бундан ташқари, эритмани титрлаш жараёнида ўлчанган электр ўтказувчанлиги унинг суюлиши туфайли доимий ҳажмда ўлчанган электр ўтказувчанликдан бирмунча фарқ қилади.

Кондуктометриқ титрлаш жараёнида эритманинг суюлиши натижасида электр ўтказувчанликни ўлчашдаги хатоликни камайтириш учун титрант концентрациясини

титрланувчи эритманикига нисбатан камида 10 баравар юқори қилиб олиш керак.

2.18- расмда кондуктометрик титрлаш учун ишлатиладиган бир неча хил электролитик ячейкалар келтирилган. Энг оддий электролитик ячейкада (2.18- расм, а) платина электродлар 1 горизонтал жойлаштирилган ва идишнинг ён деворларига бикр қилиб маҳкамланган. Кўпинча электродлар ячейкада вертикал ҳолатда ўрнатилади, бу айниқса титрлашда чўкма ҳосил бўладиган ҳоллар учун муҳимдир. Бундай ячейка идишининг константаси эритманинг ҳажмига боғлиқ, чунки идишга солинган эритманинг ҳаммаси ток ўтказиши. Бундай ячейкадаги эритмани механик ёки магнитли аралаштиргич воситасида аралаштириш мумкин.

2.18- б- расмда кўрсатилган электролитик ячейка титрлаш вақтида электр ўтказувчанликни каттароқ аниқликда ўлчашга имкон беради. Бу ячейка титрлаш идишининг юқори қисми анчагина кенгайтирилганлиги билан бошқаларидан фарқ қилади. Ячейкага солинган титрланувчи эритма (30 мл) идишнинг кенгайтирилган қисмигача бўлган барча ҳажмини эгаллайди. Титрлаш жараёнида эритманинг сатҳи нисбатан кам кўтарилади, чунки идишнинг кенгайтирилган қисми тўла бошлайди ва идиш константаси камроқ ўзгаради. Бу ячейкадаги эритма магнитли аралаштиргич воситасида аралаштирилади. Баён қилинган ячейка ўтказувчанлиги кам эритмаларнинг, шу жумладан сувсиз эритмаларнинг қаршилигини ўлчаш учун ишлатилади. Сувсиз эритмаларни титрлашда силлиқ платина электродлардан фойдаланилади. Агар бу турдаги ячейкаларда токни яхши ўтказадиган эритмалар титрланса электродларнинг юзасини кичрайтириш керак.

2.18- расм, в да хронокондуктометрик титрлашда ишлатиладиган ботирилувчи электродлар кўрсатилган. Электродлар уларни бир-биридан 1—4 см оралиқда ўрнатишга имкон берадиган даста 1 га маҳкамланади. Электродлар билан бирга фторпластдан ясалган уч парракли аралаштиргич ҳам ўрнатилади. Электродлар эритмага титрлашни бошлашдан олдин ботирилади. Титрлаш жараёнида эритма минутига 78 марта айланувчи чамбаракка (дискка) ўрнатилган титрлаш идишини бир меъёрда айлантириш йўли билан аралаштирилади. Агар платиналанган электродларнинг сатҳи $0,5 \text{ см}^2$ ва ораларидаги масса 4 см бўлса, идишнинг константаси (1,12) бир хил

ҳажмдаги турлича концентрацияли эритмалар учун деярли ўзгармай қолаверади.

Кондуктометрияда бевосита кондуктометрлаш ва кондуктометрик титрлаш усуллари мавжуддир.

2.10-§. БЕВОСИТА КОНДУКТОМЕТРИЯ

Бевосита кондуктометрия усули суюлтирилган ва қисман концентрланган эритмаларда электролит концентрацияси ортиши билан электр ўтказувчанлик ҳам ортиб боришига асосланган. Амалда эритма электр ўтказувчанлигининг электролитларнинг концентрациясига боғлиқлигининг олдиндан тузилган даражаланган эгри чизиқларидан фойдаланилади. Ионлар ҳаракатчанликларининг қийматлари бир-бирига анча яқин бўлгани сабабли кондуктометрик ўлчашлар асосан эритмадаги ионларнинг умумий концентрацияси ҳақида маълумотларнигина беради. Кондуктометрик усулнинг унча танловчан эмаслиги ундан фойдаланиш соҳаларини чеклаб қўяди.

Бевосита кондуктометрия усули эритмалар концентрациясини аниқлаш учун кам қўлланилади. Бевосита кондуктометрик аниқлашдан, масалан, эритувчининг тозалигини, денгиз, дарё сувлари ва минерал сувларнинг умумий туз таркибинини аниқлашда, шунингдек, аналитик кимё учун аҳамиятли катталикларни — электролитларнинг диссоциланиш константаларини, комплекс бирикмаларнинг таркиби ва барқарорлик константаларини, кам эрувчан электролитларнинг эрувчанлигини аниқлашда фойдаланилади. Кам эрийдиган тўлиқ диссоциацияланган 1:1 таркибдаги бирикма тўйинган эритмасининг концентрациясини қуйидаги формула орқали ҳисоблаш мумкин:

$$S = \frac{1000 \mathcal{H}_{\text{тўй}}}{\lambda_0}$$

бу ерда $\mathcal{H}_{\text{тўй}}$ — кам эрийдиган туз тўйичган эритмасининг со-лиштирма электр ўтказувчанлиги. Электр ўтказувчанликни аниқлаш сут, вино, ичимликлар сингари озиқ-овқат маҳсулотларининг сифатини назорат қилиш усулларидан биридир. Бевосита кондуктометрия органик эригувчилар, газлар, қаттиқ тузлар, қоғоз, дон ва тўқимачилик материалларининг намлигини аниқлашда кам қўлланилади.

Кондуктометрия усули билан реакция иштирокчилари ёки маҳсулотлари ионлар бўладиган кимёвий реакциялар кинетикасини ҳам текшириш мумкин.

Суолтирилган эритмаларнинг электрўтказувчанлигига оид маълумотлар ўз вақтида Аррениуснинг электролитик диссоциланиш назарияси учун экспериментал асос бўлиб хизмат қилди.

Агар кучсиз кислота HX нинг суолтирилган эритмадаги концентрацияси C_{HX}^0 бўлиб, $\text{HX} \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{X}^-$ схема бўйича диссоциланса унинг диссоциланиш даражаси α ни эритманинг электр ўтказувчанлиги орқали топиш мумкин:

$$\alpha = \frac{[\text{H}^+]}{C_{\text{HX}}^0} = \frac{\lambda}{\lambda_0}$$

бунда λ — эквивалент электрўтказувчанликнинг тажрибада топилган қиймати; λ_0 — чексиз суолтиришдаги эквивалент электр ўтказувчанлик; унинг қиймати жадвал маълумотларидан ионлар ҳаракатчанлигининг йиғиндиси сифатида ҳисоблаб топилади.

Кислотанинг диссоциланиш константаси қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилади:

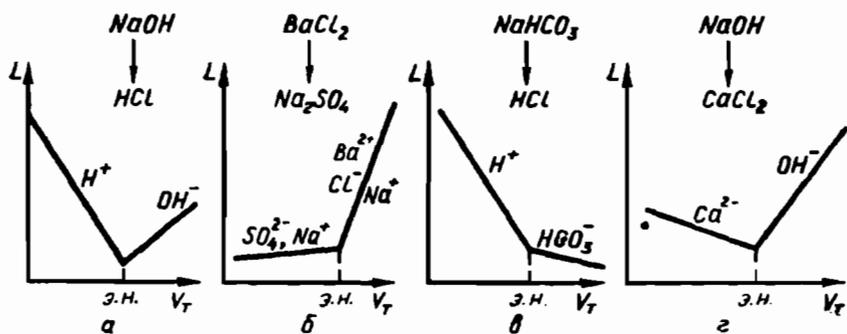
$$K_{\text{HX}} = \frac{[\text{H}^+] \cdot [\text{X}^-]}{[\text{HX}]} = \frac{\alpha^2}{1 - \alpha} C_{\text{HX}}^0 = \frac{\lambda^2}{\lambda_0 (\lambda_0 - \lambda)} C_{\text{HX}}^0$$

Аналитик амалиётда кондуктометрик титрлаш усули кенг тарқалган. Бу усул эритманинг электр ўтказувчанлиги сезиларли ўзгарадиган ёки эквивалентлик нуқтасидан кейин кескин ўзгарадиган (кўпинча ортадиган) кимёвий реакциялардан (кислота-асосли титрлаш, оксидланиш-қайтарилиш, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш реакцияларидан) фойдаланишга асосланган.

Электр ўтказувчанликни бевосита ўлчаш лабораторияларда дистилланган сувнинг, нозик кимё деб аталувчи саноат ва фармацевтика корхоналарида, иссиқлик техникасида (буғ қозонларини таъминлаш учун) техник сувнинг сифатини назорат қилишда энг самарали усулдир.

Кондуктометрик датчиклар кимё, тўқимачилик, озиқ-овқат саноатларининг баъзи тармоқларида, гидроэлектрометаллургия ва б. ларда ишлаб чиқаришни автоматлаштирилган усулда назорат қилишда муваффақият билан қўлланилади. Пўлат ва металллар таркибидаги углероднинг оз миқдорларини (10^2 — $10^{-3}\%$) аниқлашнинг кондуктометрик усули ишлаб чиқилган. Усул намунани кислород оқимида ёндириш, CO_2 ни $\text{Ba}(\text{OH})_2$ эритмасига юттириш ва эритманинг электр ўтказувчанлигини аниқлашдан иборат.

Кондуктометрик титрлашда электродлар ботирилган



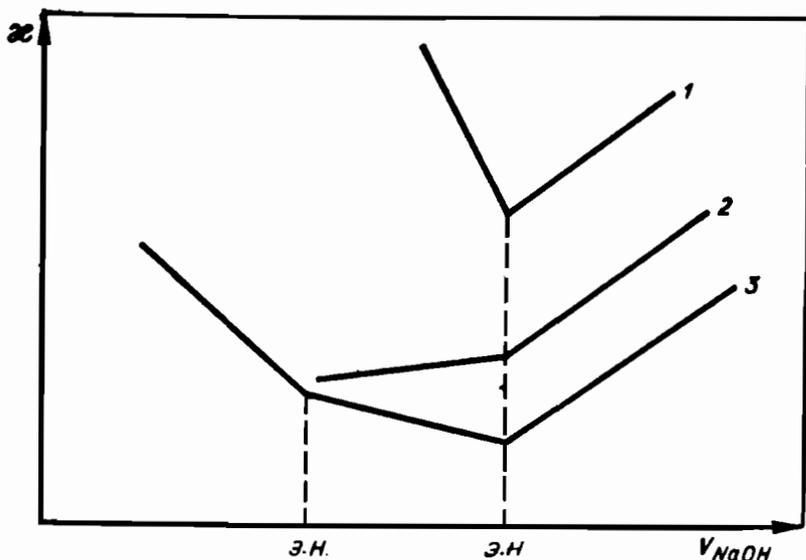
2.19- расм. Кондуктометрик титрлашда электр ўтказувчанликнинг титрант ҳажмига боғлиқлиги

ячейкага анализ қилинадиган эритма солинади, ячейка магнитли аралаштиргич устига ўрнатилади ва тегишли титрант билан титрланади. Титрант бир хил миқдорда қўшилади. Унинг ҳар бир улуши қўшилганидан кейин эритманинг электр ўтказувчанлиги ўлчанади ва электрўтказувчанликнинг титрант ҳажмига боғлиқлик графиги тuzилади (2.19- расм).

Титрант қўшилганда эритманинг электр ўтказувчанлиги ўзгаради. Эквивалентлик нуқтасида титрлаш эгри чизғи букилади. Кондуктометрик титрлаш эгри чизиқларнинг ўруниши аниқланувчи модда ва титрант ионларининг ҳаракатчанлигига боғлиқ равишда турлича бўлади. 2.20- расмда турли кучдаги кислоталар ва уларнинг аралашмаларини кучли асос эритмаси билан кондуктометрик титрлаш эгри чизиқлари келтирилган. Эгри чизиқнинг синиш нуқтаси орқали эквивалентлик нуқтасини аниқлаш мумкин.

Кондуктометрик титрлашда титрлаш эгри чизиқларида кескин синиш ҳосил қилиш учун суюлиш эффеќтини эътиборга олиш зарур. Ячейкада суюлтирилган эритманинг катта ҳажмини микробюреткадаги концентрланган эритма билан титрлаш орқали суюлиш эффеќтини минимумга келтириш мумкин.

Кондуктометрик титрлашда ишончли натижалар олиш учун кимёвий реакция жараёнида ўзгарувчи солиштирма электр ўтказувчанлик кўпгина омилларга боғлиқ аналитик сигнал эканлигини эътиборга олиш зарур. Бундай омилларга кимёвий реакцияда иштирок этувчи барча моддаларнинг ҳосил бўлиш (диссоциланиш) константалари,



2.20- ра с м. Кондуктометрик титрлаш эгри чизиқлари:

1 — кучли кислота; 2 — кучсиз кислота; 3 — кучли ва кучсиз кислоталар аралаш-маси.

эритувчининг автопротолиз константаси, ионларнинг ҳаракатчанлиги, эритувчининг ион кучи ва б. киради.

Титрант ва эритувчини тўғри танлаш орқали титрлаш учун қулай шароит яратилади, бунда титрлаш эгри чизиқларида кескин синиш пайдо бўлади ва титрлашнинг охириги нуқтасини аниқлашдаги хатолик камаяди. Сезиларли электр ўтказувчанликка эга бўлган бегона электродитларнинг эритмада бўлиши аниқлашга халақит беради ва титрлаш жараёнида электр ўтказувчиликнинг ўзгаришини деярли аниқлаб бўлмайди.

Хронокондуктометрик титрлаш. Кондуктометрик титрлаш усулини қисман ёки тўла автоматлаштириш мумкин. Саноатда оқимда титрлаш учун ишлатиладиган титрометрларда барча ишлар (намуна олиш, эритувчи ва реагентларни қўшиш, аралаштириш, титрлаш натижаларини қайд қилиш, текширилаётган эритмани ячейкадан чиқариб ташлаш ва уни ювиш) автоматлаштирилган.

Лабораторияда ишлатилувчи асбоблар одатда ярим автоматлаштирилган бўлади. Уларда намуна олиш, титрантни ва титрлаш натижаларини қайд қилувчи мосламани ишга тушириш, ячейкадан эритмани чиқариш ва уни ювиш ишлари қўлда бажарилади.

Ушбу асбоблар ёрдамида аниқлашда одатда титрантнинг томиш тезлиги ўзгармайди, аниқланувчи модда концентрацияси титрлашга сарфланган вақт бўйича ҳисоблаб топилади, эритманинг электр ўтказувчанлиги ўзи ёзар мослама ёрдамида қайд қилинади. Модда миқдорини уни титрлашга сарфланган вақт бўйича аниқлашга асосланган кондуктометрик анализ усули *хронокондуктометрик титрлаш* деб аталади. Бунда титрлаш эгри чизигининг эгилиш нуқтасигача титрлаш вақти бўйича натижани ҳисоблаб чиқиш мумкин. Шу билан бирга ўзи ёзар мосламанинг диаграмма лентасида асбоб кўрсатиши — вақт координатларидаги кондуктометрик эгри чизиқнинг тегишлича узлуксиз ёки нуқтасимон шаклдаги диаграммаси ёзилади. Асбобнинг кўрсатиши эритманинг электрўтказувчанлигига мутаносиб бўлади. Титрлаш жараёнида ишчи эритмани қўшиш тезлиги ўзгармас ва аниқ маълум, титрлаш вақти титрлашга сарфланган реактив ҳажмига тўғри мутаносиб бўлади. Хронокондуктометрик титрлаш ғоясидан саноатда ишлаб чиқариладиган турли хил автотитраторлар яратишда фойдаланилади.

Кондуктометрик титрлаш эгри чизиқларнинг асосий турлари билан танишиб чиқамиз.

Титрланувчи модда ва титрант таркибида жуда ҳаракатчан ионлар бўладиган ҳол, масалан, HCl ни NaOH билан титрлаш (2.19- расм; а).

Эритмада дастлаб жуда ҳаракатчан H^+ ионлари бўлади, титрлаш давомида уларнинг концентрацияси қаммайиб боради ва эритманинг электрўтказувчанлиги ҳам пасаяди. Эквивалентлик нуқтасида эритманинг электрўтказувчанлиги минимал қийматга эга бўлади. Эритмага мўл NaOH қўшилганда эритмада эркин OH^- — ионлар пайдо бўлади. Уларнинг ҳаракатчанлиги катта бўлгани туфайли эритманинг электрўтказувчанлиги яна ортади. OH^- — ионлари ҳаракатчанлиги H^+ ионларникига нисбатан камроқ бўлгани сабабли титрлаш эгри чизиги кўтарилиувчи қисмининг қиялик бурчаги кичикроқ бўлади.

Титрланувчи модда ва титрант ҳаракатчанлиги кам бўлган ионлардан ташкил топган ҳол. Масалан, Na_2SO_4 ни BaCl_2 эритмаси билан титрлашда эритманинг электрўтказувчанлиги эквивалентлик нуқтасигача деярли ўзгармай қолади (2.19- расм, б), чунки кам ҳаракатчан SO_4^{2-} ионлари барий сульфат тарзида боғланади ва ҳаракатчанлиги шунга яқин бўлган Cl^- ионлари билан алмашинади, Na^+ ионларининг миқдори эса ўзгармай қолади. Эквива-

лентлик нуқтасидан кейин Ba^{+2} ва Cl^- ионларининг ортиқчаси пайдо бўлиши сабабли эритманинг электрўтказувчанлиги ортади.

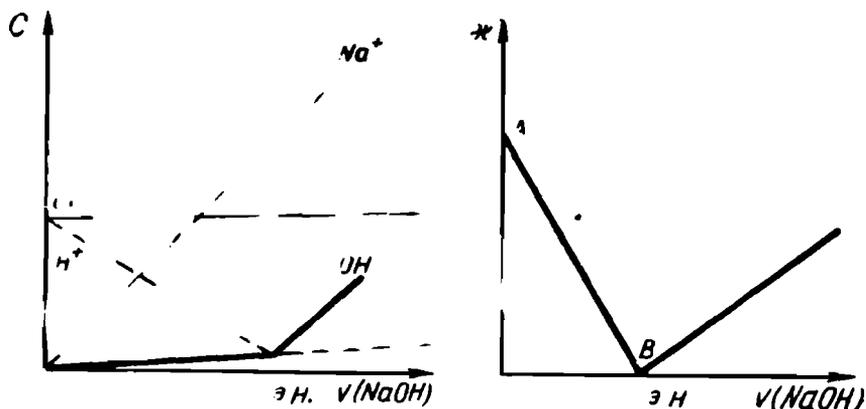
Титрланувчи модда ионлари жуда ҳаракатчан, титрант ионларининг эса ҳаракатчанлиги кам бўлган ҳолат. Мисол тарзида HCl ни NaHCO_3 эритмаси билан титрлашни кўриб чиқиш мумкин. Бу ҳолда эритманинг электр ўтказувчанлиги эквивалентлик нуқтасигача камайиб боради, кейин эса озгина ортади (2.19-расм, в).

Титрланувчи модда ионларининг ҳаракатчанлиги кам, титрант ионлари эса жуда ҳаракатчан бўлган ҳол. Масалан, CaCl_2 ни NaOH эритмаси билан титрлашда Ca^{+2} ионлари OH^- ионлари билан $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чўкмасини ҳосил қилиб бирикиши ва Na^+ ионларига алмашилиши туфайли эритманинг электр ўтказувчанлиги аввал бирмунча камайди, сўнгра OH^- ионларининг ортиқчаси пайдо бўлгач ортади (2.19-расм, з).

Кондуктометрик титрлаш эгри чизиқлари гидролиз ва бошқа сабаблар таъсирида бузилиши мумкин.

Кислота — асосли титрлаш. Кондуктометрик йўл билан кислота — асосли титрлашда кучли, pK қийматлари 8—10 гача бўлган кучсиз кислоталар, уларнинг аралашмалари ($\Delta\text{pK} > 4$), кучсиз асос билан кучли кислотадан ҳосил бўлган тузларни аниқлаш мумкин. Кондуктометрик титрлашнинг кислота — асосли усуллари H^+ ва OH^- ионларининг жуда ҳаракатчанлигига асосланган. Улар концентрациясининг озгина ўзгариши эритмалар электр ўтказувчанлигининг анчагина ўзгаришига олиб келади. Бу усулда титрловчи модда сифатида HCl ва NaOH нинг 0,1 н., 0,01 н., 0,001 н эритмалари ишлатилади ва таркибидан аниқланувчи модда 0,1 дан 0,01 моль/л гача бўладиган эритмалар титрланади.

2.21-расм, а да титрлашда ионлар концентрацияси ўзгаришининг сифат характерини кўрсатувчи схема келтирилган. У кондуктометрик титрлаш эгри чизигини тушуниб олиш учун зарур. Титрлаш жараёнида C_{Cl} қиймати деярли ўзгармайди, C_{Na^+} қиймати эса бир меъёردа ортиб боради. C_{H^+} бошланғич қийматдан эквивалентлик нуқтасида деярли нолгача камайди. C_{OH^-} эса эквивалентлик нуқтасида ноль қиймага тенг бўлиб, бу нуқтадан кейин ортиб боради. Шундай қилиб, эквивалентлик нуқтасигача электр ўтказувчанликнинг ўзгариши икита бир-бирига қарама-қарши йўналишларнинг — C_{H^+} камайиши ҳисобига электр ўтказувчанликни камайтирувчи ва C_{Na^+} кўпа-

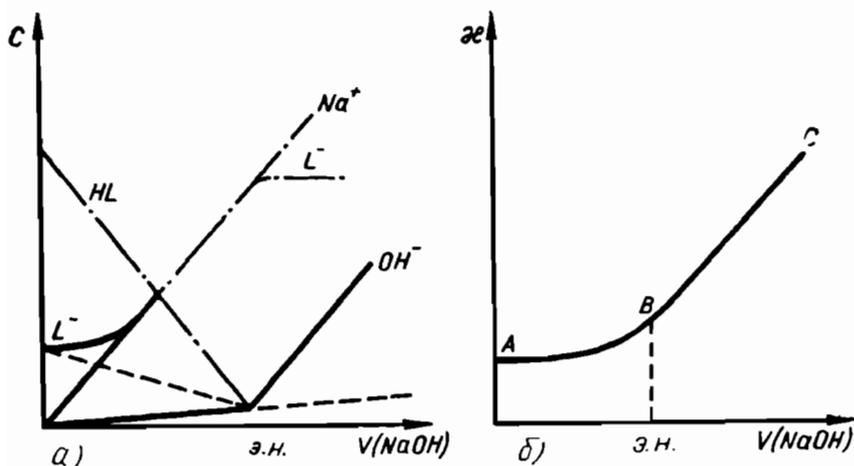


2.21-расм. Кучли кислоталарни кучли асос билан титрлаш;
 а — титрлашда ионлар концентрациясининг ўзгариши; б — нисбий электр ўтказувчанликнинг ўзгариши.

йиши эвазига орттирувчи йўналишларнинг таъсири билан аниқланади. Бу йўналишларнинг натижаловчиси АВ (2.21-расм, б) эквивалентлик нуқтасигача электрўтказувчанликнинг кескин пасайишини кўрсатади. Ўтказувчанликнинг пасайиши H^+ иояи концентрациясининг камайиши натижасида содир бўлади. Унинг ҳаракатчанлиги $25^{\circ}C$ да $350 \text{ см. см}^2/\text{моль-экв}$ бўлиб, Na^+ ионининг ҳаракатчанлигига $[50 \text{ см. см}^2/\text{моль экв}]$ нисбатан анча каттадир.

Эквивалентлик нуқтасидан кейин электр ўтказувчанликнинг кескин кўтарилиши бошланади (BC қисми), чунки эритмада ҳаракатчанлиги 199 см. см^2 (моль. экв) га тенг бўлган OH^- ва Na^+ ионларининг концентрацияси ортади. Аммо AB қисмидаги пасайишга нисбатан BC қисмидаги кўтарилишнинг нишаблиги камроқ бўлади, чунки OH^- ионининг ҳаракатчанлиги H^+ иониникига нисбатан деярли 2 барабар камроқ.

Одатда, кондуктометрик титрлашнинг эквивалентлик нуқтаси график тузиш йўли билан аниқланади. 2.21-расм, б дан кўринишича эритма электр ўтказувчанлигининг тажрибада топилган қийматлари эквивалентлик нуқтасининг бевосита яқинида унчалик аҳамиятга эга бўлмайди. График тузиш учун эритма титрлаб бўлинмаган ва ўта титрланган соҳалардан фойдаланилади. Баъзи ҳолларда, масалан, жуда суолтирилган эритмалар титрланганда титрлаш эгри чизигининг иккала тармоғи текисланиб ке-



2.22-расм. Кучсиз кислотани кучли асос билан титрлаш:

а — конлар концентрациясининг ўзгариши; б — нисбий электр ўтказувчанликнинг ўзгариши.

тади ва эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун мураккаброқ чизмалардан фойдаланишга тўғри келади. 2.22-расмда кучсиз кислота HX ни кучли ишқор NaOH билан титрланганида реакцияга киришувчи заррачалар концентрацияларининг ўзгариши:

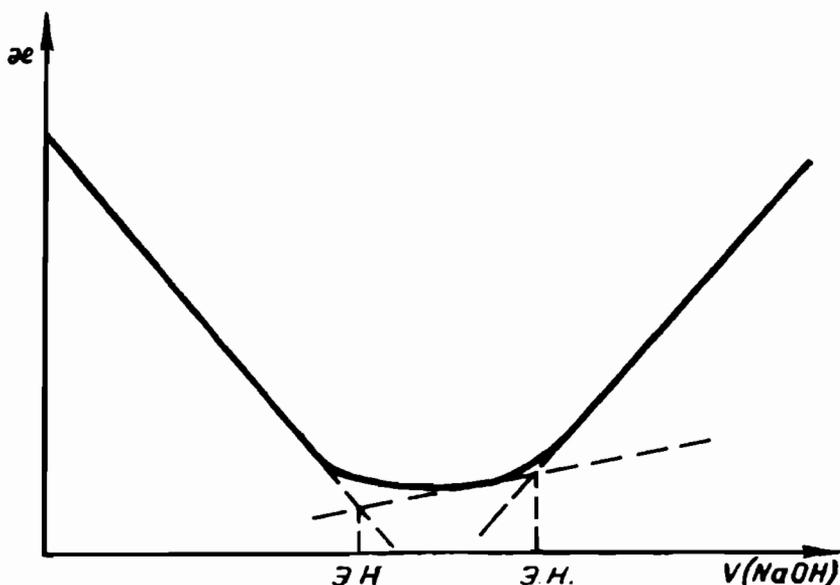


ва шу титрлашда эритма солиштирма электрўтказувчанлигининг ўзгариши схема тарзида кўрсатилган.

Кислота HX диссоциланмаган молекулаларининг концентрацияси деярли нолгача бир меъёрда камайиб боради. Титрлаш бошида H⁺ ионлари концентрациясига тенг бўлган X⁻ анионлар концентрацияси титрлаш давомида ортади, эквивалентлик нуқтасидан кейин эса ўзгармай қолади. H⁺ ионларининг концентрацияси камаяди. Na⁺ ионлариники эса ортади.

Эритманинг солиштирма электрўтказувчанлиги эквивалентлик нуқтасигача (2.22-расм б, АВ қисми) бирмунча ортади, чунки титрлашда Na⁺ ва X⁻ ионларнинг концентрацияси кўпаяди. Кучсиз кислота эритмасидаги ва титрлаш давомида олинган унинг тузи эритмасидаги H⁺ ионлари концентрацияси катта бўлмайди. Титрлаш давомида H⁺ нинг камайиши электрўтказувчанликни кучли кислоталарни титрлашда кузатилганидек кескин камайтириб юбормайди.

Ута кучли кислоталарни титрлашда AB эгри чизигида электр ўтказувчанликнинг минимуми пайдо бўлиши мумкин. У эритмада H^+ ионлари концентрациясининг камайиши ва Na^+ ҳамда X^- ионлари концентрацияси ортининг умумий натижасидир. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада жуда ҳаракатчан OH^- ионлари пайдо бўлиши туфайли электр ўтказувчанликнинг кескин ортиши кузатилади (2.22- расм, б, BC қисми).



2.23- расм. Кислоталар аралашмасини кондуктометрик титрлаш эгри чизиқлари.

2.23- расмда кучли ва кучсиз кислоталар аралашмасини титрлаш эгри чизиги келтирилган. Эгри чизик икки жойидан синган бўлиб, улар иккита эквивалентлик нуқтасига мувофиқ келади; улардан биринчиси кучли кислотани титрлаш учун сарфланган ишқор ҳажмини, иккинчиси эса иккала кислотани титрлаш учун сарфланган ишқор ҳажмини кўрсатади. Кучсиз кислотанинг диссоциланиш константаси ортиб бориши билан биринчи синиш кескинлиги камроқ, иккинчи синиш кескинлиги эса яққолроқ бўлади. Аксинча, кислота қанча кучсиз бўлса биринчи синиш шунча кескин ва иккинчи синиш эгрироқ бўлади.

2.11-§. ЧҶКТИРИШ РЕАКЦИЈАЛАРИ

Кондуктометрик титрлашнинг чўктириш усулида титрланувчи электролит чўкма ҳолида боғлангани учун титрланадиган эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги дастлаб камаяди ёки маълум даражада ўзгармай туради. Эквивалентлик нуқтасидан кейин титрловчи модданинг ортиқчаси пайдо бўлиши натижасида ўтказувчанлик яна ортади. Чўкмалар эрувчанлигининг ортиши ($ЭК > 10^{-8}$) титрлаш эгри чизигини текисланиб кетиши натижасида эквивалентлик нуқтасини аниқлашни қийинлаштиради. Чўктириш усулида кондуктометрик титрлаш эгри чизигининг кўриниши ионлар ҳаракатчанлиги ва концентрациясига ҳамда ҳосил бўлувчи бирикманинг эрувчанлигига боғлиқ.

Реакция маҳсулотининг эрувчанлик кўпайтмаси $ЭК$ қанча кичик бўлса, титрлаш эгри чизигидаги эквивалентлик нуқтасига ҳос синиш шунча кескинроқ бўлади. Эрувчанроқ бирикмаларда эквивалентлик нуқтани аниқлаш қийин бўлади, чунки титрлаш эгри чизиги бир маромда эгилади. Эритманинг концентрацияси камайиши натижасида ҳам титрлаш эгри чизигидаги синиш яққол бўлмайди, масалан, 10^{-3} М эритмаларни анализ қилишда реакция маҳсулотининг эрувчанлик кўпайтмаси 10^{-9} дан қатта бўлмаслиги керак. Текшириладиган сувли эритмага органик эритувчини қўшиш чўкма эрувчанлигини камайтиради, шу сабабли титрлаш эгри чизигида синиш кескинроқ бўлади.

Кондуктометрик титрлашда турлича чўктириш реакцияларидан фойдаланиш ва ўлчаш аниқлиги қуйидаги омилларга боғлиқ:

1. Кондуктометрик эгри чизикда эквивалентлик нуқтасида синиш (титрлашда эритма ўтказувчанлигининг ўзгариши туфайли) бурчагининг қийматига;

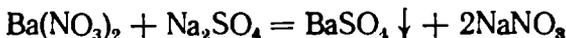
2. Чўкманинг эрувчанлигига;

3. Чўкма таркибининг доимийлигига, унинг тозаллигига ва чўкиш тезлигига.

Ионлар ҳаракатчанлигининг таъсири эквивалентлик нуқтасигача титрлаш эгри чизигининг қиялигида намоён бўлади. Агар чўктириладиган ионларнинг ҳаракатчанлиги чўктирувчи ионларникидан катта бўлса эритманинг ўтказувчанлиги эквивалентлик нуқтасигача камайиб боради, ҳаракатчанликлар тенглашганда ўтказувчанлик ўзгармайди. Чўктирувчи ионларининг ҳаракатчанлиги чўктириладиган ионларникидан катта бўлганида электрўтка-

зувчанлик эквивалентлик нуқтасигача кўпайиб боради. Эквивалентлик нуқтасидан кейин электрўтказувчанлик барча ҳолларда ҳам ортади, чунки эритмадаги ионлар концентрацияси кўпаяди.

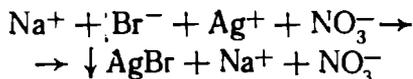
Масалан, барийнинг эрувчан тузини натрий сульфат билан титрлаш қуйидаги реакция тенгламаси бўйича боради:



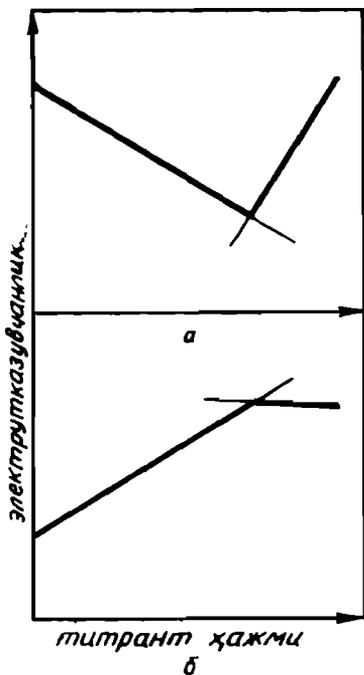
Эквивалентлик нуқтасигача эритманинг электр ўтказувчанлиги бирмунча пасаяди, чунки эритмада $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ўрнига ($\lambda_{0(\text{Ba}^{+2})} = 63,6$) эквивалент миқдорда NaNO_3 ($\lambda_{0(\text{Na}^+)} = 50,1$) пайдо бўлади, яъни эритмада ҳаракатчанлиги камроқ бўлган катионлар (Ba^+ ўрнига Na^+) пайдо бўлади.

Эквивалентлик нуқтасидан кейин қўшилган Na_2SO_4 эритмасининг биринчи томчиси эритмада электролит концентрациясини ортиши натижасида электрўтказувчанликни кескин кўпайтириб юборади (2.24-расм). Табиийки, ўта титрланган эритмаларнинг электрўтказувчанлиги ҳам шу йўсинда ортиб боради.

Кондуктометрик титрлашнинг чўктириш усулида кумуш нитрат таъсирида чўктириладиган анионлар аниқланади. Бу реагент эритмадаги Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SCN^- , CrO_4^{2-} , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ ва бошқа анионларни аниқлаш имконини беради. Титрлашда кумушнинг яхши эримайдиган тузлари ҳосил бўлади:



Титрлаш жараёнида эритмалар электр ўтказувчанлигининг эквивалентлик нуқтасигача ўзгариши чўктирилувчи анион

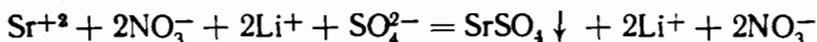


2.24- расм. Чўктириш реакцияларига асосланган кондуктометрик титрлаш эгри чизиқлари:

а — AgNO_3 ни LiCl эритмаси билан титрлаш; б — Na_2AsO_3 ни I_2 эритмаси билан титрлаш;

лар билан эритмада уларнинг ўрнини олувчи NO_3^- ионларнинг нисбий ҳаракатчанлигига боғлиқ. Cl^- , Br^- , I^- (тегишлича $\lambda_0 = 76,4$; $78,1$ ва $78,8$) ва CrO_4^{2-} ($\lambda_0 = 85$) титрланганда ўтказувчанлик пасаяди, чунки бу ионларнинг ҳаракатчанлиги $\lambda_0 = 71,5$ бўлган NO_3^- ионниқидан ортиқроқ. Лекин CNS^- ионини ($\lambda_0 = 57,4$) титрланганда ўтказувчанликнинг бирмунча ортиши кузатилади, чунки унинг ҳаракатчанлиги NO_3^- ниқидан кичикроқ.

Кондуктометриқ титрлаш усулида Ba^{2+} , Sr^{2+} , Pb^{2+} катионлар литий сульфат билан титрлаб аниқланади. Масалан $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ни титрлашда ушбу реакция содир бўлади:

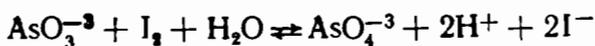


Реакция натижасида эритмада аниқланувчи катионлар Li^+ ионлари билан алмашинади ва эритманинг ўтказувчанлиги пасаяди, чунки аниқланадиган катионларнинг ҳаракатчанлиги Ba^{2+} ($\lambda_0 = 63,6$), Pb^{2+} ($\lambda_0 = 70$) ва Sr^{2+} ($\lambda_0 = 59,5$) ионнинг ҳаракатчанлигидан Li ($\lambda_0 = 38,7$) каттадир.

Чўктириш усулига асосланган кондуктометриқ титрлаш ҳам одатдаги титрлаш усулига хос бўлган хатолардан холи эмас. Бунга бирга чўкиш ёки адсорбция туфайли, чўкма ва эритма орасидаги мувозанат дарҳол қарор топмаслиги туфайли юзага келувчи хатолар киради.

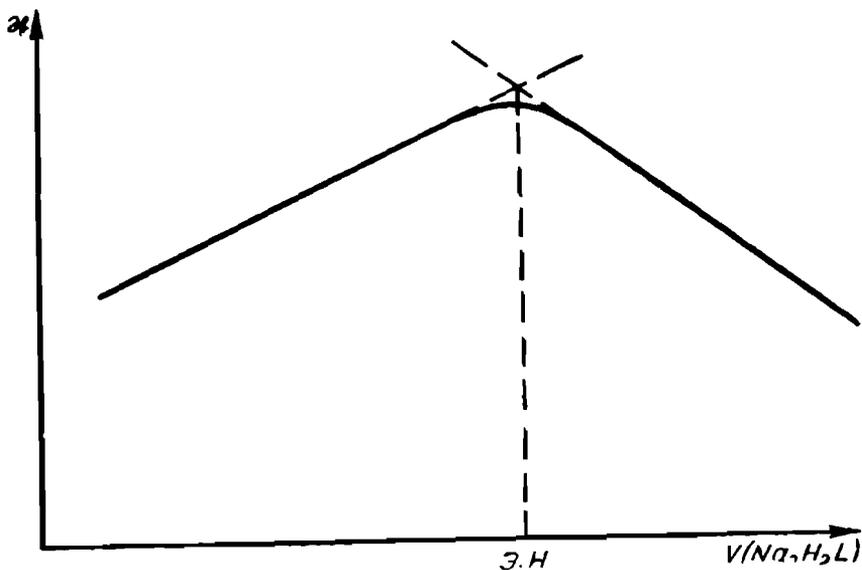
2.12- §. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯСИГА АСОСЛАНГАН КОНДУКТОМЕТРИҚ ТИТРЛАШ

Кондуктометриқ титрлаш амалиётида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларидан кам фойдаланилади. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари кучли кислотали ёки кучли ишқорий муҳитда ўтади; бундай эритмаларнинг электрўтказувчанлиги юқори бўлади ва реакция жараёнида кам ўзгаради. Аммо аниқлаш ўртача кислотали ёки ишқорий муҳитда олиб борилса ва реакцияда водород ёки гидроксил ионлари иштирок этадиган бўлса, улар концентрацияларининг титрлаш жараёнида ўзгариши эритмалар электр ўтказувчанлигининг кескин ўзгаришини юзага келтиради. Бунга мисол тарзида қуйидаги реакцияга асосланган кондуктометриқ титрлашни келтириш мумкин:



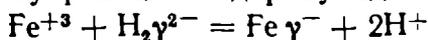
Мувозанатни ўнг томонга^а силжитиш учун реакцияга би-карбонат қўшилади. Титрлашда эритмадаги ионларнинг таркиби ўзгаради: AsO_3^{-3} оксидланиб AsO_4^{-3} га айланади, ўтказувчанлиги анча юқори бўлган I^- ($\lambda_0=78,8$) ионлар ҳам кўпаяди. Реакция жараёнида ажралиб чиққан H^+ нисбатан кам ҳаракатчан HCO_3^- ($\lambda_0=44,50$) билан ўзаро таъсирлашиб, CO_2 ва H_2O ҳосил қилади. Бу жараёнлар натижасида эритмада кам ҳаракатчан ионларнинг концентрацияси камайиб, анча ҳаракатчан ионларнинг концентрацияси ортади. Натижада эквивалентлик нуқтасигача эритманинг электрўтказувчанлиги ортиб боради. Титрант сифатида иоднинг сув — спирт аралашмасидаги эритмаси ишлатилади. Бундай титрант билан ишлаганда эквивалентлик нуқтасидан кейин эритманинг электрўтказувчанлиги кам ўзгаради ва титрлаш эгри чизигининг синиш бурчаги ўткирроқ бўлади (2.24-расм, б).

Оксидланиш-қайтарилишга асосланган кондуктометрик титрлашда бу реакцияларнинг оддий температурада доим ҳам катта тезликларда боравермаслиги бу усулдан фойдаланишни анча чеклайди. Температурани ошириш ячeyкани термостатлаш заруриятини талаб қилгани туфайли яхши самара бермайди, эритманинг электрўтказувчанлигини сезиларли даражада ошириш эса эквивалентлик нуқтасини аниқлашни қийинлаштиради.



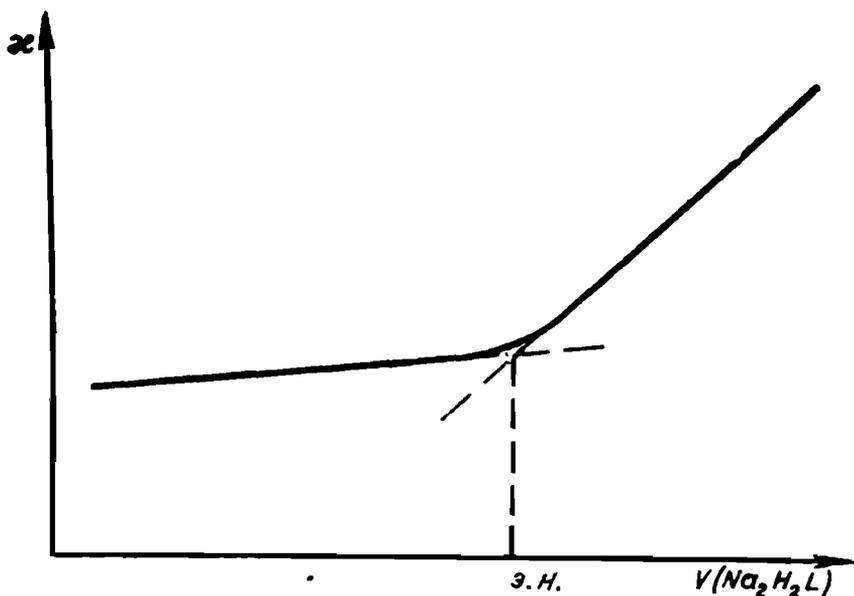
2.25-расм. Fe^{+++} нинг ЭДТА ёрдамида кондуктометрик титрлаш эгри чизиги.

Комплекс ҳосил қилиш реакциялари. Катионларни кондуктометрик титрлаб аниқлаш учун титрловчилар сифатида кислоталар ва оксикислоталарнинг (оксалат, вино, лимон кислоталар ва б.) эритмаларидан, комплексонлар ва бошқа лигандлар эритмаларидан фойдаланиш мумкин. Булар орасида энг кўп ишлатилувчиси этилендиаминтетраацетат кислота (ЭДТА)нинг икки алмашинган (H_2Y^{2-}) тузи билан титрлашдир. Масалан, Fe^{+3} ионларини ЭДТА билан титрлаганда ушбу реакция содир бўлади:



натижада водород ионлари ажралиб чиқади ва эритманинг электр ўтказувчанлиги ортади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритманинг электрўтказувчанлиги камаяди, чунки ажралиб чиқадиган H^{+} ионларини H_2Y^{-} анион боғлайди. Титрлаш эгри чизиғи 2.25-расмда келтирилган.

Катионни буфер эритмасида титрлаш эгри чизиғи бошқачароқ кўринишда бўлади. (2.26-расм). Бунда ажралиб чиқувчи H^{+} ионлари буфер системанинг протонакцепторли қисми билан ўзаро таъсирлашади ва шу сабабли эритманинг электрўтказувчанлигини сезиларли даражада ўзгартирмайди. Эквивалентлик нуқтасигача эритманинг



2.26-расм. Ca^{+2} нинг ЭДТА ёрдамида буфер аралашма иштирокида (рН—10) кондуктометрик титрлаш эгри чизиғи

электр ўтказувчанлиги бирмунча кўпаяди. Бу титрловчи билан бирга киритилган Na^+ ионлар концентрациясининг кўпайиши билан боғлиқ. Эквивалентлик нуқтасидан кейин ўтказувчанлик кескин ортади, чунки титрантнинг концентрацияси кўпаяди.

2.12-§. ЮҚОРИ ЧАСТОТАЛИ ТИТРЛАШ

Юқори частотали титрлаш кондуктометрик анализ усулининг контактсиз тури бўлиб, унда текширилувчи эритмага юқори частотали (бир неча мегагерц) электр майдони таъсир эттирилади. Ташқи электр майдон частотаси кўпайганида электролит эритмаларининг ўтказувчанлиги ортиб боради, чунки ўзгарувчан ток майдонида ионларнинг тебраниш амплитудаси кичраяди, ионларнинг тебраниш даври ион атмосферасининг релаксация вақтига (суюлтирилган эритмалар учун тахминан 10^{-6}с) деярли яқинлашиб қолади, тормозловчи релаксация эффекти йўқолади. Бундай частоталарда эритмада молекуляр ёки деформацион ва ориентацион қутбланиш эффектнинг таъсири кўпроқ билина бошлайди.

Юқори частотали электр майдони таъсирида ҳар қандай молекуланинг электронлари мусбат электрод томонига, ядролари эса — манфий электрод томонга тортилади. Бу ҳодиса *молекуляр ёки деформацион қутбланиш* дейилади. Юқори частотали майдон молекулани қутблаб деформациялайди (деформацион қутбланиш) ва қутбланган молекулани маълум томонга силжишга (ориентацион қутбланиш) мажбур этади, натижада эритманинг электр ўтказувчанлигини, диэлектрик хоссаларини ва магнит сингдирувчанлигини ўзгартувчи қисқа муддатли тоқлар пайдо бўлади. Электротехникадан маълумки, сизим ёки индуктивликка эга бўлган юқори частотали кондуктометрик ячейканинг бундай шароитларда ўлчанувчи тўла электр ўтказувчанлиги актив таркибий қисми $\lambda_{\text{акт}}$ — эритманинг ҳақиқий ўтказувчанлиги ва реактив қисми $\lambda_{\text{реак}}$ — частота ва ячейка турига боғлиқ бўлган шартли ўтказувчанликлардан ташкил топади:

$$\lambda = \lambda_{\text{акт}} + \sqrt{-1} \lambda_{\text{реак}}.$$

Ўтказувчанликнинг сизимга боғлиқ бўлган реактив қисми $\lambda_{\text{с (реак)}}$ қуйидагига тенг:

$$\lambda_{\text{с (реак)}} = \omega \cdot C \quad (\text{a})$$

индуктивликка боғлиқ қисми эса:

$$\lambda_{L(\text{реак})} = \frac{1}{\omega} \cdot L \quad (6)$$

буларда ω — частота; C — сифим; L — индуктивлик.

Шундай қилиб, эритма таркибининг масалан, титрлашда ўзгаришини электр ўтказувчанлик ва сифимнинг ўзгариши ёки электр ўтказувчанлик билан индуктивликнинг ўзгариши орқали кузатиш мумкин. Бундай электркимёвий параметрларнинг таркибга функционал боғлиқлиги мураккаб бўлиб, бевосита юқори частотали анализда фойдаланилиши мумкин.

Бевосита юқори частотали кондуктометрия моддаларнинг (дон, ёғоч) намлигини, ёпиқ идишлардаги — ампулалардаги эритмаларнинг концентрацияларини аниқлашда, агрессив суюқликлар анализда қўлланилади. Намликни аниқлашда юқори диэлектрик сингдирувчанликка эга бўлган ($E \approx 81$) сувнинг ячеяка сифимига (конденсатор тарзида) кучли таъсирдан фойдаланилади. Шу принципга асосланган намлик ўлчагичлар — донлар учун АФИ — 1, ПВЗ — 10Д, кўкатлар учун ВТМ — 1 ишлаб чиқилган ва саноатда чиқарилмоқда.

Бу катталикларнинг эритма таркибига боғлиқлиги мураккаб бўлгани юқори частотали анализни бевосита ўтказишга имкон бермайди. Шунинг учун юқори частотали усулдан асосан билвосита физик-кимёвий усул сифатида юқори частотали титрлаш шаклида фойдаланилади.

Юқори частотали титрлаш усулини эритмаларнинг амалда ишлатилувчи барча концентрациялар — 10^{-5} дан бир неча моляр концентрацияларгача соҳаларда 2% гача хатолик билан амалга оширса бўлади. Лекин бу усул танловчан эмас, анализ ўтказишга эритмадаги барча бегона ионлар халақит беради. Агар бегона ионларнинг концентрацияси юқори бўлса эритманинг умумий электр ўтказувчанлиги жуда катта бўлиши натижасида ўтказувчанликнинг нисбий ўзгаришини аниқлаш қийинлашади. Аниқланувчи ионларни танлаб реакцияга киришувчи титрант танлаш орқали яхши ўтказувчан муҳитда ҳам анализ учун шароит яратса бўлади. Аммо эритмадаги электр ўтказувчанликнинг умумий катталиги эквивалентлик нуқтасини аниқ топишни қийинлаштиради.

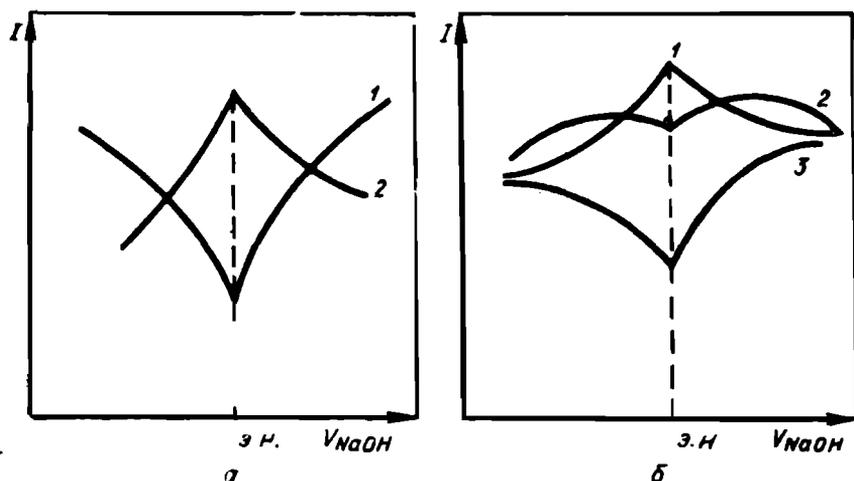
Юқори частотали титрлаш эгри чизигидан эквивалентлик нуқтасини топишда фойдаланилади: эгри чизикнинг

нуқтанинг иккала томонидаги қисмларининг оғиш бурчаклари тангенслари бир-биридан қанча катта фарқ қилса, нуқта шунча аниқ топилган бўлади. Улчаш аниқлиги, асосан, эритмадаги ионлар электр зарядларининг умумий сонини ўзгаришига, ионларнинг ҳаракатчанлигига, титрлаш жараёнининг йўналишига (тўғри ёки тесқари титрлаш), муҳит хоссаларига ва унинг параметрларига, таркибига, релаксацион характеристикасига ва б. боғлиқ бўлади.

Титрлаш эгри чизиқларида кескин бурилишлар камдан-кам ҳоллардагина олинishi мумкин. Кўпинча, эквивалентлик нуқтасида синиш ўрнига бир меъёрида бурилиш ҳосил бўлади. Бундай ҳолларда эквивалентлик нуқтаси олинган эгри чизиқнинг тўғри чизиқли қисмларини давом эттириш йўли билан топилади.

Юқори частотали титрлашнинг кислота — асосли ўзаро таъсир, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш ва оксидланиш — қайтарилиш реакцияларидан фойдаланишга асосланган усуллари кенг тарқалган. Бериладиган электр майдонининг частотаси ва эритма концентрациясига боғлиқ равишда титрлаш эгри чизиқлари турли шаклларда бўлиши мумкин (2.27-расм).

Ю.ч.т. эгри чизиқларининг шакллари турлича омилларга боғлиқ. Ўзгарувчан ток частотасини, текширилувчи эритма ва титрант концентрациясини, ячейка турини тур-



2.27-расм. HCl эритмасини NaOH билан юқори частотали титрлаш эгри чизиқлари шаклининг концентрацияга (а) ва ток частотасига (б) боғлиқлиги.

лича ўзгартириб, бу омилларнинг таъсир этиш хусусиятини олдиндан аниқлаб олиш керак.

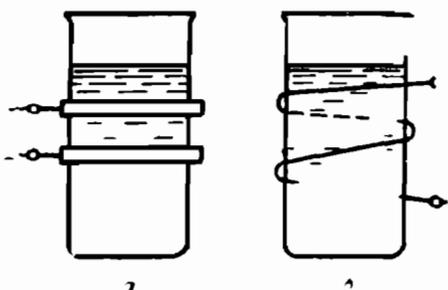
Юқори частотали титрлаш қурилмалари одатдаги паст частотали кондуктометрия қурилмаларидан кўп жиҳатдан фарқланади. Юқори частотали титрлашда текширилувчи эритмали ячейка конденсатор пластинкалари орасига ёки индукцион ғалтак ичига жойлаштирилади (2.28-расм). Шунга биноан биринчи ҳолатдагиси конденсатор ячейкаси ёки сигимли ячейка, яъни C -ячейка, иккинчиси индуктив ячейка ёки L -ячейка деб аталади.

Юқори частотали титрлаш ячейкаларида электродлар текширилувчи эритмага тегиб турмайди, бу усулнинг муҳим афзалликларидан биридир. Электродларни ҳар қандай металлдан тайёрлаш мумкин.

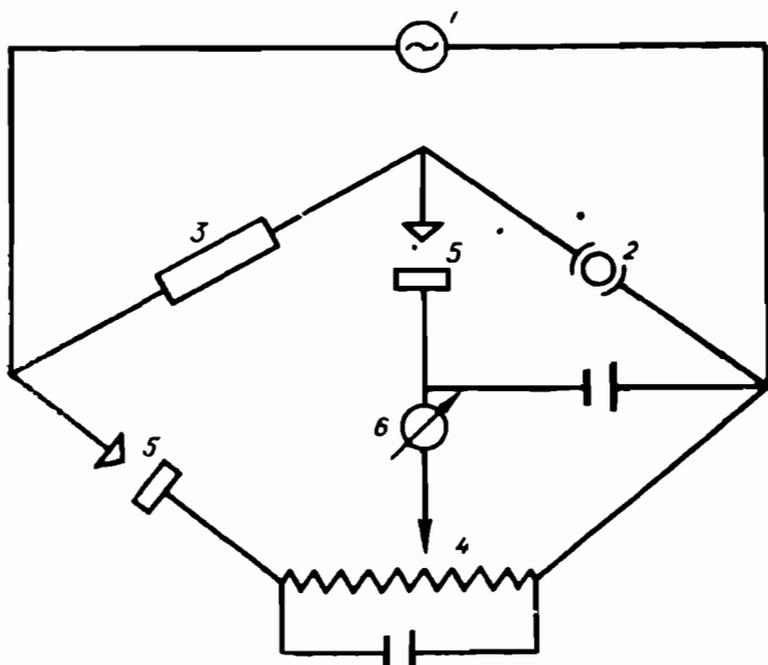
Титрлаш реакцияси натижасида ячейкада содир бўлувчи ўзгаришлар юқори частотали генератор ишлаш режимининг ўзгаришига олиб келади. Индуктив L ячейка — ичига текширилувчи эритма солинган диэлектрикдан ясалган идиш индуктивлик ғалтагининг магнит майдонига жойлаштирилган тебраниш контури занжирига уланади. Магнит хоссасига эга бўлмаган текширилувчи ўтказувчан эритмада тоқлар пайдо бўлади. Бундай ячейкада титрлашда эритма таркибининг ўзгариши индуктивликнинг ўзгаришини юзага келтиради, бу эса микроамперметр ёрдамида қайд этилади. (2.29-расмга қ.).

Сигимли C ячейкада чамбараксимон, тўғри тўртбурчак ёки юмалоқ электродлар текширилувчи эритма тўлдирилган шиша идишнинг деворларига тегиб туради. Электродлар ва уларга нисбатан симметрик жойлаштирилган электролит қатлами конденсаторнинг қопламасини ҳосил қилади, стакан деворлари эса диэлектрик вазифасини ўтайди. Конденсаторли C ячейкаларда эритмани титрлашда диэлектрик сингдирувчанликнинг ўзгариши натижасида генераторнинг ишчи частотаси ўзгаради, бу ўзгариш конденсатор воситасида аниқланади.

Ячейканинг турига қараб электр ўтказувчанликнинг реактив ташкил этувчиси юқори частотали режимда иш-



2.28-расм. Юқори частотали ячейкалар



2.29- р а с м. Юқори частотали титрлаш қурилмасининг схемаси:

1 — ЮЧТ генератори; 2 — ячейка; 3 — доимий қаршилик; 4 — ўлчов кўприги; 5 — тўғрилагич диодлар; 6 — микроамперметр.

ланганда сифим C ёки индуктивлик L нинг функцияси ҳи-собланади.

Сифимли ячейкалар электр ўтказувчанлиги паст, индуктив ячейкалар эса электр ўтказувчанлиги юқори бўлган эритмаларни анализ қилишда ишлатилади. Юқори частотали ўлчашларда ток манбаи сифатида юқори частотали лампали генераторлар ишлатиладиган схемалардан (ток частотаси схема турига қараб 0,1—40 МГц) фойдаланилади. Ўлчанувчи сигнал сифатида бутун занжирнинг электр-ўтказувчанлиги (ёки қаршилиги) ёки унга боғлиқ параметр, масалан, электр токи хизмат қилади. Қайд этувчи мослама сифатида микроамперметрлар ёки даражаланган конденсаторлар ишлатилади. Юқори частотали титрлаш қурилмасининг схемаси 2.29-расмда тасвирланган.

Юқори частотали титрлаш усулида сувли ва сувсиз эритмалардаги ҳар қандай кимёвий реакциялардан — кислота-асосли ўзаро таъсир, оксидланиш — қайтарилиш, чўктириш, кўмплекс ҳосил қилиш ва б. фойдаланиш мумкин.

Сувсиз эритувчилардан фойдаланиш анализнинг янги усулларини яратиш учун кенг имкониятлар яратади. Юқори частотали титрлаш муз сирка кислота, диметилформамид, диоксан — сув, ацетон — сув ва бошқа аралаш эритувчиларда олиб борилади. Муз сирка кислотада юқори частотали титрлаш усулида HNO_3 иштирокида перхлорат кислота — HClO_4 ни пиридин эритмаси билан ўзаро таъсири орқали аниқлаш, сульфат кислотани унга нисбатан 20 марта кўп фосфат кислота иштирокида титрлаш мумкин, бу эса фосфатлар ишлаб чиқаришда катта амалий аҳамиятга эга. Муз сирка кислотада алкалоидлар, антибиотиклар ва фармацевтика саноатининг бошқа маҳсулотлари титрланади.

Кам эрийдиган сульфатлар, кумуш галогенидлари ва бошқа чўкмаларнинг ҳосил бўлиши табиий сувлар ва саноат оқаваларида анионларни юқори частотали титрлаб аниқлашнинг асосини ташкил этади.

Юқори частотали титрлашнинг асосий афзаллиги бу усулда ҳар қандай агрессив муҳитни анализ қилиш мумкинлигидир, чунки электродлар текширилувчи эритмага тегмайди. Масалан, электродларни суюқлик қувурининг ташқи сиртига ўрнатиб, қувур ичидан оқиб ўтувчи суюқлик ҳақида исталган вақтда маълумот олиш мумкин. Юқори частотали титрлаш ёрдамида ҳар хил лойқа эритмалар, муаллақ заррачали суюқликлар, эмульсиялар, рангли эритмалар ва бошқаларни муваффақият билан текшириш мумкин.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Кондуктометрик анализ усулининг моҳияти нимадан иборат?
2. Солиштирма, моляр ва эквивалент электрўтказувчанликлар орасида қандай боғланиш бор?
3. Ионларнинг ҳаракатчанлиги қандай омилларга боғлиқ?
4. Бевосита кондуктометрия, унинг афзаллик ва камчиликлари нимадан иборат?
5. Кондуктометрик титрлаш, титрлаш эгри чизмаларининг турларини айтиб беринг.
6. Юқори частотали титрлашнинг ўзига хос хусусиятларини таърифлаб беринг. Кондуктометрик титрлашга нисбатан унинг афзалликлари ва камчиликлари нимадан иборат?
7. Юқори частотали титрлашнинг принципал схемасини тушунтириб беринг.
8. Юқори частотали ток таъсирида қандай типдаги қутбланиш содир бўлади?
9. Юқори частотали титрлаш паст частоталидан (кондуктометриядан) қандай фарқланади?
10. Юқори частотали титрлашнинг қандай турларини биласиз?

11. Юқори частотали титрлаш қаерларда қўлланилади?
12. Юқори частотали титрлашда қўлланиладиган ўлчаш ячейкаларини айтиб беринг ва схемасини шизинг.
13. Юқори частотали титрлашда эквивалентлик нуқтасини аниқлаш усулларини айтиб беринг.
14. Юқори частотали усулнинг аппаратуралари нимага асосан классификация қилинган?
15. Титратор ТВ-6Л нинг электр схемасини келтиринг.
16. ТВ-6Л ёрдамда титрлаш билан кучли ва кучсиз кислоталарни аниқлаш усулини айтиб беринг.
17. Юқори частотали титрлашда кучли ва кучсиз кислоталарнинг миқдорини ҳисоблаш формуласини келтиринг.
18. Юқори частотали титрлаш қайси соҳаларда қўлланилади?

2.14- §. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Потенциометрик анализ усуллари ўтган асрнинг охирида Беренднинг потенциометрик титрлаш ҳақидаги дастлабки ахбороти ва Нернст томонидан маълум тенглама чиқарилгандан кейин пайдо бўлди. Кейинги йилларда потенциометриянинг жадал ривожланиши асосан ҳар турли ионселектив электродларнинг пайдо бўлиши (бу эритмадаги кўпчилик ионларнинг концентрацияларини бевосита аниқлаш имконини берди) ва потенциометрик ўлчаш асбобларининг яратилиши ва саноатда кўплаб ишлаб чиқарилаётганлиги билан боғлиқ.

Потенциометрик анализ усуллари бевосита *потенциометрия* (ионометрия) ва *потенциометрик титрлаш* турларига бўлинади. Бевосита потенциометрия усуллари Нернст тенгламасидан (118-бетга қ.) фойдаланиб электрод реакцияси иштирокчисининг активлиги ёки концентрациясини занжирнинг тажрибада ўлчанган ЭЮҚ и ёки тегишли электроднинг потенциали орқали топишга асосланган. Потенциометрик титрлашда эквивалентлик нуқтаси шу нуқта яқинида потенциалнинг кескин ўзгариши (сакраши) орқали аниқланади.

Потенциометрик анализ усули қайтар гальваник элементларда текширилувчи эритмага ботирилган ҳар хил ишорали электродлар орасида юзага келувчи потенциаллар айирмасини ўлчашга асосланган. Потенциометрияда одатда икки электроддан иборат гальваник элемент ишлатилади. Бунда электродлар битта эритманинг ўзига ботирилиши (ионлар кўчмайдиган) ёки таркиби ҳар хил ва ораларида суюқлик контакти бўлган иккита эритмага ботирилиши (ион кўчадиган занжир) мумкин.

Потенциали эритмадаги аниқланувчи ионлар активлигига (концентрациясига) боғлиқ бўлган электрод *индика-*

тор электрод дейилади. Индикатор электроднинг потенциалини ўлчаш учун эритмага потенциали аниқланувчи ионлар концентрациясига боғлиқ бўлмаган иккинчи электрод туширилади. Бундай электрод таққослаш электроди ёки *стандарт электрод* деб аталади. Индикатор электроднинг потенциали шу электродга нисбатан аниқланади. Индикатор ва стандарт электродларнинг бир неча турлари ишлатилади.

Потенциометрияда индикатор электродларнинг икки асосий синфидан фойдаланилади: 1. Фазалари орасидаги чегараларда электронлар иштирок этувчи реакциялар содир бўладиган электродлар. Булар электрон алмашувчи электродлар деб аталади. 2. Фазалари орасидаги чегараларда ион алмашиниш реакциялари содир бўлувчи электродлар. Булар мембранали ёки ион алмашувчи, ионселектив электродлар деб аталади.

Ионселектив электродлар қуйидаги гуруҳларга бўлинади: а) шиша электродлар; б) гомоген ёки гетероген мембранали қаттиқ электродлар; в) суюқликли электродлар (ион ассоциатлари, металл хелатлари ёки нейтрал лигандлар асосида); г) газли электродлар; д) биологик моддаларнинг активлигини (концентрациясини) аниқлаш электродлари.

Индикатор электрод потенциали Нернст тенгласига (118-бет) биноан аниқланувчи ионнинг концентрациясига (активлигига) боғлиқ. Индикатор электрод қуйидаги талабларга жавоб бериши керак. Унинг потенциали тез барқарор бўлиши ва қайта ўлчанганда ҳам ўхшаш натижалар бериши лозим, баъзан ўз тузининг эритмасига ботирилган металл электрод потенциали текширилаётганда индикатор электрод қайтар бўлиши керак. Электрод маълум даражада кимёвий барқарор бўлиши ва текширилувчи эритмадаги бошқа компонентлар билан реакцияга киришмаслиги керак.

Шиша электрод. Шиша электрод назарияси академик Б. П. Никольский томонидан ишлаб чиқилган. Шиша электрод изоляцияланган шишадан ясалган кичикроқ идиш бўлиб, унинг пастки қисмига сезиларли даражада электр ўтказувчан махсус шишадан (электрод) ясалган соққача кавшарланган. Идиш ичига стандарт эритма қуйилади. Шиша электродда ички стандарт эритма сифатида хлорид кислотанинг 0,1 М эритмасидан фойдаланилади. Хлоридлар ёки бромидлар қўшилган бирор буфер эритмадан ҳам фойдаланиш мумкин (агар электрод ионселектив

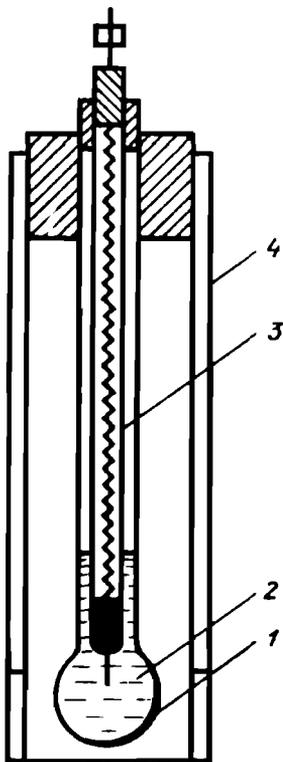
тарзида фойдаланилса эритмага натрий хлорид ёки калий хлорид ҳам қўшилади).

Токни ўтказиб юбуровчи тарзида кумуш хлорид билан қопланган кумуш симдан иборат кумуш хлоридли электрод ишлатилади. Ток ўтказувчига тўсилган (изоляцияланган) ўтказгич кавшарланади.

Шиша электрод одатда кумуш хлоридли таққослаш электроди билан биргаликда ишлатилади. Бунда ишлатилувчи электркимёвий занжирни қуйидагича ифодалаш мумкин:

Ag, AgCl/HCl (0,1M)/шиша/ текширилувчи эритма KCl/AgCl, Ag
 шиша электрод кумуш хлоридли электрод

Шишадаги ишқорий металлларнинг ионлари электроднинг юпқа деворида (мембранасида) адсорбиланган H^+ ионлари билан алмашина олади. Шиша соққа деворларининг қалинлиги 0,0006—0,1 мм бўлади. Агар шиша электрод рН қиймати электрод ичидаги эритманинг рН идан фарқланувчи эритмага туширилса шиша мембранада мембрана потенциали ҳосил бўлади (2.30- расм).



2.30- расм. Шиша электрод.

Шиша мембрананинг ташқи юзаси билан ион алмашишда иштирок этувчи H^+ ионлар концентрациясининг ўзгариши адсорбиланган H^+ ионлари миқдорининг ўзгаришига олиб келади. Бунда шишанинг ташқи гидратланган юзаси маълум зарядга эга бўлиб қолади, унинг қиймати мембрананинг ички томонидаги заряддан фарқ қилади. Шиша электрод текширилувчи эритмага туширилган таққослаш электроди (одатда тўйинган кумуш хлоридли электрод ишлатилади) билан электркимёвий ячейкани ҳосил қилади. Бу ячейкада шиша катта қаршиликка эга бўлган электролит кўприги бўлиб хизмат қилади. Бундай ячейкада ЭЮК қиймати мем-

брананинг иккала томонидаги активликлар нисбати $a_{\text{H}^+}/a_{\text{H}^+}$ билан аниқланади ва шиша электрод ичида a_{H^+} доимий бўлганида текширилувчи эритмадаги a_{H^+} га боғлиқ бўлади:

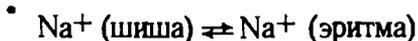
$$E = K - 0,059a_{\text{H}^+} = K + 0,059 \text{ рН}$$

бунда K — ўзгармас катталиқ бўлиб, унинг қиймати шиша мембрананинг нотекислиги (ассиметрияси) ва ички кумуш хлоридли электрод билан таққослаш электродларининг потенциалларини тенг эмаслигига боғлиқ. Шундай қилиб, шиша электродлар муҳит рН нинг ўзгаришига сезгир бўлади ва уни ўлчаш учун кенг кўламда қўлланилади. Шиша электрод H^+ ионларига нисбатан маълум даражада танловчан бўлиб, уларни ҳар қандай ион иштирокида ҳам аниқлашга имкон беради. Шиша электродлар сувда ёки KCl эритмасида сақланади. Электрод қуриб қолса унинг бир меъёردа ишлаши бузилади ва узоқ вақт (суткалаб) бўктириб қўйишни талаб қилади. Шиша соққачани мутлақо артиб бўлмайди, чунки бунда электроднинг гел қопламаси бузилиши мумкин. Шиша электрод юзасини ўткир нарсалар билан тирнаш мутлақо мумкин эмас, чунки шиша соққачанинг қалинлиги миллиметрнинг юздан бир улушларини ташкил этгани учун элементнинг сезгирлиги йўқолади.

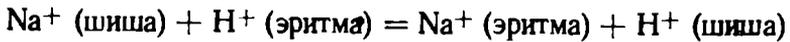
Шиша электродни яратиш жараёнида пайдо бўлган ғоялар маълум бир ион концентрациясининг ўзгаришига сезгир бўлган мембранали ионселектив электродлар яратиш учун асос бўлди.

Ионселектив электродлардаги мембраналар ҳар турли бўлиши мумкин. Шисаларнинг Na^+ , K^+ ва Li ионлар билан ион алмашина оладиган махсус навлари улардан кўрсатилган ионларнинг фақат биттасига сезгир бўлган электродлар яратишга имкон берди. Уларнинг тузилиши ва ишлаши шиша рН — электродларники каби бўлади. Энг муҳим фарқ мембрана ясалган шисанинг таркиби бошқачалигидадир. Шиша таркибига Al_2O_3 киритиш мембрананинг H^+ ионларига эмас, балки металл ионларига нисбатан танловчанлигига ижобий таъсир этади.

Масалан, натрий функцияли селектив электрод эритмадаги натрий ионлари билан мувозанатда бўлади:



Қислотали эритмада водород ионлари билан реакцияга киришиш туфайли мувозанат мураккаблашади:



Шунинг учун кислотали эритмаларда бундай электрод билан тўғри маълумот олиб бўлмайди.

Ионселектив электроднинг муҳим хоссаси унинг селективлик коэффициентиدير. Бу катталиқ ушбу электроднинг бегона, халақит берувчи ионларга нисбатан аниқланувчи ионларга неча марта сезгирроқлигини кўрсатади. Масалан, агар натрий электродининг калий ионларига нисбатан селективлик коэффициенти 1000 га тенг, яъни $K_{\text{Na}^+/\text{K}^+} = 10^3$ бўлса, шу электроднинг калий ионларига нисбатан натрий ионларига 1000 мартаба сезгирроқ эканлигини кўрсатади. Бошқача айтганда, агар натрий ионлари концентрацияси 10^{-3} моль/л бўлганда электрод потенциали E бўлса, ушбу потенциалга эришиш учун калий ионларининг концентрацияси 1000 марта кўпроқ, яъни — 1 ммоль/л бўлиши керак, демакдир.

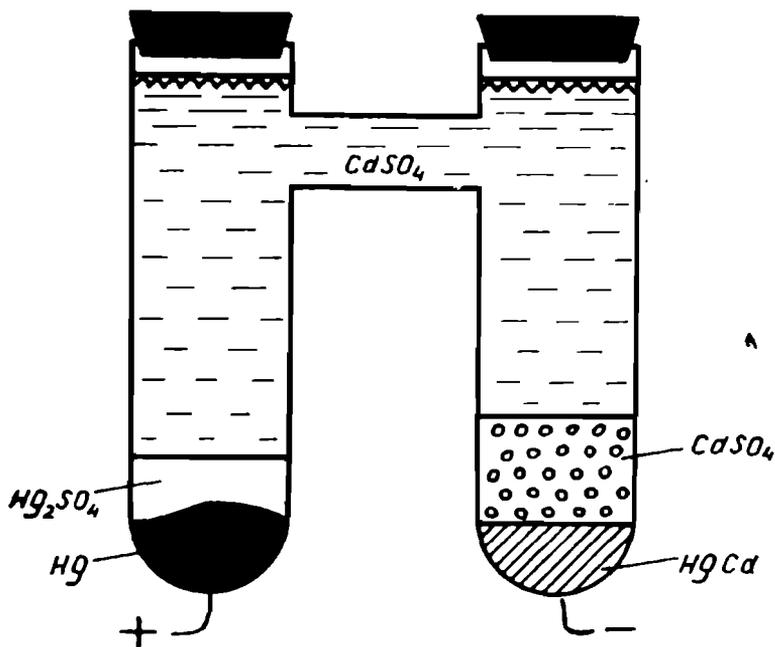
Баъзи тузларнинг: PbS, CuS, AgS кукунларини пресслаб F^- , S^{2-} ва бошқаларга нисбатан ионселектив электродлар олинган. Эримайдиган AgBr, AgCl, AgI туридаги тузларни баъзи пластмассалар (каучуклар, полиэтилен, полистирол) билан аралаштириб, Br^- , Cl^- , I^- ларни эритмаларидан танлаб адсорбиладиган ионселектив электродлар яратилди.

Ионселектив шиша электродлар турли биологик намуналарда — қонда, қон плазмасида, зардобиди ва б., атроф муҳит объектларида: сувда, ўсимликларда, турли экстрактларда ишқорий металл катионларини аниқлаш учун кенг қўламда қўлланилади.

2.15-§. СТАНДАРТ ГАЛЬВАНИК ЭЛЕМЕНТЛАР

Потенциометрияда стандарт элемент сифатида Вестон нормал элементи (2.31-расм) ишлатилади. Унинг электр юритувчи кучи кўп йиллар давомида ўзгармас ҳолда сақланади ва уозгина температура коэффициентиға эга. Вестон элементида мусбат қутб симоб электроди ва манфий қутб — тўйинган кадмий амальгамаси (таркибида 12,5% Cd бор бўлади), электролит сифатида $\text{CdSO}_4 \cdot \frac{3}{2}\text{H}_2\text{O}$ ва Hg_2SO_4 га нисбатан тўйинган сувли эритма ишлатилади. Эритмани тўйинган ҳолатда тутиб туриш учун элементга электролит билан тутатиб турадиган шу бирикмаларнинг кристаллари киритилади.

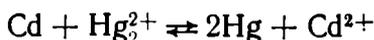
Вестон элементининг электркимёвий схемаси қуйидагича ифодаланади:



2.31-расм. Вестон стандарт элементининг схемаси.



Унинг ишлаши жараёнида қуйидаги электр-кимёвий реакция содир бўлади:



Вестон элементининг электр юритувчи кучи қуйидаги тенгламадан ҳисоблаб топилиши мумкин:

$$E = 1,0183 - 4,06 \cdot 10^{-5} (t - 20)$$

бунда t — ҳона температураси, °C

Текширилувчи гальваник элемент. Уз тузларининг эритмаларига ботирилган иккита металл электроддан ташкил топган ва маълум потенциаллар айирмасига эга бўлган система гальваник элемент дейилади.

Текширилувчи гальваник элемент, одатда, индикатор электрод билан таққослаш электродидан ташкил топади. Потенциали аниқланувчи ионнинг концентрациясига (активлигига) боғлиқ бўлган электрод индикатор электрод дейилади. Таққослаш электродининг потенциали анализ қилинаётган эритмада қандай реакция содир бўлиши-

дан қатъи назар доимийлигича қолиши зарур. Текширилувчи элементнинг электр юритувчи кучи таққослаш электроднинг потенциали E_T билан индикатор электроднинг потенциали $E_{инд}$ орасидаги айирма сифатида ифодаланади:

$$E = E_T - E_{инд} + E_d$$

Бу ерда E_d — диффузион потенциал ёки суюқлик бирикмалари потенциали.

Қаттиқ ионселектив электродлар. Қаттиқ мембранали электродлардаги ионга сезгир элемент ион хоссали ўтказувчанликка эга бўлган, кам эрувчан кристалл моддадан тайёрланади. Бундай кристалларда заряд узатиш кристалл панжаранинг нуқсонлари ҳисобига содир бўлади. Кристалл панжарадаги бўш тугунларни фақат маълум ўлчам ва зарядга эга бўлган ионларгина эгаллаши мумкин ва кристалл мембраналарнинг ниҳоятда танловчан бўлишига олиб келади. Тузилиш жиҳатидан бундай электродлар шиша электродларга ўхшаш бўлади: иккала электродда ҳам мембрана текшириляётган эритма билан таққослаш электроди (одатда кумуш хлоридли) ботирилган таққослаш эритмасини ажратиб туради. Бу турдаги электродлардан фторид электроди кўп ишлатилади, унда мембрана сифатида соф фторидли ўтказувчанликка эга бўлган LaF_3 нинг монокристалли ишлатилади. Унинг электрўтказувчанлигини ошириш учун $Eu F_2$ қўшилади.

Фторид электроднинг сезгирлиги фторид ионлари F^- нинг 10^{-6} дан 1 моль/л. гача бўлган концентрациялар оралиқларида мувозанат концентрациясини ўлчаш имконини беради. Бу соҳада Нернст тенгламасидан четга чиқиш кузатилмайди. Электроднинг танловчанлиги жуда юқори бўлиб, бегона ионлар (галогенидлар, нитратлар, сульфатлар) нинг фторид ионлардан ҳатто минглаб баравир ортиқ миқдорлари ҳам F^- ионларини очишга халақит бермайди. Аммо OH^- ионларининг иштирокида танловчанлик пасаяди. Демак, OH^- ионлари халақит берувчидир.

Фторид электроднинг ишлаши La^{+3} ионлари билан эритмада барқарор комплекс бирикмалар ҳосил қилувчи лигандлар (нитрат ион, оксалат ионлар ва б.) иштирокида ҳам ёмонлашади. Муҳитнинг кислоталилиги ортганида эритмадаги фторид — ионларнинг мувозанат концентрацияси HF молекулалари ҳосил бўлиши ҳисобига камаёди. Шундай қилиб, фторид электроднинг кислотали муҳит-

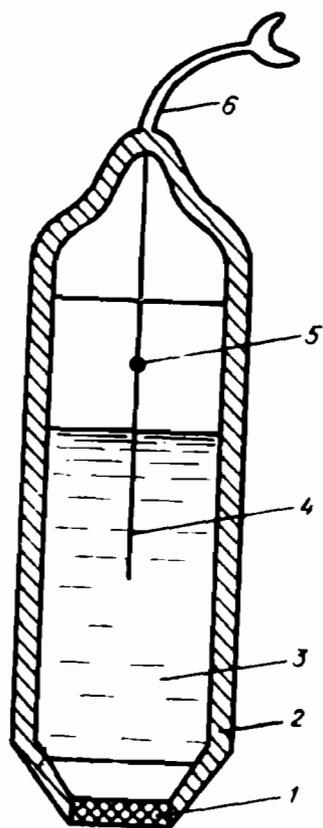
да ишлатилиши эритма рНга жуда боғлиқ. Ишқорий муҳитда электрод юзасида $\text{La}(\text{OH})_3$ чўкмаси ҳосил бўлиши мумкин, бу эса электрод кўрсаткичларини бузади. рН қийматининг фторид электродга деярли таъсир этмайдиган аниқ чегараларини топиш қийин, чунки фторид-ион концентрациясининг камайиши билан бу қиймат ҳам камайиб боради. Фторид ион концентрацияси 10^{-4} моль/л ва юқорироқ бўлган эритмалар учун бу рН нинг 4...5 дан 8 9 қийматлари оралиғида бўлади.

Фторид электрод ичимлик сувда, турли биологик объектларда, витаминларда фторид-ионларни аниқлашда, атроф муҳитнинг ифлосланишини назорат қилишда ва б. ишлатилади. Ундан эритмада фторид комплекслари ҳосил бўлиш жараёнини ва фторид ионлари иштирок этувчи бошқа реакцияларни текшириш учун ҳам фойдаланилади.

Эритмадаги кумуш Ag^+ ва сульфид S^{2-} ионларининг концентрацияларини (активлигини) аниқлашга мўлжалланган, кумуш сульфидидан тайёрланган мембранали ион-селектив электрод ҳам амалий аҳамиятга эга. Ag_2S ли мембранада Ag^+ ионлари ҳаракатчандир. Бу электрод воситасида кумушни эритмасидаги концентрацияси 1 дан 10^{-7} моль/л гача, баъзи ҳолларда эса 10^{-12} моль/л ва ундан кам бўлган ҳолларда аниқлаш мумкин. Худди шундай кичик концентрацияларда сульфид-ионларини S^{2-} ҳам аниқлаш мумкин.

Кумуш сульфид асосида турли галогенидли ва металлга сезгир электродлар ҳам ясалади. Бунинг учун кумуш сульфидга кумуш галогенидлари ёки мис, кадмий, қўрғошин ва бошқа металлларнинг сульфидлари қўшилади. Кумуш сульфидига тегишли кумуш галогенидлари қўшиш билан олинган электродлар Cl^- , Br^- , CN^- ва бошқа ионларга сезгир бўлади. Кумуш сульфидига бошқа металлларнинг сульфидларини қўшиш қўшилган сульфидлардаги металл ионларига (Cd^{2+} , Pb^{2+} , Cu^{2+} ва б.) сезгир электрод олишга имкон беради. Шулар қаторида мис сульфиди ёки селиниди асосида олинган, Cu^{2+} ионларига сезгир электродлар ҳам ишлатилади.

Гетероген қаттиқ электродларда актив модда инерт (бефарқ) матрица (асос) билан аралаштирилади. Ионга сезгир актив модда тарзида барий сульфат, кальций оксалат ва б. кам эрийдиган бирикмалардан фойдаланилади. Инерт матрица сифатида эпоксид смолалар, поливинилхлорид, силикон каучуги ва б. ишлатилади. Бундай



2.32-расм. Қаттиқ мембранали ионселектив электрод:

1 — мембрана; 2 — электрод қобйғи; 3 — ички эрйтма; 4 — ички ярим элемент; 5 — қавшарлаш нуктаси; 6 — экранлаштирилган уланма.

электродларнинг потенциаллари унчалик барқарор эмас ва танловчанлиги ҳам кичик бўлади.

Гомоген мембранали қаттиқ электродлар 2.32-расмда ифодаланган. Қаттиқ ионселектив электродлар билан ишлаш тартиби шиша электродлар билан ишлаш тартиби сингари бўлади.

Суюқ ионселектив электродлар.

Суюқ ионселектив электродларда фазалар ажралиш чегарасида потенциал нонларнинг суюқ органик фазалар орасида тақсимланиш константалари турличалиги туфайли ион алмашилиши натижасида вужудга келади.

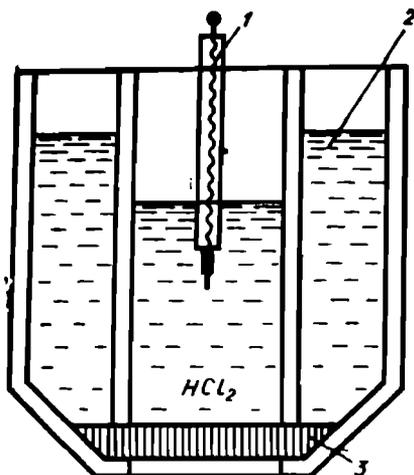
Ион танловчанлик тақсимланиш константаларининг, комплекслар барқарорлигининг турличалиги ва аниқланувчи ҳамда халақит берувчи ионларнинг мембрана фазасида турлича ҳаракатчанлиги туфайли вужудга келади. Суюқ ионселектив электродларда электрофаол бирикмалар сифатида металлларнинг ҳолатлари, органик ва металл катион ҳамда анионларнинг ассоциатлари, таркибида нейтрал ташувчилар бор комплекслардан фойдаланиш мўмкин. Саноатда ишлаб чиқариладиган ва тегишлича маркаланган парда ҳолидаги пластификацияланган электродлар ма-

салан, $\text{ЭМ}-\text{ClO}_4-0,1$, $\text{ЭМ}-\text{NO}_3-0,1$ кенг тарқалган. Бундай электродларнинг сезгир элементлари электродфаол компонентдан, поливинилхлориддан ва эритувчидан (пластификатор) ташкил топган. Лаборатория амалиётида тўртламчи аммоний асосларининг тузлари электродфаол бирикма бўладиган анион селектив электродлардан фойдаланилади.

Пластификацияланган электродларнинг тузилиши ҳам қаттиқ мембранали электродларники сингари бўлади, ammo қаттиқ мембрана ўрнига электрод корпусига пласти-

фикацияланган мембрана ёпиштирилган, электрод ичига эса таққослаш эритмаси қуйилган бўлади. Токни чиқариб юборувчи сифатида кумуш хлоридли яримэлемент ишлатилади.

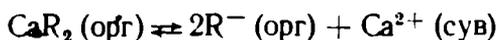
Суюқ ионселектив электроднинг схемаси 2.33-расмда кўрсатилган. Унда таққослаш эритмаси анализ қилинадиган эритмадан сув билан аралашмайдиган, аммо аниқланувчи ион билан танлаб реакцияга киришувчи суюқ ионитли органик суюқликнинг юпқа қатлами билан ажратилган. Ионселектив органик суюқлик пардаси ҳосил қилиш учун пластинадан



2.33-расм. Суюқ ҳолатдаги ионселектив электрод схемаси.

ясалган ғовак гидрофоб мембранага шу суюқлик шимдирилади. Ички кумуш хлоридли электрод MCl_2 эритмасига ботирилган (бунда M — аниқланувчи катион). Ғовак мембрана 3 бир томони билан кумуш хлоридли электроднинг таққослаш эритмасига, иккинчи томони билан аниқланувчи эритмага тегиб туради. Идиш 2 даги ионга сезгир суюқлик кислотали, асосли ёки хелат ҳосил қилувчи функционал группалари бор ва мос келувчи эритувчида (сув билан аралашмайдиган) эритилган суюқ органик ионитдан ташкил топади. Мембранага ана шу суюқлик шимдирилади.

Кальцийни аниқлаш учун ишлатиладиган ана шундай электродда суюқ ионит сифатида алкилфосфат кислотанинг диалкилфенилфосфатда эритилган кальцийли тузи ёки шунга ўхшаш бошқа композиция бўлади. Айни ҳолда ички кумуш хлоридли электроднинг таққослаш эритмасида $CaCl_2$ бўлади. Ионселектив мембрананинг ҳар иккала томоннда ушбу мувозанат қарор топади:



Ca^{2+} ионининг концентрацияси (активлиги) таққослаш эритмасида ўзгармас бўлгани учун электрод потенциали

фақат аниқланувчи эритмадаги Ca^{+2} ионининг концентрациясига (активлигига) боғлиқ бўлади. Бу боғланиш Нернст тенгламаси орқали ифодаланади.

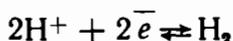
$$E = E_{\text{мембр}} - 0,02911 \lg a_{\text{Ca}^{+2}} \quad (1)$$

Тенглама (1) концентрациялар (активликлар) 10^{-5} дан 10^{-2} моль/л гача бўлган ва рН 6 дан 11 гача бўлган ораликларда тўғри келади. рН қиймати юқорироқ бўлганида $\text{Ca}(\text{OH})_2$ чўкмаси ҳосил бўлиш эҳтимоли бор, кислотали муҳитда эса органик ионитнинг кальций билан мувозанати водород ионининг борлиги туфайли мураккаблашади.

Амалда калий, натрий, аммоний ва баъзи бошқа ионларга нисбатан ионселектив мембранали электродлар ҳам ишлатилади. NH_3 , NO ва бошқа газларни аниқлаш учун газга сезгир мембранали электродлар ҳам ишлаб чиқилган.

Пардали ионселектив электродларнинг таъсир этиш механизми ҳам мембраналиларники сингари бўлади. Лекин улар ишлашда қулайроқ ва узоқ муддатга чидайди.

Водород электрод. Водород электрод потенциометрия усулларида кенг ишлатилади. Водороднинг ўзи электр ўтказиш хоссасига эга эмас. Шу сабабдан водород электрод сифатида водородга тўйинтирилган платина тишқори (концентранган сульфат кислотада суюқлантирилган платина кукуни) дан фойдаланилади. Бу ҳолда эритмани тўйинтирган водород билан металл водород ионлари билан бирга редакс (оксидланиш — қайтарилиш) системани ҳосил қилади:



$$E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{2\text{H}^+/\text{H}_2} + \frac{2,3RT}{2F} \lg (a_{\text{H}^+}/P_{\text{H}_2}) \quad (1)$$

Бу ерда a_{H^+} — водород ионининг активлиги. P_{H_2} — водороднинг парциал босими. Водород электроднинг стандарт потенциали $E_{2\text{H}^+/\text{H}_2}$ барча температураларда шартли равишда нолга тенг, деб қабул қилинганини эътиборга олиб, тенглама (1) ни қуйидагича ифодалаш мумкин.

$$E = -\frac{1}{2} \frac{RT}{F} \lg P_{\text{H}_2} = \frac{RT}{F} \text{pH}$$

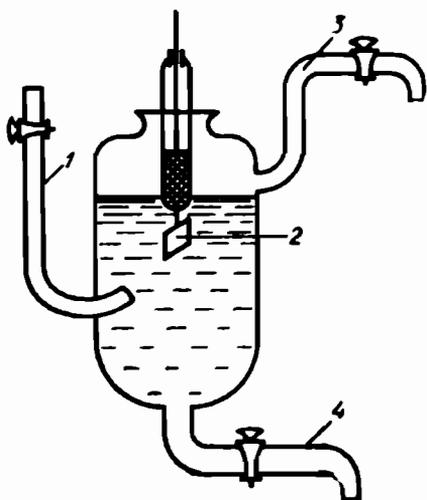
$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+]$ лигини билган ҳолда, водороднинг стандарт босими $P = 1$ атм бўлганида

$$E = -\frac{RT}{F} \text{pH} = -0,058 \text{pH}$$

Яъни водород электроднинг потенциали эритма рНи билан чизиқли боғланишда бўлади.

Водород электрод аналитика амалиётида анча ноқулай бўлганига қарамай термодинамика жиҳатидан муҳимдир, чунки стандарт электрод бўлгани сабабли бошқа электродларнинг потенциаллари одатда шунга нисбатан аниқланилади.

2.34- расмда ноксимон водород электрод тасвирланган. Бу электродга найча 1 орқали водород юборилади, у эритмани ва платинани электрод 2 ни тўйинтиради. Водороднинг ортиқчаси найча 3 орқали чиқиб кетади. Улчаш вақтида электрод текшириляётган эритма билан найча 4 орқали суюқлик кўприкчаси воситасида туташтирилади. U симон водород электродда найнинг бир тирсагига кичкина пуфакча шаклидаги водород киригилади. Электродни айлантириш билан водород пуфакчаси найча орқали кўп марта ҳайдалади ва ниҳоят у найнинг бошқа тирсагидаги платина электрод яқинида қолдирилади. Найнинг платина электрод жойлаштирилган тирсаги орқали суюқлик кўприкчаси воситасида электрод ўлчаш олиб



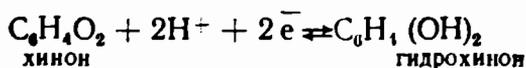
2.34- расм. Водород электрод

1, 3, 4 — найчалар; 2 — электрод.

бориладиган идиш билан туташтирилади.

Ишлатиляётган водород электрод қандай тўзилганлигидан қатъи назар, эритма билан чегарадош платина водород билан тўла тўйинганида потенциал ҳосил қилади, унинг қиймати эритмадаги водород ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлади.

Хингидрон электрод. Хингидрон электрод хингидронли эритмага ботирилган платинадан иборат. Хингидрон эриганида қайтар редокс-системани ҳосил қилади:



ва у электрод потенциалчи белгилайди:

$$E = E^{\circ} + \frac{1}{2} \frac{RT}{F} \ln (a_Q a_{\text{H}^+}^2 / a_{\text{QH}_2}) \quad (1)$$

Бу ерда Q ва QH_2 — хинон ва гидрохинонни билдиради, хингидрон хинон билан гидрохиноннинг эквиволяр бирикмаси бўлгани сабабли $a_Q = a_{\text{QH}_2}$ деб қабул қилсақ катта хато бўлмайди. Унда тенглама (1) қуйидаги кўринишга келади:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad \text{ёки} \quad E = E^{\circ} - \frac{RT}{F} \text{pH}$$

Демак, хингидрон электродининг потенциали ҳам водород электродиникига ўхшаш pH нинг чизиқли функцияси экан.

Лекин гидрохиноннинг диссоциланиши ва ишқорий муҳитда ҳаво кислороди таъсирида оксидланиши туфайли хингидрон электрод асосан pH нинг 8 дан юқори бўлмаган қийматларидагина ишлатилади.

Таққослаш электродлари. Қайтар гальваник элементларнинг ЭЮК ни ўлчашда потенциали олдиндан маълум, ўзгармас ва текширилувчи эритма таркибига боғлиқ бўлмаган яримэлемент зарур. Бундай талабларни қаноатлантирадиган электрод таққослаш электроди дейилади. Таққослаш электроди тузилиши жиҳатидан оддий бўлиши ва катта бўлмаган тоқлар ўтганида потенциали ўзгармайдиган ва бир хил турадиган бўлиши керак.

Таққослаш электродининг потенциалини ўзгармас ҳолда сақлаб туриш учун у тегиб турадиган ички эритмада электрод реакцияга киришадиган моддалар концентрацияси бир хилда сақлаб турилади. Таққослаш электродлари вақт ўтиши билан ўзгармайдиган, такрор ўлчанганда ҳам бир хил натижалар берувчи ва ток ўтганида ўзгармайдиган потенциалларга эга бўлиши керак. Кўпинча, таққослаш электродлари сифатида кумуш хлоридли ва каломель электродлар ишлатилади.

Кумуш хлоридли таққослаш электроди ($\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{KCl}$) кумуш сым сиртига электролиз воситасида кумуш хлорид қоплаш орқали тайёрланади. Электрод туз кўприкчаси орқали текширилувчи эритма билан туташтирилган идишдаги калий хлорид эритмасига ботирилади. Хлоридларнинг концентранган эритмаларида кумуш хлорид комплекслар ҳосил қилиб эригани сабабли калий хлориднинг эритмаларни уларга электродлар ботирилишидан аввал кумуш хлорид билан тўйинтирилади. Кумуш хлоридли электрод билан ишлашда ички идиш KCl нинг тўйинган

эритмаси билан тўлдирилганлигига эътибор бериш зарур. Бундай эритмада кумуш ионларнинг активлиги қуйидагига:

$$a_{\text{Ag}^+} = \frac{\Delta K_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}}$$

тенг бўлади. Бу катталикни кумуш электроди учун Нернст тенгласига қўйиб, қуйидагини оламиз:

$$\begin{aligned} E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Ag}^+} = \\ &= E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \frac{\Delta K_{\text{AgCl}}}{a_{\text{Cl}^-}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \Delta K_{\text{AgCl}} - \\ &\quad - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-} \end{aligned}$$

Тенгламанинг бошланғич икки қўшилувчиси фақат температурагагина боғлиқ бўлади:

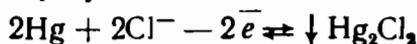
$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{\circ} + \frac{RT}{F} \ln \Delta K_{\text{AgCl}} = E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^{\circ}$$

Бу тенгламаларни бирлаштириб, қуйидагини оламиз:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}} = E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}$$

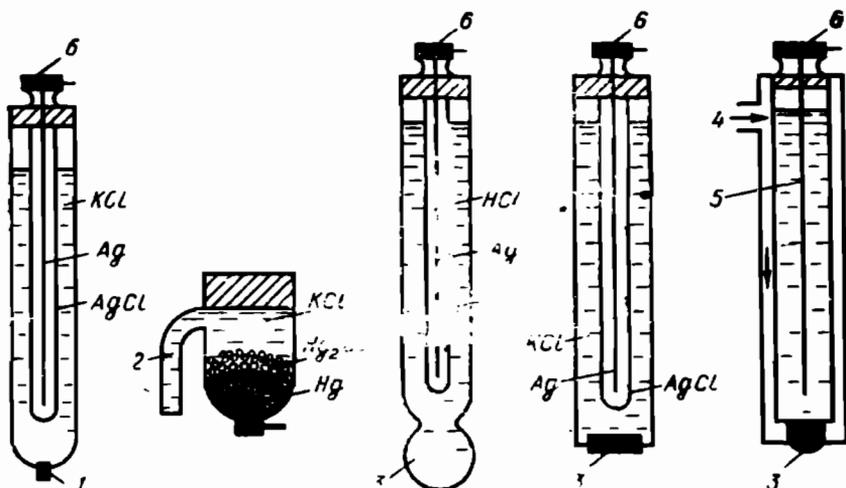
Тенгламадан кўриниб туриптики, кумуш хлорид электроднинг потенциали эритмадаги хлор ионининг активлиги орқали аниқланади. Кумуш хлоридли электроднинг схемаси 2.35-расмда келтирилган. 1 н KCl да $E_{\text{Ag}} = 0,220$ В, тўйинган KCl эритмасида нормал водород электродига нисбатан $E_{\text{Ag}} = 0,199$ В.

Каломель электрод. Каломель электрод тубига симоб қуйилган, унинг устига каломель Hg_2Cl_2 пастаси ва сўнг-ра KCl эритмаси солинган шиша идишдан иборат ($\text{Hg}(\text{Hg}_2\text{Cl}_2)\text{KCl}$) Симобга асбоб билан туташтириш учун платина сим туширилган. KCl эритмаси текшириладиган эритма билан электролитик кўприкча — «агар-агар» ли KCl эритмаси тўлдирилган най орқали туташтирилган. Бу электродда қуйидаги электр-кимёвий реакция содир бўлади;



Каломель электроднинг потенциали хлорид ионларининг активлигига ҳам боғлиқ бўлади:

$$E_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2}^{\circ} - \frac{RT}{F} \ln a_{\text{Cl}^-}, \text{ бунда}$$



2.35-расм. Электродларнинг тузилиши

$$E_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}, \text{Cl}_2} = E_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}_2}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln \Delta K_{\text{Hg}_2\text{Cl}_2}$$

Каломель электродининг схемаси 2.35-расмда келтирилган. 1 н КСl да каломель электроднинг потенциали + 0,281 В га, тўйинган КСl эритмасида эса $E = + 0,244$ В га тенг бўлади.

Кумуш хлоридли, каломель ва бошқа қатор таққослаш электродларининг потенциаллари турли концентрацияларда ва температураларда ўрганилган ва уларнинг стандарт водород электродга нисбатан қийматлари яхши маълум. Кумуш хлоридли электроднинг турли температуралардаги стандарт потенциални қуйидаги тенглама воситасида ҳисоблаб топиш мумкин:

$$E_{\text{Ag}^+/\text{AgCl}} = 0,2224 - 6,4 \cdot 10^{-4} (t - 25) - 3,2 \cdot 10^{-6} (t - 25)^2$$

Каломель электрод учун бу тенглама қуйидаги кўринишда бўлади:

$$E_{\text{Hg}_2^{+2}/\text{Hg}, \text{Cl}_2} = 0,2415 - 7,6 \cdot 10^{-4} (t - 25)$$

Тўйинган каломель ва кумуш хлоридли электродларнинг потенциаллари барқарор сақланиб туради ва улар таққослаш электродлари сифатида индикатор электроднинг потенциалини ўлчаш учун ишлатилади.

Қўпчилик потенциометрик ўлчашлар учун таққослаш электроди потенциалининг аниқ қиймати талаб қилин-

майди, балки потенциал қийматининг ўзгармаслиги жуда муҳимдир. Лекин ЭЮК дан ташқари индикатор электроднинг потенциални ҳам аниқлаш зарур бўлган ўлчашларда таққослаш электродининг потенциал қийматларини билиш лозим бўлади. Индикатор электроднинг потенциали, одатда, стандарт водород электродига нисбатан ҳисоблаб чиқилади ва бу қиймат танланган таққослаш электродига мутлақо боғлиқ бўлмайди.

2.16- §. ПОТЕНЦИАЛЛАР

Диффузион потенциал

Диффузион потенциал ёки суюқликли бирикма потенциали иккита ҳар хил электролит эритмаларининг чегарасида ёки битта электролитнинг турли концентрациядаги эритмалари чегарасида вужудга келади. Диффузион потенциалнинг вужудга келиши катион ва анионларнинг эритмаларнинг ажралиш чегаралари бўйича нотекис тақсимланиши билан боғлиқ. Чунки бу ионлар ажралиш юзаси орқали турлича тезликда диффузияланади. Диффузияланиш тезликлари орасидаги фарқ ионлар ҳаракатчанлигининг турлича бўлиши ёки концентрация градиенти натижасида юзага келади. Энг оддий ҳолларда, масалан, бир электролитнинг ҳар хил концентрацияли эритмалари туташтирилганда агар ионларнинг ҳаракатчанлиги ва эритмаларнинг концентрациялари маълум бўлса диффузион потенциални тахминан ҳисоблаб топиш мумкин. Аммо анализ амалиётида текширилувчи эритманинг таркиби номаълум бўлади (ақс ҳолда текширишга ҳожат қолмайди) ва диффузион потенциални назарий жиҳатдан баҳолашга имкон бўлмайди.

Ионларнинг заряди, уларнинг ҳаракатчанлиги, эритманинг концентрацияси, эритувчининг табиати ва бошқа омилларга боғлиқ равишда диффузион потенциал қиймати жуда кенг чегарада — милливольтнинг улушларидан то ўнлаб милливольтларгача ўзгариб туради. Амалда диффузион потенциални туз кўприги ёрдамида камайитиришга ҳаракат қилинади. Туз кўпригини ишлатишнинг асосий мақсади электролитик контакт ҳосил қилишдир, аммо диффузион потенциални камайитириш учун туз кўпригида электролитнинг катион ва анионларнинг ҳаракатчанликлари тахминан бир хил бўлган концентрланган эритмаси ишлатилади. Туз кўприги учун электролит сифатида кўпинча KCl нинг тўйинган эритмаси ишлатилади. Шунингдек, NH_4NO_3 , KNO_3 ва бошқаларнинг эритмалари ҳам

ишлатилади. Туз кўприги эритмалар орасига ўрнатилади ва шу йўсинда уларнинг ажралиш чегаралари туз кўпригига алмаштирилади, бунда диффузион потенциал анчагина камаяди. Сувсиз эритмалар билан ишланганда туз кўприги учун NaI ва KCNS ларнинг спиртдаги эритмалари ишлатилади.

Нормал потенциал. Анализнинг потенциометрик усуллари потенциометрик (электркимёвий) ячейка электр юритувчи кучининг текширилаётган эритмадаги аниқланувчи модда концентрациясига (активлигига) боғлиқлигидан фойдаланишга асосланган. Идеал ҳолда бундай боғланиш Нернст тенгламаси орқали ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{Q}{n} \lg a$$

Бунда E — ячейканинг ўлчанувчи ЭЮК; E° — аини температурада ўзгармас катталик; $Q = 2,3 \frac{RT}{F}$; R — газ доимийси; T — мутлақ температура; F — Фарадей доимийси; n — аниқланувчи модданинг битта молекуласи (иони) томонидан бириктириб олинган (+) ёки берилган (—) электронлар сони; a — аниқланувчи модданинг (ионнинг) активлиги.

Ҳар бир металлга хос бўлган E° катталик потенциалнинг $C = 1$, яъни бир нормал эритмадаги қийматидир ва у нормал стандарт электрод потенциали деб аталади. Стандарт электрод потенциалларнинг қийматлари иловадаги 5-жадвалда келтирилган. $\frac{2,3RT}{F}$ коэффициентнинг қиймати температурага боғлиқ бўлади ва у қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$\frac{2,3RT}{nF} = 0,0581 + 2 \cdot 10^{-4} (t - 18)$$

Ҳар бир оксидланиш-қайтарилиш системаси таркибида модданинг оксидланган ва қайтарилган шакллари бўладиган эритмасига ботирилган индиферент (нофаол) металлдан (олтин, платина) ясалган электродда вужудга келадиган потенциалнинг маълум қиймати орқали ифодаланади.

Электрод потенциали E электрод жараёнида иштирок этувчи моддаларнинг активлиги ва концентрацияси билан боғлиқ бўлиб, бу боғлиқлик Нернст тенгламаси орқали ифодаланади:

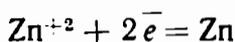
$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{ox}}}{a_{\text{red}}} = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}] \cdot \gamma_{\text{ox}}}{[\text{red}] \cdot \gamma_{\text{red}}} \quad (1)$$

Бу ерда E° — редокс системанинг стандарт потенциали; R — газ доимийси, 8,313 дЖ (моль.К) га тенг. F — Фарадей доимийси, 96500 Кл/мольга тенг; a_{ox} , a_{red} — редокс системасининг тегишлича оксидланган ва қайтарилган шаклларининг активлиги; $[ox]$, $[red]$ — уларнинг моляр концентрациялари; γ_{ox} , γ_{red} — активлик коэффициентлари. $a_{ox} = a_{red} = 1$ бўлганида $E = E^\circ$ бўлади, бунда гипотетик стандарт 1 M эритма назарда тутилади, унда ҳар бир эриган модданинг активлиги 1 га тенг, тоза моддалар эса айри температура ва нормал атмосфера босимида энг барқарор физик ҳолатда бўлади, деб ҳисобланади.

Тенглама (1) га $T = 298,15$ ва константаларнинг сон қийматларини қўйиб, 25°C учун қуйидагини оламир:

$$E = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{ox}}{a_{red}} = E^\circ + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[ox] \cdot \gamma_{ox}}{[red] \cdot \gamma_{red}}$$

Ўз тузларининг эритмаларига ботирилган кўпчилик металлар ҳам (Ag, Zn, Cd, Hg, Sn, Pb ва б.) оксидланиш-қайтарилиш системасини ҳосил қилади. Масалан, рух тузи эритмасига ботирилган рух метали:



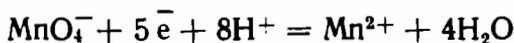
Бундай системадаги металлниң электрод потенциали Нернст тенгламасига бўйсунди:

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Zn}^{+2}}}{a_{\text{Zn}}}$$

Рух металлининг активлиги ўзгармас бўлиб, бирга тенг деб олинади, бунда

$$\begin{aligned} E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} &= E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Zn}^{+2}} = \\ &= E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^\circ + \frac{RT}{2F} \ln C_{\text{Zn}^{+2}} \cdot \gamma_{\text{Zn}^{+2}} \text{ бўлади.} \end{aligned}$$

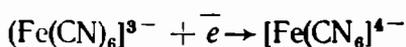
Реал потенциал. Кўпчилик ҳолларда нормал потенциалларни реал шароитдаги системанинг хоссаларини таққослаш учун қўллаб бўлмайди. Амалда ишлатилувчи эритмаларда оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида бевосита қатнашувчи ионлардан ташқари реакцияда қатнашмайдиган, аммо оксидланиш-қайтарилиш потенциали қийматига таъсир кўрсатувчи бошқа ионлар ҳам бўлади. Кўпчилик оксидланиш-қайтарилиш реакциялари водород ионлари йштирокида содир бўлади, масалан:



Бу ҳолда системанинг оксидланиш — қайтарилиш потенциалининг қиймати оксидланган ва қайтарилган шаклларнинг концентрациясига ҳам боғлиқ бўлади:

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,058}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-] \cdot [\text{H}^+]^8}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

Электрод потенциалининг қийматига эригмада бўладиган индифферент тузлар ҳам таъсир кўрсатади. 1.4. жадвалда $\text{Fe}^{+3}/\text{Fe}^{+2}$ системаси потенциалининг турли нитратлар ва хлоридлар иштирокида ўзгариши кўрсатилган. Оксидланиш-қайтарилиш потенциалига текширилувчи системанинг оксидланган ёки қайтарилган шакллари билан реакцияга киришиб, комплекслар ҳосил қилиши мумкин бўлган бирикмалар айниқса кучли таъсир этади. Масалан, $\text{Fe}^{+++}/\text{Fe}^{++}$ системанинг нормал оксидланиш — қайтарилиш потенциали + 0,77 В га тенг; цианид ионлар иштирокида комплекс ҳосил қилиш натижасида электродда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёни анча мураккаблашади:



ва оксидланиш-қайтарилиш системасининг потенциали + 0,36 В гача ўзгаради. Оксидланувчи системадан ташқари реакция муҳитига ҳам боғлиқ бўлган бундай потенциал *реал оксидланиш-қайтарилиш потенциали* дейилади.

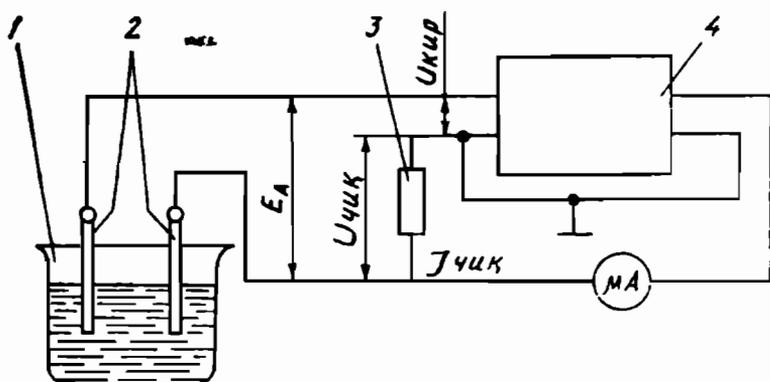
Реал потенциалнинг қиймати эритмадаги моддаларга боғлиқ бўлиб, кўпчилик ҳолларда уни фақат тажриба йўли билан аниқлаш мумкин.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциалларини билиш потенциометрик титрлаш вақтида оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг йўналишини аниқлаш учун зарурдир.

Маълумки, потенциал электродда оксидловчи ва қайтарувчи орасида электрон алмашилиши натижасида пайдо бўлади. Бу иккала жараённинг тезликлари тенглашганида динамик мувозанат қарор топади, бунда вақт бирлигида қайтарувчининг электродга берган электронлари сони оксидловчининг электроддан олган электронлар сонига тенг бўлади. Бундай ҳолатда электродда пайдо бўладиган потенциал мувозанат потенциали деб аталади.

Потенциометрик ўлчашлар бажариладиган қурилманинг схемаси. Потенциометрик аниқлашларни ўтказиш учун электр-кимёвий ячейка йиғилади. У текширилувчи эритмага ботирилган индикатор электрод ва таққослаш электродидан иборат ва улар потенциометрга уланган бў-

лади. Потенциометрияда ишлатиладиган электродларнинг ички қаршилиги катта бўлганлиги сабабли потенциометрларнинг мавжуд турлари юқори омли мураккаб электрон вольтметрлардан иборатдир.



2.36- расм. Потенциални ўлчашда компенсациялаш схемаси:

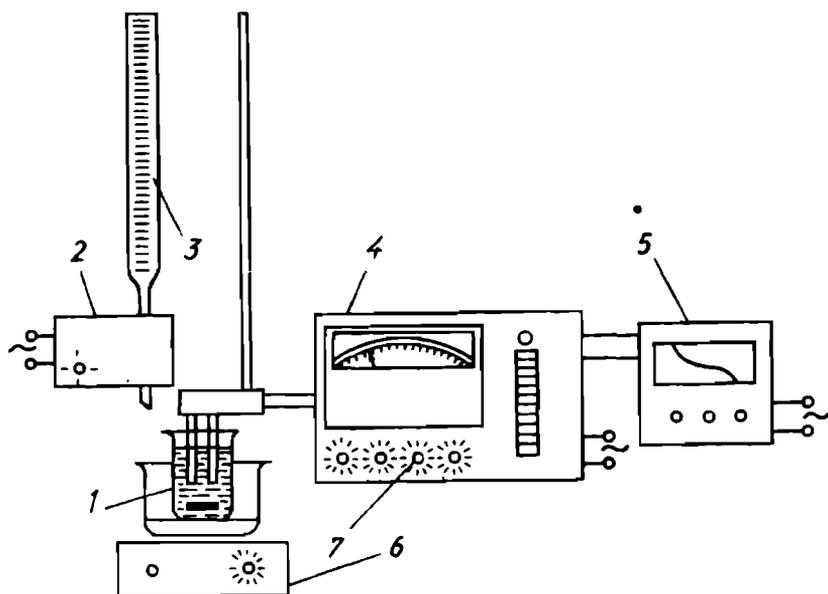
1 — ячейка; 2 — электродлар; 3 — қаршилик; 4 — кучайтиргич.

Потенциометрларда электрод системанинг ЭЮКини ўлчаш учун ячейка занжиридаги токни камайтиришга имкон яратувчи компенсацион схемадан фойдаланилади (2.36- расм). Компенсацион турдаги потенциометрларда электрод системасининг ЭЮК — $E_я$ қаршилик R да тесқари ишорали кучланишнинг пасайиши $U_{чик}$ билан таққосланади. R да қучланишнинг пасайиши ундан асқоб кучайтиргичининг сўнгги поғонасидан чиқувчи $I_{чик}$ токи ўтиши эвазига содир бўлади. Кучайтиргичнинг кириш қисмига $U_к$ кучланишлар фарқи киритилади:

$$I_к = E_я - U_{чик} = E_я - I_{чик} \cdot R; (U = I \cdot R)$$

Кириш кучланиши $U_к$ доимий кучланиш кучайтиргичида оширилиб, ўлчов микроамперметри A орқали қаршилик R га берилади. Ўлчов микроамперметрда электрод система ЭЮК ига, яъни аниқланувчи ионлар концентрацияси кўрсаткичига муносаиб бўлган ток кучи $I_{чик}$ қайд қилинади. Асқобнинг кучайтиргичи таъминлаш манбаидан олинувчи барқарорлаштирилган кучланиш билан таъминланади. Қўпчилик потенциометрлар рН қийматларини ўлчашга мўлжалланган бўлади ва улар рН метрлар деб аталади.

Потенциометр — рН метрда бир неча блок бўлади: (2.37-расм) — потенциометрик ячейка блоки 1, аралаштир-



2.37- р а с м. Потенциометрик титрлаш қурилмасининг тузилиши.

гич 6 ва ўлчаш блоки 4 (потенциометрнинг ўзи). Ячейка блокени термостатлаш мумкин, унга таққослаш электроди (бдатда кумуш хлоридли) ўрнатилган ва шиша электродни маҳкамлашга ҳамда ячейканинг сув ғилофини термостат билан улашга мўлжалланган штуцерни маҳкамлаш учун мосламаси бор. Магнитли аралаштиргич аниқланувчи эритмаларни аралаштиришга мўлжалланган. Эритма эритмали стакан тубида аралаштиргич моторининг ўқиға маҳкамланган магнит таъсирида айланадиган ва магнит материалдан ясалган стерженнинг айланма ҳаракат қилиши натижасида аралаштирилади. Ўлчаш блоки бошқариш дасталари 7 ўлчаш диапазонларини қайта улагич билан таъминланган ва унга рН бирликлари ҳамда милливольт ва вольтларда (В ва МВ) даражаланган ўлчаш асбоби ўрнатилган бўлади. Потенциометрни ўзи ёзар мосламага 5 улаш мумкин.

Потенциометрлар кўпинча рН ни, бошқа ионлар концентрациялари кўрсаткичларини (рК, рNH₄, рCl, рNa ни) бевосита ўлчаш учун қўлланилади. Ўлчашларда асбоб билан бирга бериладиган тегишли ионселектив электродлардан фойдаланилади. рН ни ўлчаш учун шиша электрод ва таққослаш электродидан (кумуш хлоридли) фойдала-

нилади. Шиша электродларни ишлатишдан олдин юзасини гидратлаш учун бир сутка давомида сувда (ёки 0,1 HCl да) намланади. Кумуш хлоридни электрод тўйинган KCl эритмасига бўктирилади. Таёёрланган электродлар асбобга уланади, ўлчаш штативига мустаҳкамланади, аниқланувчи эритмага туширилади ва асбоб шкаласи бўйича pH ўлчанади. Анализларни ўтказишдан аввал pH—метрни стандарт буфер эритмалар воситасида (уларнинг фиксаналлари асбобга қўшимча тарзида берилади) калибрланади.

pH метрлар pNa , pK , pNH_4 , pCl , pH ва бошқаларни бевосита аниқлашдан ташқари аниқланувчи ионни потенциометрик титрлашга ҳам имкон беради. Потенциометрлар туридаги pH метрларнинг аниқлиги юқори бўлиб, уларни ишлатиш осон. pH метрлар автоматик титраторлар билан бирга ишлатилади.

Автоматик титраторлар реагент оқимини назорат қилишга мўлжалланган электромагнит клапанли бюреткалар системасини ёки плунжери микрометр билан бириктирилган электр двигатель орқали иш ҳолатга келтирилувчи шприцлар системасини ўз ичига олади. Иккала ҳолда ҳам ўта титрлашнинг олдини олиш учун титрлаш тезлиги кичик бўлиши керак. Эквивалентлик нуқтасига яқинлашган сари титрант қўшиш тезлигини камайтирадиган мосламадан фойдаланиш мумкин. Тажрибалар ватанимизда ишлаб чиқарылган автоматик титраторлар БАТ-15 яхши натижалар беришини кўрсатди.

Бевосита потенциометрик ўлчашларда шиша электроддан фойдаланилганда асбобни калибрлашга эҳтиёж бўлмайди, чунки у олдиндан pH бирликларида калибрланган бўлади. Иономердан фойдаланилганда рХ шкаласи бўйича ҳам ўлчаш мумкин.

Ионселектив электродлар билан ишлашда қуйидагиларни эътиборга олиш зарур.

1. ЭЮК мутлақ қийматларини 0,01 дан юқорироқ аниқликда ўлчаш мумкин эмас.

2. Ионселектив электродлар воситасида пухта ўлчаш учун уларни етарли даражада тез калибрлаб туриш зарур. Электродларни калибрлаш учун ишлатиладиган эритмаларни нотўғри таёрлаш бевосита потенциометрик ўлчашларда аниқлигига хатоликларга сабаб бўлиши мумкин.

3. Буфер ишлатилмаганида ёки суюлтирилган эритмаларда мембрана юзаси билан эритма орасида мувозанат

секин вужудга келади. Шу сабабли ўлашлар учун узоқ вақт талаб қилинади, акс ҳолда натижа хато чиқади.

4. Шиша электрод билан $pH < 0$ да ишланганда pH қийматлари ҳақиқийсидан бир оз каттароқ бўлади.

5. $pH > 0$ бўлганида оддий шиша электрод ишқорий металлларнинг ионларига нисбатан маълум даражада сез-гир бўлиб қолади.

6. Ўлашдан олдин электродларни дистилланган сув-да ювиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Бевосита потенциометрия. Бевосита потенциометрия усули электрод потенциалнинг (ёки гальваник элемент ЭЮКнинг) мутлақ ва аниқ қийматларини ўлашга мўл-жалланган. Бу қийматлар ёрдамида, Нернст тенгламаси-дан фойдаланиб, эритмадаги потенциални белгиловчи ионлар активлигини топиш мумкин.

Бевосита потенциометрик усуллар орасида бу усул водород иони активлигини (a_{H^+}) ёки эритмалар pH ини ($pH = -\lg a_{H^+}$) аниқлашда энг катта аҳамиятга эга. Потенциални белгиловчи бошқа ионлар активлигини аниқлаш турли электркимёвий ва кимёвий мувозанатларнинг термодинамик константларини ҳи-соблаб топишда катта аҳамиятга эга. Бунда барча ҳолларда ҳам қайтар электркимёвий реакциялар содир бўлади ва ўлаш-ган потенциаллар потенциални белгиловчи компонентларнинг активликларига мос келади, деб тахмин қилинади.

Кейинги вақтларда барқарор ишловчи ионселектив электродларни яратилиши бевосита усулларнинг амалий имкониятларини анчагина кенгайтди. Бевосита потен-циометрик усуллар, кўпинча, анализнинг ионометрик усул-лари ёки *ионометрия* деб атала бошланди. Эритмадаги ионлар концентрацияси ёки активлигини тез ва аниқ то-пишга имкон берувчи ва бошқа афзалликларга эга бўлган ионселектив электродларни яратиш ва тайёрлашдаги му-ваффақиятлар ионометрия усулларининг жадал ривожла-нишига сабаб бўлади.

pH ни аниқлаш. Водород кўрсаткичи— pH тушунчаси фанга 1909 йилда Зёренсен томонидан киритилган бўлиб, у водород кўрсаткичи деганда водород ионлари моляр кон-центрациясининг манфий ўнли логарифми тушуниш ло-зимлигини айтди:

$$pH = -\lg [H^+].$$

2.17-§. ПОТЕНЦИОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Потенциометрик титрлаш соф амалий мақсадга — эритмадаги аниқланувчи модда миқдорини тегишли реа-гентнинг стандарт эритмаси билан титрлаб топишга асос-

ланган. Титрлашда текширилувчи эритмага индикатор электрод ботирилади ва унда потенциал ҳосил бўлиши аниқланувчи моддага бевосита (агар у электрфаол бўлса) ёки билвосита (агар у электрофаол бўлса) боғлиқ ва потенциал шу модданинг эритмадаги потенциални белгилувчи бошқа компонент билан кимёвий ўзаро таъсирланиши натижасида вужудга келади. Титрлаш жараёнидаги кимёвий реакцияда аниқланувчи модда концентрациясининг ўзгариши индикатор электрод потенциалининг ўзгариши орқали кузатилади.

Потенциометрик титрлаш потенциометрик ўлчашлар натижасига қараб эквивалентлик нуқтасини аниқлашга асосланган. Эквивалентлик нуқтаси яқинида индикатор электрод потенциали кескин ўзгаради (сакрайди). Потенциометрик титрлашни шиша электроддан фойдаланиб кислота-асосли ўзаро таъсир усулида, кумуш хлоридли электроддан фойдаланиб хлоридларни аниқлашда чўктириш усулида ўтказиш мумкин ва ҳ. Бунда оддий титриметрик анализ усулида ишлатилувчи стандарт эритмаларнинг деярли барчасидан фойдаланса бўлади.

Потенциометрик титрлашда қўлланиладиган реакцияларга қўйиладиган талаблар

Потенциометрик титрлашда фойдаланиладиган кимёвий реакцияларга ҳам, оддий титриметрик анализдаги қабил талаблар қўйилади: кимёвий реакциянинг тезлиги етарли даражада катта бўлиши лозим; реакция аниқ стехиометрик нисбатларда, керакли йўналишда ва охиригача бориши, қўшимча реакциялар содир бўлмаслиги керак.

Кимёвий реакциялар қўйилган талабларга мос келмайдиган тақдирда оддий титриметрик усулда қўлланиладиган йўللардан фойдаланиш мумкин. Агар кимёвий реакция тезлиги катта бўлмаса ёки мувозанат константаси етарли даражада катта бўлмаса (айниқса гетероген фазалар ҳосил қилувчи реакцияларда) аниқланувчи моддага титрантдан ортиқча миқдорда қўшиб, асосий реакция тугагач, титрантнинг ортиб қолганини бошқа мос келувчи моддалар билан титрлаш (тескари титрлаш усули) мумкин. Реакцияларнинг мувозанат константалари унча катта бўлмаганида титрлашни тегишли шароит ҳосил қилиш эвазига (муҳит рН ини мослаш, эритувчини ўзгариши — органик эритувчилардан фойдаланиш, реакция маҳсулотларидан бирини реакция муҳитидан чиқариб юбориш ва б.) муваффақиятли олиб бориш мумкин. Баъзан эритмани иситиш ҳам яхши натижа беради.

Рагли индикаторлар қўллашга асосланган оддий титрометрик усулдан фарқли равишда потенциометрик титрлашда индикатор вазифасини электркимёвий реакция содир бўладиган индикатор электрод бажаради. Агар оддий титрлашда эквивалентлик нуқтаси индикатор раглининг ўзгариши орқали аниқланса, потенциометрик титрлашда у индикатор электрод потенциалнинг кескин ўзгариши (одатда потенциалнинг сакраши дейилади) орқали аниқланади. Потенциалнинг сакраши эритма – электрод сирт чегарасида бошқа электркимёвий реакциянинг вужудга келиши туфайли содир бўлади.

Потенциометрик титрлаш дейилганда моддаларни аниқлашнинг анализ қилинадиган эритмага стандарт модданинг (эритманинг) маълум миқдори (ҳажми) камда бир марта қўшиладиган (қўшимчалар қўшиш усули) потенциометрик усуллар тушунилади. Бунда қўшилган модда кимёвий реакцияга киришини ё киришмаслиги аҳамиятга эга эмас.

Потенциометрик титрлашнинг бевосита потенциометрияга инсбатан қуйидаги афзалликлари бор: у моддалар концентрациясини жуда аниқ топшига имкон беради ва такрорий аниқлашларда бир хил натижа олинади; бу усулда аниқлаш учун индикатор электродларининг ҳар хил туридан фойдаланиш мумкин, чунки кўпчилик ҳолларда электрод функцияси оғши бурчагининг ва стандарт потенциалнинг барқарорлигига онд талаблар кескин бўлмайди: ўлчашларни индикатор электрод потенциалига таъсир кўрсатувчи, халақит берувчи моддалар иштирокида олиб бориш имконини беради. Бунга фақат аниқланувчи модда билангина танлаб реакцияга киришувчи титрантни ишлатиш ҳисобига эришилади; электродфаол титрантлардан фойдаланилганда ионселектив электродлари йўқ моддаларни аниқлаш имконини яратади.

Потенциометрик титрлашда ҳам бевосита потенциометриядаги сингари икки турдаги электродлар — индикатор электрод ва таққослаш электроди ишлатилади. Потенциалга қараб эритмадаги аниқланувчи ионларнинг концентрацияси ҳақида фикр юритиладиган электрод индикатор электрод дейилади. Индикатор электрод потенциал бошқа — таққослаш электроди деб аталувчи электрод потенциал билан солиштириб аниқланади. Аниқланувчи ионлар концентрацияси ўзгарганида ҳам потенциални ўзгармай қоладиган электрод таққослаш электроди сифатида ишлатилади. Одатда таққослаш электроди сифатида

каломелли, кумуш хлоридли электродлар ишлатилади. Лекин бу мақсадда титрлаш жараёнида эквивалентлик нуқтаси яқинида потенциали кўп ўзгармайдиган бошқа электродлар ҳам ишлатилиши мумкин.

Таққослаш электродлари мумкин бўлган ҳолларда, бевосита титрланувчи эритмага ботирилади ёки титрланувчи эритма билан электролит калити — электролит (масалан каллий хлорид эритмаси) тўлдирилган шиша сифон воситасида туташтирилади. Электролит титрланадиган эритма билан аралашиб кетишининг олдини олиш учун сифоннинг учлари фильтр қоғозидан тайёрланган тампон билан бекитилади. Электролит калитини агар — агарнинг маълум электролит билан қўшилган 3% ли коллоид эритмаси билан ҳам тўлдириш мумкин. Бундай эритма совутилганда елимсимон масса ҳосил қилиб қуюқлашади ва сифондан тўкилиб кетмайди.

Потенциометрик титрлашда индикатор электрод содир бўлувчи реакция турига ва эритмадаги ионлар табиатига боғлиқ ҳолда танланади. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида индикатор электрод сифатида, кўпинча, индифферент металлдан (платина, олтин) ясалган электродлар ишлатилади. Нейтралланиш реакцияларида потенциаллари рН қийматларга боғлиқ бўлган электродлардан (масалан, водород, хингидрон электродлардан) фойдаланиш мумкин. Электрод танлаш титрлаш шароитига, эритмада бегона моддалар бор-йўқлигига, оксидловчи ёки қайтарувчилар мавжудлигига, титрлаш жараёнида рНни ўлчаш оралиғига, шунингдек, ишлашнинг қулайлигига боғлиқ бўлади.

Чўктириш ва комплекс ҳосил қилиш реакцияларида потенциаллари шу реакцияларда қатнашувчи ионлар концентрациясига (активлигига) боғлиқ равишда ўзгарувчи электродлардан фойдаланилади.

Қўшимча қўшиш усулида титрлашда, намунага аниқланувчи модданинг стандарт эритмаси қўшиладиган ва эритмада реакция содир бўлмайдиган ҳолларда аниқланувчи моддага нисбатан селектив бўлган электродлар ишлатилади.

Потенциометрик титрлашда ишлатилувчи қурилманинг схемаси 2.37- расмда келтирилган.

Титрлаш жараёнида ионлар концентрациясининг ўзгириши потенциометрнинг ўлчаш асбобининг шкаласида қайд этилади. Потенциометрнинг рН ёки mV бирликлардаги кўрсатишларини ёзиб олиб, уларнинг титрант ҳажми-

га боғлиқлик графиги (титрлаш эгри чизиги) тузилади, эквивалентлик нуқтаси ва титрлаш учун сарфланган титрант ҳажми аниқланади.

Титрлаш жараёнини тезлаштириш учун потенциометр, кўпинча, автоматик титрлаш блоки 2, бюретка 3 ва ўзи ёзар мослама 5 (2.37-расм) ёки титрлаш дугаганлик сигнализатори билан бирлаштирилади. Автоматик титрлаш блоки титрантдан вақт-вақти билан маълум миқдорда автоматик равишда ўлчаб беради ва зарур бўлган вақтда ўлчашни тўхтатади. Ўзи ёзар мослама қоғоз лентасида титрлаш эгри чизигини чизиб боради.

Потенциометрик титрлашнинг энг оддий ҳолида стакан, магнитли аралаштиргич, ишчи электрод, таққослаш электроди, бюретка ва потенциометрдан ташкил топган қурилма йиғилади. Таққослаш электроди электролит кўприкчаси орқали титрланувчи эритма билан туташтирилади. Стаканга титрланувчи эритмадан муайян ҳажмда ўлчаб солинади ва титрант оз-оздан қўшилади. Эквивалентлик нуқтасини тахминан аниқлаш учун олдиндан титрлаш ўтказилади. Титрантнинг ҳар бир миллилитри қўшилгандан кейин асбобнинг рН ёки милливольт (мВ) бирликларида кўрсатиши ёзиб олинади. Катта аниқликка эришиш учун эквивалентлик нуқтаси яқинида титрант томчилаб қўшилади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин титрлаш давом эттирилиб, яна озроқ титрант қўшилади. Олинган маълумотлар асосида потенциометрик титрлаш эгри чизиги чизилади.

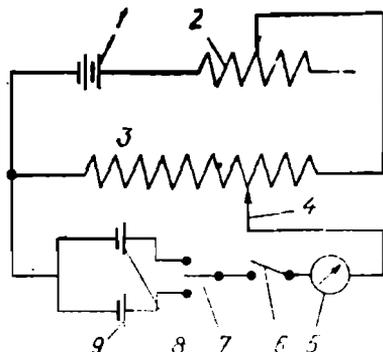
Потенциометрик титрлашни компенсацион ёки нокомпенсацион усулда олиб бориш мумкин. Компенсацион усулда титрлаш вақтида потенциометрик ячейканинг ЭЮК аниқланади. Нокомпенсацион усулда эса ячейка занжиридан ўтаётган ток кучи аниқланади, у амалда ячейканинг ЭЮК га мутаносиб бўлади.

Одатда потенциометрик титрлашнинг мақсади титрантнинг (стандарт эритманинг) титрланаётган эритмадаги аниқланувчи модда миқдорига эквивалент бўлган ҳажмини топишдан, бошқача айтганда, эквивалентлик нуқтасини аниқлашдан иборат. Стандарт эритманинг эквивалент ҳажмини билган ҳолда аниқланувчи модданинг концентрацияси ёки миқдори ҳисоблаб топилади.

Компенсацион ва нокомпенсацион титрлаш қурилмаларининг принципиал схемаларини кўриб чиқайлик. ЭЮК ни ўлчаш ва компенсацион титрлаш қурилмасининг схемаси 2.38-расмда келтирилган.

2.38-расм. ЭЮКни ўлчаш ва компенсацион титрлаш қурилмасининг схемаси:

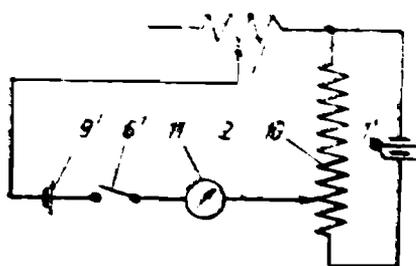
1 — доимий ток манбаи; 2 — ўзгарувчи қаршилик; 3 — кучланиш тақсимлагич; 4 — сурилувчан контакт; 5 — гальванометр; 6 — калит; 7 — переключателъ; 8 — Вестон нормал элемент; 9 — потенциометрик ячсйка; 10 — микроамперметр



Доимий ток манбаи 1 дан (қуруқ батарея ёки аккумуляторлар) кучланишни тақсимлагич 3 (бир текис шкала билан таъминланган) орқали ток ўтказилади, унинг миқдори ўзгарувчи қаршилик 2 билан ростлаб турилади. Ишни қулайлаштириш учун ток кучи шундай олиндики, кучланишнинг камайиши мВ нинг бутун қийматларига мос келсин. Бунинг учун сирпанувчи контакт 4 ни Вестон нормал элемент 8 нинг ЭЮК қийматининг (1018 мВ) карралисига мос келадиган бўлинмасига ўрнатилади. Сўнгра узиб-улагич 7 орқали нормал элемент гальванометр 5 занжирига уланади ва қисқа вақтга калит 6 туташтирилади, ростлаш қаршилиги 2 воситасида гальванометр стрелкаси оғмайдиган ҳолат ҳосил қилинади. Бу нормал элементнинг ЭЮК \mathcal{E} кучланиш тақсимловчининг танланган қисмига тўғри келадиган кучланиш томонидан компенсацияланганлигини билдиради.

Нормал элемент компенсациялангандан ёки, бошқача айтганда кучланиш тақсимлагичи занжирида зарурий ишчи ток ҳосил қилингандан кейин узиб-улагич 7 ёрдамида гальванометр занжирига потенциометрик ячейка 9 уланади ва қисқа муддатга калит 6 ни улаб, сирпанувчи контактни 4 суриш йўли билан ўлчанувчи ЭЮК нинг компенсацияланиши таъминланади. Кучланиш тақсимлагичининг кўрсатишини бўлинма қийматига кўпайтириб, потенциометрик ячейка ЭЮКнинг қиймати топилади.

Нокомпенсацион титрлаш учун ишлатиладиган оддий қурилманинг схемаси 2.39-расмда келтирилган. Доимий ток манбаи 1 дан (3В) ли батарея) кучланиш потенциометр 10 га (қаршилиги 1 кОм) берилади. Титрлашдан олдин калит 6 ни туташтириб, ана шу кучланиш билан потенциометрик ячейка 9 нинг ЭЮКни компенсацияланади. Титрлаш вақтида калит 6 туташтирилган ҳолда бўлади



2.39-расм. Нокомпенсацион титрлаш қурилмасининг схемаси.

ва сезгир микроамперметр 11 нинг кўрсатиши кузатилади. Ўзгарувчан қаршилик 2' (50 кОм) титрлаш вақтида потенциометрик ячейкадан ўтувчи ток кучи микроамперметр шкаласининг 50—70% дан ошмаслигини таъминлайдиган ва электродларнинг сезиларли қўбланишини юзга келтирмайдиган қилиб ўрнатилади.

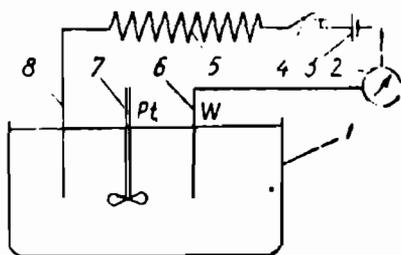
Нокомпенсацион титрлаш усуларига биметалл электродлар жуфти билан потенциометрик титрлашни ҳам киритиш мумкин. Биметалл электродлар системаси билан титрлаш ниҳоятда қулай ва ишлатиладиган аппаратларнинг оддийлиги билан ажралиб туради.

Биметалл электродлар системаси ёрдамида титрлаш, асосан, оксидланиш — қайтарилтиш реакцияларидан фойдаланилганда ишлатилади. Бу усул баъзи инерт металлларнинг система потенциалининг ўзгаришидан турлича тезликда таъсирланишига асосланган. Бу электродлар (вольфрам, палладий, графит ва б.лардан ясалган) эквивалентлик нуқтаси яқинида эритма таркибининг ўзгаришидан кам таъсирланади ва шунинг учун платина индикатор электродлари билан бир жуфтда таққослаш электродлари сифатида ишлатилиши мумкин. Масалан оксидланган ва қайтарилган шакллар концентрациялари нисбатининг ўзгариши платинага тез, вольфрамга эса — секин таъсир этади. Шунинг учун агар оксидловчи — қайтарувчи системадан иборат титрланувчи эритмага платина ва вольфрам электродлар ботирилса ҳамда титрлаш давомида улар орасидаги потенциаллар айирмаси ўлчанса эквивалентлик нуқтасигача у нолга яқин бўлади, эквивалентлик нуқтасида эса кескин ортади. Биметалл электродлари бор қурилманинг схемаси 2.40-расмда тасвирланган.

Жуда сезгир гальванометр 2 юқори омли қаршилик 5, аккумулятор 3 ва калит 4 орқали ячейканинг вольфрам 6 ва платина 8 электродларига уланади. Бу усулда титрланувчи эритмани жадал аралаштириб туриш зарур бўлгани сабабли потенциометрик ячейка аралаштиргич 7 билан таъминланган.

2.40-расм. Биметалл электродли титрлаш қурилмасининг схемаси:

1 — ячейка; 2 — гальванометр;
3 — аккумулятор; 4 — калит; 5 — юқори омли қаршилик; 6 — вольт-фрам электрод; 7 — аралаштиргич; 8 — платина электрод.



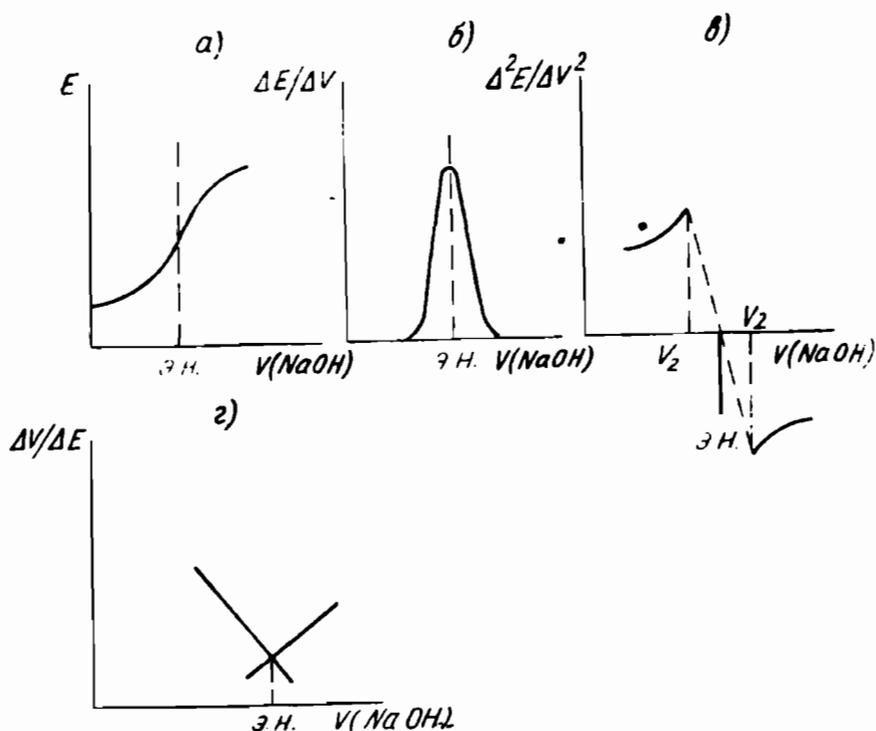
Бу схемада титрлашда реактивнинг сўнги томчиси томизилганда эквивалентлик нуқтасида гальванометр стрелкаси кескин оғади. Биметалл электродлар билан титрлаш усули потенциометрик аниқлашнинг барча турлари учун яроқлидир.

Эквивалентлик нуқтасини аниқлаш. Эквивалентлик нуқтасини аниқлаш учун турлича — асбобли, график ва ҳисоблаш усулларидан фойдаланилади. Усулни танлаш ундан фойдаланишнинг қулайлигига, титрлаш эгри чизигининг кўрinishига, аниқлашда рухсат этиладиган хатolik даражасига ва б. боғлиқ.

Эквивалентлик нуқтасини аниқлашнинг содда ва қулай усулларидан бири уни ясалган титрлаш эгри чизигидан топишдир. Бунда абсцисса ўқиға қўшилган стандарт эритманинг ҳажми V , ордината ўқиға эса ЭЮКнинг тегишли қийматлари қўйилади. Ячейка E си кучланиш бирликларинда (mB, B) ва бошқа шартли бирликларда (pH), шкала бўлинмалари (L) ва б. билан ифодаланиши мумкин. Титрлашнинг нокомпенсацион усулида ордината ўқиға ЭЮК ўрниға ток кучи I қўйилади. Эквивалентлик нуқтаси интеграл титрлаш эгри чизигининг букилиши бўйича топилади (2.41-расм).

Расмда хлорид кислотани натрий гидрооксиди билан титрлаш эгри чизиги келтирилган. У кучли кислотани кучли ишқор билан титрлашдаги назарий эгри чизикнинг деярли ўзгинасидир. Расмдан кўришиб туриптики, эквивалентлик нуқтасида индикатор электрод потенциалининг кескин ўзгариши туфайли ЭЮКнинг кескин сакраши кузатилади. Ушбу сакраш бўйича эквивалентлик нуқтасини топиш ва хлорид кислота миқдорини ҳисоблаб чиқиш мумкин.

Эквивалентлик нуқтасини топиш учун кўпинча $\frac{\Delta E}{\Delta V} - V$ координаталарда дифференциал эгри чизик ясалади (2.41-расм, б). Олинган эгри чизикнинг максимуми эквивалентлик нуқтасини



2.41-расм. Потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари:

a — интеграл эгри чизиқ; *b* — дифференциал эгри чизиқ; *а* — иккиламчи даражали титрлаш эгри чизиғи; *z* — Гран эгри чизиғи.

кўрсатади. Абсцисса ўқи бўйича ушбу максимумга мос келувчи қиймат эквивалентлик нуқтасигача титрлашга сарфланган титрант ҳажмини билдиради. Дифференциал эгри чизиқ бўйича топилган эквивалентлик нуқтаси оддий $E - V$ боғлиқлик бўйича топилганга нисбатан анчагина аниқ бўлади.

Максимумга эга бўлган функциянинг ҳосиласи максимум нуқтасида нолга тенг бўлгани учун эквивалентлик нуқтасида потенциалнинг ҳажм бўйича олинган иккинчи ҳосиласи $\Delta^2 E / \Delta^2 V$ ҳам нолга тенг бўлади. Бу хусусиятдан ҳам эквивалентлик нуқтасини топишда фойдаланилади (2.41-расм, *б*).

Эквивалентлик нуқтасини топишнинг бу усуллари соддалиги билан ажралиб туради, аммо камчилиги шундаки, у стандарт эритмадан айниқса, эквивалентлик нуқтаси яқинида оз, лекин аниқ ўлчанган миқдорларда қўшиб туришни талаб қилади, бу эса титрлашни мураккаблаштиради. Бундан ташқари, титрлаш эгри чизиғи носимметрик бўлганида ёки, айниқса, эгри чизиқ эквивалентлик нуқ-

тасида аниқ ифодаланган сакрашга эга бўлмаган ҳолларда анчагина хатога олиб келиши мумкин. Бундай ҳолларда эквивалентлик нуқтасини топишнинг бошқа мураккаб усуллари яхшироқ натижалар беради. Уларнинг кўпчилиги титрлаш эгри чизигини ёки унинг шохобчаларини тўғрилашга асосланган.

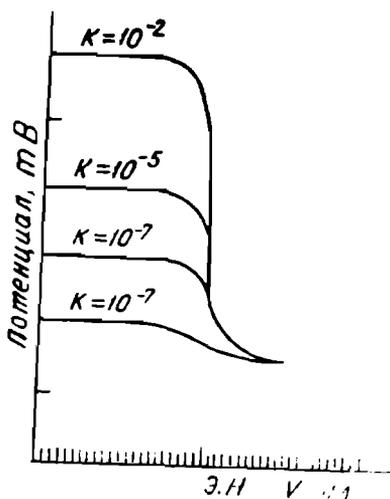
Линеарланган (тўғриланган) функциялардан фойдаланилганда ҳисоблашлар ҳажми анчагина кўпайиб кетади. Лекин электрон ҳисоблаш машиналари ёки микрокалькуляторлар мавжудлигида бу ҳисоблашларни анча тез бажариш мумкин.

Ҳозирги кунда, айниқса суюлтирилган эритмаларни титрлашда Гран усулидан кўпроқ фойдаланилади. Бу усул эквивалентлик нуқтасининг иккала томонида жойлашган титрлаш эгри чизиги шохобчаларини линеарлашга асосланган. Гран усулида эквивалентлик нуқтаси $\frac{\Delta V}{\Delta E} = V$ координаталардаги график бўйича аниқланади. Эквивалентлик нуқтасидан олдин ва ундан кейин Гран эгри чизиги тўғри чизиқли бўлади, эквивалентлик нуқтасининг ўзи эса шу тўғри чизиқларнинг кесилиш нуқтасдан топилади.

Гран усулининг афзаллиги ва қулайлиги суюлтирилган эритмаларни анализ қилишда айниқса сезиларли бўлади, у графикнинг тўғри чизиқли бўлиши туфайли эквивалентлик нуқтасини етарли аниқликда топишга имкон беради.

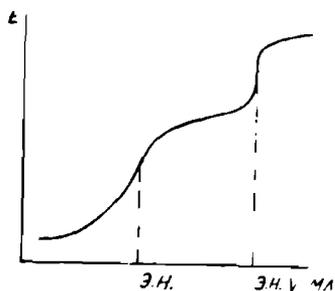
Иловадаги 6-жадвалда потенциометрик титрлаш эгри чизиқларининг барча турларида ҳисоблашга мисол келтирилган.

Потенциометрик титрлашнинг турлари. Кислота — асосли титрлашда индикатор электрод сифатида одатда саноатда кўплаб ишлаб чиқариладиган рН-метрлар таркибига кирувчи шиша электроддан фойдаланилади, иккинчи электрод — таққослаш электроди бўлади. Шиша электрод муҳит рН ининг ўзгаришига сезгир бўлгани учун потенциометрда титрлаш жараёнида муҳит рН ининг ўзгариши қайд этилади. Потенциометрик титрлаш натижасида титрлаш эгри чизиқлари олинади. Нейтраллаш усулида титрлаш эгри чизигининг йўналиши титрланувчи эритманинг концентрациясига ва кислота ҳамда ишқорларнинг диссоциаланиш константаларига боғлиқ бўлади. Нейтраллаш усулида титрланувчи кислота ёки асоснинг концентрацияси ва уларнинг диссоциаланиш константала-

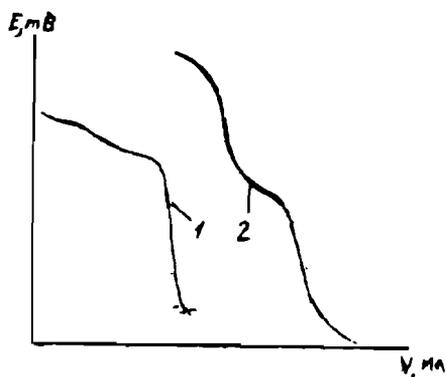


2.42-расм. Турли кучлиликка эга бўлган кислоталарни кучли ишқор билан потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари

Потенциометрик титрлаш эгри чизиғида бир неча буқялиш ҳосил бўлиши учун биринчи ва иккинчи поғона бўйича диссоциланиш константалари бир-биридан катта фарқланиши керак. Агар диссоциланиш константаси 10^6 дан кам бўлмаса титрлаш эгри чизиқлари жуда аниқ чиқади. Бу хромат, селенит каби кислоталарда кузатилади.



2.43-расм. $\text{Me}(\text{OH})_2$ туридаги асосларни, кислота билан титрлаш чизиғи.



2.44-расм. Турли муҳитда титрлаш эгри чизиқлари

ри қанча катта бўлса потенциалнинг сакраши ҳам шунча кескин бўлади. 2.42-расмда турлича кучдаги кислоталарни кучли асослар билан титрлаш эгри чизиқлари келтирилган. Расмдан кўриниб туриптики, кучсиз кислоталарни титрлаш яхши натижа бермайди ва эквивалентлик нуқтасини аниқлаш қийин бўлади.

Кўп негизли кислоталарни ёки кўп кислотали асосларни титрлашда титрлаш эгри чизиғида бир неча буқилиш ҳосил бўлади. 2.43-расмда $\text{Me}(\text{OH})_2$ туридаги асосни титрлашдаги эгри чизиқ келтирилган, унда иккита буқилиш (сакраш) яққол кўринади.

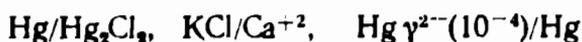
Нейтраллаш усулида потенциометрик титрлашдан сувсиз эритувчиларда титрлашда фойдаланилади. Сувсиз эритувчиларда титрлашнинг ўзига хос хусусияти бу муҳитларда диссоциланиш константасининг ўзгариб туриши билан боғлиқ бўлади (иловадаги 1.7-жадвал).

Сувсиз эритувчилардан фойдаланиш потенциометрик титрлашни сувли эритмаларда олиб бориш қийин бўлганида ёки иложи бўлмаганида бажариш имконини беради. Мисол тариқасида 2.44-расмда хлорид ва монохлорсирка кислоталар аралашмасини ўювчи натрий билан сув, ацетон муҳитида потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари келтирилган. Расмдан кўринадикки, сувли эритмани титрлашда эгри чизиқдаги биринчи ва иккинчи кислотага хос букилиш зўрга аниқланади. Айни вақтда ацетонда титрлашда эгри чизиқда иккита кескин фойдаланган букилиш ҳосил бўлади.

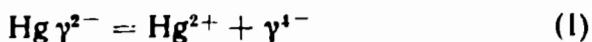
2.18-§. КОМПЛЕКСОНОМЕТРИК ТИТРЛАШ

Катионларни комплексон III (ЭДТА) билан потенциометрик титрлашда индикатор электрод сифатида тегишли металллардан фойдаланиш, хусусан, мис тузларини мис электрод, рух тузларини рух электрод воситасида ёки мис келувчи ионселектив электрод воситасида ўтказиш мумкин. Лекин кўпчилик металл индикатор электродлар қайтмас таъсирланади, ионселектив электродлар сони эса унчалик кўп эмас.

Комплексонометрик титрлаш учун универсал электродлардан $Hg/Hg\gamma^{2-}$ ёки $Au(Hg)/Hg\gamma^{2-}$ фойдаланиши мумкин, бу ерда $Au(Hg)$ — амальгамаланган олтин, $Hg\gamma^{2-}$ симобнинг этилендиамин тетраацетат (ЭДТА) аниони билан ҳосил қилган комплекси. Масалан, кальций ионларини титрлашда



туридаги занжир йиғилади. Симобнинг барқарор комплексонати ($\lg \beta_{Hg\gamma^{2-}} = 21,8$) жуда кам миқдорда диссоциланади:



ва симоб электроди потенциали қийматини белгилайди:

$$E_{Hg^{2+}/Hg} = E_{Hg^{2+}/Hg}^{\circ} + 0,291 \lg [Hg^{2+}] \quad (a)$$

$Hg\gamma^{2-}$ нинг (1) схема бўйича диссоциланиши эътиборга олинса:

$$E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}}^{\circ} + 0,0291 \lg \frac{[\text{Hg} \gamma^{2-}]}{[\gamma^{4-}] \beta_{\text{Hg}\gamma^{2-}}} \quad (6)$$

бунда $\beta_{\text{Hg}\gamma^{2-}}$ — $\text{Hg} \gamma^{2-}$ нинг барқарорлик константаси.

Титрлашда ҳосил бўлувчи $\text{Ca} \gamma^{2-}$ комплексонатининг барқарорлик константаси $\beta_{\text{Ca}\gamma^{2-}}$

$$\beta_{\text{Ca} \gamma^{2-}} = \frac{[\text{Ca} \gamma^{2-}]}{[\text{Ca}^{+2}] \cdot [\gamma^{4-}]} \quad (c)$$

(c) тенгламадан $[\gamma^{4-}]$ ни топиб, (6) тенгламага қўямиз:

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}}^{\circ} + 0,0291 \lg \frac{[\text{Hg} \gamma^{2-}] \cdot [\text{Ca}^{2+}] \cdot \beta_{\text{Ca} \gamma^{2-}}}{[\text{Ca} \gamma^{2-}] \cdot \beta_{\text{Hg}\gamma^{2-}}}$$

ёки

$$E_{\text{Hg}^{2+}/\text{Hg}} = E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}} + 0,0291 \lg \frac{[\text{Hg} \gamma^{2-}] \cdot \beta_{\text{Ca} \gamma^{2-}}}{[\text{Ca} \gamma^{2-}] \cdot \beta_{\text{Hg}\gamma^{2-}}} + 0,0291 \lg [\text{Ca}^{2+}] \quad (c)$$

$\text{Hg} \gamma^{2-}$ ва $\text{Ca} \gamma^{2-}$ ларнинг концентрациялари эквивалентлик нуқтасига яқинлашган сари жуда кам ўзгаради. Тенгламанинг ўнг қисмидаги иккита қўшилувчини бирлаштириб, қуйидагини оламиз:

$$E_{\text{Hg}^{+2}/\text{Hg}} = \text{Const} + 0,0291 \lg [\text{Ca}^{2+}] \quad (d)$$

(d) тенглама симоб электроди $\text{Hg}\gamma^{2-}/\text{Hg}$ нинг потенциали кальций ионларига нисбаган сезгирлигини кўрсатади. Эквивалентлик нуқтаси соҳасида потенциал кескин ўзгаради ва титрлаш эгри чизигида сакраш (букилиш) ҳосил бўлади. Бу турдаги симоб электрод ёрдамида γ^{4-} билан барқарорлик константалари $\beta_{\text{Hg} \gamma^{2-}}$ — дан ортмайдиган комплекслар ҳосил қилувчи ҳар қандай ионни титрлаш мумкин. Булар қаторига Mg^{+2} , Ca^{2+} , Co^{+2} , Ni^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} ва бошқа ионлар киради.

Чўктириш усулида титрлаш Чўктириш усулида потенциометрик титрлашда чўктириш реакцияларидан фойдаланилади ва аниқланувчи ёки чўктирувчи (титрант) ионларига сезгир бўлган металл ёки мембрана электродлар ишлатилади. Чўктириш усули воситасида амалда кумуш, симоб, рух, қўрғошин катионлари, хлор, бром, йод ва баъзи бошқа анионларни аниқлаш мумкин. Потенциометрик титрлашда чўктириш усулидан фойдаланишни кумушни аниқлаш мисолида кўриб чиқамиз. Кумуш ионлари учун индикатор электрод сифатида кумуш электроддан фойда-

ланиш мумкин. Таққослаш электроди сифатида каломелли ярим элемент ишлатилади (200-бетга қ).

Анализ учун кумуш нитратининг 0,1 н эритмасидан 100 мл олинган дейлик. Дастлабки эритмада кумуш электроднинг потенциали Нернст тенгласи бўйича қуйидагича тенг бўлади:

$$E = 0,80 + 0,0581 \lg 0,1; E = 0,80 - 0,058 = 0,742 \text{ В.}$$

1 н хлорид эритмаси қўшилганда кумуш ионлари чўкмага ўтиши ҳисобига уларнинг эритмадаги концентрацияси камаяди. 5 мл 1 н хлорид эритмаси қўшилди, деб тахмин қилсак, у эритмадаги кумуш ионларининг ярмига эквивалент бўлади. Равшанки, бунда кумуш ионларининг концентрацияси 0,05 н га қадар камаяди ва кумуш электроднинг потенциали қуйидагича тенг бўлади:

$$E = 0,80 - 0,05 \lg 0,05 = 0,80 - 0,075 = 0,725 \text{ В}$$

Шундай ҳисобни давом эттириб, 9 мл хлорид эритмаси қўшилганда (90 % кумуш чўктирилганда):

$E = 0,80 + 0,058 \cdot \lg (0,01) = 0,80 - 0,116 = 0,684 \text{ В.}$ 9,9 мл хлорид қўшилганда эса:

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 0,001 = 0,8 - 0,174 = 0,626 \text{ В}$$

бўлишини топамиз.

Бундан кейин эквивалентлик нуқтаси яқинидаги концентрацияни аниқлашга бошқача ёндошиш керак. Кумуш ионларининг ҳаммаси чўкмага ўтказилганда эквивалентлик нуқтасида потенциал қиймати қандай бўлишини ҳисоблаб чиқамиз. Бу ҳолда кумуш ионларининг концентрацияси чўкманинг эрувчанлигига қараб аниқланади ва унинг эрувчанлик кўпайтмаси (ЭК) орқали ҳисоблаб чиқилиши мумкин:

$$\begin{aligned} EK_{\text{AgCl}} = 1,7 \cdot 10^{-10} : [\text{Ag}^+] = [\text{Cl}^-] &= \sqrt{1,7 \cdot 10^{-10}} = \\ &= 1,3 \cdot 10^{-5} \frac{\text{г} \cdot \text{моль}}{\text{л}} \end{aligned}$$

Демак, эквивалентлик нуқтасида кумуш тўла чўкмага ўтказилганида потенциал $E = 0,80 + 0,058 \lg \sqrt{1,700 \cdot 10^{-10}} = 0,80 \mp \mp 0,058 \cdot 4,89 = 0,516 \text{ В}$ га тенг бўлар экан. Эквивалентлик нуқтасидан кейинги ҳолатларда кумуш ионларининг концентрацияси чўктирувчи хлорид ионларнинг ортқича миқдорига боғлиқ бўлади ва яна AgCl нинг эрувчанлик кўпайтмаси орқали аниқланади. Агар титрланувчи эритмага хлорид эритма-

сидан 0,01 мл қўшилса бу $[Cl^-] = 10^{-4}$ га тўғри келади ва кумуш ионларининг концентрацияси қуйидаги тенглама бўйича ҳисоблаб чиқилиши мумкин:

$$[Ag^+] = \frac{ЭК_{AgCl}}{[Cl^-]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-4}} = 1,7 \cdot 10^{-6}$$

Олдингига ўхшаш ҳисоблаб чиқилган кумуш электроднинг потенциали эса қуйидагига тенг бўлади:

$$E = 0,80 + 0,058 \lg 1,7 \cdot 10^{-6} = 0,465 \text{ В}$$

Хлорид миқдорини, янада ортиқча қўшилгандаги кумуш ионлари концентрацияси ва электрод потенциалини ҳам худди шу йўсинда ҳисоблаб чиқиш мумкин.

$$[Cl^-] = 10^{-3} \text{ г·ион/л}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-3}} = 1,7 \cdot 10^{-7} \frac{\text{г·ион}}{\text{л}} \quad E = 0,408 \text{ В:}$$

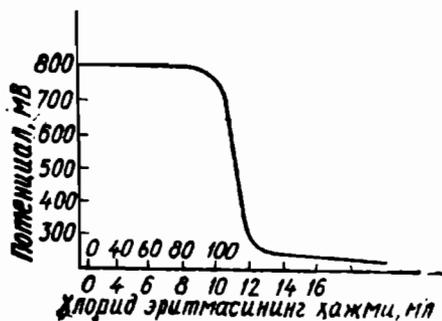
$$[Cl^-] = 10^{-2} \frac{\text{г·ион}}{\text{л}}$$

$$[Ag^+] = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{10^{-2}} = 1,7 \cdot 10^{-8} \frac{\text{г·ион}}{\text{л}} \quad E = 0,350 \text{ В.}$$

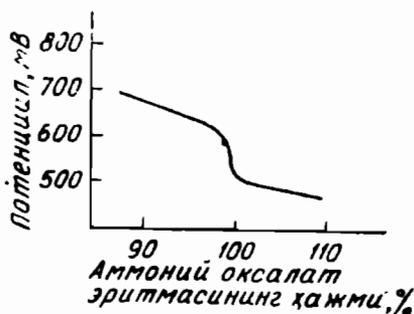
Демак, чўктириш усули бўйича потенциометрик титрлашда потенциал Нернст тенгламаси бўйича — унга титрланувчи ионнинг қолдиқ концентрациясини қўйиш орқали аниқланар экан. Эквивалентлик нуқтасидаги потенциал чўкма устидаги тўйинган эритманинг концентрацияси орқали, концентрация эса эрувчанлик кўпайтмаси орқали аниқланади. Эквивалентлик нуқтасидан кейинги потенциал Нернст тенгламасига чўктирувчининг ортиқчаси иштирокидаги аниқланувчи ион концентрациясини қўйиб аниқланади. Бу концентрация ҳам чўкманинг эрувчанлик кўпайтмаси орқали аниқланади.

Потенциалнинг чўктирилган модданинг фоиз миқдorigа ёки қўшилган чўктирувчи миқдорига боғлиқлик графиги тузилади ва потенциометрик титрлаш эгри чизиги ҳосил қилинади (2.45-расм). Расмдан кўринишича, эквивалентлик нуқтасида потенциалнинг кескин ўзгариши кўзатилади. Потенциометрик титрлаш эгри чизиги эквивалентлик нуқтасига ва эквивалент потенциалга нисбатан симметрик бўлади.

Агар чўкма турли валентликдаги элементларнинг ионлари ҳосил қилса эгри чизикнинг симметриклиги бузила-

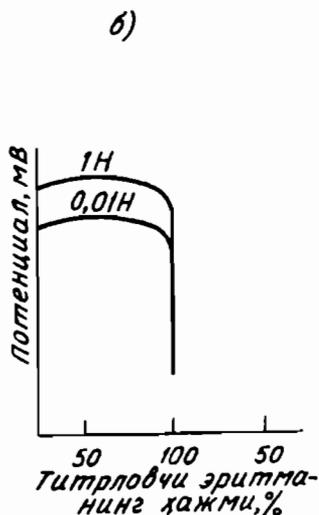
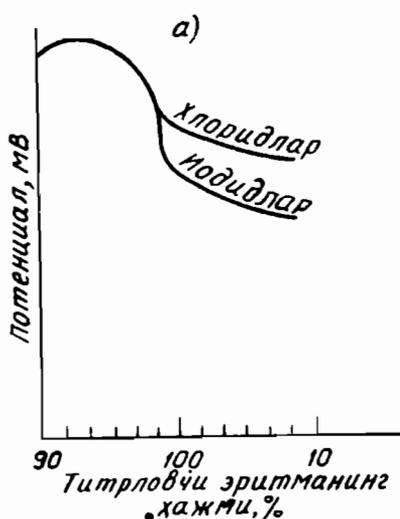


2.45-расм. Кумуш нитратни хлорид эритмалари билан потенциални титрлаш эгри чизиги.



2.46-расм. Кумуш нитратни аммоний оксалат эритмаси билан потенциометрик титрлаш эгри чизиги.

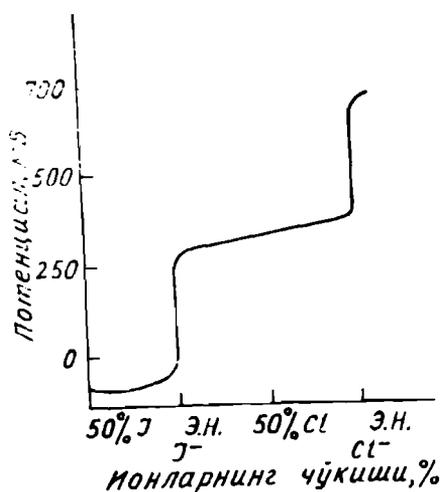
ди. 2.46-расмда кумуш нитрат эритмасини аммоний оксалат эритмаси билан потенциометрик титрлаш эгри чизиги келтирилган. Бунда титрлаш эгри чизигида потенциалнинг носимметрик ва кескин ўзгариши олдингисига нисбатан анчагина кичик бўлади. Потенциал ўзгаришининг катталиги аввало ҳосил бўлувчи чўкманинг эрувчанлигига боғлиқ бўлади. Чўкманинг эрувчанлиги ва унинг эрувчанлик кўпайтмаси қанча кичик бўлса эквивалентлик нуқтасидаги потенциал ўзгариши шунча катта бўлади.



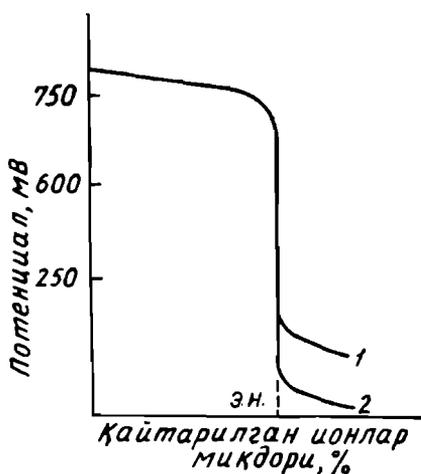
2.47-расм. Кумуш нитрат эритмасини йодидлар ва хлоридлар билан титрлаш эгри чизиклари

Мисол тариқасида 2.47-расмда кумуш ионини иодидлар $\text{ЭК}_{\text{AgI}} = 10^{-16}$ ва хлоридлар $\text{ЭК}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$ билан потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари келтирилган. Потенциалнинг кескин ўзгариш қиймати бошланғич эритманинг концентрациясига ҳам боғлиқ. 2.47 расм, б да кумуш нитратнинг турли концентрациядаги эритмаларини хлорид кислотанинг 1 н эритмаси билан потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари келтирилган. Расмдан кўринишича, титрланаётган эритманинг бошланғич концентрацияси қанча катта бўлса эквивалентлик нуқтасидаги потенциалнинг кескин ўзгариши ҳам шунча катта бўлар экан.

Галогенларни, масалан, I^- ва Cl^- аралашмасини кумуш нитрат билан ажратмасдан титрлаш мумкин. Бунда биринчи навбатда $\text{ЭК}_{\text{AgI}} = 10^{-16}$ бўлган камроқ эрувчан AgI чўкмаси ҳосил бўлади. Иодид ионларнинг деярли ҳаммаси чўкмага ўтиб бўлгач, хлорид ионларнинг ($\text{ЭК}_{\text{AgCl}} = 10^{-10}$) чўкиш жараёни бошланади. Потенциометрик титрлашда олинган маълумотлар асосида график икки жойидан букилган титрлаш эгри чизиги олинади (2.48- расм). Биринчи букилиш иодид ионлар титрланиб бўлганидан далолат беради ва ушбу ионлар миқдорини ҳисоблашда фойдаланилиши мумкин. Иккинчи букилиш эса хлорид ионларнинг титрланиб бўлганини кўрсатади. Иккинчи букилиш асосида эритмадаги галогенидларнинг умумий миқдо-



2.48- расм. Иодидлар ва хлоридларни титрлаш эгри чизиқлари

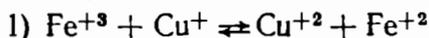


2.49- расм. Оксидланиш — қайтарилган усулида потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари

рини, ёки, иодид ионлар концентрацияси олдин маълум бўлганда хлорид ионлар концентрациясини аниқлаш мумкин.

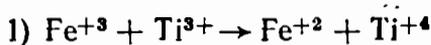
Оксидланиш-қайтарилиш усулида титрлаш. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган потенциометрик титрлаш маълумотлари асосида потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари олинади. Уларни $pH-V$ (титрант) ёки $pM = -\lg [M]$ бўлганда $E-V$ (титрант) координатларида яшаш мумкин, бунда M — реакция иштирокчисининг концентрацияси; E — система потенциали, V — титрант ҳажми. Биринчи турдаги титрлаш эгри чизиқлари M га нисбатан сезгир индикатор электрод мавжудлигида амалий аҳамиятга эга. Иккинчи турдаги эгри чизиқлар умумийроқ аҳамиятга эга, чунки ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш усулида титрлашда E нинг қийматини нодир металллардан, кўпинча платинадан ясалган индикатор электродлар воситасида ўлчаш мумкин. 2.49-расмда оксидланиш-қайтарилиш усулида потенциометрик титрлаш эгри чизиқлари келтирилган.

Бунда содир бўладиган жараёнларни қуйидагича ифодалаш мумкин:



$$E_{\text{Fe}}^{\circ} = 0,77 \text{ В}; E_{\text{Cu}}^{\circ} = 0,17 \text{ В};$$

$$E_{\text{эқв.}} = \frac{0,77 + 0,17}{2} = 0,47 \text{ В}$$



$$E_{\text{Fe}}^{\circ} = 0,77 \text{ В}; E_{\text{Ti}}^{\circ} = -0,04 \text{ В};$$

$$E_{\text{эқв.}} = \frac{0,77 - 0,04}{2} = 0,36 \text{ В};$$

Эгри чизиқ 2 титан билан титрлашда эквивалентлик нуқтасида кўпроқ букилади ва демак, титрлаш натижаси аниқроқ бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш системаларини потенциометрик титрлашда содир бўладиган оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари потенциалларининг айирмаси қанча катта бўлса эквивалентлик нуқтасидаги потенциал кескин ўзгариши ҳам шунча катта бўлади.

Амалда қўлланилиши. Эритма pH нини шиша ва бошқа электродлардан фойдаланиб потенциометрик аниқлаш усуллари, шунингдек, ионселектив электродлар воситасида ионлар концентрациясини (активлигини) бевосита потенциометрик аниқлаш усуллари (ионометрия) амалда

кенг қўлланилади. Cu^{+2} , Hg^{+2} , Ag^{+} , Ca^{+2} , Na^{+} , K^{+} , Cl^{-} , F^{-} , S^{2-} ва бошқа ионларга сезгир ион-селектив электродлар яратилиб, улар турли технологик эритмаларни, атроф муҳит объектларини ва б. ларни анализ қилишда муваффақиятли ишлатилмоқда. Ионселектив электродлар асосида ясалган потенциометрик датчиклар технологик жараёнларнинг боришини кузатиш имконини беради.

Кальцийли ионселектив электроддан кўп соҳаларда амалда фойдаланилади. Сув ва турли эритмаларнинг одатдаги анализдан ташқари, кальцийли электроддан тиббий-биологик тадқиқотларда, клиник тиббиётда ва б. ларда кенг фойдаланилади, чунки кальций ионларининг концентрацияси (активлиги) кўпчилик ҳаёт фаолияти жараёнларига ва физиологик жараёнларга (асаб фаолияти, ферментларнинг ишлаши ва б.) таъсир кўрсатади. Сувнинг қаттиқлигини аниқлашга имкон берувчи мембранали ион-селектив электрод яратилган, унинг сувдаги Ca^{+2} ва Mg^{+2} ионларига сезгирлиги бир хил бўлади.

Потенциометрик усуллар қўлланиладиган яна бир муҳим соҳа кислота, асос, туз ва бошқа моддаларни ионселектив электродлардан фойдаланиб потенциометрик титрлашдир. Потенциометрик усуллар лойқа ва рангли эритмаларни текширишда ҳамда сувсиз ва аралаш эритувчилар асосидаги эритмалар анализда муваффақият билан қўлланилмоқда.

Усулнинг умумий тавсифи. Потенциометрик усулнинг асосий афзалликлари унинг юқори аниқлиги, ниҳоятда сезгирлиги, ўлчашларнинг оддийлиги ва тез бажарилишидир. Индикатор электродларнинг мувозанат потенциали қисқа вақт ичида қарор топиши реакциялар кинетикасини ўрганишда ва технологик жараёнларни автоматик назорат қилишда қулайлик яратади. Индикаторли визуал усуллардан фарқли равишда потенциометрик титрлаш воситасида анча суюлтирилган эритмаларни ҳам текшириш мумкин. Бундан ташқари, ушбу усулда эритмадаги бир неча модда аралашмасини олдиндан бир-биридан ажратмай туриб аниқлаш, шунингдек, лойқа ва рангли муҳитларда ҳам титрлаш мумкин. Сувсиз эритувчилардан фойдаланилганда потенциометрик титрлашдан фойдаланиш соҳаси анчагина кенгайди. Масалан, бунда сувдаги эритмаларда алоҳида-алоҳида титрлаб бўлмайдиган компонентлар миқдорини аниқлаш, сувда эримайдиган ёки сув таъсирида парчаланадиган моддаларни анализ қилиш мумкин.

Потенциометриянинг аҳамиятга молик афзалликларидан яна бири титрлаш жараёнини автоматлаштириш имконидадир. Саноатда потенциометрик датчиклардан фойдаланиладиган автотитраторларнинг бир неча тури ишлаб чиқарилади.

Бевосита потенциометрик аниқлашдаги хатолик 2—10% ни ташкил этади. Потенциометрик усулда турли табиий ва саноат объектларидаги компонентларни (таркибий қисмларни) аниқлаш оралиғи шиша электродлар учун рН нинг 0 дан 14 гача оралиғида ва бошқа ион-селектив электродлар учун аниқланувчи ионнинг 10^{-2} дан 10^{-5} (10^{-7}) М концентрациялари оралиғида бўлади.

Потенциометрик титрлашнинг камчиликларига титрлаш давомида кўп сонли ўлчашларни бажариш зарурлиги киради.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕҚШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Потенциометрик анализ усуллари нималарга асосланган?
2. Металл ва унинг тузи эритмаси орасида потенциаллар айирмаси вужудга келиш механизмини тушунтириб беринг.
3. Нернст тенгламасини ёзиб, унга кирувчи катталикларнинг маъносини тушунтириб беринг.
4. Индикатор электрод ва таққослаш электроди нималигини айтиб беринг. Уларга қандай талаблар қўйилади?
5. Шиша электрод, унинг ишлаш принципи ва унинг қайси ҳолларда ишлатилишини баён этинг.
6. Ионселектив электродлар, уларнинг асосий турлари. Уларнинг тузилиши ва хусусиятларини тавсифлаб беринг.
7. Бевосита потенциометрия, унинг афзалликлари, камчиликлари ва ишлатилиш соҳаларини баён этинг.
8. Потенциометрик ўлчашлар учуи ишлатиладиган қурилманинг схемасини айтиб беринг.
9. Билвосита потенциометрия, потенциометрик титрлаш, унинг моҳияти, бевосита потенциометрияга нисбатан афзаллик ва камчиликларини тушунтиринг.
10. Эквивалентлик нуқтасини аниқлашнинг қандай усуллари бор?
11. Потенциометрик титрлаш эгри қизиқлари қандай координаталарда ясалади?
12. Потенциометрик титрлашнинг нокомпенсацион усулининг моҳияти нимадан иборат? Ток иштирокида титрлаш деганда нима тушунилади?
13. Қандай ҳолларда ионлар аралашмасини чўктириш усулида титрлаш мумкин?
14. Вестон элементи қандай бўлишини тушунтириб беринг.
15. Биметалл электродлар ишлатиб титрлашнинг афзаллик ва камчиликлари нимадан иборат?

16. Стандарт, реал потенциаллар нима ва уларнинг қийматлари қандай омилларга боғлиқ бўлади?

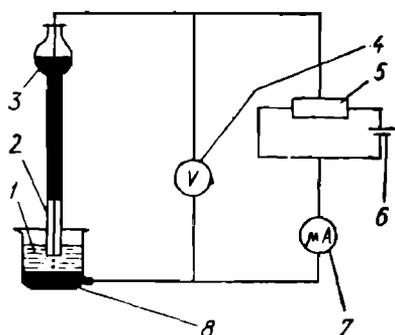
17. Тегишли электрод жуфтларининг номини айтнинг ва уларни қуйидаги реакциялардан фойдаланиб потенциометрик титрлаш учун ишлатилишига мисоллар келтиринг:

- а) кислота — асосли титрлаш реакциялари;
- б) чўктириш реакциялари;
- в) комплекс ҳосил қилиш реакциялари;
- г) оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.

18. Сувсиз муҳитда потенциометрик титрлашнинг моҳияти, афзаллик ва камчиликлари нимадан иборат?

2.19- §. ПОЛЯРОГРАФИЯ

Полярографик анализ усули 1922 йилда чех олими Я. Гейровский томонидан ишлаб чиқилган ва бу кашфиёти учун у Нобель мукофоти билан тақдирланган эди. 1929 йилда Гейровский амперметрик титрлаш усулини таклиф этди. Полярографиянинг ривожланишига рус олими А. Н. Фрумкин катта ҳисса қўшди, у электрод жараёнлари ва қўш электр қават назариясининг асосий қондаларини ишлаб чиқди. Полярографик анализ усули махсус асбобларда — полярографларда амалга оширилади.



2.50- расм. Оддий полярографнинг тузилиши:

1 — полярографик ячсйка; 2 — томчи микроэлектрод; 3 — симобли резервуар; 4 — вольтметр; 5 — реостат; 6 — аккумулятор; 7 — микроамперметр.

Энг оддий полярограф полярография ячейкаси 1, потенциал — кучланиш билан таъминловчи қурилма-аккумулятор 6, реостат 5, вольтамперметр 4 ва микроамперметр 7 дан ташкил топган (2.50- расм). Полярографик ячейка таркибида эритилган модда бор электролит эритмаси (фон эритма) қуйилган шиша идишдан иборат. Ячейкага томчи симоб электрод 2 жойлаштирилган бўлади. Томчи симоб электрод капиллярдан иборат бўлиб, у резина найча орқали симоб солинган баллонча 3 билан

туташтирилган бўлади. Капиллярдан чиқадиган симоб диаметри 1 мм ли осилиб турувчи томчилар ҳосил қилади ва улар вақт-вақти билан капиллярдан узилиб туради.

Симоб томчилари алмашишиб туриши натижасида электрод юзаси доимо янгилашиб туради, бу эса электрод юзасининг тозалигини ва қайтарилган ионлар билан ифлосланмаслигини таъминлайди. Симоб томчи электроднинг юзаси кичик бўлиб, электркимёвий қайтарилишда у орқали катта тоқлар ўтади. Бунинг натижасида томчи симобли электроднинг потенциалли электркимёвий реакцияни ўтказиш учун зарурий, мувозанат потенциалидан фарқ қилади. Бу ҳодиса электроднинг қутбланиши дейилади ва анализ усулининг номи — полярография (қутбланишга асосланган ёзиш усули) ана шундан келиб чиққан. Бу усул вольтамперметрия усули деб ҳам аталади.

Катод сифатида томувчи симоб электрод, анод сифатида эса деярли қутбланмайдиган каломель электрод ишлатилувчи системадаги электролизни кўриб чиқамиз. Бундай системада ташқи ЭЮКнинг ўзгариши батамом катод потенциаллини ўзгартиришга сарфланади. Агар эритмада электр тоқи таъсирида қайтариладиган моддалар бўлмаса, ток кучи I берилган кучланишга E мутаносиб бўлади (Ом қонуни):

$$I = E/R$$

бу ерда R — қаршилик.

Текширилувчи кучланишлар соҳасида симоб электродда қайтариладиган моддалар иштирокида токнинг кучланишга боғлиқлик эгри чизигининг кўриниши кескин ўзгаради. Қайтарилиш потенциалига эришилгач, ионлар симоб катодда зарядсизлана бошлайди ва кўпинча, амальгама ҳосил қилади:

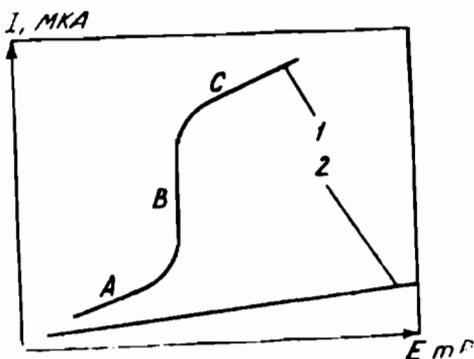


Қайтар жараён (1) содир бўладиган симоб катоднинг потенциали Нернст тенгламаси орқали ифодаланadi:

$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Hg}} \cdot C_{\text{M}} \cdot \gamma_{\text{M}}}{C_{\text{a}} \cdot \gamma_{\text{a}}}$$

бу ерда C_{a} — амальгаманинг концентрацияси; γ_{a} — унинг активлик коэффициенти; C_{M} — электрод яқинидаги қатламда қайтарилувчи ионлар концентрацияси (ионнинг заряди кўрсатилмаган); γ_{M} — унинг активлик коэффициенти; a_{Hg} — амальгамадаги симобнинг активлиги; E° — электроднинг стандарт потенциали.

2.51-расмда полярографик тўлқин ифодаланган. Потенциал қиймати кичик (АВ қисми) ишчи микроэлектродда электркимёвий реакцияни содир қилиш учун етарли



51-расм. Полярмографик актив бирик-
ма иштирокида (1) ва бўлмаганда (2)
олинган вольтамперометрик эгри чизиқ

тродда электркимёвий реакцияга киришади ва бунинг натижасида ток кескин ошади (BC қисми). Бу ток *Фарадей токи* дейилади. Потенциал янада кўпайганида ток маълум энг юқори (чегара) қийматгача ошади ва сўнгра ўзгармай қолади (CD қисм). Чегара ток потенциалларнинг ушбу соҳасида электрод яқинидаги қатламда депольаризаторнинг ҳаммаси электркимёвий реакция натижасида сарфланиб бўлгани туфайли вужудга келади; депольаризатор камайган қатламга эса эритма ҳажмидан депольаризатор диффузияланиб ўтади. Бундай шароитда диффузия тезлиги умумий электркимёвий жараённинг тезлигини белгилайди. Бундай ток диффузия чегара токи дейилади. Занжирдаги ток кучи i диффузия тезлигига боғлиқ бўлиб, у эритма массасидаги C_M ва электрод яқинидаги қатламдаги C_M^0 концентрациялар айирмасига мутаносиб бўлади.

$$i = K_M (C_M^0 - C_M) \quad (1)$$

Депольаризаторнинг электродлар майдонида электростатик силжишини (миграциясини) йўқотиш ва ячейкадаги қаршиликни камайтириш учун ўлчашлар фон деб аталувчи кучли электролитнинг мўл миқдори иштирокида олиб борилади. Индифферент фон электролит кўп миқдорда ортиқча бўлганида ионларнинг электрод яқинидаги қатламга келишининг бошқа, нодиффузион механизмларининг ҳиссаси жуда кичик бўлади.

Нодиффузион жараёнлар орасида ионларнинг электр майдони таъсирида катод томон ҳаракатланиши асосий

бўлмаганида ячейка орқали жуда кичик ток ўтади, бу ток аввало қўш электр қаватнинг зарядланиш тоғи ва эритмада анализ қилинаётган модадага нисбатан электркимёвий фаолроқ аралашмалар мавжудлиги туфайли ҳосил бўлади.

Потенциал ошганида депольаризатор деб аталувчи электркимёвий фаол мода электр

аҳамиятга эга. Агар ушбу жараён натижасида пайдо бўладиган миграцион тоқлар йўқотилмаса умумий токни назорат қилиб бўлмай қолади. Миграцион токни йўқотиш учун эритмага ажралиш потенциали текширилувчи ионни-кига нисбатан анча манфийроқ бўлган фон электролит етарли концентрацияда қўшилади. Фон электролитнинг катионлари электродни тўсиши натижасида электр майдони таъсирида кўчиш кучи амалда нолгача камаяди.

Фон эритмадаги модда электркимёвий индифферент (нофаол) бўлиб, аниқланувчи модда билан кимёвий реакцияларга (кўпинча комплекс ҳосил қилиш реакцияларига) киришиши мумкин. Баъзан фон электролит аини вақтнинг ўзида буфер эритма вазифасини бажаради. Масалан, Cd^{+2} , Cu^{+2} , Zn^{+2} , Ni^{+2} , Co^{+2} ионларни полярографик аниқлашда фон эритма сифатида юқорида айтиб ўтилган барча функцияларни бажарувчи аммиакли буфер эритмадан фойдаланилади.

Катод потенциалининг маълум қийматида симоб том-чиси юзасидаги ионлар концентрацияси C_M эритманинг массасидаги концентрациясига нисбатан жуда кичик миқдоргача камаяди ва катодда ионларнинг зарядсизланиш тезлиги диффузия тезлигига тенглашиб қолади.

Қайтарилувчи ионнинг эритма ичкарасидаги концент-рацияси ўзгармас бўлади, чунки электролиз жуда кичик ток кучида (тахминан 10^{-5}A) ҳам содир бўлади ва электродга яқин қатламдаги концентрация нолга яқин бўлади. Шунинг учун аини температурада диффузия тезлиги-ни белгиловчи концентрациялар-фарқи ҳам ўзгармас бўлади. Бу эса ионларнинг катодга ўзгармас тезликда келиб туришига сабаб бўлади. Вужудга келган мувозанат ҳолати кучланиш янада оширилганда ўзгармайдиган ток кучи билан тавсифланади. Диффузия орқали назорат қилинувчи бу доимий ток диффузион ток дейилади ва i_d билан белгиланади. Диффузион ток кучининг ифодаси $C_M = 0$ бўлганида тенглама (1) дан олинади:

$$i_d = K_M \cdot C_M' \quad (2)$$

Диффузион ток кучи эритма массасидаги қайтарилувчи ионнинг концентрациясига тўғри мутаносиб бўлади. (1) ва (2) тенгламаларни қўшиб, қуйидагини оламиз:

$$i = i_d - K_M \cdot C_M \quad (3)$$

ёки

$$C_M = \frac{i_d - i}{K_M} \quad (4)$$

Содир бўладиган барқарор диффузияланиш жараёни қуйидаги тенглама билан ифодаланади:

$$i_d = nFD \frac{C_0}{\delta} \quad (5)$$

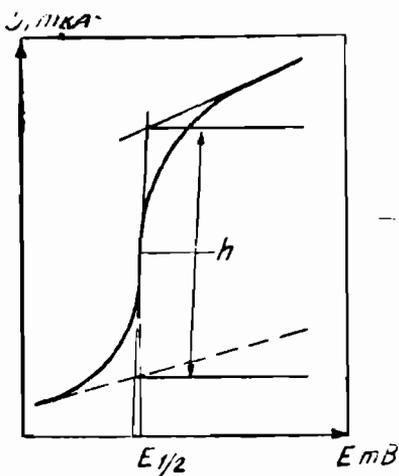
бунда F — Фарадей доимийси, А.с/моль; D — электродфаол модданинг диффузияланиш коэффициентини, см²/с; C_0 — унинг эригма ҳажмидаги концентрацияси, моль/мл; δ — моддани электродга йўлловчи диффузион қатламнинг қалинлиги, см.

Вольтампер эгри чизиғи Гейроэский — Илькозич тенгламаси билан ифодаланади:

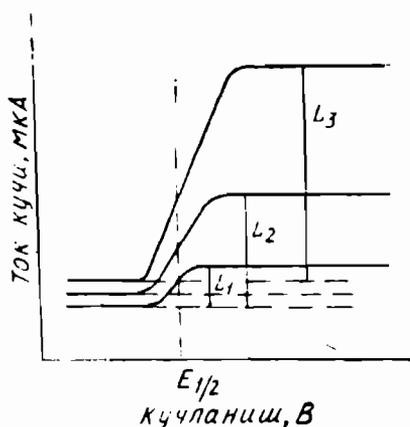
$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[i]}{[i_d - i]}$$

бунда E ва $E_{1/2}$ — полярографик тўлқиннинг ҳар қандай нуқтасидаги ва баландлигининг ярмига тенг жойидаги потенциал («+» белгиси анод, «-» белгиси эса катод жараёнларига даҳлдор); n — электркимёвий реакцияда иштирок этувчи электронлар сони; i_d ва i энг катта диффузия токи ва E нинг танланган қиймати учун ток.

Полярограммада қимматли анализик ахборот бўлади: ярим тўлқин потенциали $E_{1/2}$ депляризаторнинг сифати ни белгилайди, аини вақтда чегара диффузия ток унинг эригма ҳажмидаги концентрацияси билан чизиқли боғланишда бўлади (2.52-расм).



2.52-расм. Ярим тўлқин потенциали ва тўлқиннинг баландлиги кўрсатилган полярограмма.



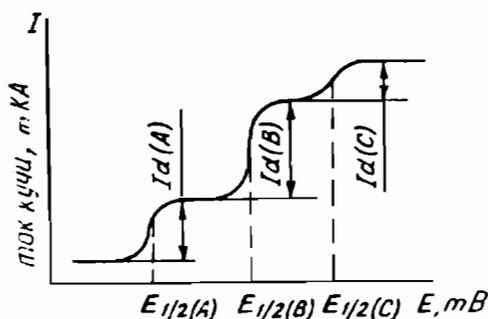
2.53-расм. Концентрация ортмиш билан потенциалларнинг силжиши

Мисол тарзида 2.53-расмда концентрация ортиши билан потенциалларнинг силжиши тасвирланган. Расмдан кўринишича, эгри чизиқлар ярим тўлқин потенциали дейиладиган ўртача потенциалга нисбатан симметрик бўлар экан. Ярм тўлқин потенциали $E_{1/2}$, ўзгармас катталик бўлиб, унинг қиймати қайтарилувчи ион концентрациясига ҳам, ўлчашнинг танланган усулига ҳам боғлиқ эмас. Ярм тўлқин потенциалини полярографик тўлқин тенгламасидан топиш мумкин:

$$E = E_{1/2} - \frac{0,058}{n} \lg \frac{i}{i_d - i}$$

Аммо ярм тўлқин потенциали муҳит, фон электролитнинг табиати ва концентрациясига жуда боғлиқ бўлади. Эритмада аниқланувчи ион билан комплекс ҳосил қилувчи моддалар бўлиши айниқса катта аҳамиятга эга. Текширилувчи эритмада лигандларнинг бўлиши ярм тўлқин потенциалини манфий соҳа томон силжитади, бундан координатон бирикмаларнинг таркибини ва барқарорлик константаларини аниқлашда фойдаланилади. Эритмага лиганд киритилганда ярм тўлқин потенциалнинг силжиши полярографик анализ усулининг имкониятларини анча кенгайтиради, битта эритмадаги бир неча компонентларни олдиндан бир-биридан ажратмай туриб аниқлашга имкон беради. Масалан, 1 М КСI эритмасидаги қўрғошин (II) ва таллий (I) ионларининг ярм тўлқин потенциаллари тегишлича 0,435 ва 0,483 В га тенг ва бунда уларни алоҳида-алоҳида аниқлаб бўлмайди. 1 М NaOH эритмасида қўрғошиннинг ярм тўлқин потенциали —0,755 В га тенг бўлади, таллийники эса амалда ўзгармай қолади. Шу сабабли бу ионларни ишқорий эритмада бирга иштирок этганида ҳам аниқлаш мумкин.

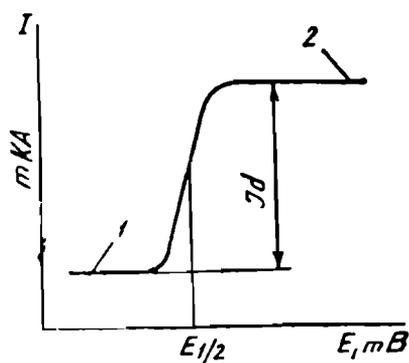
Агар эритмада ярм тўлқин потенциаллари бир-биридан 100 мВ ва ундан ортиқроқ фарқланувчи бир неча мода бўлса, у ҳолда полярограммада битта



2.54-расм. Полярограммада тўлқиннинг ионлар сонига боғлиқлиги.

эмас, бир неча қайтарилувчи ионлар сонига тенг тўлқин ҳосил бўлади (2.54-расм). Баъзан тўлқинлар сони қайтарилувчи ионлар сонидан ортиқроқ ҳам бўлиши мумкин, чунки ионлар поғонали қайтарилганда ҳар бири иккита тўлқин ҳосил қилиши мумкин. Масалан Cu^{+2} иони 1 M NH_3 иштирокида иккита тўлқин ҳосил қилади: биринчисининг ярим тўлқин потенциали -0.20 В га, иккинчисиники эса -0.48 В га тенг бўлади. Шу тариқа ионларнинг полярографик спектрларини олиш, сўнгра бу маълумотлар ҳамда ўлчанган ярим тўлқин потенциали бўйича текширилувчи моддани аниқлаш мумкин. Равшанки, бундай спектрда элементнинг ҳолати фон электролитга — унинг табиати ва концентрациясига боғлиқ бўлади.

2.55-расмда ифодаланган полярограмма бирмунча идеаллаштирилган, чунки унда симоб томчиларининг вақти-вақти билан узилиши туфайли, рўй берадиган ток осциляцияси кўрсатилмаган.



2.55-ра с.м. Полярограмма:

1 — қолдиқ ток; 2 — диффузион ток.

Баъзан бундай осциляция айниқса аниқланувчи элементнинг концентрациялари кичик бўлганда ишни жуда қийинлаштиради. Полярографияда ишчи электрод потенциални ўлчаш мақсадида фойдаланиладиган ҳисоблаш нуқтасини стандартлаш учун потенциометриядаги сингари каломель электроддан фойдаланилади.

Каломель электродни ясаш осон ва у электролит тарзида калий хлоридининг тўйинган эритмаси ишлатилганда жуда қулай бўлади. У кўпчилик полярографик ишларда тўйинган каломель электрод (ТҚЭ) номи билан стандарт тарзида қабул қилинган.

Сувсиз эритмалар билан ишланганда таққослаш электроди эритувчининг табиатини ҳисобга олиб танланади. Шунини таъкидлаб ўтиш керакки, молекулаларида ҳаракатчан водород ионлари бўлмайдиган ва маълум даражада диполга эга бўлган диполяр эритувчилар учун таққослаш электроди сифатида литий метали ишлатиш қулайдир.

Поляррографияда таққослаш электродни сифатида каломель электроддан ташқари кумуш хлоридли электрод ёки катта юзали электрод — кўпинча ячейка тубидаги симоб қатлами ишлатилади. Катта юза қутбланишнинг олдини олиш учун керак бўлади. Электродлар поляррографга бириктирилган. Поляррограф электродларда потенциалнинг 0 дан 3 В гача ортишини ва поляррограмма чизилишини таъминлайди.

Поляррографик анализда текширилувчи моддаларнинг эритмалари буфер эритмаларда ёки текширилувчи модаларга нисбатан юқориқоқ потенциалларда қайтариладиган электролитлар эритмаларида (фон электролитлар) тайёрланади. Бу эритманинг юқори электр ўтказувчанлигини таъминлаш ва унинг поляррографик жараёнга таъсирини йўқотиш учун керак.

Поляррографияда масса кўчиши қўйндагича амалга ошиши мумкин: электродфаол модданинг эритувчи оқимида конвектив кўчиши; электр майдонида ионларнинг миграцион кўчиши; системанинг турли қисмларида концентрация турлича бўлиши натижасида диффузион кўчиш.

Поляррографияда конвектив ва миграцион масса кўчишининг олдини олиш чоралари кўрилади. Бунинг учун электролиз аралашмайдиган эритмада мўл фон электролит иштирокида олиб борилади. Бунда фон электролит ионларининг оксидланиш ва қайтарилиш потенциаллари текширувчини қизиқтирувчи потенциаллар соҳасидан ташқарида бўлиши керак.

Фон электролитларнинг концентрациялари 0,1—1,0 моль/л оралиғида, яъни электрод фаол модда концентрациясидан анча катта бўлади. Бу чораларга риоя қилинганда электродфаол моддани электрод-эритма ажралиш чегарасига кўчиришининг ягона усли диффузия бўлиб қолади.

Диффузия жараёнининг вужудга келиш ва содир бўлиш механизмини мукамалроқ кўриб чиқайлик.

Электролиз бошланишидан олдин электродфаол моддаларнинг эритма ҳажмидаги ва электрод — эритма ажралиш чегарасидаги концентрациялари бир хил бўлади. Қутбланиш давомида электрод потенциали электродфаол модда реакцияга киришиши учун етарли қийматгача ортади. Реакция натижасида электродга яқин жойда реакцияга киришувчи заррачаларнинг (туз электролиз қилинганда ионларнинг ёки органик бирикмалар электролизидан

нейтрал молекулаларнинг) бир қисми йўқолишига олиб келади.

Электрод потенциали кўпайган сари вақт бирлигида реакцияга киришувчи заррачалар сони ортиб боради. Бунда занжирда ток кучи кўпаяди, заррачалар концентрацияси электрод яқинидаги қаватда эритма ҳажмидагига нисбатан камайиб боради. Концентрация градиенти вужудга келади, у заррачаларни эритма ҳажмидан электрод юзасига диффузион кўчиришининг ҳаракатлантирувчи кучи ҳисобланади. Потенциал етарли даражада катталашганда шундай вақт келадикки, унда диффузия эвазига электродга яқинлашган заррачаларнинг ҳаммаси дарҳол зарядсизланади ва уларнинг электрод яқинидаги қатламдаги концентрацияси жуда камайиб, нолдан салгина фарқланувчи бўлиб қолади. Ана шу пайтдан бошлаб ток кучининг янада ортиши мумкин бўлмай қолади. Электрод концентрацион қутбланиш деб аталувчи ҳолатга келади. Бунда занжирдаги ток энг катта диффузион ток — i_d деб аталади. Вужудга келадиган стационар диффузия жараёни қуйидаги тенглама орқали ифодаланади:

$$i_d = nF \cdot D \frac{C_0}{\delta}$$

бунда F — Фарадей доимийси; D — электродга ол модданинг диффузияланиш коэффициенти, $\text{см}^2/\text{с}$; C_0 — унинг эритма ҳажмидаги концентрацияси, моль/мл, δ — электродга моддани узатувчи диффузион қатламнинг қалинлиги, см.

Тенглама энг катта диффузион токнинг кучи диффузион қатламнинг қалинлиги δ га боғлиқлигини ва қатлам қалинлиги ортиши билан ток кучи камайишини кўрсатади.

Бевосита полярография. Бевосита полярография усуллари полярография тўлқини тенгламасидан

$$E = E_{1/2} + \frac{RT}{nF} \lg \frac{i_d - i}{i} \quad (1)$$

ва Илькович тенгламасидан бевосита фойдаланишга асосланган.

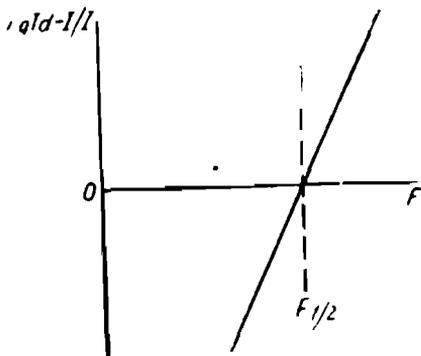
Ярим тўлқин потенциали концентрацияга боғлиқ эмас ва модданинг сифатини белгиловчи ҳисобланади. Одатда ярим тўлқин потенциали график йўл билан аниқланади.

Тенглама (1) $\lg \frac{i_d - i}{i}$ E нинг чизиқли функцияси эканлигини кўрсатади. Демак, агар графикка E нинг функцияси сифа-

тида $\lg \frac{i_a - i}{i}$ ни қўйилса, у ҳолда абсцисса ўқини b' нуқтада, яъни $E = E_{1/2}$ бўлганида, демак $\lg \frac{i_a - i}{i} = 0$ бўлганида кесиб ўтувчи тўғри чизиқ ҳосил бўлади (2.56-расм).

Номанум моддани аниқлаш учун ушбу усул билан ярим тўлқин потенциаллини аниқлаб ҳамда ярим тўлқинлар потенциаллари жадвалдан ёки полярографик спектрдан фойдаланиб, элементни энг катта эҳтимоллик билан топиш мумкин. Аммо, кўпинча, бу хоссадан фон электролитни танлаш учун фойдаланилади.

Намунанинг сифат таркибини билган ҳолда жадвал маълумотлари бўйича шундай фон танланадики, унда аниқланувчи элементнинг полярографик тўлқини халақит берувчи элементнинг тўлқини эвазига ёки бошқа электрод жараёни эвазига ҳеч қандай хатоликсиз олинади.



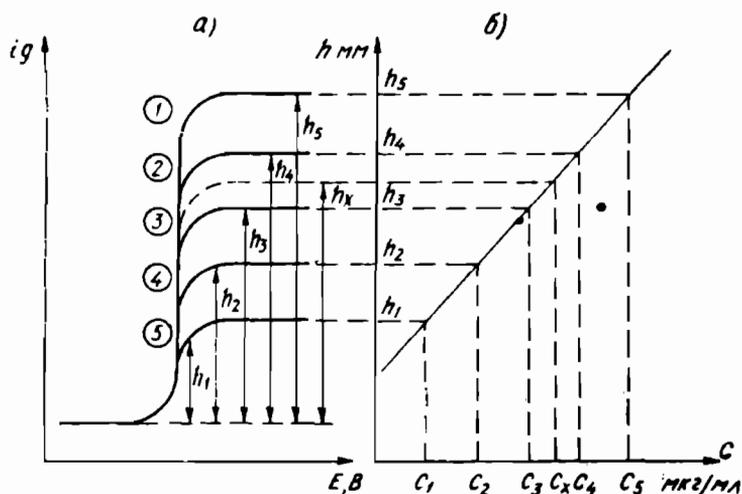
2.56-расм. Ярм тўлқин потенциаллини график ёрдамида аниқлаш.

2.20-§. МИҚДОРИЙ ПОЛЯРОГРАФИК АНАЛИЗ

Миқдорий полярографик анализ Илькович тенгламасига асосланган.

Даражалаш графиги усули энг кўп қўлланилади. График бир неча стандарт эритмаларни (одатда 5—6) полярографиялаш маълумотлари бўйича тузилади. Ордината ўқига диффузион ток кучига мутаносиб бўлган полярографик тўлқин баландлиги, абсцисса ўқига эса — аниқланувчи модда концентрацияси қўйилади. Илькович тенгламасига биноан $i = KС$ даражалаш графиги координат (a) бошланишидан ўтувчи тўғри мутаносибликни кўрсатувчи чизиқдан иборат (2.57-расм).

Стандарт эритма ва аниқланувчи намунани полярографиялаш мутлақо бир хил шароитда ўтказилганида бу усул аниқ натижалар беради. Баъзи ҳолларда тўғри мутаносибликдан чекланишлар ҳам кузатилади. Координата бошидан юқорироқ жойлашган тўғри чизиқлар (b), одатда, аниқланувчи ион тўлқини устига потенциали мусбатроқ қийматларда қайтариладиган бирор модданинг



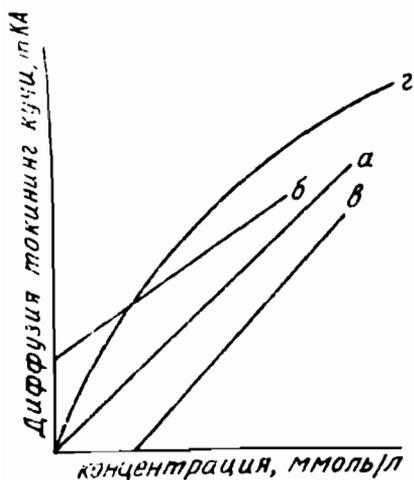
2.57-расм. Даражалаш (калибрлаш) эгри чизиқлари

тўлқинлари қўшилганида ҳосил бўлади. Кўпинча, бундай модда сифатида эритмада эриган кислород иштирок этади. Халақит берувчи модда бартараф этилгандан сўнг кўпчилик ҳолларда тўғри мутаносиб боғлиқлик олинади.

Аниқланувчи модда концентрациялари кичкина бўлган соҳаларда тўғри мутаносиблик бузилишидан кесишувчи даражаланган тўғри чизиқлар (в тўғри чизиғи) ҳосил бўлади (2.58-расм).

Катта концентрацияларда олинган моддаларни полярографиялашда тўғри мутаносибликнинг кўпинча диффузион тоқларнинг камайиши томонига оғиши кузатилади (г эгри чизиғи). Бунга қайтарувчи модданинг концентрацияси катта бўлганида диффузион ток қиймати фақатгина диффузияланиш тезлигига эмас, балки катодда модданинг қайтарилиш тезлигига ҳам боғлиқлиги сабаб бўлиши мумкин. Даражалаш графиги усули жуда соддадир.

Стандарт эритмалар усу-



2.58-расм. Даражалаш эгри чизиқларининг турлари

ли. Бу усулда мутлақо бир хил шароитда стандарт ва текширилувчи эритмаларнинг полярограммалари олинади ва тенгламага асосланган мутаносибликдан номаълум концентрация ҳисоблаб чиқилади.

$$C_x = C_{ст.} \frac{h_x}{h_{ст.}}$$

бунда $C_{ст.}$ — стандарт эритма концентрацияси; h_x ва $h_{ст.}$ — полярографиялашда олинган текширилувчи ва стандарт эритмаларнинг тўлқин баландликлари.

Усулдан полярографиялаш шароитини қатъий стандартлагандагина фойдаланиб бўлади.

Полярографияда модда миқдорини аниқлаш учун қўшимча қўшиш усули кенг тарқалган. Текшириладиган эритмани полярографиялашда диффузион ток кучи

$$i_x = K \cdot C_x \quad (1)$$

деб олайлик. Ушбу эритмага стандарт эритманинг $C_{ст.}$ аниқ миқдорини қўшиб, диффузион токни яна ўлчаймиз:

$$i_{x+ст.} = K (C_x + C_{ст.}) \quad (2)$$

Тенглама (1) ни тенглама (2) га ҳадма-ҳад бўлганимизда

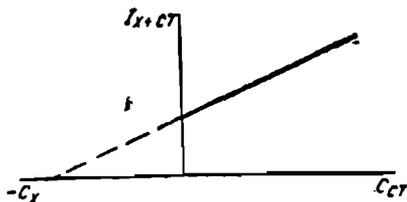
$$\frac{i_x}{i_{x+ст.}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ст.}}$$

ни оламиз, бундан

$$C_x = C_{ст.} \cdot \frac{i_x}{i_{x+ст.} - i_x} \quad (a)$$

келиб чиқади. Бу нисбатдан текширилувчи эритма концентрацияси топилади.

График усулдан ҳам фойдаланиш мумкин. Бу ҳолда олинган маълумотлар $i_{x+ст.}$ нинг $C_{ст.}$ га боғлиқлиги графигига қўйилади (2.59-расм). Тенглама (a) дан кўриниб туриптики, $i_{x+ст.}$ да $C_x = -C_{ст.}$ бўлади, яъни экстраполяция қилинганда ушбу графикдаги тўғри чизиқ $i_{x+ст.} = 0$ бўлганида абсцисса ўқида аниқланувчи модда концентрациясига тенг кесмани кесиб ўтади. Қўшиш усулида фоннинг ва учинчи компонентлар деб аталувчи компонентларнинг таъсири ав-



2.59-расм. Қўшиш усулида ток кучининг концентрацияга боғлиқлик графиги

томатик ҳисобга олинади. Бу эса усулнинг муҳим афзалликларидан бўлиб, ундан мураккаб аралашмаларни анализ қилиш, да фойдаланиш имконини беради.

Агар текширилувчи эритмада симоб катодда қайтариладиган бир неча модда иштирок этса полярограммада, юқорида айтиб ўтилганидек, бир неча тўлқин ҳосил бўлади. Бунда ярим тўлқин потенциалининг қиймати бўйича ҳар қайси компонентнинг сифат таркиби, диффузион ток кучи бўйича эса концентрацияси аниқланади. Масалан 2.54-расмдаги полярограмма учта тўлқиндан ташкил топган ва уларнинг ҳар бири аралашма компонентларидан бирини тавсифлайди: А компонентнинг ярим тўлқин потенциали $E_{1/2(A)}$, диффузион токи $i_{d(A)}$ га тенг, В компонентда ярим тўлқин потенциали $E_{1/2(B)}$ га ва диффузион ток $i_{d(B)}$ га тенг ва ҳ.

Бу усул амалиётда, масалан, руда таркибидаги мис ва рухни битта полярограмма орқали аниқлашда муваффақият билан қўлланилади.

Диффузион ток i_d нинг концентрация C_m ва бошқа катталиклар билан боғлиқлиги Илькович тенгламаси орқали ифодланади:

$$i_d = 605 Z D^{1/2} C_m m^{1/2} \tau^{1/2}$$

бунда Z — ионнинг заряди, D — диффузия коэффиценти: m — капиллярдан 1 с да оқиб чиқувчи симобнинг массаси, τ = томчи ҳосил бўлиш вақти (электрод сифатида ишлаш даври).

Ушбу тенгламага кирувчи катталиклар орасида диффузия коэффицент D ни тажрибада аниқлаш энг қийиндир, маълумотномалардан фойдаланишнинг эса ҳар доим ҳам иложи бўлавермайди. Шунинг учун модда концентрацияси билан диффузион ток кучи орасидаги мутаносиблик коэффиценти, одатда, стандарт эритмалар ёрдамида топилади. Дарҳақиқат, полярографиялаш шароити ўзгармас бўлганида D , m ва τ ларнинг қийматлари ўзгармас бўлади ва Илькович тенгламаси қуйидаги кўринишга келади:

$$i_d = K \cdot C_m \quad (a)$$

бунда

$$K = 607 Z D^{1/2} m^{1/2} \tau^{1/2}$$

Шу муносабат билан полярографияга доир ишларда доимо капилляр характеристикаси деб аталадиган ва $m^{1/2} \tau^{1/2}$ сифатида ҳисоблаб топиладиган катталик кўрсатилади. Тўғри чизиқли боғланиши (а) миқдори полярографик анализнинг асоси ҳисобланади.

Электрод жараёни тезлигини диффузион масса узатиш орқали назорат қилишнинг ўзига хос хусусияти электрод мувозанатининг сақланиб қолишидир, бунда занжирдан ток ўтишига қарамай электрод потенциали Нернст тенг-ламаси билан ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C$$

бунда F — Фарадей доимийси: $A \cdot c / \text{моль}$; D — электродфаол модданинг диффузияланиш коэффициентини, $\text{см}^2/\text{с}$; C — потенциални белгиловчи заррачаларнинг сиртдаги концентрацияси.

Жараён тезлиги ортганида C камаяди, натижада электрод потенциали Нернст тенгламасига биноан силжийди. Бундан концентрацион қутбланиш дейилувчи атаманинг маъноси яққол кўринади.

Тегишлича $Ox + n\bar{e} = Red$ реакцияси учун электрод потенциали қуйидагича ифодаланади:

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{C_{Ox}}{C_{Red}}; \quad E = E^{\circ}_{\frac{Ox}{Red}} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox]}{[Red]}$$

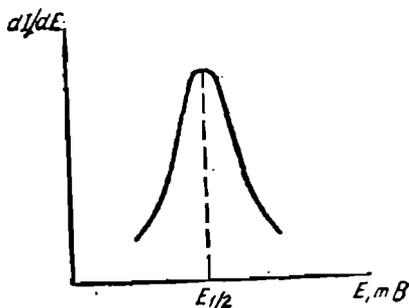
бунда $[Ox]$, $[Red]$ тегишлича оксидланган ва қайтарилган шаклларнинг концентрациялари.

2.21-§. ДИФФЕРЕНЦИАЛ ПОЛЯРОГРАФИЯ

Баъзан классик полярографиянинг дифференциал тури ишлатилади. Бу ҳолда полярографда ток ортиши Δi нинг потенциалга боғлиқлик графиги — дифференциал полярограмма олинади (2.60- расм).

Дифференциал полярограмма чўққи кўринишида бўлиб, унинг жойлашган ўрни моддани, баландлиги ёки сатҳи модда миқдорини белгилайди. Бу қийматдан даражалаш графиги тузишда фойдаланиш мумкин.

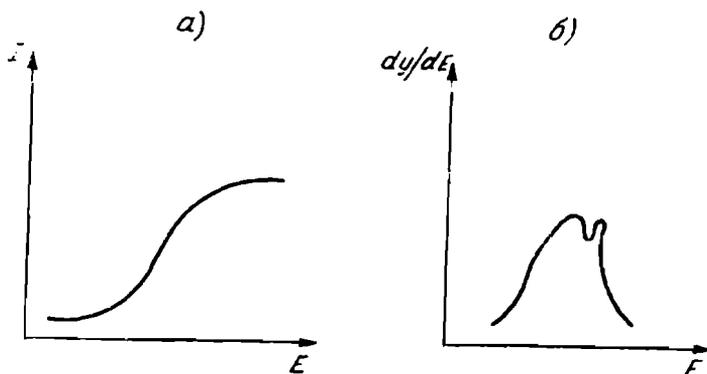
Дифференциал полярограммалар оддий полярограммаларни график дифференциаллаш орқали ёки полярографиялаш вақтида



2.60- расм. Дифференциал полярограмма

дифференциал эгри чизиқни бевосита ёзиб олиш имконини берувчи махсус электр схема ёрдамида олиниши мумкин.

Дифференциал полярографиянинг аниқлаш хусусияти кучли бўлгани сабабли битта эритманинг ўзида ярим тўлқин потенциаллари бир-бирига яқин бўлган ионларни аниқлашга имкон беради. Масалан, бу усулда 2 М KNO_3 фонида ярим тўлқин потенциаллари бир-биридан 0,06 В гагина фарқланувчи қўрғошин ва таллийни аниқлаш мумкин. Интеграл полярограммада иккала ион битта катта тўлқинни ҳосил қилади (2.61- расм, а), дифференциал эгри чизиқда эса иккита максимум яққол кўринади (2.61- расм, б).



2.61- расм. Интеграл полярограмма

Бундан ташқари, дифференциал полярография усуллари аниқроқдир, чунки максимум ҳолатни қайд этиш ва унинг баландлигини ўлчашни оддий полярография усулидагига нисбатан каттароқ аниқликда бажариш мумкин.

Вольтамперметрияда нодир металллардан (олтин, платина ва б.) ёки графитдан ясалган қаттиқ микроэлектродлар ҳам муваффақият билан ишлатилади. Қаттиқ электродларнинг муҳим афзалликлари потенциалларнинг симоб электроддагига нисбатан (томчи симоб электрод) мусбатроқ соҳаларида (1,3 В гача) ишлаши ва уларнинг заҳарсизлигидадир. Маълумки, симоб бўғлари ниҳоятда заҳарли ва симоб электрод билан ишлаш хавфсизлик техникасининг махсус қондаларига тўла риоя қилишни талаб этади.

Аммо қаттиқ электродлардан фойдаланишнинг ҳам ўз

қийинчиликлари бор, улар, асосан, электрод юзасини янгилаб туриш билан боғлиқ. Стационар қаттиқ электродлар чегара токига секин эришилиши, сезгирлигининг камлиги ва бошқа камчиликлари туфайли амалда кам ишлатилади. Айланувчи ва тебранувчи платина микроэлектродлар ток кучи тез барқарорлашиши сабабли анчагина кенг қўлланилади. Бундай электродлар ишлатилганида эритма узлуксиз аралашиб туради ва натижада электрод юзасига ионлар фақат диффузия эвазига эмас, шунингдек, механик аралашиш ҳисобига ҳам йўналади. Бу чегара токининг диффузион токка қараганда 10—20 барабар ортишига олиб келади. Қаттиқ электродлар ишлатиш усули аниқлик жиҳатидан симоб томчи электроддан фойдаланишдагига нисбатан пастроқ бўлади. Лекин айланувчи платина микроэлектроддан фойдаланиш полярографик ўлчашлар учун яроқли потенциаллар соҳасини (1,4В гача) томчи симоб электрод ишлатилгандагига (0,3В) нисбатан анча кенгайтириш имконини беради. Шунга қарамай, томчи симоб электрод ўзининг амалий аҳамиятини сақлаб қолади, чунки қаттиқ электродларда катод жараёни чекланган бўлади.

Бунга сабаб платинада водороднинг ўта кучланиши катта бўлмаслигидир. Кислотали эритмалардан водород платинада потенциали 0,1 В га яқин бўлганида ажрала бошлайди, симобда эса потенциал қиймати 2,0 В бўлганидагина ажралади.

Симоб томчи электроднинг бошқа электродлардан ажратиб турувчи муҳим афзаллиги яна шуки, томчилар ҳосил бўлиш тезлиги тегишлича ростланганида томчи ўлчамининг катталашиш тезлигини диффузия жараёнида иштирок этувчи эритма ҳажмининг кўпайиш тезлигига мослаш мумкин. Натижада диффузия катламининг қалинлиги ва диффузион оқим вақт ўтиши билан ўзгармай қолади. Бунда модда концентрациясини аналитик аниқлашнинг асосида ётувчи $i = K \cdot C$ шарти амалга ошган бўлади.

Саноатда аналитик ишларни ва илмий тадқиқотларни бажаришга мосланган полярографларнинг бир неча хиллари: ПЭ—312, КАП—225У; ППТ—1 ва б. ишлаб чиқарилади.

Полярографларнинг бундай замонавий моделларида ўзи ёзар мослама бўлади — анализ давомида берилувчи кучланишга мос равишда вертикал ҳарактланувчи перо диаграмма лентасига полярограммани ёзиб боради. Перонинг горизонтал бўйича оғиши ячейкадаги токка му-

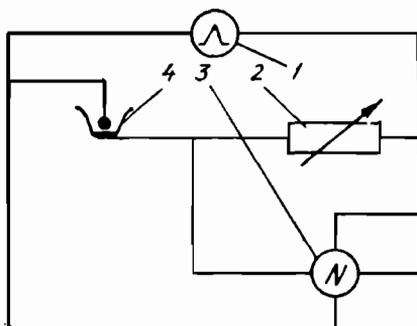
таносиб бўлади. Эски типдаги полярографларда (Р-60 ва б.) ток визуал (кўз билан кузатиб) ёки фотографик усулда қайд этилар эди.

Агар ячейкага берилувчи кучланишнинг ўзгариш тезлиги катта (секундига бир неча ўнлаб вольтгача) бўлса, визуал ва ўзи ёзар регистраторлардан (қайд қилувчилар) инерционлиги туфайли фойдаланиб бўлмайди ва улар ўрнига индикатор тарзида электрон—нур найлари ишлатилади.

Кучланишнинг ўзгариш тезлиги катта бўлган ва полярографик эгри чизиқ осцилограф экранида қайд этилувчи полярографик асбобларда олинган полярограммалар осциллографик полярограммалар дейилади.

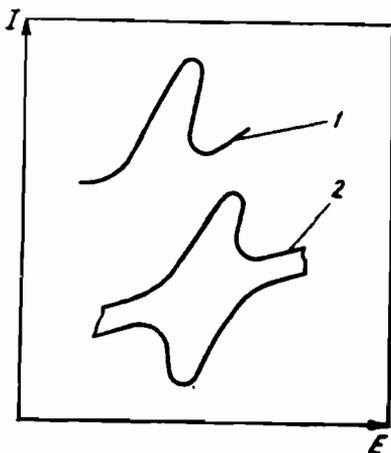
Полярографик ячейкага полярограф потенциометридан чиқувчи доимий кучланиш ва генератордан чиқувчи ўзгарувчан кучланиш ўтади. Генератордаги кучланиш вақт ўтиши билан «арра», учбурчак, трапеция шаклида, чизиқсимон ўзгаради. Кучланиш ячейкадан электрон нур найининг горизонтал пластинкаларига узатилади. Қаршилиқ 2 да кучланишнинг камайиши (2.62-расм) вертикал пластинкалардаги ячейка токига мутаносиб бўлади. Барча ҳолларда ҳам экранда тегишли шаклдаги вольт-ампер эгри чизиги қайд этилади (2.63-расм).

Чизиқли ўзгарувчи аррасимон кучланиш қўйилганида $I—E$ эгри чизиқнинг фақат анод ёки катод шохобчаси қайд этилади, учбурчак ёки трапеция шаклидаги кучла-



2.62- расм. Осцилографик поляграфнинг принцинал схемаси:

- 1 — ўзгарувчан кучланиш генератори;
- 2 — қаршилиқ; 3 — ёритгич лампа;
- 4 — электролитик ячейка



2.63- расм. Вольт — ампер эгри чизиги

Кучланиш чизиқли (1) ва учбурчак (2) усулида уланган

нишдан фойдаланилганда эса осциллограммада бир вақтнинг ўзида ҳам анод, ҳам катод чўққилари қайд этилади.

Турли хилдаги ўзгарувчан ток полярографлари классик ва осциллографик полярографларга кўп жиҳатдан ўхшаш бўлади. Электродларга ўзгармас амплитудали чизиқли кучланиш берилади. Кучланишнинг ўзгаришига боғлиқ бўлган ўзгарувчан ток қайд қилинади. Венгрияда ишлаб чиқарилган ўзгарувчан токли полярографларда (ОН—104, ОН—105) кичик амплитудали тўғри бурчакли кучланишдан (10—50 мВ) фойдаланилади. Бундай полярографлар квадрат тўлқинли полярографлар дейилади. Бизда чиқарилувчи ППТ—1, ПУ—1 маркали полярографлар доимий токда ҳам, ўзгарувчан ток режимида ҳам ишлай олади.

Ҳар қандай турдаги полярографда вольтамперметрлик усулда анализни ўтказиш услуги қуйидаги ишларни бажаришни талаб қилади:

1. Электродлар системаси тайёрланади: тегишли таққослаш электроди танланади, қаттиқ электрод юзаси тозаланади ёки томчи симоб электродини томиш режими белгиланади, бунинг учун капилляр устидаги симоб устуннинг баландлиги ростланади.

2. Электролитик ячейкага текширилувчи эритма тўлдирилади, унга ишчи микроэлектрод ва таққослаш электроди ботирилади.

3. Текшириладиган эритма азот ёки аргонни ўтказиш йўли билан хавфсизлантирилади.

4. Қутбларига риюя қилинган ҳолда электродлар полярографнинг тегишли клеммаларига бириктирилади.

5. Полярографни токка улаб, асбоб паспортида кўрсатилганидек иситилади.

6. Полярографда зарурий иш режими ўрнатилади: қутбловчи кучланишни юзага келтирувчи амплитуда, бошланғич кучланиш, қутбловчи кучланишнинг ўзгариш тезлиги, сезгирлик ва б. параметрлар белгиланади. Сезгирлик $E_{1/2}$ га нисбатан 0,2 В ортиқ потенциалда танланади, полярографик тўлқин баландлиги ~ 25 см бўлиши керак.

7. Сезгирлик ва қутбланишнинг бошланиш потенциали тўғрилаб олинади ва сўнгра вольт — ампер эгри чизигини қайд этилади. Полярограммадаги тўлқинлар сони текширилувчи эритмадаги полярографик фаол моддаларнинг тахмин этилувчи сонидан кам бўлмаслиги керак. Электримевий жараённинг кўп босқичли бўлиши эвазига тўл-

қинлар сони кўпроқ бўлиши ҳам мумкин. Полярограммани бир неча бор такрорлаб қайд этилади.

8. Электролизёр полярографдан ажратилади. Полярографда тумблерларни ўчириш тартибига риоя қилиб полярограф ўчирилади. Электролизёрни ювиб, ичига дистилланган сув солиб қўйилади. Таққослаш электродини КСl нинг тўйинган эритмасига ботирилади. Қаттиқ электрод қуририлади. Электролизёрдаги томчи симоб электроднинг томиши тўхтатилади.

Асбоблардан фойдаланиладиган бошқа усулларга нисбатан полярография усулининг қатор афзалликлари бор. Ундан фан ва техниканинг турли соҳаларида, аорганик ва органик моддаларнинг ҳолати, табиати, хоссалари ва таркиби ҳақида ахборот олишнинг ниҳоятда яхши натижа берувчи усули сифатида кенг фойдаланилади.

Вольтамперметрик усуллар металлари, катион ва анионларни, органик бирикмаларни ҳамда дори препаратларни анализ қилишда кенг қўлланилади. Катион ва анионларни полярографик анализ қилиш учун улар электродларда оксидланадиган ва қайтариладиган бўлиши керак. Бунда фон электролитнинг хусусияти ва унинг электродларда зарядсизлана бошлаш потенциали катта аҳамиятга эга. Баъзи ионларнинг ярим тўлқин потенциаллари, электрод реакциялари ва уларни аниқлаш шартлари иловадаги 8- жадвалда келтирилган.

Кўпчилик органик бирикмалар полярографик фаол бўлиб, электродларда оксидланади ёки қайтарилади ва полярограф ёрдамида уларни миқдорий аниқлаш мумкин. Баъзи органик моддаларнинг ярим тўлқин потенциаллари ва электрод реакцияларининг хусусиятлари 9- жадвалда келтирилган.

Кўпчилик органик бирикмаларнинг полярограммаларида электродлардаги адсорбцион ҳодисалар туфайли адсорбцион чўққилар деб аталувчи чўққилар ҳосил бўлади. Улар одатда, сирт фаол моддаларнинг (желатинча) эритмалари воситасида йўқ қилинади.

Полярография электримёвий қайтарилиши ёки оксидланиши мумкин бўлган дори препаратларни анализ қилишда ҳам кенг қўлланила бошлади. Масалан, полярография усулида салицилат кислота ($E_{1/2} = \sim 1,66 \text{ В } 0,1 \text{ н. (СН}_2\text{,N)}$), витамин В₁ ($E_{1/2} = \sim 1,25 \text{ В } 0,1 \text{ н. КСl}$) эритмаларида ва шунга ўхшаш препаратларни полярографик аниқлаш мумкин.

Фон электролитлар ячейканинг юқори электр ўтказувчанлигини таъминлайди. рН ни ўзгармас ҳолатда тутиб

туриш зарур бўлганда фон электролит сифатида буфер эритмадан фойдаланиш мумкин. Энг кўп ишлатиладиган фон электролитлар ва буфер эритмалар 10- жадвалда келтирилган.

Ҳар бир фон электролитнинг ўзининг электродда зарядсизланиш потенциали бўлади ва унинг қиймати усулнинг имкониятларини чеклайди. Модда ярим тўлқинининг потенциали фон электролитнинг зарядсизланиш потенциалдан кичик бўлганидагина анализни ўтказиш мумкин.

Анализни бажаришда фон электролит танлаб, унинг маълум ҳажми ячейкага солинади, фон полярограммаси олинади, сўнгра текширилувчи эритмадан аниқ ҳажм қўшилади ва яна полярограмма олинади.

Ярим тўлқин потенциали $E_{1/2} = 0,4$ В дан ортиқ бўлган моддаларни анализ қилишда сувда эриган ҳаво кислороди ҳақиқат беради, чунки у иккита баланд полярографик тўлқин ($-0,2 - 0,4$ В оралиғида ва $-1,2$ В да) ҳосил қилади. Шу сабабли эритмадан кислородни азот пуркаш орқали ёки NaHSO_3 қўшиб йўқотилади. NaHSO_3 қўшилганда у кислородни боғлаб, ўзи Na_2SO_4 гача оксидланади.

Полярографиянинг афзалликларига унинг жуда сезгирлиги ($10^{-5} - 10^{-6}$ моль/л гача), яхши танловчанлиги (моддалар аралашмасини анализ қилиш мумкинлиги), қайта тажрибаларда ўхшаш натижалар беришини (фарқи $1 - 2\%$) киритиш мумкин. Полярографик аниқлаш мумкин бўлган моддаларнинг хиллари жуда кўп бўлиб, ўнлаб мингга етади.

Полярографик анализни тўқ рангли қорамтир суюқликларда, эритманинг оз ҳажмларида, эритма оқимида (автоматлаштириш мумкинлиги) ўтказиш мумкин. Анализ натижаларни ўзи ёзар мослама томонидан қайд қилинади ва объектив характерга эга.

Полярографиядан кимё, биология, тиббиёт, геология, металлургия, ярим ўтказгичлар техникасида, атроф муҳитни текширишда ва бошқа соҳаларда фойдаланилади. У моддаларнинг тузилиши ва реакцияга киришиш хусусиятларини, уларнинг эритмада мавжуд бўлиш шакллари, уларнинг реакция давомида ўзгариш кинетикаси ва механизмини текширишга имкон яратади.

Кўпчилик аналитик масалаларни ҳал этишда полярография ва вольтамперметрия усуллари энг қулайдир ёки ягонадир. Бундай масалалар қаторига, аввало, органик бирикмаларни анализ қилишдаги миқдорий аниқлашлар, айниқса уларнинг асарини аниқлаш киради. Бундан таш-

қари, бу усуллар мураққаб аралашмаларнинг биологик фаол таркибий қисмлари билан ишлашга, кўпчилиги полярографик нофаол бўлган бирга экстракцияланувчи моддаларнинг мўл миқдори иштирокида, шунингдек, рангли ва лойқа эритмаларда анализ олиб боришга имкон беради.

2.22- §. АМПЕРМЕТРИК ТИТРЛАШ

Полярография анализ қилинаётган модда концентрациясини бевосита аниқлашдан ташқари титрлаш жараёнида эквивалентлик нуқтасини топиш учун ҳам қўлланилади. Амперметрик титрлашнинг моҳияти аниқланувчи модданинг ёки титрант (маълум концентрацияли реагент) концентрациясининг ўзгариши натижасида ўзгарувчи диффузион ток қийматларини ўлчашдан иборат. Аниқланувчи катталик микроамперларда (мкА) ўлчанувчи ток бўлгани сабабли бу усулни амперметрик титрлаш дейилади.

Амперметрик титрлашни ўтказиш учун текширилувчи полярографик фаол модда эритмасининг бир қисми олиниб, унга зарурий реагентлар ва фон қўшилади, сўнгра амперметрик (полярографик) қурилмага уланади. Ярим тўлқин потенциалидан бир оз каттароқ потенциал берилади ва ячейкадаги модда титрант ёрдамида титрланади. Амперметрик титрлаш жараёнида реактивдан оз-оздан қўшилгандан кейин чегара токи қийматига мос келувчи кучланишдаги ток кучи белгиланади. Ушбу маълумотлар асосида ток кучи — титрант ҳажми координатларида амперметрик титрлаш эгри чизиғи ясалади ва график усулида эквивалентлик нуқтаси топилади. Амперметрик титрлашда индикатор электроди сифатида айланувчи платина, графит ва бошқа қаттиқ электродлар ишлатилади. Қаттиқ электрод платина, олтин, тантал сингари инерт материаллардан ясалади.

Кейинги вақтларда графитнинг ғоваксиз турларидан — пирографитдан (шишауглерод, кўмирситал) ясалган электродлар кенг қўлланила бошланди. Бунда иккинчи электрод сифатида ўтувчи ток таъсирида қутбланмайдиган, анча катта юзали ҳар қандай таққослаш электродидан фойдаланиш мумкин. Кўпинча кумуш хлоридли ёки каломель электродлар ишлатилади. Индикатор электроднинг потенциали титрлаш давомида ўзгармайди.

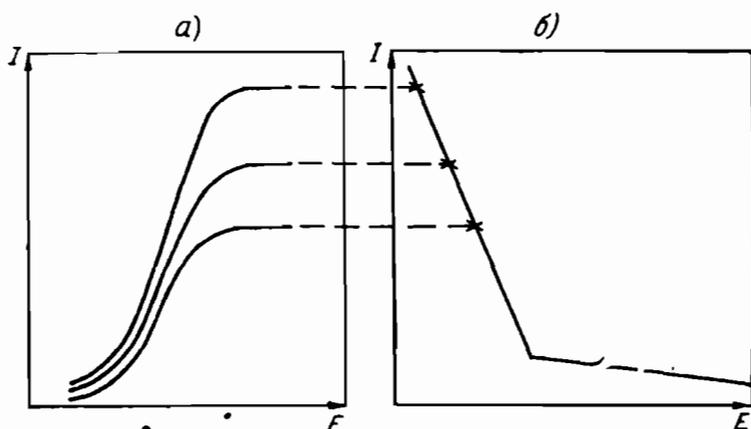
Амперметрик титрлаш эгри чизиқлари. Амперметрик титрлаш эгри чизиқларининг кўриниши электрод реакция-

сида титрлаш реакциясининг қайси бир компоненти — аниқланувчи модда, титрант ёки реакция маҳсулоти иштирок этишига қараб ўзгаради.

Амперметрик титрлаш усулида кимёвий реакцияларнинг уч туридан: 1) чўктириш реакциялари, 2) оксидиметрия реакциялари ва 3) комплексонометрия реакцияларидан фойдаланиш мумкин.

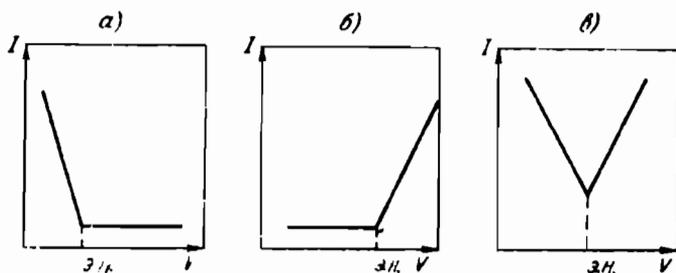
Амперметрик титрлашда содир бўладиган реакциялар тезлига ва тўлиқ бориши жиҳатидан титриметрик усулларда реакцияларга қўйиладиган талабларга жавоб бера олиши зарур. Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , MnO_4^- ва бошқа кўпчилик анионлар потенциал қиймати — 0,4 В бўлганда кўрғошин тузи билан титрланади, бунда томувчи симоб электродда Pb^{+2} ионлар қайтарилади. Ферроцианид $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{-4}$ ионининг айланувчи платина электродда 0,7 — 1,0 В да оксидланишидан Zn^{+2} , Cu^{+2} , Pb^{+2} , Ca^{+2} ва бошқа катионларни амперметрик титрлашда фойдаланилади. Амперметрик титрлаш усулларида, кўпинча, органик реагентлар таъсирида чўктиришдан фойдаланилади. Бундай реагентлар сифатида 8-оксихинолин, купферон, диметилглиоксимлар ишлатилиб, титрлашни катионнинг қайтарилиш токи ёки органик реагент токи бўйича олиб бориш мумкин.

Амперметрик титрлашни титриметрия талабларига жавоб берувчи кимёвий реакция ёрдамида ҳам ўтказиш мумкин, бунда реакция давомида эритмадаги полярографик фаол компонентнинг эритма ҳажмидаги миқдори ўзгаради. Вольтампер эгри чизиқлари билан чегара токи



2.64-расм. Электр кимёвий жиҳатдан фаол модданинг вольт-ампер (а) ва амперметрик (б) титрлаш эгри чизиқлари

нинг полярографик фаол титрант ҳажмига боғлиқлик эгри чизиғи ўртасидаги ўзаро боғлиқлик 2.64 расмда келтирилган. Амперметрик титрлаш эгри чизиғи иккита тўғри чизиқли қисмдан иборат бўлиб, уларнинг кесишган жойи эквивалентлик нуқтасига мос келади. Эгри чизиқнинг шакли кимёвий реакцияда иштирок этувчи компонентларнинг қайси бири полярографик фаоллигига (эквивалентлик нуқтаси қайси бирининг токи бўйича аниқланишига) боғлиқ бўлади, бошқача айтганда титрлаш реакциясининг қайси бир компоненти — аниқланувчи модда, титрант ёки реакция маҳсулоти — электрод реакциясига киришишига боғлиқ бўлади. 2.65-расмда амперметрик титрлаш эгри чизиқларининг турлари тасвирланган, Иловадаги 11-жадвалда эса изоҳлар ва титрлашга мисоллар келтирилган.



2.65-ра с м. Амперметрик титрлаш эгри чизиқларининг турлари

Чўктириш реакцияси мисолидаги амперметрик титрлаш турини батафсил кўриб чиқайлик. Титрлаш аниқланувчи модда токи бўйича олиб борилади.

Титрлашнинг бу туридан титрланувчи ионлар индикатор электродда қайтариладиган ёки оксидланадиган бўлганда фойдаланилади.

Электролизёрдаги таркибда аниқланувчи ионлар бўладиган эритмага бюреткадан текширилувчи ионларни чўкмага ўтказувчи эритма — чўктирувчи қўшилади. Титрлашнинг бошланишида (чўктирувчинини қўшишдан олдин) шу ионнинг қайтарилиш ёки оксидланиш потенциалидан каттароқ потенциалда гальванометр ток борлигини — аниқланувчи ионларнинг чегара токини кўрсатади. Агар потенциални ўзгартирмай туриб эритмага чўктирувчи қўшилса, у ҳолда аниқланувчи модда ионларининг концентрацияси камаяди, демак, чегара токининг қиймати ҳам камаяди. Аниқланувчи ионлар чўкмага ўтказилиб бўлгач,

чўктирувчини қўшиш токнинг камайишига олиб келмайди (ток кучи доимий бўлиб қолади). Гальванометр кўрсатишининг стандарт эритма ҳажмига боғлиқлик графига (*a* эгри чизиқ) эквивалентлик нуқтасига мос келадиган жойда букилади.

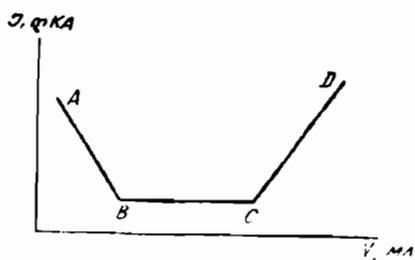
Титрант токи бўйича титрлаш. Бунда аниқланувчи ионлар электрод реакциясини содир қилмайди, индикатор электродда эса реактив ионлари қайтарилади ёки оксидланади. Аниқланувчи модда эритмасига, масалан, катодда қайтарилиш хоссасига эга бўлган ва аниқланувчи ион билан чўкма ҳосил қилувчи ионларнинг стандарт эритмаси қўшилади. Титрланувчи эритмада индикатор микроэлектродда айни потенциалда қайтариладиган (оксидланган) ионлар бўлмагани сабабли қўшилаётган ионлар чўкмага ўтиб бўлгунича ток кучи ўзгармайди. Аммо ток кучи нолга тенг бўлмайди, чунки титрантнинг дастлабки томчилари қўшилгандаёқ чўкма ҳосил бўлади, унинг устидаги эритмада эса кичик, лекин муайян концентрацияли (бу концентрация чўкманинг эрувчанлик кўпайтмасига боғлиқ, бинар электролитда эса $V_{ЭК}$ га тенг) электрод реакциясини содир этувчи чўктирувчи ионлар бўлади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада индикатор электродда қайтарилиши ёки оксидланиши мумкин бўлган титрант ионларининг ортиқчаси пайдо бўлганида ток кучи қўшилаётган титрант ҳажмига мутаносиб равишда ортиб боради (*b* эгри чизиғи). Графикда букилиш нуқтаси эквивалентлик нуқтасига мос келади.

Аниқланувчи ион (модда) ва титрант токи бўйича титрлаш. Аниқланувчи ион ва реактив танланган потенциалда индикатор электродда қайтарилиши ёки оксидланиши мумкин. Титрлаш бошланишида гальванометр аниқланувчи ионларнинг чегара токини кўрсатади, бу ток чўктирувчи қўшилиши билан камайиб боради. Эквивалентлик нуқтасида токнинг қиймати минимал ва чўкманинг эрувчанлик кўпайтмасига боғлиқ бўлади. Сўнгра эритмада чўктирувчининг (чўктирувчи ионларнинг) ортиқчаси пайдо бўлади ва ток кучи яна орта боради (2.65-расм, *в* эгри чизиғи).

Бошқа турдаги реакциялардан фойдаланилганда ҳам шунга ўхшаш ҳодисалар рўй беради. Барча ҳолларда ҳам эквивалентлик нуқтасида титрлаш эгри чизиғида букилиш ҳосил бўлади, эквивалентлик нуқтаси шунга қараб топилади.

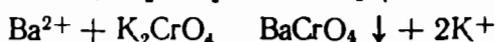
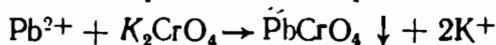
Амперметрик титрлаш усули баъзи ҳолларда аралаш-

мадаги алоҳида компонентларни аралашманинг таркибий қисмларини олдиндан ажратмай бевосита аниқлаш имконини беради. Чўктириш реакциясидан фойдаланилганда бунинг учун иккита шартга риоя қилиш лозим:



2.66-расм. Pb^{2+} ва Ba^{2+} ионлари аралашмасини K_2CrO_4 эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи.

расмда Pb^{2+} ва Ba^{2+} ионларини $E = -1,0$ В да K_2CrO_4 эритмаси билан титрлашнинг назарий эгри чизиғи келтирилган. Титрлашда қуйидаги тартибда иккита реакция содир бўлади:



Эгри чизиқнинг АВ бўлаги Pb^{2+} ионларини чўктиришга мос келади, бунда қўрғошин токи камаяди. ВС бўлагиде эса Ba^{2+} нинг чўкиши содир бўлади, аммо Ba^{2+} индикатор электродда $-1,0$ В да қайтарилмагани сабабли ток кучи Ba^{2+} ионлари тўла чўккунича ўзгармай қолади. Эгри чизиқнинг СД бўлаги эритмада CrO_4^{2-} ионларининг концентрацияси ортиб бориши туфайли ток кучининг аста-секин ортиб боришига мос келади:



Компонентлар аралашмасини оксидланиш — қайтарилиш реакцияларидан фойдаланиб амперметрик титрлашда оксидланиш — қайтарилиш потенциаллари бир-бирдан анчагина фарқланиши зарур. Бу ҳолда реактив қўшилганида оксидланиш — қайтарилиш реакциялари кетма-кет содир бўлади ва титрлаш эгри чизиғида иккита букилиш ҳосил бўлади. Қайтарувчиларни аниқлаш учун титрант сифатида $K_2Cr_2O_7$, $Ge(SO_4)_2$, $KBrO_3$, I_2 ва бошқалар, оксидловчиларни аниқлаш учун эса $FeSO_4$, $Na_2S_2O_3$ ва

оошқалар ишлатилади. Амалда баъзи органик реагентлардан масалан, оксидловчи сифатида хлорамин — Б, қайтарувчи сифатида аскорбин кислота ва б. ҳам фойдаланилади. Агар эритма оқсидланиш — қайтарилиш потенциаллари турлича бўлган иккита оксидловчи ва иккита қайтарувчи бўлса, уларни кимёвий ажратмай туриб кетма-кет амперметрик титрлаш мумкин. Бу ҳолда компонентларни электрод потенциаллини ўзгартирмай туриб ҳам, иккинчисига ўтишда ўзгартириб ҳам титрлаш мумкин.

Амперметрик титрлашда турли элементларнинг этилендиамин-ацетатли комплекслари ҳосил бўлиш реакциясидан ҳам кенг фойдаланилади. Ушбу реакция ёрдамида анализ шароитида электркимёвий қайтарилиши мумкин бўлган Bi^{3+} , Fe^{+2} , Fe^{+3} , Ni^{+2} , Pb^{+2} , Cu^{+2} , Co^{+2} , Cd^{+2} ва б. сингари ўнлаб катионларни аниқлаш мумкин.

Текширилувчи эритма рН ни ўзгартирилганда бу усул билан бир неча катионни титрлаш ва шу йўсинда катионлар аралашмасини бир-биридан ажратмай туриб аниқлаш учун шароит яратилади. Чунончи, таркибида висмут ва рух бор эритмани шу тарзда титрлаб рН ~ 1—2 лигида висмутни, сўнгра рН ~ 4,7—5,0 лигида рухни аниқланади.

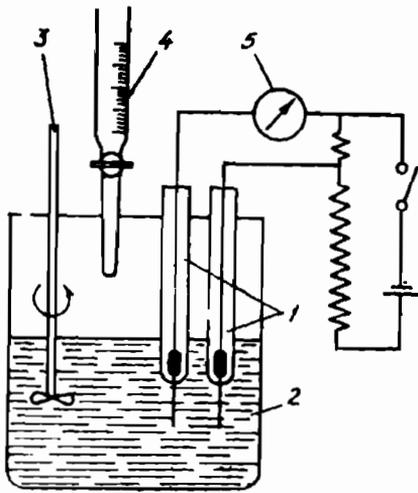
Шунингдек, ЭДТАнинг платина микроэлектродда (анодда) оксидланишига асосланган амперметрик титрлаш усуллари ҳам ишлаб чиқилган.

Иккита индикатор электродли амперметрик титрлаш. Иккита индикатор электродидан фойдаланиб амперметрик титрлаш кенг тарқалган бўлиб, у баъзан биоамперметрик титрлаш ёки сўнги нуқта усули ҳам дейилади.

Битта индикатор электрод ва таққослаш электродидан фойдаланиб титрлашда таққослаш электродининг потенциали ҳар қандай ток кучида ҳам ўзгармай қолаверади. Бу электродларга ташқаридан маълум кучланиш бериб, индикатор электроднинг потенциали ҳам ўзгармас ҳолатда тутиб турилади.

Иккита индикатор электрод билан титрлашда иккаласи ҳам текширилувчи эритмага ботирилган бўлади ва улар орасида маълум потенциаллар айирмаси пайдо бўлади. Бунда электродларда тегишли электркимёвий жараёнлар содир бўла бошлайди ва натижада занжирда ток пайдо бўлади.

Индикатор электродлар бир хил ёки ҳар турли бўлиши мумкин, аммо ҳар ҳолда улардан бирининг юзасининг катталиги иккинчисиникидан классик амперметрик титр-



2.67- расм. Иккита индикатор электродли амперметрик титрлаш қурилмасининг тузилиши:

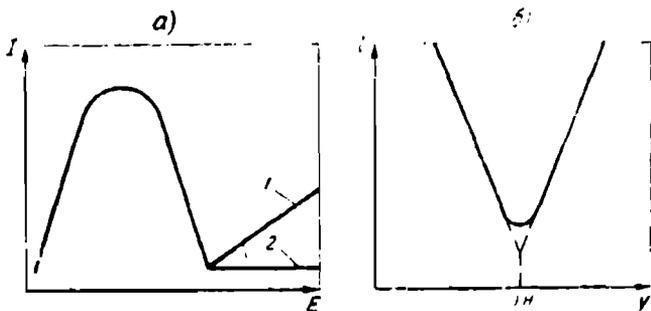
1 — платина электродлар; 2 — титрлаш стахани; 3 — аралаштиргич; 4 — бюретка; 5 — гальванометр.

лаш усулида бўлганидек анча катта бўлмаслиги керак. Кўпинча, иккита тенг ўлчамли платина электродлардан фойдаланилади.

Икки индикатор электродли амперметрик титрлаш қурилмасининг 'схемаси 2.67-расмда кўрсатилган.

Бу усул билан аниқлашларда текширилувчи эритмага озроқ доимий кучланишда (10^{-2} В атрофида) иккита платина ёки бошқа инерт электрод ботирилади ва титрлаш давомида ток кучи ўлчанади. Титрлаш бошланишидан олдин электродлар орасида ток бўлмайди ёки унинг кучи жуда оз бўлади, чунки оксидланиш — қайта-

рилиш жуфти бўлмаганида ва потенциаллар айирмаси жуда кичик бўлганида электрод жараёнлари содир бўлмайди. Текширилувчи эритмага титрант киритилиши натижасида унда иккита оқсидланиш — қайтарилиш жуфти пайдо бўлади. Бунда эквивалентлик нуқтасигача эритмада сезиларли миқдорларда титрланувчи модда ҳосил қилган жуфтларнинг компонентлари бўлади, эквивалентлик нуқтасидан кейин эса титрант ҳисобига ҳосил бўлган моддаларнинг компонентлари бўлади. Титрлаш эгри чизигининг шакли шу жуфтларнинг электркимёвий қайтарлиги билан аниқланади. Электродларнинг материаллари ва ўлчамлари бир хил бўлганида катод ва анод жараёнларининг ток қийматига қўшган ҳиссалари бир хил бўлади: титрлаш эгри чизиги симметрик бўлиб, титрлаш бошлангунга қадар ва эквивалентлик нуқтасида ток қиймати нолга тенг бўлади. Агар титрантнинг оксидланиш-қайтарилиш жуфти қайтмас бўлса эквивалентлик нуқтасидан сўнг ток қиймати ноллигича қолади, агар титрант жуфти қайтар бўлса эквивалентлик нуқтасидан кейин ток титрант жуфтининг электрод жараёнида иштирок этиши ҳисобига ортиб боради (2.68-расм). Темир гексацианоферрит (II) ни



2.68-расм. Иккига индикатор электродли амперметрик титрлаш эгри чизиги;

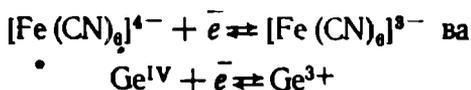
1.— қайтар системали титрлаш; 2 — қайтмас системали титрлаш

Ge^{4+} эритмаси билан титрлашни кўриб чиқайлик.



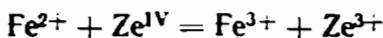
Титрантни қўшишдан олдин анодда $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ оксидланади, катодда эса гексацианоферрат (II) эритмасида донмо оз миқдорда қўшимча ҳолида бўлувчи $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ қайтариледи. Эритмада бу қўшимча ионлар миқдори кам бўлгани сабабли дастлаб ток ҳам жуда кичик бўлади. 2.68-расмдан кўриниб туриптики, титрлашда реакция натижасида $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$ ионларнинг миқдори кўпаяди ва ток кучи ҳам ортиб боради. Ток кучининг ортиши гексацианоферрат (II) ионларининг тахминан ярми титрланиб бўлгунича давом этади. Шундан кейин қайтарувчи ионларининг концентрацияси камая боради ва ток кучи ҳам камаяди. Эквивалентлик нуқтасида ток кучи нолга яқин бўлади, чунки $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ ионларининг концентрацияси ҳам деярли нолга тенг бўлади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада Ge^{4+} ионларининг ортиқчаси пайдо бўлади, шунинг учун энди катодда Ge^{4+} ионлари қайтариледи, анодда эса Ge^{3+} ионлари оксидланади ва ток яна кўпая бошлайди.

Кўриб чиқилган ҳолат титрланувчи система ҳам, титрант системаси ҳам қайтар бўладиган ҳолатга тааллуқлидир, яъни бунда оксидланган ва қайтарилган шакллар бири иккинчисига айланиб туради:



Бундай титрлаш турига иккинчи мисол сифатида темир (II)

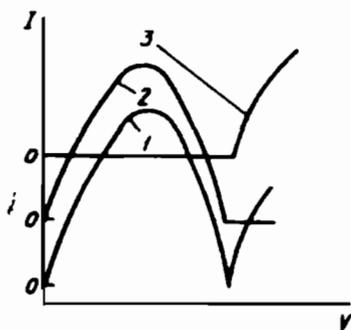
ионларини церий (IV) тузи билан титрлаш реакциясини келтириш мумкин:



Титрлаш эгри чизиги 2.68-расмда (9) тасвирланган шаклда бўлади.

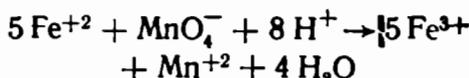
Церий (IV) тузини дастлабки улушларини қўшиб эритмада $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ оксидланиш-қайтарилиш жуфтчининг ҳосил бўлишига олиб келади ва занжирда ток пайдо бўлади, чунки система жуда қайтар бўлганлиги сабабли потенциаллар айирмаси минимал бўлганида ҳам катодда Fe^{3+} қайтарилади ва анодда Fe^{2+} оксидланади. Fe^{2+} нинг тахминан ярми реакцияга киришиб бўлгунича ток кучи ортиб боради, сўнгра камайиб, эквивалентлик нуқтасида деярли нолга тушади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин катодда Ce^{IV} қайтарилади, анодда эса Ce^{3+} оксидланади ва яна занжирда ток пайдо бўлади.

Агар титрланувчи система электрокимёвий қайтар, титрант системаси эса қайтмас бўлса, титрлаш эгри чизиги эквивалентлик нуқтасигача 2.69-расмда келтирилган I эгри чизик сингари бўлади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин ток қўпаймайди, балки нолга тенглигича қолади (2 эгри чизик) Мисол тарзида Fe^{2+} ни калий перманганат билан титрлашни келтириш мумкин:



2.69-расм. Турли моддаларни икки индикатор электрод ёрдамида титрлаш эгри чизиклари:

1 — қайтар система қайтар титрланади; 2 — қайтар система қайтмас усулда титрланади; 3 — қайтмас система қайтар усулда титрланади.



Кучланиш доимий бўлганида титрлашдан олдин занжирда ток пайдо бўлмайди, чунки Fe^{2+} нинг анодда электркимёвий оксидланиши учун анчагина катта кучланиш ($\sim 1,0 \text{ V}$) талаб этилади. Титрлаш давом этган сари эритмада Fe^{3+} ионлари қўпайиб боради ва $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфти қайтар бўлгани (Fe^{2+} нинг анодда оксидланиш потенциалли билан Fe^{3+} нинг катодда қайтарилиш потенциалли бир-бирига тенг) туфайли катод ва анодда электрод жараёнларини содир бўлиши учун минимал кучланишнинг ўзи етарлидир:





Титрлашда ток ортиб бориб, темирнинг эритмадаги оксидланган ва қайтарилган шаклларининг концентрациялари (50% титрлаб бўлинганида) максимал қийматига етади. Титрлаш давом эттирилганида эритмадаги Fe^{+2} нинг миқдори Fe^{+3} никига нисбатан камайиб боради, занжирдаги ток ҳам камайиб боради ва эквивалентлик нуқтасида қиймати нолга тенглашади. Титрант қўшиш яна давом эттирилганда титрантни оксидланиш — қайтарилиш жуфти $\text{MnO}_4^- / \text{Mn}^{+2}$ қайтмас бўлгани сабабли ток ўзгармайди, потенциаллар айирмасининг бу қийматида Mn^{+2} анодда оксидланмайди.

Иод эритмасини тиосульфат билан титрлашда ҳам титрлаш эгри чизиги худди шунга ўхшаш бўлади. Эквивалентлик нуқтасигача эритмада $\text{I}_2 \rightleftharpoons 2\text{I}^-$ қайтар система бўлади, оксидланган шакли 2I^- катодда қайтарилувчи ва қайтарилган шакли I_2 катодда оксидланувчи йод эритмасининг ярми титрланиб бўлгунича ток ортиб боради, сўнгра секин-аста камайиб эквивалентлик нуқтасида нолга тенглашади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин анодда эритмада ортиқча миқдорда пайдо бўлган тиосульфат ионлар оксидланади, лекин тетратионат катодда қайтарилмагани сабабли ток кучи ортмайди.

Агар қайтмас система қайтар система билан титрланса титрлашнинг эквивалентлик нуқтасигача бўлган оралиғида ток нолга яқин бўлиб қолади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада титрантнинг ортиқчаси пайдо бўлганида ток кучи ортади (3 эгри чизиқ). Титрлашнинг бу турига тиосульфат ионларни иод билан титрлашни киритиш мумкин. Эквивалентлик нуқтасигача эритмада тиосульфат — тетратионат (тетратионат аралашма тарзида бўлади) система мавжуд бўлади. Тетратионат катодда қайтарилмагани сабабли занжирда ток бўлмайди. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада $\text{J}_2/2\text{J}$ система пайдо бўлади ва занжирда тобора ортиб борувчи ток ҳосил бўлади.

Агар система $\text{J}_2/2\text{J}$ — сингари қайтар бўлса ток ўтиши учун жуда кичик (амалда нолга тенг) потенциаллар айирмаси талаб қилинади. Бунда ток потенциалнинг ортишига чизиқли боғланишда ортиб боради.

Агар система $2\text{S}_2\text{O}_3^{2-} / \text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ сингари қайтмас бўлса электродларга анчагина катта потенциаллар айирмасини қўйиш талаб этилади. Потенциал E га етганида анодда $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ионлар

оксидланади, катодда эса водород ионлари қайтарилади ва занжирда ток пайдо бўлади.

Занжирда ток пайдо бўлиши учун электродларга бериладиган потенциаллар айирмасининг қиймати титрланувчи модда ва титрантнинг табиатига боғлиқ бўлади. Бу қийматни аниқлаш таркибда реакция компонентларининг ҳар бирдан алоҳида-алоҳида бўладиган (оксидланган ва қайтарилган шакли билан бирга) эритмаларини оқидан полярографик текширишга асосланган.

Юқориди кўриб чиқилган титрлаш турларидан камда битта қайтар система иштирак этган ва шунинг учун титрлаш потенциаллар айирмасининг кичик қийматларида (10—30 мВ) олиб борилган эди. Аммо қайтмас системани қайтмас система билан ҳам титрлаш мумкин. Бу ҳолга мос келувчи титрлаш эгри чизиги ҳам 2.69-расмда келтирилган I эгри чизик шаклида бўлади. Аммо титрлаш потенциаллар айирмасининг каттароқ қийматларида олиб бериллади. Бу турдаги титрлашга, масалан, водород пероксидини каллий перманганат эритмаси билан титрлашни кiritиш мумкин.

Иккита индикатор электрод билан титрлаш усулидан, кўпинча, оксидланиш қайтарилиш реакцияларига асосланган аниқлашларда фойдаланилади. Лекин бу усулда чўктириш ва нейтраллаш реакцияларидан ҳам фойдаланиш мумкин. Бунга электрометрик деб аталувчи индикаторларни жорий қилиш туфайли эришилди. Масалан, келота эритмасини ишқор эритмаси билан титрлаш учун титрланувчи эритмага иод эритмасидан бир неча томчи қўшилади. Эквивалентлик нуқтасигача занжирда ток деярли бўлмайди. Эквивалентлик нуқтасидан кейин эритмада ортиқча ишқор пайдо бўлганида иодид ионлар ҳосил бўлади ва $I_2/2I^-$ жуфти вужудга келиб, у ток кучининг ортишига сабаб бўлади.

Чўктириш реакциясидан фойдаланилганда эритмага электрометрик индикатор тарзиди, одатда, реакция компонентларидан бири билан жуфт ҳосил қилувчи ион киритилади. Масалан Zn^{+2} , Ca^{+2} ва кўпинча бошқа катионларни гексацианоферрат (III) иштирокида гексацианоферрат (II) билан титрлаш мумкин.

Икки индикатор электрод билан титрлашнинг оддий амперметрик титрлаш усулига нисбатан катта афзаллиги шундаки, эквивалентлик нуқтасида ток кучи жуда кескин ўзгаради ва титрлаш эгри чизигини чизишга ҳам ҳожат

қолмайди. Бу эса анализни анча соддалаштиради ва тезлаштиради.

Амперметрик титрлашни амалга ошириш учун қуйидаги ишларни бажариш талаб этилади:

1. Электродларни ишлашга тайёрлаш учун улар HNO_3 (1:1) эритмаси билан яхшилаб ювилади ва дистилланган сувда кўп марта чайилади; томувчи симоб электрод учун симоб томишининг зарурий тезлиги ўрнатилади.

2. Амперметрик қурилма йиғилади ва ёки полярографдан фойдаланилганида электродларни қутбига риюя қилиб тегишли клеммаларга уланади.

3. Бюреткага титрант эритмаси тўлдирилади.

4. Титрлаш идишига текширилувчи эритма ва фон электролит эритмаси солиб, электродлар ботирилади.

5. Ишни бажариш учун зарур бўлган потенциал потенциометр ёки реостат воситасида ўрнатилади ва индикатор электроднинг айланиш частотаси минутига 200—600 марта оралиғида бўладиган қилинади. Томувчи симоб электрод ёки иккита индикатор электроддан фойдаланилганида эритмани аралаштириш учун магнитли аралаштиргич ишлатилади.

6. Эритма титрантни 0,1 мл дан қўшиб титрланади ва микроамперметрнинг кўрсатишлари кескин ўзгаришигача қайд қилиб борилади. Титрлаш эквивалентлик нуқтаси яқинида титрантни оз-оздан қўшиш йўли билан бир неча марта такрорланади.

7. Титрлаш натижалари бўйича $i-v$ координаталарда титрлаш эгри чизиғи чизилади ва эгри чизиқнинг синиши (эгилиши) бўйича эквивалентлик нуқтасига мос келувчи титрант ҳажми аниқланади. Шундан кейин эритманинг титрлашдан олдин суюлтирилганлигини эътиборга олиб, аниқланувчи модда миқдори ҳисоблаб чиқилади. Ҳисоблашда титриметрияда фойдаланиладиган формулалар қўлланилади.

8. Титрлаш тугагач, амперметрик қурилма қисмларга ажратилади: ток манбаидан узилади, электродлар ва бюретка дистилланган сув билан ювилади. Таққослаш электроди КСI нинг тўйинган эритмасига (ёки электродга қўйилган бошқа электролитга) ботириб қўйилади; қаттиқ электродлар ҳавода сақланади, томувчи симоб электроднинг капилляр найчаси эса дистилланган сувда сақланади.

Потенциални танлаш учун титрлаш олдидан токи бў-

йича титрлаш олиб бориладиган электр-кимёвий фаол бирикманинг вольтампер эгри чизиғи қайд этилади.

Амперметрик титрлашнинг афзалликлари. Бошқа физик-кимёвий титрлаш усуллариға (потенциометрик, кондуктометрик), шунингдек, ҳажмий индикаторли титрлашға нисбатан амперметрик титрлашнинг афзаллиги шундаки, бу усулда титрлаш эгри чизиғини тузиш учун эквивалентлик нуқтасидан узоқроқда жойлашган бир неча нуқтани олишнинг ўзи кифоя ва бу нуқталар эритмада реакцияға киришувчи моддалардан бирининг ортиқчаси мавжудлигида олинади.

Амперметрик титрлашда чўктириш реакцияларидан фойдаланилганда титрлаш эгри чизиғи учун нуқталар чўкманинг эрувчанлиги эквивалентлик нуқтасидан камроқ бўлган шароитда олинади. Шу туфайли бу усулдан анча яхши эрувчан чўкмалар ҳосил қиладиган моддаларни аниқлашда на потенциометрик ва на индикатор усуллар яхши натижа бермайдиган ҳолларда фойдаланиш мумкин. Бундан ташқари, анализнинг бошқа электрометрик усулларида фарқли равишда бу усул модданинг жуда суюлтирилган эритмалардаги (полярографик усулдагидан ҳам кўпроқ суюлтирилган) кам миқдорларини аниқлашға имкон беради.

Полярографияда аниқланувчи модда концентрацияси 10^{-4} моль/л дан кам бўлганида аниқланувчи ион тўлқини жуда кичик бўлади, гальванометрнинг сезгирлигини ошириш эса аниқлашни қийинлаштирувчи қолдиқ ток таъсирининг кучайишиға олиб келади. Амперметрик титрлашни модда концентрацияси 10^{-6} моль/л бўлганида ҳам ўтказиш мумкин. Шу сабабли эквивалентлик нуқтасидан кейин электродда титрант ионининг оксидланиши ёки қайтарилишиға мувофиқ келадиган ток кучи анчагина катта бўлиши мумкин, бунда эквивалентлик нуқтасида титрланувчи ионнинг концентрацияси оз бўлишиға қарамай титрлаш эгри чизиғидаги эгилиш кескин бўлади.

Амперметрик титрлаш усулида органик реактивлардан кенг фойдаланиш мумкин. Потенциометрик титрлашда эса тегишли индикатор электродлар йўқлиги туфайли кўпинча бу реактивларни ишлатиш мумкин бўлмайди.

Индифферент электролитнинг табиати, капилляр хараakterистикаси ва симоб босими аниқлаш натижалариға полярографик аниқлашлардаги каби таъсир кўрсатмагани сабабли амперметрик титрлаш усулининг аниқлиги юқориқ бўлади.

Амалда қўлланиши. Вольтамперметрия усули кўпчилик металлларни аниқлаш учун қўлланилади. Кадмий, кобальт, мис, қўрғошнинг, марганец, никель, қалай, рух, темир, висмут, уран, ванадий ва кўпгина бошқа металлларни рудалар, концентратлар, қотишмалар ва бошқа табиий ҳамда техник объектлар таркибидан аниқлаш мумкин. Шунингдек, кўпчилик органик бирикмаларни ҳам аниқлаша бўлади.

Ярим тўлқин потенциаллари бир-биридан анчагина фарқланадиган ($\Delta E_{1/2} \geq 1,0\text{В}$) бўлганда аралашмадаги бир неча компонентни бир-биридан ажратмай туриб миқдорий аниқлаш мумкин.

Полярографик усулдан биологик муҳим материаллар: қон, зардоб ва бошқаларни текширишда кенг фойдаланилади.

Амперметрик титрлашдан турли табиий ва техник сувлардаги, минерал хом ашёдаги ва уни қайта ишлаш маҳсулотларидаги катион ва анионларни аниқлаш учун фойдаланилади.

Амперметрик титрлашга тезкорлик, танловчанлик, сезгирлик хос бўлиб, уни 10^{-5} моль/л ва ундан ҳам суюлтирилган эртмаларда, лойқа ва рангли эртмаларда ўтқазиш мумкин.

Вольтамперметрия усули анча универсалроқ бўлгани учун ундан турли-туман объектларни текшириш учун фойдаланиш мумкин.

Полярографик анализда хатолик одатдаги шароитда 10^{-3} — 10^{-4} моль/л концентрацияли эртмалар учун $\pm 2\%$ ни ташкил қилади, янада суюлтирилган эртмалар билан ишланганда эса хатолик $\pm 5\%$ гача етади.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Полярография усулини таърифлаб беринг.
2. Оддий полярографик асбобнинг схемасини чизинг ва анод, катод полярографиясининг моҳиятини айтиб беринг.
3. Вольт-амперометрик эгри чизикни чизиб, тушунтириб беринг.
4. Диффузион ток деб нимага айтилади ва у қандай вужудга келади?
5. Илькович тенгласини ёзиб, таърифлаб беринг.
6. Оддий полярографининг схемасини келтиринг.
7. Симоб микроэлектроднинг афзаллигини тушунтириб беринг.
8. Тўлқин баланглиги деганда нима тушунилади?
9. Сифат полярографик анализи қандай параметрларини аниқлашга асосланган?
10. Потенциал ярим тўлқин нима ва у нималарга боғлиқ?
11. Полярографияда қандай миқдорий аниқлашлар бор?
12. Полярография фони деганда нима тушунилади?

13. Полярография усулининг афзаллик ва камчиликларини айтиб беринг, қўлланиш соҳасига мисол келтиринг.

14. Амперметрик титрлашда қандай электродлар индикатор ва таққослаш электроди сифатида қўлланилади?

15. Амперметрик титрлашнинг моҳияти нимада?

16. Амперметрик титрлаш қандай шароитда олиб борилади?

17. Қандай реакциялар амперметрик титрлаш учун қўлланилади? Мисоллар келтиринг.

18. Амперметрик титрлаш эгри чизиғи намуналарини чизиб, мисоллар келтиринг.

19. Амперметрик титрлашда эквивалент нуқтаси қандай аниқланади?

20. Амперметрик титрлашда каломель электродда қандай реакция содир бўлади?

21. Амперметрик титрлашнинг қандай афзаллик ва камчиликлари бор?

22. Амперметрик титрлаш асбобининг схемасини чизинг.

23. Pb^{2+} ионни ток бўйича титрлаш қандай реакцияга асосланган?

24. Pb^{2+} ионни калий дихромат токи бўйича титрлаш қандай реакцияга асосланган?

25. Висмут (III) ни комплексон (III) ва рухни калий гексаціаноферрат билан ўзаро таъсир реакцияси тенгламаларини ёзинг.

26. Амперметрик титрлашда висмутни ва рух миқдорини ҳисоблаш формуласини келтиринг.

ХРОМАТОГРАФИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

3.1-§. УМУМИЙ МАЪЛУМОТ

Кимёвий бирикмаларни ажратиш, анализ қилиш ва хоссаларини текширишнинг кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллари орасида хроматографик анализ усуллари муҳим ўринни эгаллайди.

Хроматографик анализ усуллари соддалиги, самарадорлиги, танловчанлиги, тезкорлиги, шунингдек, уни бошқа физик-кимёвий усуллар билан биргаликда автоматлаштириш мумкинлиги туфайли кенг тарқалган.

Хроматография усулларининг ўзига хос хусусияти уларнинг универсаллигида бўлиб, турли конценграцияларда олинган аорганик ва органик қаттиқ, суюқ ҳамда газсимон моддаларни ажратиш ва аниқлашга имкон беради. Бу усулларнинг яна бир муҳим томони шундаки, улар ёрдамида хоссалари бир-бирига яқин бўлган бирикмаларни тўла ва осон ажратиш мумкин.

Хроматография текширилувчи объектларни сифат ва миқдорий анализ қилишга, моддаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганишга, технологик жараёнларни назорат қилиш ва автоматик бошқаришга имкон беради. Кейинги вақтларда хроматография атроф муҳитни назорат қилишнинг асосий усулларида бири бўлиб қолди.

Хроматографияга рус ботаник олими М.С. Цветнинг тадқиқотлари ва унинг 1903 йилда босиб чиқарилган «Адсорбцион ҳодисаларнинг янги категорияси ва уларнинг биокимёвий анализда қўлланилиши» номли мақоласи асос солди.

Ўзи таклиф этган усулнинг асосларини Цвет қуйидагича таърифлайди: «Аралаш эритма адсорбент устуни орқали филтрланганда пигментлар турли рангдаги алоҳида зоналарга ажралади. Мураккаб пигментнинг турли таркибий қисмлари спектрдаги ёруғлик нурлари

сингари адсорбент устунида маълум қонуният асосида бир-биридан ҳар хил рангли қаватма-қават бўлиб ажралади ва уларни сифат жиҳатдан аниқлаш имкони туғилади. Бундай ранг-баранг препаратни мен хроматограмма деб, тегиншли усулни эса хроматографик усул деб атадим».

Моддаларни хроматографик ажратиш усуллари сорбция жараёнларига асосланган. Бу ерда сорбция деганда газ, буг ёки эриган моддаларнинг қаттиқ ёки суюқ ютувчиларга (сорбентлар) ютилиши тушунилади. Тескари жараён десорбция дейилади. Сорбция тушунчаси умумий бўлиб, у адсорбция (фазанинг сиртига ютилиш) ва абсорбция (фазанинг ҳажмига ютилиш) дан иборат.

Сорбцияни икки йўл билан: статик ва динамик шароитда амалга ошириш мумкин. Статик сорбция — иккала фазанинг нисбий ҳаракатсиз ҳолатида рўй берувчи сорбцион жараён бўлиб, модданинг фазалар орасида тақсимланиш мувозанати қарор топиши билан яқунланади. Динамик сорбция ҳаракатчан фаза ҳаракатсиз фазага нисбатан бир йўналишда силжийдиган сорбцион жараёндир. Моддалар аралашмасини хроматографик ажратиш усули динамик сорбция жараёнига асосланган. Барча хроматографик усулларнинг моҳияти шундаки, таркибий қисмларга ажратиладиган модда ҳаракатчан фаза (суюқ ёки газсимон) билан биргаликда ҳаракатсиз сорбент (ҳаракатсиз фаза) қатлами орқали ўтади, ютилиши турлича бўлгани учун сорбент орқали турлича тезликда ўтади. Аралашмаларни ажратишнинг баъзи турларидан фарқли равишда хроматографик усулларнинг ўзига хос хусусияти сорбция ва десорбция жараёнларининг сорбентнинг янги қатламларида кўп марта такрорланишидир. Бу эса ажратишнинг жуда самарали бўлишини таъминлайди. Демак, хроматография аралашмаларни ажратишнинг динамик, сорбцион усули бўлиб, у моддаларни икки фаза орасида тақсимланишига асосланган (фазалардан бири ҳаракатчан бўлиб, иккинчиси қўзғолмас) ва сорбция ҳамда десорбция жараёнларининг кўп марта такрорланиши билан боғлиқ.

Хроматографик усулларни классификациялашнинг турли йўллари бор.

1. Қўзғалмас ва ҳаракатчан фазаларнинг физик табиатига қараб суюқлик хроматографияси (ҳаракатчан фаза суюқ бўлганида) ва газ хроматографияси (ҳаракатчан фаза газ бўлганида). Суюқлик хроматографияси-

ни ўз навбатида қўзғолмас фазанинг агрегат ҳолатига қараб қаттиқ-суюқ фазали хроматографияга (ҚСХ) (қўзғолмас фаза қаттиқ модда) ва суюқ-суюқ фазали хроматографияга (ССХ) (қўзғолмас фазаси суюқлик) ажратиш мумкин. «Суюқлик-суюқлик» хроматорграфияси (ССХ) кўпинча, тақсимловчи хроматография, деб юри-тилади.

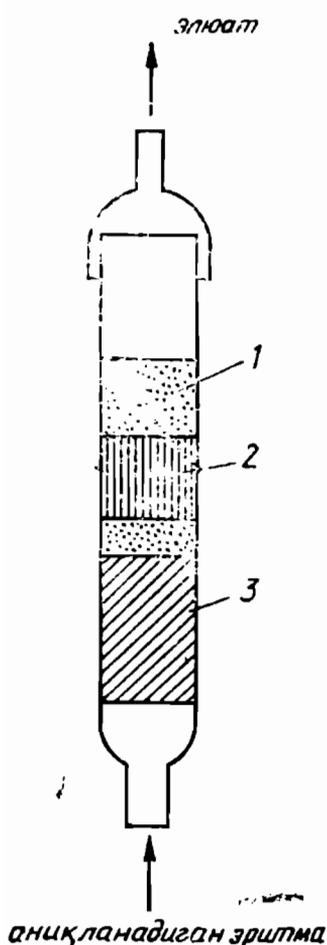
Газ хроматографияси қўзғолмас фазанинг агрегат ҳо-латига қараб «газ-адсорбцион» (ГАХ) ва «газ-суюқлик» хроматографиясига (ГСХ) ёки газ тақсимловчи хрома-тографияга бўлинади.

2. Сорбция механизмига қараб хроматография моле-куляр ва хемосорбцион хроматографияга бўлинади. Мо-лекуляр хроматографияда қўзғолмас фаза (сорбент) би-лан ажратилаётган аралашманинг таркибий қисмлари орасидаги ўзаро таъсир кучлари табиати бўйича моле-кулалараро Ван — дер-Ваальс кучларидир. Хемосорбци-он хроматографияга ион алмашиш, чўктириш, комплекс ҳосил қилиш (ёки лиганд алмашиш), оксидланиш-қайта-рилиш хроматографияси киради. Хемосорбцион хрома-тографияда тегишли кимёвий реакциялар сорбцияга са-баб бўлади.

3. Хроматографиялаш усуллари бўйича фронтал, очилтириш (элюент) ва сиқиб чиқариш хроматография-ларига бўлинади. Аналитик кимёда кўпинча, очилтириш усули қўлланилади.

4. Бажариш техникаси бўйича колонкали (найли) хро-матография (қўзғолмас фаза найда жойлаштирилган) ва юза қоғоз хроматографияси ҳамда юпқа қатламли хро-матографияларга (қўзғолмас фаза сорбент қоғоз вара-ғига ёки шиша ва металл пластинкага юпқа қатлам қилиб жойлаштирилган) ажратилади.

Хроматографик анализнинг моҳияти қуйидагилардан иборат. Колонкага (сорбентнинг юпқа қатламига, ёки қоғоз лентага) ажратиладиган аралашмадан озгина (қўзғолмас фаза сиғимидан жуда кичик ҳажмда) соли-нади. Аралашманинг таркибий қисмлари сорбентнинг юқори қатламларида (текис юзадаги хроматографияда эса намуна солинган жойда) ютила бошлайди. Бунда яхши ютилмайдиган компонент колонка бўйлаб кейинги қатламларга (қоғозда доғнинг чеккалари томон) яхши ютиладиганларига нисбатан каттароқ тезлик билан ўта-ди. Дастлабки хроматограмма ҳосил бўлади, унда ара-лашма таркибий қисмларга ҳали тўлиқ ажралмаган бў-



3.1-расм. Хроматографик колонка:

1 — адсорбент (ютувчи модда);
2 — 3 — ҳаракатчан (текширилаётган) фаза.

лади. Аралашмани таркибий қисмларига тўлиқ ажратиш учун дастлабки хроматограммани очилтириш (аралашма таркибий қисмларини эритувчида эритиш) керак. Бунинг учун хроматографик колонка бирор эритувчи билан ювилади. Хроматограмма очилтирилганда аралаш зоналар алоҳида зоналарга ажралади, уларнинг ҳар бирида алоҳида модда бўлади, кейин бу зоналар колонка бўйлаб аралашиб кетади. (3.1-расм). Бунда қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар орасида тақсимланиш коэффициенти катта бўлган моддалар колонка бўйлаб тезроқ ҳаракатланади ва колонка ҳаракатчан фаза билан етарли даражада ювилганда колонкадан биринчи бўлиб чиқади. Колонкадан чиқаётган элюат фильтрат таркибида аралашманинг алоҳида компонентлари бўлади, уларни бирор идишга йиғиш ва мос келувчи усуллар билан текшириш мумкин.

Ҳар қандай сорбция жараёнининг ўзига хос тақсимланиш константаси ($K_{\text{тақс.}}$) бўлади. Бу константа маълум бир шаклдаги модданинг қўзғалмас фазадаги мувозанат концентрациясининг (C_1) модданинг ҳаракатчан фазадаги концентрациясига (C_2) нисбатидан иборат:

$$K_{\text{тақс.}} = C_1 / C_2$$

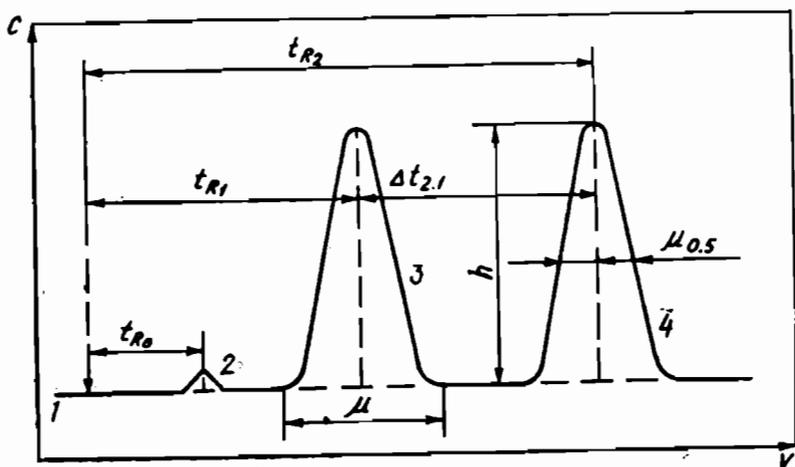
Хроматографияда аниқланувчи модда иккала фазада ҳам бўлиши мумкин. Бу ҳолда тақсимланиш коэффициенти K_D аниқланувчи модда А нинг мувозанат ҳолатида фазалар орасида тақсимланишини белгилайди ва қуйидаги ифодаловчи коэффициентдан фойдаланилади:

$$K_D = C_{A_{\text{қўзғ}}}/C_{A_{\text{хар}}}$$

бунда $C_{A_{\text{қўзғ}}}$ ва $C_{A_{\text{хар}}}$ турли шакллардаги А модданинг (микродорининг) тегишлича қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалардаги умумий аналитик концентрацияси. Тақсимланиш коэффициенти аниқланувчи модда табиатига, қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар табиатига, температурага, рН га, суюқлик хроматографиясида эса эритманинг концентрацияси ва ион кучига боғлиқ бўлади.

Айни модда зонасининг ҳаракатланиш (силжиш) тезлиги тақсимланиш коэффициенти K_D га тесқари мутаносибдир. K_D нинг қиймати катта бўлганда модданинг кўпроқ қисми ҳаракатсиз фазада бўлиб, жуда секин силжийди. K_D кичик бўлганда модда колонка бўйлаб ҳаракатчан фаза билан бирга тез ҳаракатланади. K_D қиймати турлича бўлган ҳар қандай иккита модда турли тезлик билан ҳаракатланади ва бу хроматографик ажратиш усулининг асосий омил ҳисобланади.

Хроматограмманинг параметрлари. Агар ҳаракатчан фаза оқимининг маълум хоссасини сорбент қатлаидан чиқишида вақт бирлигида ёки ҳаракатчан фаза ҳажмида ўзгариши қайд қилиб турилса, регистратор лентасида чиқиш хроматографик эгри чизиги — хроматограмма ёвнлади (3.2-расм). Чиқиш эгри чизигининг тутиб қолиш параметрлари деб аталувчи параметрлари аралашмада-



3.2-расм. Дифференциал хроматография эгри чизиклари:

1 — ноль чизик; 2 — сорбцаланмайдиган компонентга хос чизик; 3, 4 — аналит қилинган компонентларга тегишли чизиклар

ги моддаларни ажратиш натижаларини ифодалаш воситаси бўлиб хизмат қилиши мумкин.

Ажратилувчи моддаларга нисбатан қўзғалмас фазанинг сорбцион қобилияти тутиб туриш вақти t_R билан тавсирланади. Бу хроматограммада моддани сорбент қатламига киритиш пайтидан модданинг сорбент қатламидаги максимал концентрацияда ҳаракатчан фаза оқимида чиқишини очилгириш пайтигача бўлган ораллиқни кўрсатади. Бунда ҳаракатчан фазанинг сорбент қатламидан ўтган ҳажми тутиб қолиш ҳажми v_R дейилади:

$$v_R = t_R \cdot v$$

бу ерда v — ҳаракатчан фазанинг ҳажми тезлиги.

$t_{R_0}(v_{R_0})$ орқали ютилмайдиган компонентнинг тутилиб қолиш вақти (ҳажми) белгиланади.

Чиқиш эгри чизигининг (чўққининг) баландлиги h чўққининг максимумидан ноль чизигигача туширилган тик чизиқдир. Ноль чизиги хроматограмманинг бир қисми бўлиб, колонкадан тоза ҳолдаги ҳаракатчан фаза чиқиши пайтидаги детектор сигнаolini қайд этиш натижасида олинади. Чўққи кенглиги μ — эгри чизиқнинг букилиш нуқталарда эгри чизиққа ўтказилган уринмаларнинг ноль чизиқда кесган кесмаси ёки баландлик ўртасидаги $\mu_{0,5}$ чўққи контури нуқталари орасидаги масофа.

Хроматографик ажратишнинг самарадорлиги. Хроматографиялаш жараёнида модда сорбент қатламлари орқали ҳаракатланиб, қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар орасида тақсимланади. Бунда модда зонаси ювилиб аралашиб кетади. Икки ёнма-ён компонент зоналари қанча кўп ювилиб кетган бўлса, уларни бир-биридан ажратиш шунча қийин бўлади. Хроматография зонасининг ювилиб кетиш ўлчами эквивалент назарий тарелкалар баландлиги ЭНТБ ёки N ҳисобланади.

Колонкали хроматография учун назарий тарелкалар сони N қуйидаги формулаларга асосланиб ҳисоблаб топилади:

$$N = 5,54(t_R/\mu_{0,5})^2$$

$$N = 15(t_R/\mu)^2$$

ЭНТБ қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$\text{ЭНТБ} = L/N$$

бу ерда L — колонканинг узунлиги, мм.

Этти нини қиймати қанча кичик бўлса, колонка шунча самарали ишлайди ва хроматограммада чўққилар шунча тик бўлади.

Ажратишни баҳолаш мезони. Хроматографик ажратишни миқдорий жиҳатдан баҳолаш учун тажриба параметрларига: сорбент табиатига, хроматографиялаш температураси ва бошқаларга боғлиқ равишда ажратиш сифатини тавсифловчи мезонлардан фойдаланилади. Улар қаторига ажратиш даражаси (фактори) α , танловчанлик мезони K_T , ажратиш мезони R киради. Ажратиш даражаси α ажратилувчи ара-лашмадаги компонентларнинг нисбий тутиб қолинишини, қўзғалмас фазанинг танловчанлигини тавсифлайди. α қуйидаги формула ёрдамида ҳисоблаб топилади:

$$\alpha = (v_{R_2} - v_{R_0}) / (v_{R_1} - v_{R_0}) = (t_{R_2} - t_{R_0}) / (t_{R_1} - t_{R_0}) = \frac{K_{D_2}}{K_{D_1}}$$

Ажратиш даражаси α 1 дан ∞ гача ўзгаради.

Танловчанлик мезони K_T сорбентнинг танловчанлигини тавсифлайди, у қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$K_T = (v_{R_2} - v_{R_1}) / (v_{R_2} + v_{R_1}) = (t_{R_2} - t_{R_1}) / (t_{R_2} + t_{R_1})$$

Танловчанлик мезони K_T нинг қийматлари 0 дан 1 гача ўзгаради. $K_T = 0,4$ бўлганда компонент тўлиқ ажратилган бўлади.

Ажратиш мезони R ажратиш тўлиқлигига колонка самардорлигининг ва сорбент танловчанлигининг таъсирини ҳисобга олади. У қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$R = 2 \Delta t_{R_{2,1}} / (\mu_1 + \mu_2)$$

Ажратиш мезони R 0 дан ∞ гача қийматларга эга бўлиши мумкин. $R = 1$ бўлганда компонентлар тўлиқ ажратилади.

3.2-§. АДСОРБЕНТЛАР

Ҳозирги тез бажариладиган суюқлик-адсорбцион хроматографиясида (САХ) юқори танловчанлик ва самардорликни таъминлабгина қолмай, шунингдек, хроматография жараёнини газ хроматографиясидаги каби тезликда олиб боришни ҳам таъминловчи адсорбентлардан фойдаланилади. Бунинг учун адсорбент сиртининг тегишли ютиш хоссаларидан ташқари, маълум ўзига хос тузилиши (ғовакларининг диаметри, чуқурлиги, сони) ҳам муҳимдир. Булардан ташқари, адсорбент яна қуйидаги

хоссаларга эга бўлиши керак: 1) етарли даражада танловчан, 2) кимёвий ва каталитик жиҳатдан инерт; 3) адсорбция изотермаси тўғри чизиқликка яқин; 4) Механик пишиқлиги анча катта бўлиши керак.

Арсорбентнинг танловчанлиги биринчи навбатда унинг сиртининг ютилузчи модда билан ўзаро таъсир кучига боғлиқ. Қутбсиз адсорбентларда бу ўзаро таъсир кучлари дисперсион кучлар бўлади. Модданинги қутбли адсорбент сиртига ютилишида водород боғланиш ҳосил бўлиши ёки бошқа қутбли ўзаро таъсир кучлари муҳим аҳамиятга эга бўлади.

Классификациялаш жиҳатдан адсорбентларни уч турга бўлиш мумкин: I тури нонспецифик адсорбентлар, уларга графитланган қурум киради. Бу турдаги адсорбентлар сиртида алмашилишга қодир функционал группа ва ионлар бўлмайди. Юқори молекуляр углеводородларни, масалан, полиэтиленни ҳам шу турга киритиш мумкин.

II тури — специфик адсорбентлар, уларнинг сиртида маълум жойларда мусбат зарядлар, масалан силикагелларда гидроксил группалар, цеолитларда катионлар тўпланган бўлади. Бу турдаги адсорбентларга айрим четки звеноларида электрон зичлиги тўпланган молекулалар билан ўзига хос таъсирланиш характерлидир.

III тур — сиртида электрон зичлиги тўпланган боғланишлар ёки атомлар группалари бўлган специфик адсорбентлар. Бундай адсорбентлар нонспецифик адсорбентлар сиртига электрон зичлиги тўпланган молекулаларнинг моноқатламини жойлаштириш йўли билан олинади. Бу турдаги адсорбентларга қутбли серғовак полимерлар киради.

Адсорбентлардаги хроматографик зоналарнинг ювилиб кетиш сабабларини кўриб чиқишда шуни назарда тутиш керакки, адсорбция изотермаси кўпинча тўғри чизиқ шаклида бўлмайди, натижада зонанинг орқа томони асимметрик ювилиб кетади ва хроматограмма «дум» лар пайдо бўлади.

Яхши адсорбиланувчи моддаларнинг хроматографик зоналари ювилиб кетишининг сабабларидан бири адсорбция изотермасининг тўғри чизиқли бўлмагани туфайли ювилиб кетишидан ташқари, ташқи диффузион масса ўтказишнинг секин боришидир. Бу адсорбентларда тор новаклар мавжудлиги орқали тушунтирилади. Адсорбент

говакларини кенгайтириш ювилиб кетишни камайтириш ва анализ тезлигини оширишнинг самарали воситасидир.

Адсорбентлар камдан-кам ҳолларда барча айтилган талабларга жавоб беради. Адсорбентларнинг айримлари баъзи моддаларни қайтмас тарзда ютади, бошқалари каталитик таъсир кўрсатади, учинчилари хроматографияланувчи моддаларнинг полимерланишига имкон беради. Шунинг учун газ-адсорбцион хроматографияда, кўпинча, адсорбентларни модификациялашдан фойдаланилади. Адсорбентлар қуйидагича модификацияланади: 1) кислота, ишқор ёки анорганик тузлар билан ишлов бериш; 2) қутбли адсорбентлар сиртидаги гидроксил группаларни хлорсилан ёки бошқа моддалар воситасида боғлаш; 3) сув буғи билан тўйинтириш; 4) геометрик модификациялаш.

Биринчи усул халақит берувчи аралашмаларни, масалан силикагел каби адсорбентлардаги металл оксидларини чиқариб юборишни таъминлайди. Иккинчи усулда адсорбент сиртда жойлашган фаол группалар нофаол группаларга алмаштирилади. Масалан, силикагелни силанлашда гидроксил группалар нофаол металл группаларга алмашинади.

Учинчи усулда адсорбентларнинг дезактивацияси, яъни фаоллигининг камайиши содир бўлади. Масалан, сув буғлари миқдорини ўзгартириш натижасида алюминий оксидининг адсорбцион фаоллигини ўзгартириш мумкин. Бундан ташқари, адсорбент юзасига буғланмайдиган органик суюқликлар киритиш уларнинг фаоллигини пасайтиради. Бу усул қуруқ ташувчи юзасига суюқ фаза киритиш сингаридир. Геометрик модификация усули адсорбентларни 900—1000°C да қиздиришдан иборат бўлиб, бунда қовушиб қолиш натижасида адсорбентдаги говакларнинг структураси ўзгаради ва ультраговаклар йўқолиб, адсорбент сиртида фақат йирик говаклар қолади.

Кейинги вақтларда қаттиқ инерт ташувчи юзасига адсорбент чангини ўтказиш орқали адсорбентларни модификациялаш усули тарқалмоқда. Адсорбент чангини капиллярнинг ички деворларига ҳам шимдириш мумкин. Бунда газ-суюқлик капилляр хроматографияси газ-адсорбцион капилляр-хроматографиясига айланади.

Газ-адсорбцион хроматографияда турли маркали силикагеллар, активланган кўмир, графитланган қурум сингари қутбли адсорбентлар ишлатилади Молекулала-

рининг геометрик ўлчамлари турлича бўлган моддалар аралашмасини таркибий қисмларга ажратиш учун, кўпинча молекуляр элаклардан — цеолитлардан фойдаланилади. Кейинги вақтларда адсорбентлар сифатида ғовак полимерлар тобора кенгроқ ишлатилмоқда.

Силикагель капилляр структурали гидрофиль сорбент бўлиб, унинг адсорбцион қобилияти юзасида жойлашган силанол $\equiv \text{SiOH}$ группаларининг мавжудлиги туфайлидир, бу группалар сорбат молекулалари билан водород боғланиш ҳосил қилади.

Алюминий оксиди катта солиштирама юзали қутбли сорбент бўлиб, органик адсорбентларга нисбатан унинг иссиққа чидамлилиги юқори ва адсорбцион сифими кичикроқ бўлади.

Цеолитлар кристалл панжарасидаги ғовакларининг ўлчамлари муайян ва ўзгармас бўлган синтетик сорбентлар бўлиб, улар молекуляр элаклар дейилади.

Ғовак шишалар ғоваклари бир-бири билан тутшиб бикр фазовий панжара ҳосил қилган боросиликат шишалардир. Улар қаттиқ инерт ташувчилар сифатида газсуюқлик хроматографиясида ишлатилади. Ғовак шишаларнинг адсорбцион хоссалари уларда силанол группалар мавжудлиги туфайли бўлиб, бу группалар молекуласида электродонор функционал группалар бор моддалар билан водород боғланиш ҳосил қилади. Ғовак шишаларнинг шу мақсадда ишлатилувчи бошқа материаллардан асосий фарқи уларнинг кимёвий инертлиги, ғовакларининг ўлчамларини назорат қилиш мумкинлиги ва регенерация қилиш осонлигидадир.

Активланган кўмирлар жуда серғовак тузилган адсорбентлар бўлиб, улар углеводородлар ва уларнинг ҳосилаларини, ароматик бирикмаларни, бўёқ моддаларни танлаб адсорбिलाди (ютади). Қуйи спиртлар, карбонат кислоталар ва мураккаб эфирларни камроқ ютади.

Графитланган қурум одатдаги қурумга 3000°C да вакуумда ёки инерт газ муҳитида ишлов бериш орқали олинади. Графитланган қурум сиртининг адсорбцион хоссалари графит группасининг адсорбцион хоссаларига жуда яқин бўлиб, улар носпецифик адсорбентлар қаторига киради.

Полимер сорбентлар кейинги вақтларда газ хроматографиясида кенг ишлатила бошланди. Стирол, этилстирол ва дивинилбензол асосида тайёрланган ғовак мате-

риаллар энг кўп ишлатилади. Говак полимерлар механик жиҳатдан пишиқ, сирти катта, танловчанлиги кучли ва термик жиҳатдан анча барқарор бўлади.

Говак полимерлар жуда танловчан адсорбентлар сифатида газ-адсорбцион ва суюқлик-адсорбцион хроматографиясида кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратишда, шунингдек, газ-суюқлик хроматографиясида ташувчи сифатида ишлатилади.

Юза қатламли сорбентлар кейинги вақтлардагина ишлатила бошланди. Фаол моддалари ташувчининг фақат ташқи юзасида бир текисда тақсимланган сорбентлар юза қатламли сорбентлар дейилади. Фаол модда сифатида қаттиқ ёки суюқ сорбент хизмат қилиши мумкин. Сорбент қатламининг юпқалиги ва ютиладиган моддаларнинг сорбентга етиб бориши осонлиги туфайли сорбентларнинг сирт қатламларида масса узатишга қаршилик камаяди ва, демак, сорбцион қатламда туриш вақти қисқаради. Бу эса хроматографик колонканинг самардорлиги ортишига олиб келади.

Юзаси говак адсорбентларда (ЮФА) чуқур говаклар бўлмагани сабабли говаклардаги ҳаракатчан фазада моддаларнинг тугилиб туриш вақти қисқаради ва масса алмаши тезлиги ортади. ЮФА жараёни мувозанатга яқин шароитларда, ювилиб кетиш тезлигини сусайтирмай олиб бориш имконини беради. Булардан ташқари, ЮФА механик пухталиги катта бўлади, чунки уларнинг ўзаги одатда шиша соққачалардан иборат бўлади. ЮФА жуда яхши регенерацияланади ва оқимга нисбатан оз қаршиликка эга.

ЮФА нинг адсорбцион хоссалари юза говак қатлами сифатида ишлатилувчи модданинг табиатига боғлиқ. Масалан, фаол қатлами силикагель бўлган ЮФА ҳажмий говак силикагеллар каби ишлатилаверади. Уларда аминлар, амидлар, пестицидлар ва қутбли кўпчилик бошқа моддалар анализ қилинади. Фаол қатлами полимерлардан иборат ЮФАлар ҳам ишлатилади.

Хоссаларининг мажмуи жиҳатдан ЮФА лар селектив ва жуда самарали адсорбентлар сифатида ҳозирги юқори тезликли суюқлик адсорбцион хроматографияси (САХ) да ишлатиш учун энг яроқли адсорбентдир.

Адсорбент танлашда САХ да юзага келувчи қуйидаги уч муаммога эътиборни қаратиш зарур:

1) аниқланувчи моддаларнинг колонкада адсорбент

билан кимёвий ёки каталитик таъсирланиши натижасида йўқолиши ёки ўзгариши; 2) адсорбент ишлашини тиклаш қийинлиги ва 3) колонканинг барқарор ишламаслиги.

Ишлатиладиган адсорбентлар одатда кислота ёки асос хоссаларига эга бўлади. Шу сабабли муҳит рН га сезгир хроматографияланувчи моддалар ўзгариб қолиши мумкин. Масалан, адсорбент иштирокида кўпинча моддаларнинг оксидланишга мойиллиги ортиб кетади. Бундай ҳоллар адсорбент танлашда эътиборга олиниши керак. Шунинг учун адсорбентларга олдиндан ишлов берилади ёки модификацияланади. Масалан, сувда узоқ ювиш билан кислоталилик хоссаси камайтиради. Хроматографиялашни азот муҳитида олиб бориш ёки эритувчига антиоксидантлар (оксидланишга тўсқинлик қилувчи моддалар) қўшиш йўли билан оксидловчиларнинг таъсирини камайтириш мумкин. Энг яхши антиоксидантлардан бири 2,6-диучламчи бутил *n*-крезолдир.

Газ ташувчи. Газ-ташувчини танлаш, асосан, икки муҳим омилга — колонканинг самарадорлиги ва сезгирлиги, шунингдек, детекторнинг ишлаш принципага боғлиқ. Бирор газни газ ташувчи сифатида ишлатиш мумкинлиги унинг физикавий ва кимёвий хоссаларига қараб аниқланади. Буларга газнинг диффузияланиш коэффициенти, қовушоқлиги, кимёвий инертлиги, сорбцион хоссалари киради.

Газнинг реакцияга киришиш қобилияти муҳим роль ўйнайди, бу хусусияти фақат газ-ташувчининг эмас, балки анализ қилинадиган моддаларнинг ҳам хоссаларига боғлиқ бўлади. Масалан, ҳаво унча юқори бўлмаган температураларда альдегидларни, олефинларни оксидлайди, лекин газ шароитда тўйинган углеводородларга, фторли бирикмаларга ва нолинчи группа элементларига нисбатан инерт бўлиб қолади. Водород тўйинмаган бирикмаларни гидрогенлаши мумкин. Бундан ташқари, водороднинг портлаш хавфи бўлгани сабабли уни ишлатиш анча чекланган.

Ташувчи газларга асосан қуйидаги талаблар қўйилади. Улар: 1) колонканинг самарадорлигини белгиловчи зарурий диффузион хусусиятларни таъминлаши; 2) талаб қилинувчи сезгирликка ва детекторнинг ишлаш принципага мос бўлиши; 3) текширилувчи моддалар ва колонка ҳамда детектор материалга нисбатан инерт бўлиши; 4) мумкин қадар камроқ ютиладиган бўлиши;

5) арзон, осон топиладиган ва етарли даражада тоза бўлиши керак.

Ташувчи газлар сифатида ишлатиш мумкин бўлган газлар гелий, азот, аргон, углерод диоксид; камроқ ҳолларда ҳаво, неон, криптон, метан ва бошқалардир. Кейинги вақтларда ташувчи газ сифатида сув буглари ишлата бошланди.

3.3-§. ХРОМАТОГРАФИК КОЛОНКА ВА ДЕТЕКТОРЛАР

Хроматографик колонкага конструкцион жиҳатдан ҳам, ишлатишга оид ҳам талаблар қўйилади. Конструкцион талабларга колонканинг узунлиги, ички диаметри, шакли, қандай материалдан тайёрлангани киради. Ишлатишга хос талабларга ичига адсорбентнинг жойлаштирилиш зичлиги, ювиб ўтадиган суюқликнинг ҳаракатланиш тезлиги, босим градиенти, температура, намунанинг ҳажми киради.

Колонканинг узунлиги ажратиш шароитларини танлашда муҳим аҳамиятга эга, чунки у колонканинг самардорлигига ва танловчанлигига, анализнинг давом этиш муддатига таъсир кўрсатади. Колонканинг узунлиги икки марта оширилганда анализ вақти ҳам икки марта ортади, ажратиш мезони эса колонка узунлигининг квадрат илдиздан чиқарилган қийматига мутаносиб равишда ортади. Хроматографик қурилмаларда ишлатиладиган колонкаларнинг узунлиги 15—150 см гача (10 м гача етadиганлари ҳам бор), диаметри 2 дан 12—15 мм гача бўлади. Диаметрни камайтиришга тўлдириш қийинлашиши, детектор сезгирлигининг пасайиши халақит беради, орттиришга эса ҳаракатчан фаза силжиш тезлигининг камайиши халақит беради.

Калта колонкалар одатда тўғри ёки U симон шаклда тайёрланади. Уларни узунлиги 3—4 м дан ортиқ бўлганда спиралсимон қилиб тайёрлаш тавсия этилади. Колонкалар юпқа деворли шиша найлардан ёки зангламайдиган пўлатдан ясалади. Шиша найлар ишлатиш колонкаларнинг сорбент билан тўлдирилишини кўз билан кўриб назорат қилиш имконини беради.

Колонкани адсорбент билан бир текисда ва бир хил зичликда тўлдириш муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун адсорбент доначалари сферик шаклга ҳамда бир хил диаметрга (10—20 мкм) эга бўлиши керак. Бундай доначалар колонканинг барча ҳажми бўйлаб бир текисда

ва зичроқ жойлашади. Адсорбент колонкада зич жойлашганда ҳаракатчан фаза ва намуна кўндаланг йўналишда яхши силжийди, шунингдек, суюқлик оқимининг тезлиги ўзгармай бир хилда сақланиб туради.

Колонкага киритилувчи намунанинг ҳажми адсорбентнинг жойлашиш зичлигига ва дончаларининг ўлчамига боғлиқ. Дончалар ўлчамининг кичрайтиши ва жойлаштириш зичлиги ортиши билан намуна ҳажми ортади ва одатда 1 дан 10 см/с ни ташкил қилади. Намуна колонкага дозатор ёрдамида киритилади. Дозатор намунани аниқ миқдорда ўлчаб олиб, хроматографик колонкага киритиш учун ишлатиладиган асбоб. Дозаторга қўйиладиган асосий талаблардан бири киритиладиган намуналар ўлчамини ва уларни колонкага киритиш шароитларини бир хилда сақлашдан иборат. Бундан ташқари, колонкага намуна киритиш колонканинг хроматографик қурилма бошқа қисмларининг ишлаш шароитини кескин ўзгартирмаслиги, дозаторнинг ички юзаси эса намунага нисбатан адсорбцион ва каталитик фаол бўлмаслиги керак.

Газсимон ва суюқ намуналар хроматографик колонкага, одатда, махсус шприцлар воситасида, киритиш жойида каучук мембранани (пардани) тешиш йўли билан киритилади. Бунда газсимон намуналар учун газ шприцлари ва суюқ намуналар учун микрошприцлар ишлатилади. Микрошприцлар хроматографга микролитрнинг улушларидан торттиб, то ўнлаб микролитрлар ҳажмида намуна киритишга имкон беради. Баъзан лаборатория амалиётида дозатор сифатида медицина шприцларидан фойдаланилади.

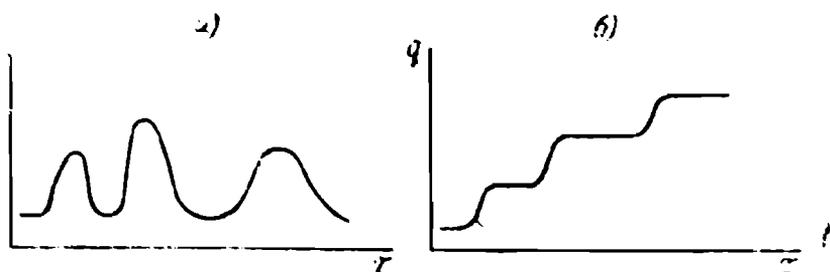
Қаттиқ ҳолатдаги намуналар хроматографга уларни олдиндан суюқликда эритиш йўли билан киритилади ёки дозаторнинг ўзида бевосита қиздириб буғлатилгандан кейин киритилади.

Хроматографик колонкага тўлдириладиган адсорбентга бир қатор талаблар қўйилади: улар зарурий танловчанликка, етарли даражада механик пишиқликка эга бўлиши, текширилувчи аралашма компонентларига нисбатан кимёвий инерт ва осон топиладиган бўлиши керак.

Адсорбентларни танлашда фазаларнинг агрегат ҳолатига, хроматографиялаш усулига ва бошқа омилларга эътибор берилади.

Детекторлар. Хроматографик колонкадан чиқиш жойида концентрациянинг тақсимланиши детектор деб ата-

лувчи махсус асбоблар воситасида қайд қилинади. Газ хроматографларда детектор газ оқими йўлида бевосита колонкадан чиқиш жойига ўрнатилади. Детекторнинг вазифаси колонкадан чиқиш жойида концентрациянинг вақтга боғлиқлигини узлуксиз қайд қилиб туришдан иборат. Хроматографиялаш натижалари детектор турини, унинг конструкциясини тўғри танлашга боғлиқдир. Детекторни танлашда унинг хроматографияланувчи аралашманинг компонентларига нисбатан юқори сезгирлиги, инерционлиги камлиги; сигналнинг намуна миқдори-га тўғри чизиқли боғланишда бўлиши, такрорий ўлчашларда бир хил натижа бериши, кўрсатишларининг барқарорлиги, қурилмани соддалиги, ишлатишда қулайлиги ва арзонлиги асосий аҳамиятга эга.



3.3-расм. Дифференциал (а) ва интеграл (б) детекторлар:

с — концентрация; q — модда миқдори; t — вақт

Икки турдаги — дифференциал ва интеграл детекторлар ишлатилади. Дифференциал детекторлар хоссалардан бирининг (концентрация ёки оқим) вақт бўйича оний қийматларини қайд этади (3.3-расм, а). Интеграл детекторлар маълум вақт орасида чиққан модданинг умумий миқдорини қайд этади (3.3-расм, б). Дифференциал детекторларни ўз навбатида икки турга бўлиш мумкин: концентрацион детекторлар — колонкадан чиқаётган модда концентрациясини қайд қилади ва оқим детекторлари — модда концентрациясининг оқим тезлигига кўпайтмасини қайд қилади.

Баъзан детектор ишининг асосида ётувчи жараённинг хусусиятини ва асбланган классификациялашдан ҳам фойдаланилади. Масалан, детекторлар химиявий, физик-химиявий, физикавий ва биологик детекторларга бўлинади. Детекторда ҳосил бўлувчи сигнал ва уни ёзиш

шакли детектор турига боғлиқ бўлгани сабабли детекторларни турига қараб классификациялаш принципиал аҳамиятга эга. Хусусан интеграл детекторлар ўзидан ўтувчи модданинг умумий миқдорини қайд этади. Шунинг учун интеграл детекторда элюент усулида олинган ҳамда «вақт — сигнал» координатларида ифодаланган ёзиш поғонали эгри чизық шаклида бўлади (3.3-расм, б). Бунда поғонанинг баландлиги хроматографик колонкадан маълум вақт оралигида чиққан модданинг массасига мутаносибдир. Интеграл детекторларни калибрлаш дифференциал детекторларни калибрлашга нисбатан анча осон бўлади.

Энг кўп тарқалган дифференциал детекторлардан бири катарометр бўлиб, унинг ишлаш принципи қиздирилган платина ёки вольфрам толанинг қаршилигини ўлчашга асосланган, у юзиб ўтувчи газнинг иссиқлик ўтказувчанлигига боғлиқ бўлади. Бир хил шароитда қиздирилган толадан ажралувчи иссиқлик миқдори газ таркибига боғлиқ. Аралашмадаги аниқланувчи компонентларнинг иссиқлик ўтказувчанлиги ташувчи — газнинг иссиқлик ўтказувчанлигидан қанча катта фарқ қилса катарометрнинг сезгирлиги шунча катта бўлади. Шунуқтаи назардан энг қулай ташувчи-газ водороддир, чунки унинг иссиқлик ўтказиш хусусияти кўпчилик бошқа газларнинг иссиқлик ўтказишдан анча каттадир. Аммо хавфсизлик техникасини назарда тутиб, кўпинча, иссиқлик ўтказиши етарли даражада юқори бўлган гелий ишлатилади. Кейинги вақтларда катарометрларда металл толалар ўрнига электрўтказувчанлигининг температура коэффиценти металларникига нисбатан юқорироқ бўлган термисторлар ишлатила бошланди. Катарометрнинг афзалликлари унинг оддийлиги, етарли даражада аниқлиги ва ишончли ишлашидир. Лекин сезгирлиги кучли бўлмагани туфайли у микроаралашмаларни аниқлашда ишлатилмайди.

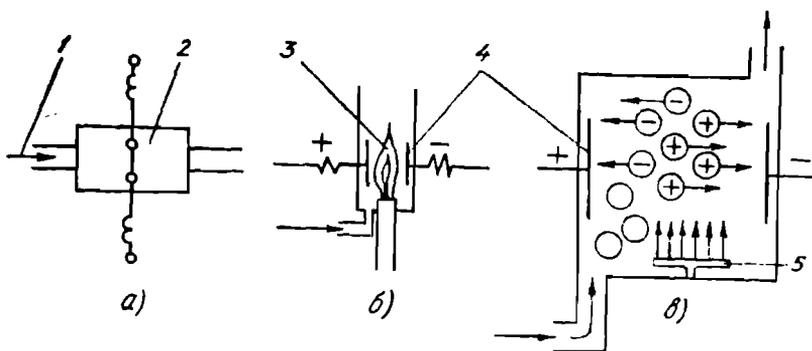
Термокимёвий детекторнинг ишлаши платина симининг қаршилигини ўлчашга асосланган. Бу қаршилик ёнувчан газлар ёнганида температуранинг ўзгариши натижасида ўзгаради. Газлар хроматографик колонкадан чиқишда қиздирилган платина симга тегиб каталитик равишда ёнади. Термокимёвий детекторнинг сезгирлиги катарометрникига нисбатан юқорироқдир. Термокимёвий детекторнинг ишлатилиши ёнувчан моддаларга боғлиқ равишда чекланган.

Алангали детекторнинг ишлаш принципи горелканинг водород алангаси унга органик моддалар киритилганда ўзгаришига асосланган. Ионизацион детекторларнинг сезгирлиги энг юқори бўлади. Масалан, алангали—ионизацион детектор (АИД) 10^{-12} гача моддани аниқлашга имкон беради. Бу детекторларда водород горелкаси алангасининг электр ўтказувчанлиги ўлчанади. Тоza водород алангасининг электр ўтказувчанлиги жуда кичик бўлади. Водородда органик бирикмаларнинг аралашмалари пайдо бўлганида аланга ионланади, ионланиш даражаси аралашманинг концентрациясига мутаносиб бўлади ва уни осон ўлчаш мумкин. Бу турдаги детекторларнинг жуда сезгирлиги уларнинг кенг қўлланилишига сабаб бўлади. Лекин аланга-ионизацион детекторлар (АИД) нинг жуда сезгирлиги фақат органик бирикмаларга нисбатан хос бўлиб, аммиак, водород сульфид, олtingугурт оксидлари, кислород, азот ва бошқа аорганик моддаларга нисбатан унинг сезгирлиги кескин пасаяди.

Аргонли детекторнинг сезгирлиги жуда кучли бўлиб, уларда аниқланувчи модда молекулалари β нурланиш таъсирида метастабил ҳолатга келган аргон атомлари билан тўқнашганда ионланиш содир бўлади.

Термоион детекторда горелка алангасига ишқорий металлларнинг тузлари киритилади. Бундай алангага фосфор бирикмалари кирганида фосфор атомлари миқдорига мутаносиб ионлар оқими ҳосил бўлади. Бу ниҳоятда сезгир селектив фосфорли детектордир.

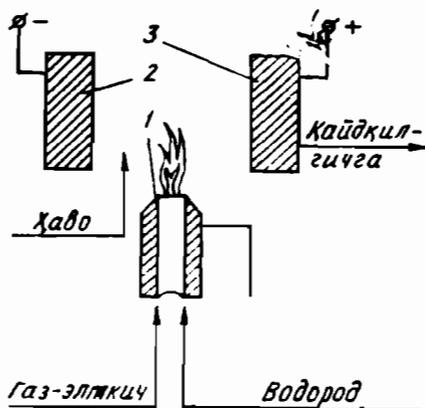
Ультратовуш детекторида ультратовушнинг газнинг



3.4- расм. Хроматографик детекторлар: а — катарометр, б — ионизацион детектор, в — электрон детектор.

1 — газ оқими; 2 — чўлганган сим; 3 — аланга; 4 — электродлар; 5 — β нур (электронлар) тарқатувчи манба

таркиби ва зичлигига боғлиқ бўлган тезлиги ўлчанади. Шу сабабдан ташувчи газ сифатида молекуляр массаси аниқланувчи бирикмаларниқидан анчагина фарқланадиган газлардан фойдаланиш керак. Сезгирлик чегараси 10^{-8} дан 10^{-9} моль/с гача. Бу детекторда ҳар қандай газни ҳам детекторлаш мумкин. Бундай турдаги детекторларнинг муҳим камчилиги уларнинг, электр схемаси мураккаблиги ва уларга температура ўзгаришлари жуда тез таъсир этишидир. Бошқа турдаги масалан, диаграммали, гелийли детекторлар ҳам маълум.



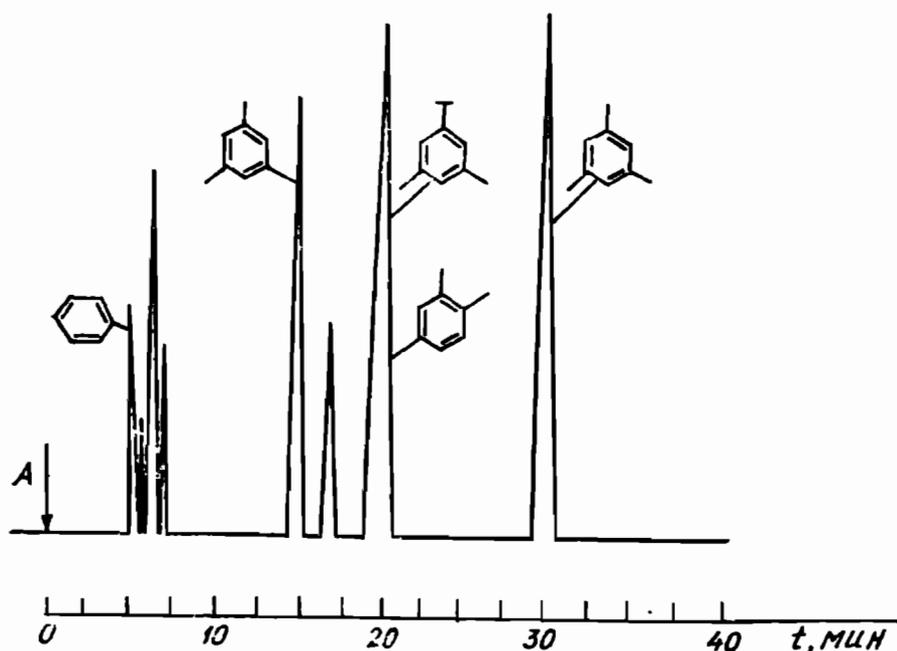
3.5-расм. Алангали — ионланиш детекторининг тузилиши:

1 — горелка; 2, 3 — электродлар.

либ, ионланиш тоқини ҳосил қилади (3.4; 3.5-расмлар).

Электронни қамраб олувчи детекторнинг ҳам сезгирлиги каттадир. Аланга таъсирида газда радикаллар ва эркин электронлар ҳосил бўлади. Аниқланувчи модда алангага киритилганда ионлар ҳосил бўлиш тезлиги кескин ортади ва детекторда сигнал тоқи пайдо бўлади, бу ток кучайтирилиб регистраторга узатилади.

Детектордан чиқувчи импульсларни ўлчаш ёки ёзиб олиш учун сезгир кўрсатувчи милливольтметрлар ва потенциометрлардан фойдаланилади. Сигнални қайд қилиб, детектор сигналинни ташувчи — газ ҳажми V ёки унинг сорбцион колонкадан ўтиш вақтига t боғлиқлик графиги олинади. Бу график хроматограмма дейилади (3.6-расм). Хроматограммада анализ қилинаётган намунанинг ҳар бир таркибий қисмига мос келувчи чўққилар бўлади.

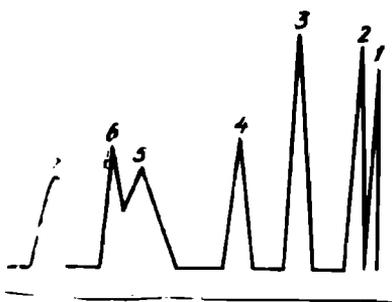


3.6- р а с м. Хроматограмма: *A* — текширилаётган моддани асбобга киритиш;
t — ўтиш вақти

Намуна киритилган пайтдан то чўққи ёзиб олингунча ўтган вақт айна модданинг тутилиб туриш вақти дейилади. Бундан ташқари, ҳаракатчан фазанинг тутилиб турувчи ҳажми тушунчасидан ҳам фойдаланилади. Тутилиб туриш вақти ва тутилиб турувчи ҳажми модданинг сифат белгиларидир.

3.4- §. СИФАТ АНАЛИЗИ

Газ хроматографиясида колонканинг вазифаси аралашмани алоҳида таркибий қисмларга ажратишдан иборат. Уларнинг сифат таркибини эса колонкадан ташқарида ҳам аниқлаш мумкин. Хроматографик колонкада ажратилган аралашмани сифат таркибини аниқлашнинг икки усули бор: тутилиб туриш характеристикалари бўйича ва бошқа аналитик усуллардан фойдаланиш орқали аниқлаш. Биринчи усулда аралашманинг хроматографик колонкадан чиқаётган таркибий қисмлари детектор орқали ўтади ва хроматограмма шаклида қайд этилади. Хроматограмма аралашманинг сифат ва миқдорий ана-



3.7-расм. Сув ва кислоталар аралашмасининг хроматограммаси (115°C):

1 — сув; 2 — чумоли кислота; 3 — сирка кислота; 4 — пропион кислота; 5 — изо-мой кислота; 6 — н. мой кислота; 7 — изо-валериан кислота

лизига асос бўлади. Иккинчи усулда аралашманинг таркибий қисмлари колонкадан чиқишида бирор анализаторга юборилади ва кимёвий ёки физик-кимёвий усуллар ёрдамида анализ қилинади.

Типик хроматограмма 3.7-расмда келтирилган. Расмдан кўришиб туриптики, етти та компонентдан иборат бўлган аралашмани хроматографик усулда таркибий қисмларга ажратишга муваффақ бўлинган.

Бунда аралашманинг ҳар бир қисмига хос чўққи мавжуд бўлиб, хроматограммада чўққиларнинг пайдо бўлиш изчиллиги маълум қонуният асосида бўлиб, гомологик қаторда кислоталарнинг бирин-кетин жойлашишига мос келади. Аслида хроматографик сифат анализи тутилиб туриш характеристикаларидан — тутилиб туриш вақтидан ва унга мутаносиб бўлган тутилиб туриш ҳажми ҳамда тутилиб туриш индексидан фойдаланишга асосланган.

Сифатни тавсифлаш учун тутилиб туришнинг мутлақ ва нисбий қийматларидан фойдаланилади. Лекин тутилиб туришнинг мутлақ қийматларидан масалан, солиштирма тутилиб туриш ҳажми V_g дан фойдаланилганда олинган натижа ишончли бўлмаслиги мумкин, чунки бир хил сорбатларнинг бир хил адсорбентларга бир хил шароитда хроматографияланганда ҳам тутилиб туришнинг мутлақ қийматларига тасодифий омиллар (температуранинг ўзгариши ва б.) таъсир кўрсатиши мумкин.

Нисбий қийматлардан фойдаланиш, масалан, нисбий тутилиб туриш ҳажмидан фойдаланиш тасодифий омилларнинг салбий таъсирини анча камайтиришга ва, демак, тақрорлаганда ҳам бир хил чиқадиган натижалар олишга имкон беради. Бу ҳолда аниқланувчи модданинг келтирилган тутилиб туриши ҳажми — $v'_{R,i}$ ёки соддароғи — келтирилган тутилиб туриш вақти $t'_{R,i}$ стандарт деб қабул қилинган модданинг бир хил шароитда олинган тутилиб туриш ҳажми — $v'_{R,ст}$ ёки тутилиб туриш вақти $t'_{R,ст}$ га нисбатан олинади:

$$v_{\text{ннсб.}} = v'_{R, i} / v'_{R, \text{ст}} = \tau'_{\text{ннсб.}} = \tau'_{R, i} / \tau'_{R, \text{ст}}$$

Нисбий тутилиб туриш ҳажмлари қийматини жадваллардан топиш ва текшириладиган моддаларнинг сифат таркибини аниқлаш учун тажрибадан олинган қийматларни жадвалдан олинганлари билан таққослаш мумкин. Равшанки, танланган адсорбент, тажриба ўтказиш шароити ва стандарт сифатида олинган модда жадвалда ушбу модда учун келтирилганларига тўла мос келиши керак. Модданинг сифат таркибини унинг хроматограммаси бўйича таққослаб аниқлашни тестерлар усули билан ҳам ўтказиш мумкин. Бунда текшириладиган модданинг тутилиб туриш қийматлари (тутилиб туриш вақти) шу шароитда хроматографияланган тоза моддалар (тестерлар) нинг тутилиб туриш қийматлари билан таққосланади. Таққосланувчи қийматларнинг бир-бирига яқинлиги, кўпинча, шу моддаларнинг бир хиллигини тасдиқлайди. Лекин баъзида табиати бўйича турли хил моддалар ҳам хроматограммада бир хил тутилиб туриш қийматларини кўрсатиши мумкин. Бундай ҳолларда анализ колонкага бошқа адсорбент тўлғазиб такрорланади. Тутилиб туриш қийматлари такрорий тажрибада ҳам бир хил бўлса, демак, анализ қилинадиган модда тестер моддаси билан бир хил бўлади. Ҳозирги пайтда хроматографик усул билан моддаларни анализ қилишнинг турли кўп босқичли схемалари ишлаб чиқилган ва муваффақият билан қўлланилмоқда. Бундай схемаларда аралашма биринчи колонкада таркибий қисмларга ажратилгач, унинг фракциялари иккинчи босқичдаги колонкага юборилади, унда таркибий қисмлар янада тўлароқ ажралади ва моддаларни таққослаш ҳам осонлашади.

Газ-суюқлик хроматографиясида моддаларнинг сифат анализини ўтказиш учун, кўпинча, Ковачнинг тутилиб туриш индекси — I дан фойдаланилади:

$$I = 100 \frac{\lg(t'_{r, i} / t'_{r, n})}{\lg(t'_{r, (n+1)} / t'_{r, n})} + 100n$$

бу ерда: t' — келтирилган (шартли) тутилиб туриш вақти;

n — тўйинган углеводород (алкандаги) углевод атомлар сони;

i — аниқланувчи модда.

Тутилиб туриш индексини аниқлашда стандарт тарзида нормал тузилишдаги иккита қўшни (гомологик қаторда) алкан

олинади. Улардан бири текширилувчи моддадан олдин, иккинчиси эса-кейин элютланади (хроматограммадан эритувчи ёрдамида ювиб чиқарилади):

$$t'_{r, n} < t'_{r, i} < t'_{r, (n+1)}$$

Температураси программалаганда тутилиб туриш индекси тутилиб туриш температураси — T_r орқали ҳисоблаб чиқарилади:

$$I_T = \frac{T_{r, i} - T_{r, n}}{T_{r, (n+1)} - T_{r, n}}$$

Тўпланган тажриба материали моддаларнинг хроматографик характеристикалари билан физик-кимёвий хоссалари орасидаги баъзи қонуниятлар ҳамда боғлиқликларни аниқлашга имкон беради. Масалан, моддаларни тутилиб туриш индекслари ва тутилиб турувчи ҳажмлари гомологик қатордаги моддалар молекуласидаги углерод атомлари сони, уларнинг қайнаш температуралари ва бошқа хоссалари билан оддий боғланиш орқали боғланган. Бу боғланишлар хроматографиянинг имкониятларини анча кенгайтиради. Масалан, тутилиб турувчи ҳажмнинг модданинг қайнаш температурасига боғлиқлигини кўрсатувчи тегишли графиклар деярли тўғри чиқишли бўлиб, улардан аралашма компонентларини таққослаб аниқлашда кўп фойдаланилади. Агар компонентнинг гомологик қаторга мансублиги маълум бўлса, бундай график орқали топилган қайнаш температураси ёки бошқа хоссаси шу моддани таққослаб аниқлаш учун кифоядир. Ҳар қандай гомологик қаторда қўшни аъзоларнинг тутилиб туриш индекси бир-биридан тахминан 100 га фарқ қилиши аниқланган. Изомерларнинг тутилиб туриш температураси орасидаги фарқ ΔI_T уларнинг қайнаш температуралари орасидаги фарқ ΔT_K нинг 5 га кўпайтмасига тенглиги қайд этилган: $\Delta I_T = 5 \cdot \Delta T_K$ Тутилиб туриш индексига дахлдор бошқа қонуниятлар ҳам маълум.

Хроматографик ажратиш маҳсулотларини мустақил идентификациялашда газ хроматографиясини бошқа тадқиқот усуллари (ИҚ-спектроскопия, масс-спектрометрия) билан биргаликда олиб бориш, шунингдек, кетма-кет ишловчи селектив детекторлардан фойдаланиш яхши натижалар беради. Масс-спектрометрия усули билан аралашма таркибий қисмларининг узлуксиз сифат анализини ўтказиш мумкин. Бунда анализ учун модданинг

жуда кам миқдорлари ҳам кифоя қилади. Бундай қўшма усул хроматомасс-спектрометрия деб аталди. Шунингдек, ядро-магнит резонанси, аланга фотометрияси, абсорбцион спектроскопия ва бошқа, шу жумладан кимёвий усуллардан ҳам фойдаланиш мумкин.

3.5-§. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ

Хроматографик миқдорий анализ чўққининг хроматографияланувчи моддалар концентрациясига боғлиқ турли параметрларини — чўққининг баландлиги, кенглиги, сатҳини ҳамда модданинг тутилиб туриш ҳажмини ёки тутилиб туриш ҳажмининг чўққи баландлигига кўпайтмасини аниқлашга асосланган. Хроматографиялаш ва декторлаш шароитлари анча барқарор бўлганда аниқловчи параметр сифатида чўққининг баландлигини олиш мумкин. Чўққининг сатҳи бўйича ҳисоблашларда хроматографиялаш шароитларининг барқарор бўлишига чўққининг баландлигини ҳисоблашдагига нисбатан камроқ талаблар қўйилади. Лекин чўққи ҳажмини ўлчашнинг ўзида янги хато манбалари пайдо бўлади. Чўққи тор бўлган ҳолларда тутилиб туриш ҳажмининг чўққи баландлигига кўпайтмасидан фойдаланиш маълум афзалликка эга.

Чўққилар тўлиқ кескин ажралиб турмаганда хатолик кўпаяди, чунки чўққи контурлари аниқ бўлмайди ва баъзан устма-уст тушиб қолади. Бундай хроматограмма билан ишланганда, асосан, чўққиларнинг баландлигини ўлчаш билан боғлиқ бўлган махсус усуллардан фойдаланилади.

Миқдорий хроматографик анализда қуйидагилар асосий усуллар ҳисобланади: нормалаш, калибрлаш коэффициентини билан бирга нормалаш, ички стандартлаш, мутлақ калибрлаш усуллари.

Нормалаш усулидан фойдаланилганда чўққилар параметрларидан бирининг, масалан, барча чўққилар баландлиги ёки юзасининг йиғиндиси 100% деб олинади. Бунда алоҳида чўққининг баландлигининг баландликлар йиғиндисига нисбати ёки битта юзасининг барча чўққилар юзасига нисбатининг 100 га кўпайтмаси аралашмадаги компонентнинг фоизларда ифодаланган масса улушини кўрсатади:

$$A_i = \frac{Y_i}{\sum_i Y_i} \cdot 100$$

бу ерда: A_i — модданинг фоизларда ўлчанган миқдори;

Y_i — текширилувчи i компонент чўққисининг юзаси.

Бу усулда ўлчанувчи параметр қийматининг концентрацияга боғлиқлиги аралашмадаги барча компонентлар учун бир хил деб тахмин қилинади.

Калибрлаш (даражалаш) коэффициентлари билан бирга нормалаш усулида чўққилар параметрларининг йиғиндиси детекторнинг сезгирлигини ҳисобга олиб 100% деб қабул қилинади. Детектор сезгирлигидаги фарқлар аралашманинг ҳар бир компоненти учун тузатиш коэффициенти орқали ҳисобга олинади. Калибрлаш қуйидагича ўтказилади. Аралашмада доимий иштирок этувчи ва кўпроқ улушни ташкил этувчи компонентлардан бири таққослаш учун олинади ва унинг тузатиш коэффициенти бирга тенг деб қабул қилинади. Бунда аралашмадаги бошқа кмпонентнинг калибрлаш коэффициентларини топиш учун хроматограммадан тегишли параметрлар, масалан — чўққисининг баландлиги h , юзаси Y ёки чўққи баландлигининг аралашма киритила бошлаган пайдан чўққи максимуми ҳосил бўлгунигача бўлган оралиқ l га кўпайтмаси ўлчанади, сўнгра қуйидаги формулалардан ҳисоблаб топилади:

$$k_h = \frac{h_{ст} \cdot C_i}{h_i \cdot C_{ст}}; \quad k_Y = \frac{Y_{ст} \cdot C_i}{Y_i \cdot C_{ст}}; \quad K_{lh} = \frac{(lh)_{ст} \cdot C_i}{(lh)_i \cdot C_{ст}}$$

бу ерда «ст» — стандарт тарзида қабул қилинган моддага дахлдор;

i — аралашманинг аниқланувчи компоненти i га таалуқли эканини билдиради.

Калибрлаш коэффициентлари аралашманинг фоизларда ифодаланган таркибини ҳисоблаш учун ишлатилади. Масалан, агар ҳисоб чўққининг сатҳи бўйича юритилса, аралашмадаги i компонентнинг фоизлардаги миқдорини қуйидаги формуладан ҳисоблаб топиш мумкин:

$$A_i = k_{Y,i} \cdot \frac{Y_i}{\sum_i Y_i} \cdot 100$$

Калибрлаш усулларига боғлиқ равишда тузатиш коэффи-

циентлари модданинг масса, ҳажмий ёки моляр улушларига дахлдор бўлиши мумкин. Бунда тузатиш коэффициентларининг бирдан иккинчисига ўтиш учун қуйидаги нисбатлардан фойдаланилади:

$$\frac{k_{i \text{ масс}} \cdot k_{\text{ст. мол.}}}{k_{\text{ст. масс.}} \cdot k_{i \text{ мол}}} = \frac{M_i}{M_{\text{ст}}}$$

Бу ерда M_i ва $M_{\text{ст}}$ — текширилувчи ва стандарт модданинг молекуляр массаси.

$$K_{\text{ст. масс}} / K_{\text{ст. мол}} = 1 \text{ десак, } \frac{K_{i \text{ масс}}}{K_{i \text{ мол}}} = \frac{M_i}{M_{\text{ст}}}$$

Ҳар хил турдаги детекторларнинг ишлаши турли принципларга асосланган, шунинг учун бир хил моддаларнинг турли детекторларда олинган тузатиш коэффициенти қийматлари ҳам турлича бўлади.

Тузатиш коэффициентлари билан нормалаш усули киритилувчи намуна миқдорини аниқ ўлчашни, шунингдек, нисбий тузатиш коэффициентларидан фойдаланишни талаб қилмайди, шу сабабли тажриба шароитидаги кичик ўзгаришлар ўлчаш аниқлигига кам таъсир кўрсатади. Усулнинг камчиликларига ҳар бир чўққини алоҳида таққослаш зарурлигини киритиш мумкин.

Маълум камчиликлари борлигига қарамай, тузатиш коэффициентлари билан нормалаш усули хроматографик анализда кенг қўлланилади. Бунинг сабаби шуки, анализ натижалари такрорий аниқлашларда бир хил чиқади ва тоза стандарт моддаларсиз ҳам ишлаш мумкин.

Ички стандарт усули текширилувчи аралашмага стандарт модданинг аниқ ўлчанган миқдорини киритишга асосланган. Стандарт модда тарзида ўзининг физик — кимёвий хоссалари бўйича текширилувчи аралашма таркибидаги моддаларга яқин бўлган модда танланади. У аралашма таркибидаги моддалардан бири бўлиши шарт эмас. Хроматографиялангандан кейин аниқлашувчи моддага ва стандартга хос чўққиларнинг параметрлари ўлчанади. Компонентнинг масса улуши (% ҳисобида) қуйидаги формуладан ҳисоблаб топилади:

$$A_i = \frac{k_i \cdot y_i}{k_{\text{ст}} \cdot y_{\text{ст}}} \cdot Q_z \cdot 100$$

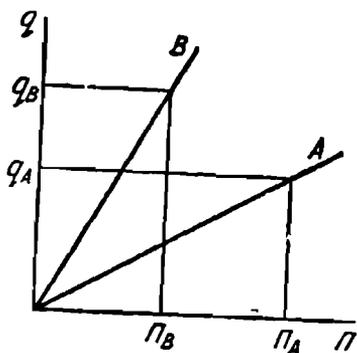
бу ерда Q_z — стандарт массасининг аралашманинг барча компонентлари массаларига нисбати;

$k_1, k_{ст.}$ — аниқланувчи ва стандарт моддалар учун детектор сезгирлигига тузатиш коэффициентлари.

Усулнинг афзалликларига тажриба натижаларининг старли аниқликда такрорланиши, жуда аниқлиги, тажриба шароитларидаги баъзи ўзгаришларнинг ўлчанаётган катталикларга таъсир этмаслиги киради. Камчиликларига эса стандартни аниқ ўлчаш зарурлиги, стандарт чўққисини аниқланувчи модда чўққиларидан кескин ажратиш зарурлиги киради.

Мутлақ калибрлаш усули.

Бу усулда аниқлик катта бўлгани сабабли микроаралашмаларни аниқлашда ва аралашмадаги компонентларнинг айримларинигина аниқлаш зарур бўлганда жуда қўл келади. Турлича, лекин аниқ дозаларда олинган маълум моддаларнинг хроматограммалари бўйича параметрлардан бирининг олинган намуна массасига боғлиқлик графиги тузилади. Текширилувчи аралашманинг тахмин этилувчи ҳар бир компоненти учун



3,8-расм. Калибрлаш графиги

ўз графиги чизилади. Калибрлаш графигига мисол 3,8-расмда келтирилган. Графикдан кўриниб туриптики, танланган детекторнинг аралашманинг А ва В компонентларига нисбатан сезгирлиги турличадир.

Текширилувчи аралашма хроматографияланганда ҳар бир чўққи идентификация қилинади, хроматограмманинг параметрларидан бири ўлчанади ва олдин калибрлаш графикаларидан фойдаланилади. Шундай қилиб, i компонентдан таркиб топган аралашмани анализ қилиш учун i та график чизиш талаб қилинади. Агарда киритилган аралашманинг миқдори аниқ бўлса, калибрлаш графикаларидан ҳар бир компонентнинг миқдорига доир олинган маълумотлар асосида унинг фоиз ҳисобидаги миқдори ҳисоблаб топилади.

Хроматограмма бўйича ўлчанган биринчи компонент чўққисининг юзасини $Ю_A$ деб тахмин қилайлик. 3,8-расмдаги калибрлаш графигига биноан ушбу юзасига мос келувчи биринчи компонентнинг миқдори q_A ни топамиз. Колонкага кири-

тилган аралашманинг умумий миқдори q ни билган ҳолда аралашма таркибидаги биринчи компонентнинг миқдори C_A ни ҳисоблаб топиш мумкин:

$$C_A = \frac{q_A}{q} \cdot 100$$

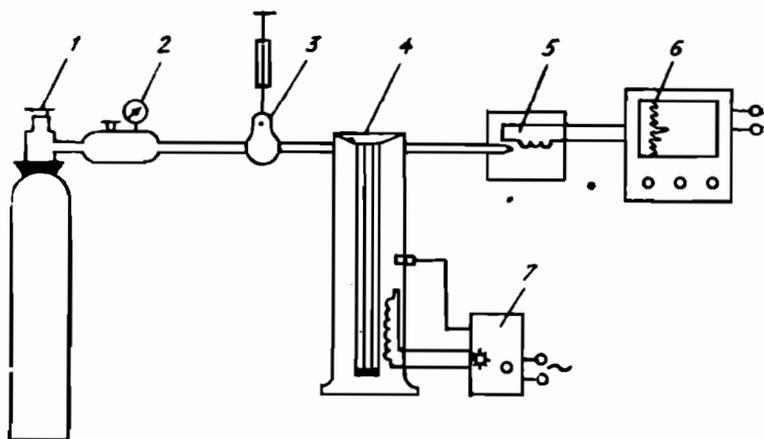
Бошқа компонентларнинг миқдорлари ҳам шу йўсинда топилади.

Усулнинг афзалликлари компонентлар миқдори жуда катта аниқликда топилиши билан бирга аралашмани барча компонентларга ажратиш шарт эмаслигидадир, бунда фақат текширилиши зарур компонентларни ажратишнинг ўзи kiffoя. Усулнинг камчиликлари шундан иборатки, ҳар гал намунани аниқ миқдорда киритиш зарур, шунингдек, калибрлаш ҳам кўп меҳнат талаб қилади.

3.6-§. ГАЗ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Ҳозирги пайтда энг муҳим хроматография усуллари газ-қаттиқ модда хроматографияси газ-адсорбцион хроматография (ГАХ, бунда қўзғалмас фаза сифатида қаттиқ адсорбент ишлатилади) ва газ-суюқлик хроматографиясидир (ГСХ, бунда қаттиқ сорбент доначалари юзасидаги суюқлик пардаси қўзғалмас фаза бўлади). Газ хроматографияси текширилувчи аралашманинг таркибий қисмлари (компонентлари) газ фаза билан қаттиқ ёки суюқ фазалар орасида тақсимланади. Газ хроматографиясида ҳаракатчан фазани газ ёки буғ ташкил қилади.

Газ хроматографиясининг ўтказишида маълум температурагача қиздирилган ташувчи газ оқимиغا анализ қилинадиган намуна киритилади. Намуна таркибидаги моддалар ташувчи газ оқимида бугланиб, термостатланган, қўзғалмас фазали (адсорбентли) колонкага киради. Колонкадаги адсорбентда газсимон моддалар аралашмасининг кўп марта такрорланувчи адсорбция ва десорбция (ёки суюқлик пардасида эриш ва ажралиб чиқиш) жараёнлари содир бўлади. Бунда мураккаб аралашманинг таркибий қисмларга ажратилиши текширилувчи моддаларнинг фазалар орасида тақсимланиш коэффициенти ёки адсорбциланиш коэффициенти билан аниқланади. Колонкадан чиқишда аралашма алоҳида моддаларга ажралиб, газ оқими билан бирга детекторга киради.



3.9-расм. Газ хроматографи схемаси

Ҳар қандай газ хроматографи (3.9-расм) ташувчи газнинг доимий оқим манбаи 1, газ оқими ростлагич 2, текширилувчи намуна миқдорини ўлчаб киритиш учун дозаловчи мослама 3, термостатланган хроматография колонкаси 4, детектор—5, ўзи ёзар мослама 6, колонкани иситиш блоки 7 ва баъзи ҳолларда аралашма компонентларини ажратилгандан кейин тутиб қолувчи мосламалардан ташкил топган бўлади.

Ташувчи газ баллондан редуктор орқали берилади. Ташувчи газнинг сарфи махсус сарф ўлчагич — ротаметрлар ёрдамида аниқланади. Газни намлик ва бошқа аралашмалардан тозалаш учун кальций хлорид ёки силикагель тўлдирилган шиша идишлар ёки U симон найлардан фойдаланилади. Улар дозатордан олдин жойлаштирилади. Намуна хроматографга махсус дозаторларда ўлчаб киритилади. Лаборатория амалиётида бу мақсадда махсус шприцлардан фойдаланилади. Катта ҳажмдаги газ намунасини киритиш учун ажратувчи сиртмоқли бюреткалар ишлатилади. Хроматографда киритилган намунани ташувчи газ билан аралаштириш ёки уни буғлатишга мўлжалланган мосламалар бўлади. Ташувчи газ оқими намуна билан бирга колонкага киради. Газ хроматографиясида термостатланган тўғри, U симон ва спирал шаклидаги колонкалар ишлатилади. Хроматографияни тўғри ўтказиш учун колонкани адсорбент билан бир меъёردа яхши тўлдириш ҳамда температурасини ўзгар-

мас ҳолда тутиб туриш жуда катта аҳамиятга эга ва шунинг учун хроматографик колонка термостатланади.

Детектор (3.4-расм) газ хроматографининг энг муҳим қисми бўлиб, у чиқиш пайтида газ таркибининг ўзгаришини сезади ва маълумотларни қайд этувчи асбобга узатади. Интеграл детекторнинг сигнали газ оқимидаги модданинг умумий массасига мутаносиб бўлади. Детектордан аралашма компонентлари ўтганда эса ўзи ёзар мосламанинг пероси силжиб, поғоналар чизилади. Шундай қилиб, интеграл детектор ёрдамида олинган хроматограмма поғоналардан иборат бўлади ва поғоналарнинг баландлиги ушбу поғоначага тўғри келувчи компонентнинг массасига тўғри мутаносиб бўлади.

Катарометрда (3.4-расм) газ оқимига ўрнатилган қиздирилган симнинг электр қаршилиги ўлчанади. Симнинг температураси ва қаршилиги газ оқимидаги ажралган модда концентрациясига боғлиқ равишда ўзгаради. Катарометр универсал асбоб бўлишига қарамай, унчалик сезгир эмас (10^{-2} — $10^{-3}\%$).

1952 йилда газ — суюқлик хроматографияси кашф этилгандан кейин газ фазадаги аралашмани хроматографик усулда таркибий қисмларга ажратиш имкони анчагина ошди. Бу усул билан анализ қилишда текширилувчи газ аралашмаси юзасига юпқа суюқлик пардаси қопланган ташувчи — қаттиқ сорбент билан тўлдирилган колонкадан ўтказилади. Қаттиқ ташувчининг микроговаклиги кам бўлиши керак ($20 \text{ м}^2/\text{г}$ гача), чунки микроговаклар суюқликни киришига халақит беради ва натижада аралашмани тўлиқ ажратиш қийин бўлади. Қаттиқ ташувчилар сифатида модификацияланган турли хил кумтупроқлар ва гилларни ишлатиш қўлай.

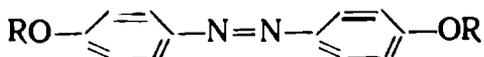
Шундай қилиб, газ — суюқлик хроматографиясида текширилувчи аралашманинг таркибий қисмлари билан суюқлик пардасидаги модда ўзаро таъсирлашади. Лекин амалда аралашма компонентлари қаттиқ сорбент билан ҳам қисман ўзаро таъсирлашади.

Қаттиқ адсорбент юзасида суюқлик пардасининг пайдо бўлиши хроматографик колонкада содир бўладиган физик-кимёвий жараёнлар табиатининг ўзгаришига сабаб бўлди. Колонкада газнинг қаттиқ адсорбентга ютилиши жараёни ўрнига, газнинг қаттиқ ташувчи юзасидаги суюқлик пардасида эриш жараёни содир бўла бошлади. Аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги газ — адсорбцион хроматографиядаги каби адсорб-

ция-десорбция жараёнлари билан эмас, балки газнинг суюқлик пардасида эриши ва унинг ажралиб чиқиш жараёнлари билан аниқланадиган бўлди. Газларнинг эрувчанликлари орасидаги фарқ уларнинг адсорбцион хоссалари орасидаги фарққа қараганда муҳимроқ бўлиб қолди. Шунинг учун газ-суюқлик хроматографияси кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратиш ва текширишда кенг имкониятлар яратди.

Газ — суюқлик хроматографиясида аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги суюқ фазани тўғри танлашга боғлиқ. Суюқ фаза аралашма компонентларига нисбатан инерт, анча танловчан, яъни яхши ажратадиган, термик барқарор бўлиши, ташувчи газни ўзида эритмаслиги, қовушоқлиги кичик ва буғланмайдиган (тажриба шароитида) бўлиши керак.

Газ — суюқлик хроматографиясида суюқ фаза сифатида термик жиҳатдан анча барқарор бўлган вазелин мойи, силикон мойлари, фталатлар (дибутилфталат, диоктилфталат ва б.), диметилформамид ва силикон полимерларидан фойдаланилади. Суюқ кристаллар, масалан



тўпидаги азооксифирлар ўзига хос хусусиятларни намоён қилади.

Бундай суюқ кристаллар чизиқли молекулаларга нисбатан танловчан мойилликни намоён қилади. Суюқ фазанинг миқдори системанинг хоссаларига боғлиқ бўлиб, қаттиқ ташувчи массасининг 1 дан 30—50% ини ташкил этади. Кизельгур ёки диатомит асосида олинган ташувчилар энг кўп ишлатилади. Шунингдек, шишадан ясалган микросоққачалар ҳам ишлатилади. Баъзан тефлондан фойдаланилади.

Хроматографик жараённинг температура режими турлича бўлиши мумкин. Программаланган температурали газ хроматографиясида аралашмани таркибий қисмларга ажратиш даражаси юқори бўлади. Бунда хроматографиялашда колонка температураси секин-аста ошириб борилади ва колонка орқали аввал энг учувчан компонентлар, сўнгра температура кўтарилган сари камроқ учувчанлари ўтади ва моддалар анча тўлиқ ажратилади.

Бир неча ўнлаб маркали турли хил хроматографлар ишлаб чиқарилади. Булардан лабораторияларда «Цвет» (Цвет —5, Цвет —6, Цвет —100), ЛХМ (ЛХМ —4, ЛХМ —

8 МД, Газохром ХГ) серияли хроматографлар кўпроқ ишлатилади.

Газ хроматографиясининг бир тури бўлган капилляр хроматографияда аралашмани таркибий қисмларга ажратиш самарадорлиги анча катта бўлади. Бу усулда хроматографик колонка сифатида диаметри 0,1—0,5 мм ва узунлиги бир неча ўнлаб метр бўлган капиллярдан фойдаланилади. Бунда капиллярлар қаттиқ ташувчи вазифасини бажаради. Уларнинг ички деворлари қўзғалмас суюқ ёки қаттиқ фаза пардаси билан қопланган бўлади. Капиллярлар узунлигининг катталиги ва диаметрининг кичиклиги аралашмаларнинг таркибий қисмларга яхши ажратилишини, хроматографиялашни катта тезликда олиб боришни ва газ хроматографиясининг жуда сезгир бўлишини таъминлайди.

Капилляр хроматографиясининг асосий қийинчиликлари катта узунликдаги ингичка капиллярларни тайёрлаш, уларнинг деворларида суюқ ёки қаттиқ фазанинг юпқа қатламини ҳосил қилиш ва намуна компонентларининг микромиқдорларини детекторлашдан иборат.

Капиллярлар мисдан, алюминийдан, шишадан, зангламайдиған пўлатдан, пластмассалардан ясалади. Кимёвий моддалар таъсирига барқарорлиги, тозаллиги ва тайёрлаш осонлиги туфайли шишадан тайёрланган капилляр колонкалар амалда кўп ишлатилади. Зарурий узунликда тайёрланган капилляр барабан ёки кассетага ўралиб, ички юзасига қўзғалмас суюқ фаза қопланади ва газ хроматографининг термошкафига жойлаштирилиб, асбобининг газ занжирига уланади.

Капилляр колонка деворининг ички юзасига қоплаш учун дастлаб суюқ фаза танланади, у деворни яхши ҳўллайдиган ва аралашманинг таркибий қисмлари яхши ажратилишини таъминлайдиган бўлиши керак. Аввал капилляр колонка ҳаракатчан органик эритувчи билан босим остида ювилади, сўнгра қуруқ азот оқимида қуритилади. Капилляр колонканинг ички юзасини қоплаш учун ишлатилладиган қўзғалмас фаза учувчан эритувчида эритилади ва эритманинг озгина миқдори газ босимидан фойдаланиб колонка орқали ўтказилади. Эритма капиллярнинг ички деворини ҳўллайди ва азот оқими билан ювилгандан кейин эритувчи буғланиб кетгач, капилляр девори қўзғалмас суюқ фазанинг юпқа қатлами билан қопланиб қолади. Суюқ қўзғалмас фазалар сифатида юқори температураларда қайнайдиган углеводо-

родлар — сквалан, октадецен, вазелин мойи, кремний-органик бирикмалар — силикон мойлари, силоксанлар ва б. ишлатилади.

Капилляр хроматографияда детекторлаш системаларининг сезгирлиги юқори (10^{-10} г/с гача), ишчи камера-сининг ҳажми кичик бўлиши керак. Кўпинча, алангали — ионизацион ва ионизацион турдаги. микродетекторлар (сезгирлиги 10^{-15} г/с гача), микрокатарометрлар (10^{-12} г/с гача) ва электрокондукториметрик микродетекторлар сезгирлиги 10^{-12} г/с гача) ишлатилади.

Амалда қўлланилиши. Газ хроматографиясининг амалда кенг қўлланилиши ва катта аҳамиятига сабаб шуки, унинг ёрдамида мураккаб газ аралашмаларининг алоҳида компонентларини таққослаб аниқлаш ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш мумкин, анализни бажариш кўп вақт талаб этмайди ва усул етарли даражада универсалдир. Газ хроматографияси препаратив мақсадларда физик — кимёвий тадқиқотлар ва бошқа соҳаларда қўлланилганда яхши натижалар беради.

Газ хроматографияси усули билан нефть газлари, кон газлари, ҳаво, асосий кимёвий маҳсулотлар, органик синтез саноатининг маҳсулотлари, нефть ва уни қайта ишлаш маҳсулотлари анализ қилинади. Газ хроматографияси усуллари баъзи элементларнинг изотопларини ажратиш учун ҳам яроқлидир. Газ хроматографиясидан биологияда, тиббиётда, ёғочни қайта ишлаш технологиясида, озиқ-овқат саноатида, баъзи юқори температурали жараёнлар технологиясида фойдаланилади.

Газ хроматографиясидан суюқликларни хроматографик колонкада буғ ҳолига айлантириб анализ қилиш учун ҳам фойдаланиш мумкин. У ишлаб чиқариш жараёнларини автоматлаштиришда ҳам қўлланилади. Саноат хроматографи технологик жараёнларнинг энг муҳим параметрларини (температура, босим, хом ашё сарфи ва б.) назорат қилиши ва ростлаб туриши мумкин.

Газ хроматографияси, шунингдек, адсорбентларнинг турли хоссалари (солиштирама сиртини) ва адсорбатлар хоссаларини (диффузия коэффиценти) ҳамда адсорбент—адсорбат системалар хусусиятларини (адсорбция иссиқлиги ва изотермаси), моддаларнинг бошқа хоссаларини, реакциялар кинетикасини ва б. аниқлашда кенг қўлланилади.

Газ хроматографиясидан кўп компонентли мураккаб аралашмаларни анализ қилишда, микроқўшимчаларни

аниқлашда, учувчан бўлмаган бирикма (полимерлар) анализида, элемент анализ ва бошқаларда ҳам фойдаланилади.

Капилляр хроматография жуда нозик аралашмаларни ҳам таркибий қисмларга ажратиш мумкин. Масалан, капилляр хроматография усули воситасида бир неча минутда 15—20 бирикмадан ташкил топган изомер углеводородлар аралашмасини таркибий қисмларга ажратиш ва миқдорий аниқлаш мумкин.

Капилляр хроматографиянинг муҳим афзаллиги жараённи амалга ошириш учун газдан жуда оз ҳажмда зарур бўлишидир.

3.7-§. СУЮҚЛИК-АДСОРБЦИОН ХРОМАТОГРАФИЯ

50-йилларнинг охирида детекторлашнинг жуда сезгир усуллари пайдо бўлиши ва полимерлар асосида янги селектив адсорбентлар яратилиши натижасида суюқлик — адсорбцион хроматография эритмалардаги кўп компонентли аралашмаларни ажратиш ва текширишнинг жуда сезгир, анча танловчан ва тезкор усули бўлиб қолди. Юқори босимларни қўллаш жорий этилиши билан усулнинг амалий аҳамияти янада ошди.

Суюқлик — адсорбцион хроматография ишлатилувчи асбоблари бўйича икки вариантда: колонкали ва юпқа қатламли вариантларда бажарилиши мумкин. Улар бир қатор муҳим хусусиятлари бўйича бир-биридан кескин фарқланади.

Суюқлик хроматографияси газ хроматографиясидаги каби принципларга асосланган бўлиб, бунда ташувчи газ ўрнига колонкадаги қўзғалмас фаза билан аралашмайдиган суюқлик оқимидан фойдаланилади. Хроматографик колонкадаги суюқ ташувчи оқимга текширилувчи материал намунаси киритилганда моддаларнинг қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар орасида қайта тақсимланиши содир бўлади ва аралашма алоҳида бирикмаларга ажралади. Детекторда алоҳида моддаларга тегишли чўққилар қайд этилади. Суюқлик хроматографияси амалда моддаларнинг бирор эритувчида эрийдиган ҳар қандай аралашмаларини анализ қилишга имкон беради.

Суюқлик хроматографиясида ишлатиладиган асбобларнинг тузилиши бўйича бир неча ўзига хос хусусиятлари бўлади. Хроматографик колонка оқимга катта қаршилик кўрсатиши туфайли суюқ ташувчинини хроматографга маълум босим остида киритиш керак. Шунинг

учун суюқлик колонкага поршенли насослар ёки газ босими остида ишловчи мембранали мосламалар ёрдамида киритилади. Газ ва суюқликни ажратиб турувчи мембрана (тўсиқ) газнинг суюқликда эришининг олдини олиш учун ишлатилади. Намунани киритиш учун икки йўлли жўмрақлар ёки микрошприцлардан фойдаланилади. Колонкаларнинг диаметри кичик (2—6 мм) ва узунлиги 1 метргача бўлади. Улар шишадан, зангламайдиган пўлат ва тефлондан ясалади. Суюқлик — қаттиқ модда хроматографиясида адсорбентлар сифатида алюминий оксид, активланган кўмир, капрон, кизельгур ва б. ишлатилади.

Суюқлик — суюқлик хроматографиясида суюқ фазани ташувчилар газ хроматографиясидаги ташувчилар сингари бўлади. Бунда қўзғалмас фаза ҳаракатчан фазага аралашмаслиги керак, у колонкага учувчан эритувчидаги эритмаси тарзида киритилади ва эритувчи азот гази оқими юборилганда буғланиб чиқиб кетади, Ҳаракатчан фазани колонкага киритиб, ташувчи қатламларининг ҳар хиллигини йўқотиш учун колонкадан ўтказилади.

Детекторлар. Газ хроматографиясидаги каби ҳозирги суюқлик хроматографиясида ҳам колонкадан оқиб чиқувчи суюқлик оқимидаги аниқланувчи модда концентрациясини узлуксиз қайд этиб турувчи детекторлар ишлатилади. Детекторлар намунадан кетма-кет олиш ва сўнгра анализ қилишга ёки узлуксиз анализ ўтказишга имкон беради. Концентрация автоматик ёзиб бориладиган узлуксиз анализ қилиш усулининг кўп афзалликлари бор. Суюқлик хроматографиясида уч турдаги детекторлар ишлатилади:

1. Эритманинг маълум хоссаси ўзгаришидан таъсирланувчи — рефрактометрик детекторлар ва ўтказувчанликнинг ҳамда диэлектрик синдирувчанликнинг ўзгаришини сезувчи детекторлар.

2. Эриган моддалар хоссаларининг ўзгаришидан таъсирланувчи детекторлар, бундай детекторлар эриган модданинг эритувчида бўлмайдиган хусусиятлар ўзгаришини сезади. Кўринувчи, ультрабинафша ёки инфрақизил нурларни ютишга асосланган спектрометрик детекторлар, шунингдек полярографик, микроадсорбцион, радиоактивликни қайд қилувчи детекторлар.

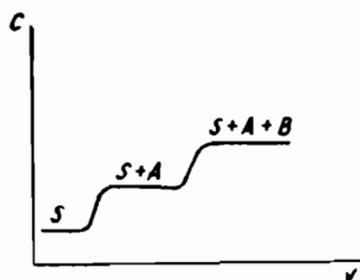
3. Эригувчи чиқариб юборилгандан кейин ишловчи детекторлар. Бунга алангали — ионизацион ҳаракат детек-

тори мисол бўла олади. Суюқлик хроматографияси учун ягона, универсал детектор бўлмайди. Ҳар бир конкрет ҳолда мос детектор танланади.

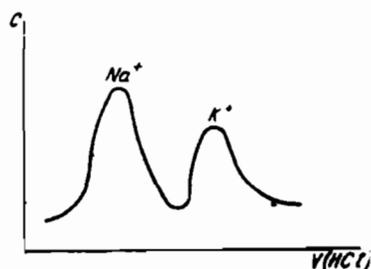
Ҳаракатланувчи турдаги детекторларда хроматографик колонкадан чиққан эритма узлуксиз ҳаракатланувчи транспортер лентасига тушади ва печга киритилади. Печда элюент (эритувчи) буғланиб кетади, қолдиқ лента ёрдамида реакторга киритилиб, учувчан бирикмага айлантирилади ва сўнгра газ хроматографияси усуллари билан анализ қилинади.

Суюқлик — адсорбцион хроматографиясининг колонкали турида хроматографик жараённи ўтказишнинг маълум усуллари — фронтал хроматография, очилтириш (элюент) — чиқариш хроматографияси ва сиқиб чиқариш хроматографияси усулларини қўллаш мумкин.

Фронтал усул. Бу хроматографиянинг бажарилиши жиҳатидан энг содда варианты бўлиб, бунда адсорбентли колонкадан текширилувчи аралашма (масалан, эритувчидаги А ва В компонентлар) узлуксиз ўтказиб турилади. Колонкадан оқиб чиқувчи эритмада ҳар бир компонент концентрацияси аниқланади ва модда концентрацияси — колонкадан ўтган эритма ҳажми координаталар системасида график тузилади. Бу боғлиқлик чиқиш эгри чизиги (хроматограмма) тарзида тасвирланади (3.10- расмга қ.).



3.10- расм. Фронтал анализ эгри чизиги



3.11- расм. Очилтириш анализи эгри чизиги

А ва В моддалар адсорбентга ютилиши сабабли колонкадан дастлаб эритувчи *S* чиқади, сўнгра эритувчи билан ёмон ютыладиган компонент А ва шундан кейин В компонент чиқади. Шундай қилиб, маълум вақт ўтгач,

колонкадан ўтувчи эритманинг таркиби ўзгармай қолади. Фронтал усул анча кам қўлланилади. Ундан эритмани асосий компонентларига нисбатан анча яхши ютиладиган аралашмалардан тозалаш учун ёки аралашмадан яхши ютилмайдиган моддани ажратиш учун фойдаланилади.

Очилтириш (элюент) усулида колонкага таркибида эритувчида эриган А ва В компонентлар бор текшириладиган аралашмадан киритиб, колонка эритувчи билан узлуксиз ювилади. Бунда текширилувчи аралашманинг компонентлари зоналарга ажралади: яхши адсорбиланадиган В модда колонканинг юқори қисмини, яхши ютилмайдиган А компонент эса пастки қисмини эгаллайди. Бунга хос эгри чизиқ 3.11-расмда ифодаланган.

Колонкадан оқиб чиқувчи эритмада аввал А компонент пайдо бўлади, кейин тоза эритувчи ва сўнггида В компонент чиқади. Компонентнинг концентрацияси қанча катта бўлса, чўққининг баландлиги шунча баланд ва юзаси катта бўлади, бу эса миқдорий хроматографик анализнинг асосини ташкил этади. Очилтириш усули мураккаб аралашмаларни анализ қилиш имконини беради ва шу сабабли амалда жуда кенг қўлланилади. Усулнинг қамчилиги чиқувчи эритмалар концентрациясининг эритувчи таъсирида суюлиб камайиб кетишидир.

Сиқиб чиқариш усули. Ушбу усулда А ва В моддаларнинг эритувчи S даги аралашмаси колонкага киритилиб, сиқиб чиқарувчи D модданинг эритмаси билан ювилади. D модда текширилувчи аралашма компонентларига нисбатан яхшироқ адсорбиланадиган бўлади.

Очилтириш усулидан фарқли равишда бу усулда хроматография жараёнида эритманинг концентрацияси пасаймайди. Сиқиб чиқариш усулининг энг катта қамчилиги бир модданинг зонасини иккинчи модда зонаси қоплаб кетишидир, чунки бу усулда компонентлар зоналари эритувчи билан ажратилган эмас.

Ҳаракатчан фазага — эритувчига муайян талаблар қўйилади. У текширилувчи аралашманинг барча компонентларини яхши эритиши, эриган моддаларга, адсорбентга, ҳаво кислородига нисбатан химиявий инерт, қовушоқлиги кам бўлиши, таркибида қўшимчалар бўлмаслиги, детектор ишига халақит бермаслиги ва арзон бўлиши керак.

Аралашмани элютирлаш учун, одатда, алоҳида эритувчилар эмас, бир ёки бир неча модданинг эритувчидаги эритмаси ишлатилади. Бунда эритувчининг ўзи кам адсорбиланадиган, эриган моддалар эса текширилувчи аралашма таркибидagi кўпчилик ёки барча компонентларга нисбатан яхшироқ адсорбиланадиган бўлиши керак. Ҳаракатчан фазанинг таркибини унинг сиқиб чиқариш қобилияти узлуксиз кучайиб борадиган қилиб ўзгартириш мумкин.

Буни градиент хроматография дейилади.

Сифат ва миқдорий анализ. Узлуксиз ишловчи детекторли суюқлик хроматографиясида моддаларнинг сифат ва миқдорий анализи газ хроматографиясидаги каби принципларга асосланган. Модданинг анализи унинг тугилиб туриш қийматларини, миқдорий анализи эса хроматограммалардаги чўққиларнинг баландлигини ёки юзасини аниқлашга асосланган.

Суюқлик хроматографиясига хос хусусият колонкадан оқиб чиқувчи эритмани кимёвий, физик — кимёвий ёки физик усуллар билан анализ қилишдан иборат. Бунда колонкадан оқиб чиқувчи эритма алоҳида фракциялар тарзида йиғилади. Одатда фракцияларни йиғиш учун автоматик равишда ишловчи махсус коллекторлар қўлланилади.

Суюқлик хроматографияси кўпинча органик химия технологияси ва анализда қўлланилади. Масалан, бу усул билан нефть, керосин, углеводородларнинг таркиби аниқланади, цис- ва транс- изомерлар, алкалоидлар ва б. яхши ажратилади. Суюқлик хроматографияси буғланмайдиган ва беқарор бирикмаларни ажратиш, анализ қилиш ва текшириш усулларини ишлаб чиқишда айниқса катта аҳамият касб этади.

70- йилларнинг бошларида юқори самарали суюқлик хроматографияси — ЮССХ (юқори босимли суюқлик хроматографияси, тезкор суюқлик хроматографияси) ривожлана бошлади. ЮССХ усулларини ишлаб чиқишга газ хроматографияси усуллари билан таркибий қисмларга ажратишнинг иложи бўлмаган, юқори температурада (400° дан юқори) қайнайдиган ва беқарор бирикмаларни анализ қилиш зарурати, шунингдек, колонкали суюқлик хроматографияси самарадорлигини ошириш зарурати туртки бўлди.

Амалда «Химавтоматика» бирлашмасининг Держинский шаҳридаги филиали томонидан ишлаб чиқарил-

ган «Цвет—300», «Цвет—3000» серияли хроматографлар қулай ва самарали эканлигини кўрсатди.

Хроматографни тармоққа улаш ва иш режимига ўтказиш асбобнинг ҳар бир конкрет маркаси учун тузилган йўриқномага биноан бажарилади. Асбоб қуйидагича ишлайди: юқори босим насоси термостатга ўрнатилган колонка орқали элюентнинг ростланадиган оқими ўтишини таъминлаб боради. Текширилувчи намуна шприц ёрдамида жўмрак орқали элюент оқимига киритилади. Бунда намуна киритиш пайтида асбобнинг тузилишига қараб элюент оқими ё тўсилади ёки тўсилмайди. Намуна киритилиб бўлгач, элюент 12 МПа гача босим остида колонкага киритилади, колонкада аралашма таркибий қисмларга ажратилади. Колонкадан чиқувчи оқим детекторга йўналтирилади ва унда аралашмадаги ҳар бир компонентнинг оптик зичлиги ёки нур синдириш кўрсаткичи қайд этилади. Хроматографик чўққиларни автомат электрон потенциометр ёзиб боради.

3.8-§. ЮПҚА ҚАТЛАМДАГИ ХРОМАТОГРАФИЯ (ЮҚХ)

Юпқа қатламдаги хроматография усули рус олимлари Н. А. Измайлов ва М. С. Шрайберлар томонидан 1938 йилда ишлаб чиқилган бўлиб, ҳозирги замонда органик кимёда қўлланилувчи анализ усулларининг энг муҳимларидан бири ҳисобланади ва анорганик бирикмалар анализига ҳам тобора жадал қўллана бошламоқда.

Агарда сорбент колонкада эмас, пластинкада юпқа қатлам ҳолида жойлаштирилган бўлса, хроматография турларидан бири бўлган юпқа қатламдаги хроматография вужудга келади.

Шиша, металл ёки пластмассада тайёрланган пластинка юзасига сорбент юпқа қатлам ҳолида жойлаштирилади. Сўнгра пластинка четидан 2—3 см қолдириб, таркибда анализ қилинадиган модда бор суюқлик томизилади, суюқлик томизилган жой *старт чизиги* дейилади. Пластинканинг старт чизигидан пастки чети ҳаракатчан фаза вазифасини бажарувчи эритувчига ботирилади. Капилляр кучлар таъсирида эритувчи сорбентнинг юпқа қатлами бўйлаб силжийди ва текширилувчи аралашманинг компонентларини сорбент-сорбат системасининг хоссаларига мос равишда турли тезликда силжитади. Бунинг натижасида моддалар аралашмаси таркибий қисмларга ажралади.

Сорбентнинг юпқа қатламидаги хроматографик кўчириш колонкадаги сингари ҳаракатчан суyoқ фазанинг қўзғалмас ташувчи қатлами бўйлаб ўтиши ва ажратилаётган аралашма компонентларининг қатлам бўйлаб турли тезликда кўчиши туфайли содир бўлади. Аммо юпқа қатламда ажратилаётган аралашма моддалари колонкадаги сингари фақат бўйлама йўналишда эмас, балки кўндаланг йўналишда ҳам диффузияланади. Бундан ташқари, ҳаракатчан фаза юпқа қатламда капилляр кучлар туфайли силжийди.

Юпқа қатламдаги жараённи икки ўлчамли деб ҳисоблаш керак. Бунда кўндаланг йўналишдаги диффузион масса узатиш бўйлама диффузия билан деярли бир хил бўлади.

Юпқа қатламдаги хроматография (ЮҚХ) нинг асосий хусусиятлари. Юпқа қатламдаги сорбент-сорбат системасининг сорбцион хоссаларини тавсифлаш учун ҳаракатчанлик R_f тушунчаси киритилади. Ҳаракатчанлик қатламдаги модда зонаси марказининг ҳаракатланиш тезлиги u_k нинг эритувчининг ҳаракатланиш тезлиги (a_f) га нисбати билан аниқланади:

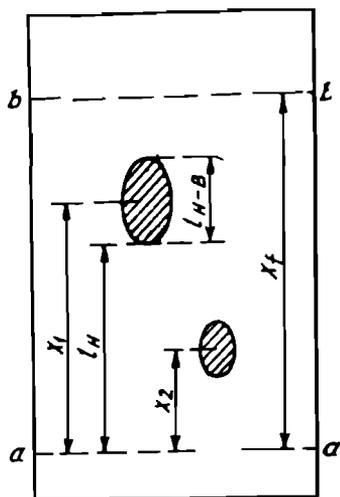
$$R_f = \frac{u_k}{a_f}$$

Бу катталикларни бевосита ўлчаш қийин бўлгани сабабли модда зонасининг старт чизигидан то зона марказигача ўтган масофа x_1 нинг эритувчи томонидан шу вақтнинг ўзида ўтилган масофа x_f га нисбати R_f деб олинади (3.12-расм). x_f старт чизигидан бошлаб тажриба охирида эритувчи етган чегарагача бўлган масофага тенг:

$$R_f = \frac{x_1}{x_f}$$

Равшанки, x_1 x_f дан катта бўлиши мумкин эмас. Шу сабабли қийматлари ноль билан бир орасида бўлади.

Агар турли моддалар учун x_f нинг қийматлари бир хил бўл-



3.12-расм. Юпқа қатламда хроматографиялаш катталикларини ўлчаш схемаси

маса, унда R_f нинг қийматлари ҳам турлича бўлади. Демак, R_f сорбат-сорбент системаси учун сорбцион характеристика вазиғасини ўташи мумкин ва тажриба шароитида айна сорбент ҳамда эритувчи учун ўзгармас катталикдир.

Берилган модданинг ҳаракатчанлигини стандарт тарзида қабул қилинган маълум модданинг ҳаракатчанлиги билан таққослаш мумкин, бунда:

$$R_{f. \text{нисб.}} = R_{f. x} / R_{f. \text{ст.}}$$

Колонкали хроматографияда колонканинг самарадорлиги назарий тарелкалар сони n орқали аниқланади, R_f қийматини n қийматлари билан боғлаш мумкин, бу ҳолда:

$$k_f = \frac{R_{f_1, x_1} - R_{f_1, x_2}}{\sqrt{R_{f_1, x_1}} - \sqrt{R_{f_1, x_2}}} \sqrt{n}$$

бўлади. Бунда: R_{f_1, x_1} ва R_{f_1, x_2} — ажратилувчи аралашмадаги икки қўшни компонентлар ҳаракатчанликларининг қийматлари; k_f — юпқа қатламда ажратиш коэффициенти; n аралашмадаги икки қўшни компонентнинг ажралиш даражасини кўрсатади.

Агар $R_{f_1, x_1} = R_{f_1, x_2}$ бўлса, унда $k_f = 0$ бўлади.

Назарий тарелкалар сони n ЮҚХ усули билан аниқланиши мумкин. Бунинг учун айна модданинг старт чизиғидан то шу модда зонасини ҳосил қилган доғнинг қуйи чегарасигача бўлган масофа l_n ни ўлчаш ва шу доғнинг қуйи чегарасидан юқори чегарасигача бўлган масофа l_{n-v} ни ўлчаш керак. (3-12-расмга қ.). Бунда назарий тарелкалар сони n қуйидаги тенгламадан аниқланади:

$$n = 16 \cdot \left(\frac{l_n}{l_{n-v}} \right)^2$$

Назарий таҳлил R_f нинг қиймати кичкина бўлганида ва анализ вақти қисқартирилганда сорбентдаги модда зонасининг ювилиб кетиши максимал бўлишини, демак, модда концентрацияси максимал бўлишини ва анализнинг сезгирлиги ортишини кўрсатади. Юпқа қатламдаги донча диаметрининг кичрайиши анализ вақтининг чўзилишига олиб келади ва диффузион ювилиб кетишини кучайтиради.

ЮҚХ қурилмаларининг асосий қисмлари. Юпқа қатламда хроматографиялаш бир неча вариантда амалга оширилиши мумкин. Биринчидан, сорбент қатлами пластинка юзасига мустаҳкамланмаган ёки мустаҳкам ўрнатилган бўлиши мумкин. Мустаҳкамланмаганда кукун ҳолидаги сорбентни пластинка юзасига юпқа бир текис

қатлам қилиб жойлаштирилади. Иккинчи ҳолда сорбент олдиндан бирор қовуштирувчи модда билан аралаштирилади, сўнгра паста ҳолида пластинка юзасига юпқа бир текис қатлам қилиб суркалади. Қовуштирувчи модда сифатида, одатда, тиббиёт гипси, тозаланган крахмал ва б. ишлатилади. Мустаҳкамланган адсорбент қатламли пластинкалар камерада ҳар қандай ҳолатда (тик ҳолатда ҳам) ўрнатилиши мумкин.

Сорбентга асос бўлиб хизмат килувчи пластинкалар сифатида, кўпинча шиша, алюминий зарқоғоз ёки полиэфир плёнка ишлатилади. ЮКҲ да ишлатилувчи ҳар қандай эритувчилар, реагентлар таъсирига чидамлилиги туфайли шишадан ясалган пластинкалар энг универсал ҳисобланади. Алюминий ва пластмассадан ясалган пластинкалар эгилувчан бўлгани сабабли уларни турли шаклларга киритиш мумкин. Полиэфир плёнкалар 320 нм гача бўлган ультрабинафша нурларни яхши ўтказди, демак, уларда доғларни бевосита қатламнинг ўзида фотометрлаш мумкин.

Силикагелнинг юпқа қатлами билан қопланган ва у билан кимёвий боғланишлар орқали боғланган шиша пластинкалар ишлаб чиқарилади. Бунинг учун пластинка юзасига сепилган силикагель юқори температурада куйдирилади. Бундай пластинкаларни сорбент (силикагель) қатламини алмаштирмай туриб кўп марта ишлатиш мумкин, бунда пластинка ҳар гал ишлатилгандан кейин эритувчилар билан ёки хромат кислота билан ювилади, сўнгра сув билан чайилади.

Эритувчи ҳам қатлам бўйлаб турлича ҳаракатланиши мумкин. Кўтарилиб борувчи хроматографияда эритувчи пастдан юқорига кўтарилади, бундай ҳаракатига капилляр кучлар сабаб бўлади. Аралашманинг компонентлари эса адсорбент қатламида доғлар ҳолида қолади.

Пастга тушувчи хроматографияда эритувчи қатлам бўйлаб юқоридан пастга капилляр ва гравитация кучлари эвазига ҳаракатланади.

Горизонтал хроматографияда эритувчи доира бўйлаб эркин буғланади. Доира хроматографиясида горизонтал ўрнатилган пластинканинг марказига текширилувчи аралашмадан томизилади ва узлуксиз эритувчи бериб турилади. Бунда эритувчи капилляр кучлар таъсирида пластинка марказидан четлари томон радиал йўналишда ҳаракатланади. Аралашманинг компонентлари қатламда концентрик халқалар шаклида жойлашади.

Агар аралашмани бир мартали хроматографиялашда таркибий қисмларга ажратиб бўлмаса икки ўлчамли хроматография қўлланилади. Бу ҳолда биринчи хроматографиялашдан кейин пластинкани камерадан олиб, эритувчиси буғлатилади ва 90°C га айлантириб, шу эритувчининг ўзида ёки бошқасида олдинги ҳолатига тик йўналишда такрорий хроматографияланади. Натижада аралашмани таркибий қисмларга анча яхши ажратишга эришилади.

Хроматографиялаш жараёнида эритувчининг, сорбентнинг таркибини ёки тажриба шароитини ўзгартириш мумкин. Агар бу ўзгартиришлар босқич билан амалга оширилса, бу босқичли хроматография дейилади. Агар ўзгартиришлар узлуксиз давом этса, градиентли хроматография деб юритилади.

ЮҚХ усулида моддалар аралашмасини таркибий қисмларга яхши ажратишнинг муҳим омилларидан бири сорбентни тўғри танлашдир. У адсорбент, ионит, суюқ фазани ташувчи, молекуляр элак ва б. вазифасини бажариши мумкин. ЮҚХнинг адсорбцион вариантыда одатда алюминий оксид, крахмал, яхшилаб майдаланган целлюлоза ва адсорбцион хоссаси кучли бўлган бошқа моддалар ишлатилади.

Гидрофил ва лиофил моддалар аралашмаларини юққа қағламда ажратишни полиамид сорбентларда олиб бориш яхши натижалар беради. Улар органик полимерлар бўлиб, занжир учиде амин ва карбоксил группалари бўлади, ана шулар нитрилларни адсорбилайди, нитробирималар альдегидларнинг адсорбиланишига сабаб бўлади. Занжир учиде карбоксил группалар бўлса, полиамидлар катионалмашиш хоссаларини, аминогруппалар бўлганда — анионалмашишиш хоссаларини намоён қилади.

ЮҚХда сефадекслар — тикилган декстранлар асосидаги ионитлар ҳам ишлатилади. Булар диэтиламиноэтилсульфоэтил, карбоксиметил ва фосфоэтилсефадекслардир. Бу бирикмалар молекуляр электр хусусиятига ҳам эга. Шунинг учун молекуляр массалари 30.000 гача бўлган оксид ва пептидлар аралашмаларини ажратишда сефадекслар ишлатилади.

Эритувчилар. Моддалар аралашмасини ажратиш ва анализ қилишда яхши натижаларга эришиш учун эритувчини танлаш ҳам аҳамиятга эга. Бу иш биринчи галда аралашмани таркибий қисмларга ажратишни таъмин-

ловчи адсорбент табиатига ва анализ қилинаётган бирик-маларнинг хоссаларига боғлиқ. ЮҚХда эритувчи танлаш ҳам колонкали хроматографиядаги сингари принципларга асосланган.

Сифат анализи. Агар аниқлашувчи моддаларнинг ўзи хроматограммада ўзига хос рангли доғлар ҳосил қилдиган ёки бирор рентген билан таъсирланиш натижасида ранг ҳосил бўладиган ҳолларда хроматограмма бўйича сифат анализини ўтказиш қийинчилик тугдирмайди. Аммо кўпчилик моддалар (айниқса органик моддалар) бундай хоссалар намоён қилмайди. Пластинкага тегишли реагентларни пуркаш натижасида рангли доғлар олишга эришилса ҳам улар, одатда, органик бирикмаларнинг маълум синфларига хос бўлиб, тегишли функционал группанинг белгиси ҳисобланади ва битта синфга кирувчи барча бирикмалар шундай ранг ҳосил қилади.

Қўйчилик ҳолларда сифат анализини ўтказиш учун пластинкадаги моддани ювиб чиқариб, сўнгра шу эритмани (ювиндирни) мос келувчи физик, физик-кимёвий ва кимёвий усуллар билан анализ қилинади ёки хроматограммалар бўйича ҳаракатчанлик R_f қийматларини ўлчаш ва уларни жадваллардаги қийматлар билан таққослаш ёки маълум модда (гувоҳ) учун шу шароитда олинган қийматлар билан таққослаш орқали аниқланади. Булардан энг ишончлиси «гувоҳлар» усули бўлиб, бунда старт чизигига намуна билан ёнма-ён аралашма-нинг тахмин этилувчи компонентларига мос келувчи алоҳида моддалар топилади. Турли омилларнинг барча моддаларга таъсири бир хил бўлади ва шунинг учун намуна компоненти билан гувоҳлардан бири учун топилган қийматларнинг бир хил бўлиши уларнинг бир хил модда эканлигидан далолат беради. R_f ларнинг мос келмаслиги намунада тегишли компонент йўқлигини билдиради.

Юпқа қатламдаги хроматографияни бошиқа усуллар билан бирга қўшиб олиб бориш яхши натижалар беради. ЮҚХ газ хроматографияси билан қўшиб олиб борилганда пластинка ўзига хос детектор вазифасини бажаради. Бунда колонкадан чиқувчи газ пластинканинг старт чизигига йўналтирилади ва танланган эритувчи воситасида ЮҚХ усули билан хроматографияланади. Юпқа қатлам-ли хроматограммаларни анализ қилиш аралашма компонентларини мустақил усулда таққослашга имкон бе-

ради ва анализнинг ишончилигини орттиради. Газ колонкаданидан чиққан моддаларни ЮҚХ усули билан хроматографиялаш аралашма таркиби ҳақида қўшимча ахборот бериши мумкин, жумладан газ хроматографияси усулида тўла ажратилмаган аралашманинг таркиби ҳақида қўшимча маълумот беради. ЮҚХ ни газ хроматографияси билан бирга олиб бориш, колонкадаги аралашманинг барча компонентлари ювилганми ёки йўқлигини, хроматографиялашда кимёвий ўзгаришлар содир бўлиш-бўлмаглигини аниқлашга ва баъзи бошқа масалаларни ечишга имкон беради.

ЮҚХни электрофорез билан қўшиб олиб бориш, хусусан аорганик ионлар аралашмасини таркибий қисмларга ажратиш имконини оширади ва ажратиш жараёнини анча тезлаштиради. ЮҚХни экстракция ва бошқа кимёвий ҳамда физик-кимёвий анализ усуллари билан ҳам бирга олиб бориш мумкин.

Миқдорий анализ. Юпқа қатламдаги хроматограмма доғидаги модданинг миқдорини аниқлаш анализнинг масъулиятли қисми ҳисобланади. У икки йўл билан — бевосита пластинка юзасида ёки моддани пластинкадан чиқариб олиб амалга оширилиши мумкин. Пластинканинг ўзида бевосита аниқлашда бирор усулда (масалан, миллиметрли калька ёрдамида) доғ юзаси ўлчанади ва олдиндан тузилган даражалаш графиги бўйича модда миқдори аниқланади. Пластинкани спектроденситометр воқитасида спектрофотометрлаш усулидан ҳам фойдаланилади. Бунда ҳам миқдорий ҳисоблашлар учун доғнинг ўртасидаги оптик зичликдан фойдаланиб, даражаланган график тузилади.

Модда таркибий қисмларга ажралгандан кейин пластинка юзасидан чиқариб олиб спектрофотометрлаш ёки бошқа усул билан анализ қилиш энг аниқ натижа олинган усул ҳисобланади. Моддани пластинка юзасидан чиқариш одатда механик йўл билан бажарилади, баъзида эса мос келувчи эритувчи билан ювиб чиқариш ҳам қўлланилади.

Ҳозирги вақтда ЮҚХ аналитик кимёнинг муҳим усуллари билан бири ҳисобланади. У мураккаб аралашмаларни анализ қилишда тенги йўқ усулдир. Бажариш услуби ва ишлатилувчи асбоблари жиҳатидан содда, тезкор бўлиб, анализ қилиш учун модда кўп миқдорда талаб этилмайди.

3.9-§. СУЮҚЛИК-СУЮҚЛИКДА ТАҚСИМЛАНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Суюқлик-суюқлик хроматографияси моҳияти бўйича газ-суюқлик хроматографиясига яқиндир. Бунда ҳам қаттиқ ташувчи юзасида суюқ фаза пардаси ҳосил қилинади ва шундай сорбент билан тўлдирилган колонка орқали суюқ эритма ўтказилади. Хроматографиянинг бу тури суюқлик — суюқликда тақсимланиш хроматографияси ёки соддароқ қилиб, *тақсимланиш хроматографияси* дейилади. Қуруқ ташувчи юзасидаги суюқлик қўзғалмас суюқ фаза, сорбент орқали ўтадиган эритувчи эса суюқ ҳаракатчан фаза деб аталади. Суюқлик-суюқлик хроматографияси колонкада (колонкали варианты) ёки қоғозда ўтказилиши (қоғоздаги хроматография) мумкин.

Суюқлик-суюқлик хроматографияси (ССХ) нинг асосий тавсифи. Газ-суюқлик тақсимланиш хроматографиясидаги каби бунда ҳам моддалар аралашмасини ажратиш иккита бир-бирига аралашмайдиган суюқлик орасида тақсимланиш коэффициентлари турличалигига асосланган. Суюқлик-суюқлик хроматографиясида тақсимланиш коэффициенти қуйидаги формула билан аниқланади:

$$k_{т.х.} = \frac{C_x}{C_k}$$

бу ерда: C_k ва C_x моддаларнинг қўзғалмас ва ҳаракатчан фазадаги концентрациялари.

Битта гомологик қаторнинг аъзолари учун тақсимланиш коэффициентлари — $k_{т.х.}$ қийматлари орасида маълум қонуният борлиги исботланган. Хусусан, битта гомологик қаторда $k_{т.х.}$ қийматлари углерод атомлари сонига боғлиқлиги аниқланган.

ССХ нинг колонкали вариантыда аралашмайдиган фазалар жуфтини — қўзғалмас фазанинг қаттиқ ташувчисини тўғри танлаш муҳимдир. Бундай фазалар сифатида молекуляр табиати турлича бўлган моддалар: сувни тутиб турувчи гидрофил моддалар, силикагель, целлюлоза ҳамда гидрофоб, сув билан аралашмайдиган, органик бирикмаларни тутиб турувчи моддалар — фторопласт, тефлон ва бошқа полимерлар ишлатилиши мумкин. Колонкали вариантда ташувчиларга қуйидаги асосий та-

лаблар қўйилади: улар ўз сиртида қўзғалмас суюқ фазани мустаҳкам тутиб туриши, сирти старли даражада катта бўлиши, кимёвий инерт бўлиши, текширилувчи моддаларни ютмаслиги ва ишлатилган эритувчиларда эримаслиги керак.

Аралашмани таркибий қисмларга ажратишни таъминловчи, бир-бири билан аралашмайдиган фазаларни излаш, одатда, ўтказилган тажрибалар асосида эмпирик йўл билан олиб борилади. Икки суюқ фазанинг танловчанлигини ўзгартириш учун учинчи компонент киритилади. Тақсимланиш хроматографиясида учламчи системалар кенг тарқалган бўлиб, улар иккита бир-бирига аралашмайдиган эритувчи билан иккала фазада ҳам эрийдиган суюқликдан иборат. Учинчи суюқликни турли нисбатларда киритиш эвазига турли танловчанликка эга бўлган, бир-бирига аралашмайдиган фазалар тўпламини олиш мумкин. Масалан, бир-бири билан мутлақо аралашмайдиган сув ва гептанни олиб, бу системага турли миқдорларда этанол қўшилса, этил спирти сувда ҳам, гептанда ҳам эриши натижасида турли танловчанликка эга бўлган икки фазали системалар тўплами ҳосил бўлади.

Қўзғалмас ва ҳаракатчан фазалар сифатида ўзаро аралашмайдиган эритувчилар танланганига қарамай, кўпчилик системаларда уларнинг маълум даражада бири-бирида эриши кузатилади. Хроматографиялаш жараёнида суюқликларнинг ўзаро эришининг олдини олиш учун ҳаракатчан суюқ фаза олдиндан қўзғалмас фаза суюқлиги билан тўйинтирилади. Фазаларнинг таркибини ўзгармас ҳолда сақлаб туриш учун қўзғалмас фазани сорбентда кимёвий йўл билан мустаҳкамлаш усулидан ҳам фойдаланилади. Бунда эритувчининг ташувчи юзасидаги —ОН группалари билан ўзаро таъсиридан фойдаланилади. Юзасида суюқ фаза мустаҳкамланган бундай адсорбентлар саноатда ишлаб чиқарилади.

Колонканинг самарадорлиги суюқликларнинг қовишқоқлигига, диффузия коэффициентига ва бошқа физикавий хоссаларига боғлиқ. Ҳаракатчан фазанинг қовушоқлиги камайиши билан анализ давомийлиги қисқаради, қовушоқлик ортганда эса самарадорлик бирмунча кўпаяди. Амалда қовушоқлик ортиши билан колонка самарадорлиги айтарли ортмагани сабабли қовушоқлиги кичик бўлган эритувчилардан фойдаланилади.

3.10-§. ҚОҒОЗДА ТАҚСИМЛАНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Қоғозда хроматографиялашда қўзғалмас суюқ фаза ташувчиси сифатида ўзининг говаклариди анчагина миқдорда суюқликни тутиб тура олувчи қоғознинг махсус навлари ишлатилади. Колонкали вариантдаги сингари бунда ҳам икки турдаги қоғоздан: говаклариди сувни тутиб турадиган гидрофил ва махсус йўл билан тайёрланган ҳамда қутбсиз органик суюқликларни тутиб турадиган гидрофоб қоғоздан фойдаланилади.

Қоғозда хроматограммалар олиш усуллари юпқа қатламдаги хроматография усуллариға ўхшаш бўлади.

Қоғозда тақсимланиш хроматографиясининг муҳим хараактеристикаси юпқа қатламли хроматографиядаги сингари

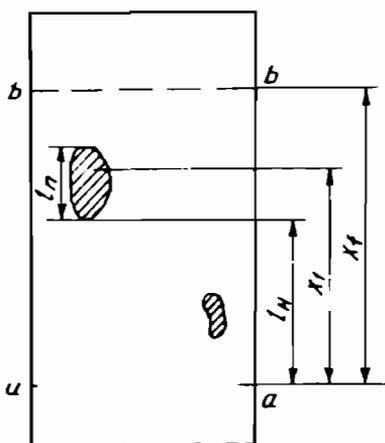
$R_f = \frac{x}{x_1}$ ҳисобланади, бу

ерда x — компонент зонасининг аралашиси, x_1 — эритувчининг аралашиси. Қоғоздаги хроматографияда R_f ни аниқлаш услуби ЮҚХ нинг ўлчашларға асосланган усулларидан (3.13-расм) фарқ қилмайди.

Хроматографияланувчи намуна хроматографиялашнинг бошланишида қоғоз тасмасининг бошланғич (старт) чизигиға жойлаштирилади ва унга ҳаракатчан фаза (эритувчи) таъсир эттирилади. Агар намуна компонентлари рангли бўлса маълум вақт ўтгач, хроматограммада алоҳида-алоҳида рангли доғларни кўриш мумкин.

Биринчи компонент учун $R_{f1} = \frac{x_1}{x_1}$, иккинчиси учун $R_{f2} = \frac{x_2}{x_1}$ бўлади ва ҳ.

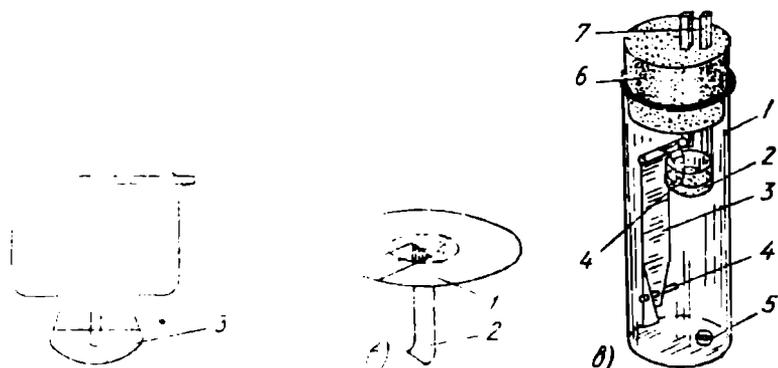
Идеал шароитда тақсимланиш коэффициентини R_f модданинг табиати, қоғоз параметрлари ва эритувчининг хоссалари орқали аниқланади, лекин бошқа компонентлар иштирокида модданинг концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Амалда эса R_f коэффициент маълум даражада шу омилларға ҳам, тажрибани ўтказиш техникаси-



3.13-расм. ЮҚХ схемаси:

a — а дастлабки чизик; b — эритувчининг тажриба якунидаги чегараси

га ҳам боғлиқ бўлади. Шунга қарамай, тажриба шароитлари унча ўзгармаганида ва аралашманинг таркиби барқарор бўлганда бу коэффицентлар бир хил қийматга эга бўлади ва аралашма компонентларини таққослаш учун кифоя қилади. Қоғоздаги хроматографияда анализ ўтказиш услуби ЮҚХ да қўлланилган усуллар сингари бўлади. Анализ махсус қоғоз тасмасида юқорига кўтари-



3.14-расм. Доиравий хроматограмма олиш асбобининг схемаси:

а), б) 1 — қоғоз филтър; 2 — пилик; 3 — ҳаракатланувчи фаза; в) хроматограмма олиш камерасининг тузилиши: 1 — цилиндр; 2 — ҳаракатланувчи фаза солинган идиш; 3 — қоғоз бўлағи; 4 — юк; 5 — ҳаракатланмайдиган фазали бюкс; 6 — говак пробка; 7 — шиша таёқча

лувчи ёки пастга тушувчи усулда бажарилиши мумкин.

Бундан ташқари, бошланғич аралашма дастлаб доира марказига жойлаштирилади ва кейин марказдан қоғоз четлари томон ҳаракатланиб, концентрик халқалар ҳосил қилади. Бу ҳолда доира шаклидаги хроматограмма олинади. Доира шаклидаги хроматограммани олиш асбоби 3.14-а расмда, шундай хроматограммани олиш учун мосланган қоғоз эса 3.13-б расмда тасвирланган. Ҳаракатчан фазани киритиш учун қоғоздаги доира ўртасида расмда кўрсатилганидек пилик кесилади ва унинг учи ҳаракатчан фазали идишга ботирилади. Пасайиб борувчи хроматографияда 3.14-в расмда тасвирланган асбобдан фойдаланилади. Бу ҳолда старт чизиғи қоғоз тасмасининг юқори қисмида жойлашган бўлади.

Агар танланган таркибли ҳаракатчан фаза ёрдамида текширилувчи аралашмани таркибий қисмларга ажратиб бўлмаса, икки ўлчамли хроматографиялаш усулидан фойдаланилади. Бу усулда хроматограмма олиш учун хро-

матографиялаш икки марта, қарама-қарши йўналишларда ўтказилади. Бунда намунага биринчи эритувчи билан ишлов берилгандан кейин хроматограмма 90° га айлан-тирилади ва иккинчи марта — бошқа эритувчи билан хроматографияланади. Бу усул аралашмани таркибий қисмларга тўлароқ ажратиш имконини беради.

Қоғоздаги хроматографиянинг муваффақиятли қўлланилиши тақсимланиш коэффициентини турлича бўлган суюқ фазалар хилининг кўплиги ва баъзи бошқа афзалликларидан ташқари ажратилувчи аралашмага бир вақтнинг ўзида ёки кетма-кет электр майдонини таъсир эттириш мумкинлиги туфайлидир. Бу усул *электрофоретик хроматография* деб аталади.

Хроматографиялаш электрофорез билан бирга олиб борилганда текширилувчи аралашма томчиси томизилган қоғоз тасмасига электролит эритмаси шимдирилади ва доимий ток манбаига уланадиган электродлар орасига жойлаштирилади. Бир вақтнинг ўзида ҳаракатчан фаза ҳам силжий бошлайди. Электрофорез тугагач, қоғозни асбобдан чиқариб қуритилади ва кўтарилиб борувчи ёки пасаювчи хроматография усулида хроматографиялаш камерасига ўтказилади. Хроматографиялаш тугагандан сўнг қоғоз очилтирилади ва миқдорий ҳамда сифат анализи ўтказилади. Бундай усул анализ вақтини анча қисқартиради ва аралашмани таркибий қисмларга яхшироқ ажратилишини таъминлайди.

Хроматографиялаш қоғози. Хроматографиялаш қоғози кимёвий тоза ва нейтрал бўлиши, текширилувчи аралашмани ва ҳаракатланувчи фазани адсорбиламаслиги, зичлиги бир хил бўлиши ва ҳаракатчан фазанинг маълум тезликда силжишини таъминлаши керак. Қоғознинг ички тузилиши ва ундаги толаларнинг қандай йўналишда жойлашганлиги муҳим аҳамиятга эга. Одатда ишлатилувчи қоғознинг навлари гидрофил бўлади — қуруқ ҳолатда таркибида 20—22% сув бўлади, бу миқдор қўзғалмас фаза сифатида сув ишлатиладиган тажрибалар учун етарлидир. Бунда ҳаракатчан фаза сифатида сувда эримайдиган суюқликлар ишлатилади.

Гидрофоб қоғоз олиш учун одатдаги гидрофил қоғозга махсус ишлов берилади, масалан, турли гидрофоб моддалар шимдирилади ёки ацетилланади. Гидрофоб қоғозда хроматограммалар олиш усули сувда эримайдиган моддалар анализда қўлланилади: текширилувчи аралашмани таркибий қисмларга ажратиш учун ҳаракатчан

фаза сифатида органик эритувчи, қўзғалмас фаза сифатида эса сув ишлатилади. Агар модда органик эритувчиларда эрувчан бўлса, сув ҳаракатчан фаза қилиб олинади, органик эритувчи эса қўзғалмас фаза вазифасини бажаради. Буни *айлантирилган фазалар усули* дейилади.

Эритувчиларга, одатда, қуйидаги талаблар қўйилади: қўзғалмас ва ҳаракатчан фаза эритувчилари бир-бири билан аралашмаслиги, хроматографиялаш жараёнида эритувчининг таркиби ўзгармаслиги, эритувчилар қоғоздан осон чиқиб кетадиган, инсон соғлиғига беэиён ва топилиши осон бўлиши керак.

Тақсимланиш хроматографиясида алоҳида якка эритувчилар деярли кам ишлатилади. Кўпинча бу мақсадда эритувчилар аралашмаси масалан, бутил ёки амил спиртининг метил ёки этил спирт билан аралашмаси, фенолнинг сувдаги тўйинган эритмалари ва ҳ. ишлатилади. Эритувчиларнинг турли аралашмаларини ишлатиш R_f ни бир меъёрда ўзгартиришга ва, демак, аралашманинг таркибий қисмларга ажралиши учун қулай шароитлар туғдиришга имкон беради.

Текширилувчи намунанинг сифат таркиби қоғозда тақсимланиш хроматографияси усулида ҳам ЮҚХ даги каби алоҳида доғларнинг ўзига хос ранги бўйича ёки ҳар бир компонент R_f ни билан сон қиймати бўйича аниқланади.

Қоғоз хроматографиясида миқдорий аниқланишлар ҳам ЮҚХ даги сингари ё хроматографик характеристикалар (хроматограммадаги доғ сатҳи ва унинг бўялиш интенсивлиги) бўйича ёки ювиб чиқариш усули билан бажарилади. Кўпинча, хроматограмма доғлар сонига қараб бир неча алоҳида қисмларга кесиб олинади, ҳар бир доғ тегишли эритувчида эритилади ва ажралиб чиққан модда эритмаси мос келувчи (фотометрик, полярографик ва б.) усул билан аниқланади.

Даражаланган график $S - \lg C$ бўйича аниқлаш усули яхшироқ натижалар беради. Бунда S — доғ сатҳи, C — модда концентрацияси. Кўрсатилган координаталарда график тўғри чизиқли бўлади. Шунингдек, доғ рангининг интенсивлигидан ҳам фойдаланилади, у модда концентрациясига мутаносиб бўлади.

Суюқлик тақсимланиш хроматографияси усули билан аорганик сифат анализида катионлар аралашмаси, аминокислоталар аралашмаси ва бошқа органик кислоталар, бўёқлар аралашмаси ва б. ҳам муваффақиятли анализ қилинади.

3.11-§. ГЕЛЬ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Бу хроматографиянинг мутлақо ўзига хос тури бўлиб, молекулаларнинг ўлчамлари орасидаги фарқдан фойдаланишга асосланган. У гель хроматографияси ёки элак хроматографияси дейилади.

Гель хроматографиясида тақсимланиш хроматографиясидан фарқли равишда қўзғалмас ва ҳаракатчан фаза сифатида битта суюқлик — эритувчининг ўзи хизмат қилади. Бунда қаттиқ ташувчи қатлами — гель доначаларини ювиб ўтадиган суюқлик ҳаракатчан фаза вазифасини ўтаб, ажратилувчи аралашма компонентларини колонка бўйлаб силжитади. Шу суюқликнинг бошқа қисми гель доначаларининг ғовакларига жойлашиб, қўзғалмас фаза вазифасини бажаради.

Аралашма таркибидаги молекулалар ўлчамлари жиҳатдан турлича, гель ғовакларининг диаметри эса ўзгармас бўлганида моддалар аралашмаси таркибий қисмларга ажралади. Бунда ўлчамлари гель ғовакларининг диаметридан кичикроқ бўлган молекулалар гелда тутилиб қолади. Текширилувчи аралашма филтрланганда майдароқ молекулалар гель ғовакларига кириб, шу ғоваклардаги эритувчида тутилиб қолади ва гель қатлами бўйлаб ғовакларга киролмаган йирикроқ молекулаларга нисбатан секинроқ ҳаракатланади. Гель хроматографияси моддалар аралашмасини шу моддалар молекулаларининг ўлчамлари ва массаларига боғлиқ равишда ажратиш имконини беради. Аралашмаларни ажратишнинг бу усули анча оддий, тезкор ва энг муҳими бошқа хроматографик усуллардан осонроқ шароитларда амалга оширилиш имкони билан фарқланади.

Гель хроматографиясида табиати ва хоссалари жиҳатдан турлича бўлган ҳар хил геллардан фойдаланилади. Улар юмшоқ, ярим қаттиқ ва қаттиқ гелларга бўлинади. Буларнинг ҳар бири гидрофил ёки гидрофоб бўлиши мумкин.

Юмшоқ геллар. Булар молекуласида кўндаланг боғлар оз бўлган органик юқори молекуляр бирикмалардир. Улар анчагина миқдор эритувчини ютиб бўқиши ва ҳажми катталашиши мумкин. Уларнинг суюқликни ютиш қобилияти ғовакликларига мутаносиб равишда ортиб боради. Юмшқ геллар қуйи молекуляр моддалар аралашмаларини суюқлик оқимининг тезлиги кичик бўлганда таркибий қисмларга ажратиш учун қўлланилади. Юм-

шоқ гелларнинг самарадорлиги катта бўлади. Уларнинг сигим фактори, яъни гель ичидаги эритувчи ҳажми V_1 нинг гелдан ташқаридаги ҳажми V_2 га нисбати 3 га тенг. Булар сефадекслар ёки декстрин, крахмал ва б. геллар бўлиб, аралашмаларини юпқа қатламли вариантда ажратиш учун ишлатилади. Юмшоқ гелларда хроматографиялаш гель филтрлаш деб аталади.

Ярим қаттиқ геллар полимерлаш йўли билан олинади. Улар етарли даражада юқори сингдирувчанликка эга бўлиб, ўртача сигими катта ва ғовакларининг ўлчамларига боғлиқ бўлмайди. Юмшоқ геллардан фарқли равишда ярим қаттиқ геллар бўкканида ҳажми озгина — 1,1—1,8 марта ортади. Улар учун сигим фактори 0,8—1,2 бўлади. Ярим қаттиқ геллар юқори босимга яхши бардош беради ва шаклини ўзгартирмайди (деформацияланмайди) Улар гидрофобдир. Уларни гидрофиллаш кимёвий (сульфатлар) ёки физикавий йўл билан амалга оширилади. Кенг кўламда ишлатилувчи ярим қаттиқ геллардан стирогеллар стиролни дивинилбензол билан сополимерлаш натижасида олинади. Ярим қаттиқ гелларда хроматографиялаш сингувчи гель хроматографияси деб аталади.

Қаттиқ геллар қаторига силикагеллар, ғовак шишалар (гель бўлмаса ҳам) киради. Қаттиқ геллар ғовакларининг ўлчамлари ҳеч қандай шароитда ўзгармайди, бу эса колонкаларнинг юқори ўтказувчанлигини таъминлайди. Бу турдаги гелларнинг сигим фактори катта эмас — 0,8—1,1. Қаттиқ геллар гидрофил ҳам, лиофил ҳам бўлиши мумкин. Уларни юқори босимда олиб бориладиган гель хроматографиясида ишлатилади.

Гель хроматографиясида ишлатиладиган эритувчилар аралашманинг барча компонентларини эрита олиши, гель сиртини ҳўллайдиган бўлиши ва гелда адсорбиланмаслиги керак. Гель ғовакларини ва гель дончалари орасидаги бўшлиқни тўлдирувчи эритувчилар хроматографияланувчи моддаларнинг молекулалари билан бир хилда ўзаро таъсир этиши керак. Шунда эриган моддаларнинг ғовакларга кириши фақат диффузияланиш туфайли бўлади.

Эритувчининг қовушоқлиги ҳам катта аҳамиятга эга, масса алмашилиши тезлиги ана шунга боғлиқ. Диффузияланиш коэффициентини кичик бўлган юқори молекуляр бирикмаларнинг эритмалари учун эритувчининг қовушоқлиги айниқса кичик бўлиши керак. Гель хромато-

графиясида эритувчи танлаш қўлланилувчи детекторлаш системасига ҳам боғлиқ.

Гель хроматографияси амалда юқори молекуляр бирикмалар аралашмаларини таркибий қисмларга ажратишда қўлланилади. Лекин ундан қуйи молекуляр бирикмалар аралашмаларини таркибий қисмларга ажратишда ҳам баъзан фойдаланилади, чунки бу усулда аралашмаларни хона температурасида ҳам ажратиш мумкин.

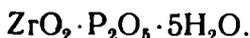
3.12- §. ИОН АЛМАШИНИШ ХРОМАТОГРАФИЯСИ

Ион алмашиш хроматографияси суюқ ҳаракатчан фаза ионларини қўзғалмас фазадаги қаттиқ ёки суюқ моддаларнинг ионлари билан қайтар стехиометрик алмашишига асосланган. Алмашина оладиган ҳаракатчан ионлари бор бундай моддалар — ионитлар ёки ион алмашувчи смолалар деб аталади. Улар қаттиқ ва суюқ моддалар бўлиши мумкин. Ион алмашиши хроматографиясида кўпчилик ҳолларда қаттиқ ионитлар ишлатилади. Алмашинувчи ионларнинг зарядига қараб ионитлар катионитлар (ёки катион алмашувчилар) ва анионитларга (анион алмашинувчилар) ажратилади. Амфотер ионитлар ҳам мавжуд бўлиб, улар бир вақтнинг ўзида ҳам катионларини, ҳам анионларини алмаштира олади.

Ион алмашувчи смолаларнинг турлари. Турли табиий ва синтетик бирикмаларнинг кўпчилиги ионитлар хоссасига эга. Улардан энг муҳимлари синтетик полимер смолалар, кўмирлар ва баъзи минерал ионитлардир. Минерал ионитлар табиий бирикмалар бўлиб, улардан ионитлар сифатида катион алмашина оладиган кристалл силикатлар, цеолитлар ишлатилади. Цеолитлар ички тузилиши мустаҳкам бўлгани сабабли яхши бүкилмайди, уларнинг ионлари эса кам ҳаракатчандир. Катионлар ва катта ўлчамли молекулалар цеолитлар панжарасига кира олмайди, шу сабабли цеолитлар элаксимон хусусиятга эга бўлиб, ион ва молекуляр элактрон сифатида ишлатилади.

Синтетик анорганик ионитларга суюқлантирилган ва гелсимон пермутитлар, активланган алюминий оксиди, титан ва цирконий асосидаги ионитлар киради. Активланган алюминий оксиди олиниш усулига қараб катионит ҳам, анионит ҳам бўлиши мумкин. Катионит олиш учун натрий алюминат эритмасига мўл углерод (IV) оксид юбориб, алюминий гидроксид тўла чўктирилади ва

сўнгра олинган алюминий гидрооксид қиздирилади. Бу усулда олинган катионитга $[(Al_2O_3)_x \cdot AlO_2^-] Na^+$ формула мос келади. Унга нитрат кислотанинг 2М эритмаси билан ишлов бериб, $[(Al_2O_3)_x \cdot AlO^+] NO_3^-$ формулани анионит олинади. Цирконий ионитлари орасида қуйидаги формулага эга бўлган цирконий фосфат энг кўп ишлатилади:



У урани парчаланишида ҳосил бўлувчи элементлардан ажратиш учун ишлатилади.

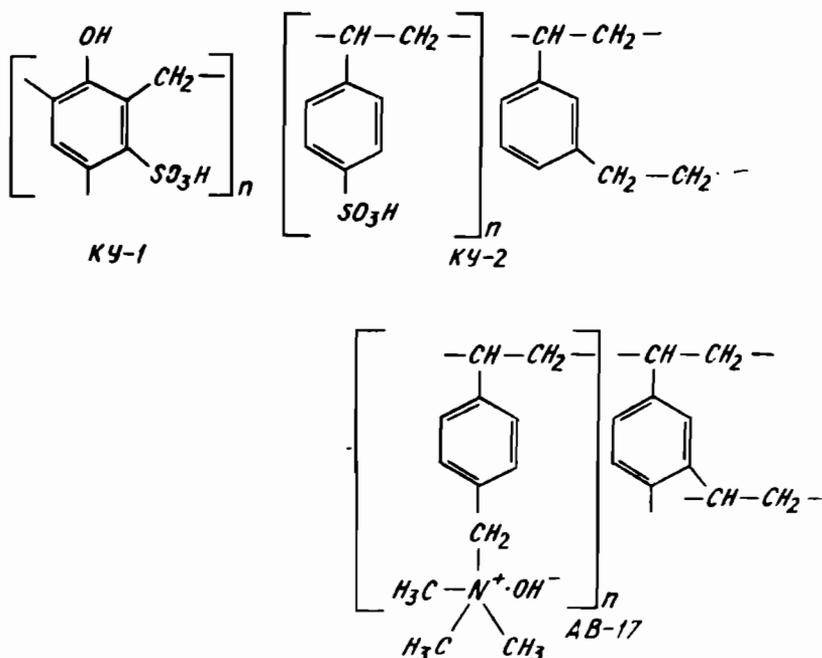
Кўмирлар асосида олинандиган ионитлар. Кўнғир тошкўмирларни ва антрацитларни тутовчи сульфат кислота билан сульфолаш кўмирлар таркибига ҳаракатчан сульфогруппалар киритиш имконини беради. Кўмирларни оксидлаш натижасида уларда карбоксил группалар пайдо бўлади. Шундай қилиб, кўмирлар ионалмашувчи бирикмаларга айланади. Сульфогруппа киритиш поликонденсатланиш реакциялари содир бўлишига имкон яратади ва кўмирнинг гелга айланишига сабаб бўлади. Сульфогруппалар киритилган кўмирлар (сульфокўмирлар) асосидаги ионитлар ўз хоссалари жиҳатидан органик ионитларга яқинлашади. Оксидланган кўмирларга юқори танловчанлик хос бўлиб, у айниқса заряд қиймати бир хил бўлган катионлар аралашмасини анализ қилишда намоён бўлади.

Синтетик полимер моддалар — смолалар асосидаги ионитлар. Полимер моддалар — синтетик смолалар асосида олинандиган синтетик органик ионитлар энг катта амалий аҳамиятга эга, чунки улар химиявий жиҳатдан жуда барқарор, механик пухта, танловчан бўлиб, алмашилиш сифими катта бўлади.

Синтетик ион алмашинувчи смолалар типик геллар бўлиб, уларнинг катионларида кислотали функционал группалар — SO_3^- , COO^- , PO_3^{2-} , AsO_3^{2-} бўлади. Катионитларнинг каркасларида манфий зарядли мустаҳкам боғланган группалар бўлганлиги сабабли катионит ўзга манфий зарядланган бўлади. Ўзакнинг манфий зарядлари қарши ионларнинг мусбат зарядлари билан таъсирланиб туради ва шу сабабли катионитнинг макромолекуласи электронейтрал бўлади. Лекин қарши ионлар — айни ҳолда катионлар ўзакдаги функционал группалардан фарқли равишда ҳаракатчан бўлади ва эритмадаги ионлар билан эквивалент миқдорда алмашилиши

ҳамда эритмага ўтиши мумкин. Бундай алмашилиш смола фазасидаги ионлар билан эритувчи таркибидаги ионлар орасида ҳаракатчан мувозанат вужудга келишига сабаб бўлади.

Катионитлардан энг кўп ишлатилувчилари сульфокислоталар бўлиб, улар стирол билан дивинилбензолни бирга полимерлаш орқали олинган маҳсулотга сульфогруппалар киритиш йўли билан олинади. Бизда улар КУ-2, СДВ-3 ва бошқалар, чет элларда эса дауэкс-50, амберлит УР-120 ва бошқа маркаларда чиқарилади. Уларнинг тузилиш схемаси 3.15-расмда келтирилган. Сульфокатионитлар химиявий жиҳатдан барқарор, механик пишиқ бўлиб, уларда ионланиш мувозанати тез қарор топади.



3.15-расм. Катионитларнинг тузилиши

Анионитларнинг ўзагида функционал группалар тўртламчи — RNH_3^+ , учламчи — R_2NH_2^+ , иккиламчи — RNH_2^+ ва бирламчи — NH_4^+ ёки H_3NH^+ аммоний, пиридин, ёки бошқа асослардан иборат бўлиб, ҳаракатчан қарши

ионлар сифатида анионлар хизмат қилади. Анион алмашинувчи смолалар полимерлаш ёки поликонденсатлаш реакциялари йўли билан ҳам олинади. Бунда турли аминобирикмалардан (фенилдиамин, полиэтиленполиамин ва б.), формальдегиддан фойдаланилади. Шундай йўл билан АН—1, АН—2Ф, амберлит деб аталган анионитлар олинган. Молекуласида турли хил аминлар (шу жумладан тўртламчилари ҳам) бўладиган полифункционал анионит ЭДЭ—10П кенг тарқалган.

Амфотер ионитлар, бошқача айтганда амфолитлар бир вақтнинг ўзида ҳам катион, ҳам анионларини алмашина олади. Диэтилентриамин, фенол ва формальдегидлардан поликонденсатлаш усули билан олинган ионит биполяр ёки амфолит бўлади, чунки унинг таркибига аминогруппалар билан бир қаторда кучсиз кислота хоссасига эга бўлган фенол группалари ҳам киради. Таркибида комплексонлар қолдиғи бўладиган смолалар, масалан ЭДТА амфотер ва комплекс ҳосил қилиш хоссаларига эга бўлади.

Ионитларнинг алмашилиш сиғими. Ионитларнинг энг муҳим хоссаларидан бири уларнинг алмашилиш сиғимидир. Бу катталиқ ионит ўзагидаги функционал группаларнинг сони ва уларнинг эритманинг ушбу рН ида ионланиш даражаси билан аниқланади. Ионитнинг алмашилиш сиғимини сон жиҳатидан смоланинг масса ёки ҳажм бирлигига тўғри келадиган қарши ионларнинг моль-эквивалент сони билан ифодалаш мумкин. Аналитик кимёда ионитнинг сиғими одатда, 1 г қуруқ смоланинг катионит учун H^+ шаклидагисига ва анионит учун Cl^- ёки OH^- шаклидагисига тўғри келадиган алмашинувчи ионнинг моль-эквивалентлари сони билан аниқланади. Одатда, алмашилиш сиғими 1 г смолага бир неча (3 дан 10 гача) моль-экв. ионга тўғри келади. Айни ионитнинг тўла алмашилиш сиғими ўзгармас катталиқдир. Идеал шароитда тўла алмашилиш сиғими ионитнинг ҳолатига ва қарши ионнинг табиатига боғлиқ бўлмайди, фақат ионитнинг ўзининг табиатигагина боғлиқ бўлади.

Одатдаги шароитда бу сиғим қатор омилларга: температурага, эритма рН ига боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, статик шароитда аниқланган алмашилиш сиғими динамик шароитда аниқланган қийматлардан фарқланади.

Динамик алмашилиш сиғимининг икки тури бор: айни ионнинг колонкадан ўтиб, оқиб чиқувчи эритмада пай-

до бўлишигача аниқланувчи динамик алмашиниш сифми (ДАС) ва тўла динамик алмашиниш сифми (ТДАС) — колонкадаги ионитнинг айти ион билан бутунлай тўйингунга қадар кузатилувчи сифми.

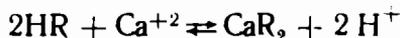
Ион алмашиниш мувозанати. Ион алмашинишувчи смоланинг электролит эритмаси билан ўзаро таъсирида бир неча мураккаб жараёнлар содир бўлади. Улардан энг муҳимлари ион алмашинишнинг ўзи, ионлар ва молекулаларнинг смолага физик адсорбиланиши ва эритувчининг ютилиши ҳамда электролитнинг смола ичига сингиши натижасида смоланинг бўкишидир. Ион алмашиниш жараёни стехиометрик равишда содир бўлади. Масалан, агар водород шаклидаги RH катионит таркибида Na^+ ионлари бор эритмага киритилса, системада мувозанат қарор топади. Жараёни массалар таъсири қонуни ёрдамида тавсифлаш мумкин. Алмашиниш реакцияси.



шаклида ифодаланса, унда мувозанат константаси қуйидагича бўлади:

$$K_{H^+/Na^+} = \frac{[H^+][RNa]}{[Na^+][RH]}$$

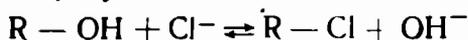
Таркибида икки валентли ионлар бўладиган эритма учун.



ва

$$K_{H^+/Ca^{+2}} = \frac{[H^+]^2 [CaR_2]}{[Ca^{+2}][HR]^2}$$

Таркибида хлорид ион Cl^- бўладиган эритма $R \cdot OH$ анионит билан ўзаро таъсирлашганида ҳам худди шундай алмашиниш жараёни содир бўлади:



Ҳар бир ионнинг смола ва эритма орасида тақсимланишини тақсимланиш коэффициенти орқали ифодалаш мумкин:

$$P_{Ca^{+2}} = \frac{[CaR_2]}{[Ca^{+2}]}, \quad P_{Cl^-} = \frac{[R - Cl]}{[Cl^-]}, \quad P_{Na^+} = \frac{[R \cdot Na]}{[Na^+]}$$

Ушбу мувозанат ион алмашиниш константаси орқали аниқроқ тавсифланади:

$$K^o = \frac{a_{H^+}^2 + a_{CaR_2}}{a_{Ca^{+2}} + a_{HR}^2}$$

бу ерда a — заррачалар активлиги.

Алмашиниш константалари тақсимланиш коэффициентлари билан қуйидаги нисбат орқали боғланган:

$$K_{H^+/Ca^{+2}} = \frac{P_{Ca^{+2}}}{P_{H^+}^2}$$

Мувозанат константаси орқали ионларнинг сорбцияланиш даражасини аниқлаш мумкин. Агар $K=1$ бўлса, сиқиб чиқарилувчи ва сиқиб чиқарувчи ионларнинг ютилиш даражаси бир хил бўлади., $K>1$ бўлганида сиқиб чиқарувчи ионнинг сорбцияси кучлироқ, $K<1$ бўлганида эса сиқиб чиқарилувчи ионнинг сорбцияси кучли бўлади. Агар ҳаракатчан фаза ион алмашинувчи смолага нисбатан силжиса, эритма билан ион алмашинувчи орасидаги мувозанат ҳолати қуйидагича мураккаб боғланишда бўлади:

$$K = V \cdot C^z / m^2 \cdot \alpha \cdot S$$

бунда V — сиқиб чиқарувчи эритманинг ҳажми, см³; C — эритмадаги сиқиб чиқарувчи ионнинг концентрацияси, моль/л. m — ионитнинг алмашиниш сиғими, моль/г; α — колонкадаги смола қатламининг баландлиги см; S — колонканинг кўндаланг кесими, см²; z — сиқиб чиқарилувчи ионнинг заряди.

Алмашиниш мувозанати константалари орасидаги фарқ қанча катта бўлса, катионларни ажратиш шунча самарали бўлади. Катионлар аралашмасини ажратиш имконияти ва самарадорлиги селективлик (танловчанлик) коэффициентлари ёрдамида аниқланади. Бу коэффициент ажратилувчи иккита ионнинг алмашиниш мувозанати константаларининг нисбатидан иборат:

$$K = \frac{K_1}{K_2}$$

Масалан, 12-жадвал маълумотларига биноан Co^{+2} ва Ni^{+2} ионлари аралашмасини ажратишда танловчанлик коэффициенти

$$K = \frac{1,06}{2,16} = 0,49$$

бўлади.

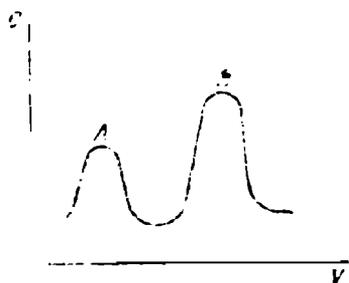
Турли катионларнинг мувозанат константалари турлича бўлгани учун ион алмашиниш жараёнидан катионлар аралашмасини ажратиш учун фойдаланиш мумкин.

Ион алмашиниш хроматографиясининг усуллари. Элюэнт усулида ионлар адсорбиланган ион алмашиниш колонкасини сиқиб чиқарувчи суюқлик — электролит эритмаси билан ювиш назарда тутилади. Бунда энг кам адсорбиланадиган ионлар колонкадан биринчи бўлиб сиқиб чиқарилади, кучлироқ адсорбиланган ионлар кейинроқ чиқади. Колонкадан чиқувчи элюат фракцияларда алоҳида ионлар бўлади.

Элюэнт усулида сиқиб чиқарувчи электролит сифатида таркибида смоланинг ионоген группалари ажратиб чиқарадиган ионлар бўладиган моддалардан (катионал-машувчилар учун HCl , анионал-машувчилар учун эса NaCl дан — Cl^- ажратувчилардан) фойдаланилади. Ажратиш ва ювиш тугагандан кейин колонкада бошланғич шаклдаги ионит қолади ва уни қайтадан ишлатиш мумкин. Сиқиб чиқариш усули элюэнт усулининг бир тури ҳисобланади. Унда ишлатиладиган сиқиб чиқарувчи эритма таркибида смолага ажратилувчи аралашма ионларига нисбатан яхшироқ ютиладиган ионлар бўлади.

Ион алмашиниш хроматографияси колонкаларда ўтказилади, уларга олдиндан бўктирилган ион алмашинувчи смолалар тўлдирилади. Колонкаларнинг бир меъёрида тўлиши учун смолаларнинг осмалари ишлатилади.

Колонкадаги смола қатлами юзасига юқоридан озгина намуна эритмаси туширилади, сўнгра элюэнт оқими юборилади. Агар колонканинг тагига идишлар қўйиб турилса таркибида алоҳида-алоҳида моддалар бўладиган фракцияларни йиғиб олиш мумкин. Аралашма таркибий қисмларга ажратилгандан сўнг компонентларнинг миқдорини ҳар қандай мос келувчи усул билан аниқласа бўлади.



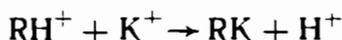
3.16-расм. Катионитда $0,1$ н. HCl эритмаси ёрдамида Na^+ ва K^+ ионларини ажратиш эгри чизиги

Амалда қўлланилиши. Аралашмаларни ион алмашиниш усулида таркибий қисмларга ажратишнинг энг оддий усули аралашма таркибидаги ионларни смолага юттириш ва сўнгра ҳар бир алоҳида компонентни ўзига хос эритувчида эритиб ажратиб олишдан иборат. Масалан, ишқорий металлларнинг катионларини суюлтирилган хлорид кисло-

та (0,1 М НСl) таъсирда ажратиб олиш мумкин. 3.16-расмдаги чиқиш эгри чизиги шундай ажратишнинг самарадорлигини кўрсатади. Расмдан кўриниб туриптики, 0,1 М НСl билан элюирлаш Na^+ ва K^+ ионларини осон ажратишга имкон берар экан.

Ион алмашиниш хроматографиясини элюэнт сифатида лактат, цитрат, ЭДТА ва б. эритмалардан фойдаланиб лантанондлар аралашмасини анализ қилиш учун татбиқ этиш бу элементларни ажратишнинг самарали усулини ишлаб чиқиш имконини яратди. Олинган маълумотлар асосида лантанондлар рудаларини қайта ишлаш технологик схемаси таклиф қилинди ва муваффақият билан амалга оширилди. Изотопларни бир-биридан ажратишнинг ион алмашиниш усуллари ҳам бор.

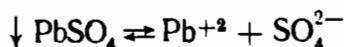
Ион алмашиниш усулларида эритмадаги катион ва анионларнинг умумий миқдорини аниқлашда, тоза тузларни анализ қилишда ҳам фойдаланилади. H^+ шаклидаги катионитдан калий тузи эритмаси ўтказилганда қуидаги ион алмашиниш жараёни:



содир бўлади ва эритмада калий ионларига эквивалент миқдорда H^+ ионлари ҳосил бўлади. H^+ ионларининг концентрациясини титрлаш (масалан, потенциометрик) орқали аниқлаш ва шу орқали намунадаги K^+ ионларининг миқдорини ҳам аниқлаш мумкин.

Ион алмашиниш жараёнларидан қийин эрувчан бирикмаларни эритмага ўтказиш учун ҳам фойдаланилади. Ионитлар фақат электролитлар билангина эмас, балки қийин эрийдиган моддаларнинг (масалан кальций карбонат, кўрғошин хлорид, барий сульфат) чўкмалари билан ҳам маълум даражада реакцияга киришиши мумкин. Агар H^+ ёки Na^+ шаклдаги катионит кўрғошин сульфат суспензияси билан бирга чайқатилса, кўрғошин сульфат секин эрийди ва, ниҳоят, сульфат кислота ёки натрий сульфат ҳосил бўлади.

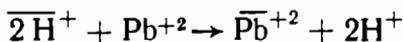
Нитрат ионлар NO_3^- билан тўйинтирилган ионит ҳам шунга ўхшаш таъсир кўрсатади. Бунда кўрғошин нитрат эритмаси ишлатилади. Кўрғошин сульфат PbSO_4 чўкмаси Pb^{+2} ва SO_4^{2-} ионлари билан мувозанатда бўлади:



Эрувчанлик кўпайтмаси $\mathcal{E}K_{\text{PbSO}_4}$ га мувофиқ равишда эритмада жуда кичик концентрацияда бўлса ҳам қўрғошин ионлари бўлади:

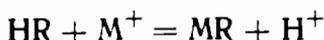
$$\mathcal{E}K_{\text{PbSO}_4} = [\text{Pb}^{+2}] \cdot [\text{SO}_4^{2-}]; \quad \mathcal{E}K_{\text{PbSO}_4} = C_{\text{Pb}^{+2}} \cdot C_{\text{SO}_4^{2-}}$$

Бундай эритмага ионит қирғилганда у қўрғошин ионларини эритмадан ютади ва бошқа катионларга (масалан, водород ионларига) алмаштиради:

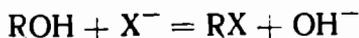


Бунинг натижасида мувозанат бузилади ва қаттиқ PbSO_4 диссоциланади. Чўкмадан эритмага қўшимча Pb^{+2} ва SO_4^{2-} ионлар ўтиб, эрувчанлик кўпайтмасининг қиймати тиклангунга қадар диссоциланиш давом этади. Ионитдан яна қўшиб туриш йўли билан чўкмани эритиш мумкин. Ҳозирги вақтда ионитлар ёрдамида BaSO_4 , AgCl ва б. чўкмаларни эритмага ўтказиш усуллари топилган.

Сувни тузлардан тозалаш — деминераллашнинг ион алмашинишга асосланган усули катта амалий аҳамиятга эга. Унинг моҳияти шундан иборатки, тозалашга мўлжалланган сувга бир вақтнинг ўзида H^+ шаклидаги катионит ва OH^- шаклдаги анионит билан ишлов берилади. Катионитдаги алмашиш натижасида эритмада H^+ ионлари пайдо бўлади:



анионитда эса:



бўйича OH^- ионлари ҳосил бўлади. Ажралиб чиққан H^+ ва OH^- ионлари ўзаро таъсирлашиб сув ҳосил қилади:



Натижада тоза, деминералланган сув олинади. Ундан лабораторияларда дистилланган сув ўрнида фойдаланилади.

Кейинги вақтларда электрокимёвий мақсадлар учун махсус ион алмашинувчи мембраналар тайёрланмоқда. Улар ҳам ион алмашиниш, ҳам мембрана — ярим ўтказгич парда хоссаларига эгадир. Аммо бу ион алмашинув-

чи мембраналарнинг нон ўтказиш хусусияти танловчан бўлади.

Хроматография усулининг умумий хусусиятлари. Хроматография кўп компонентли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратиш ва моддаларнинг физик-кимёвий хоссаларини ўрганиш усули тарзида жуда кенг қўлланилади. Бу усул мураккаб таркибли суюқ ва газсимон аралашмаларни анализ қилишнинг самарали усулидир. Бу усулда қаттиқ моддалар суюқ ёки газсимон ҳолатга ўтказилгандан кейин анализ қилинади. Хроматография усули фақат кимёда ва биологиядагина эмас, балки фан ва техниканинг бошқа кўпчилик соҳаларида ҳам муваффақият билан қўлланилмоқда. Газ хроматографлари Венера (Зуҳра) атмосферасига туширилган асбобларда яхши ишлади. Анализнинг хроматография усули ажратиш ва текшириш усули бўлибгина қолмай, у, шунингдек, илмий-тадқиқот усули ҳамдир.

ЎЗ-ЎЗИНИ ТЕКШИРИШ УЧУН САВОЛЛАР

1. Хроматографик анализ усули нимага асосланган?
2. Хроматография усули қандай аломатларига қараб классификация қилинади?
3. Хроматографик анализ усули қерда қўлланилади?
4. Юзага чиқариш ва сиқиб чиқариш хроматографиясини айтиб беринг.
5. Адсорбцион хроматография усулида сифат ва миқдорий анализлар ўтказиш учун қандай параметрларни аниқлаш керак?
6. Газ ва газ-суюқлик хроматографияларининг моҳияти нимада?
7. Газ хроматографиясининг қандай турларини биласиз?
8. Адсорбцион, газ ва газ — суюқлик хроматографиясининг афзалликлари, камчиликлари ва қўлланиш соҳаларини айтиб беринг.
9. Газ ва газ — суюқлик хроматографиясида компонентларнинг миқдорини аниқлашда асосий ўлчаш усулларини келтиринг.
10. Хроматографияда кўпроқ қўлланиладиган адсорбентлар ва эритувчиларни айтиб беринг.
11. Тақсимланиш хроматографиясининг асоси нимадан иборат ва қандай вариантларда олиб борилади?
12. Тақсимланиш хроматографиясида сифат ва миқдорий анализ усули нимага асосланган?
13. Газ — суюқлик хроматографиясида ишлатиладиган асбобнинг принципал схемасини чизинг.
14. Колонкали хроматография билан қоғоздаги хроматография орасида қандай фарқ бор?
15. Чўктириш хроматографиясининг моҳиятини тушунтириб беринг.

1-жадвал

Элементларнинг ўзига хос спектр чизиқлари

Элемент	Ионлашмиш потенциал, эВ	Тўққини узунлиги, нм	Чизиқ ҳаёт тартиб-хослиги
Li	5,39	670,8	Тўқ қизил
Na	5,14	610,4	Тўқ сариқ
		616,1	Тўқ сариқ чизиқ дублети
		615,5	
		568,8	Сариқ чизиқ дублети
		567,6	
		515,5	Оч яшил чизиқлар дублети
		514,9	
		498,9	Кўк чизиқлар дублети
		497,9	
		589,6	Оч сариқ чизиқлар дублети
K	4,34	589,0	
		693,9	
		691,1	Тўқ қизил чизиқлар дублети
		583,2	Сариқ чизиқлар гуруҳи
		581,1	
		580,2	
		578,3	
		536,0	Яшил чизиқлар гуруҳи
Mg	7,64	534,3	
		532,4	
		552,9	Сариқ
		518,4	Оч яшил чизиқлар триплети
		517,3	
Ca	6,11	516,7	
		470,3	Кўк
		671,8	Тўқ қизил
		585,8	Оч сариқ
		558,9	Оч яшил
		422,7	Оч гунафша, энг сезгир

1	2	3	4
Sr	5,69	687,8	Очиқ қизил
		483,2	Очиқ кўк-яшил
		460,7	Очиқ кўк, энг сезгир
		430,6	Оч гунафша
		421,6	Очиқ гунафша
Ca	5,21	614,2	Равшан тўқ сариқ
		582,7	Тўқ сариқ
		553,5	Равшан сариқ
		551,9	Сариқ
		493,4	Яшил-кўк
		490,0	Кўк
		472,7	Кўк
		455,4	Равшан гушафша
		440,3	Гунафша чизиклар гуруҳи
		435,0	
		428,3	
Al (ун режими)	5,98	624,3	Тўқ сариқ
		623,2	
		484,2	Кўк
		466,3	Равшан кўк
Zn	9,99	559,3	Сариқ
		636,2	Равшан қизил
		481,0	Кўк
		472,2	Кўк
Ag	7,57	468,0	Кўк
		547,1	Яшил
		546,5	Яшил
Pb	7,41	520,9	Жуда равшан яшил
		600,2	Тўқ сариқ
		589,6	Сарғиш яшил
		560,9	Сарғиш яшил
		537,2	Яшил
Cl (ун режими)	12,96	424,2	Гунафша
		481,9	Кўк чизиклар триплети
		481,0	
		479,4	
S (ун режими)	10,36	545,5	Яшил чизиклар гуруҳи (545,5 чизик энг равшан)
		543,3	
		542,9	
P (ун режими)	10,98	604,3	Қизил чизиклар триплети
		603,4	
		602,4	
Br (ун режими)	11,81	478,5	Равшан кўк
		481,7	Кўк
		518,2	Яшил
F (ун режими)	17,42	503,2	Сариқ
		685,1	Тўқ қизил
I (ун режими)	10,44	516,5	Равшан яшил чизиклар
		516,1	

1	2	3	4		
Mn	7,43	531,1	Яшил халал беради		
		482,3	Равшан кўк чизиклар гуруҳи		
		482,3			
		476,7			
		476,3			
		476,4			
		450,2	Гунафша чизиклар		
		449,9			
		Co	7,87	548,4	Равшан сарғиш-яшил
				535,2	Сарғиш-яшил
534,4	Яшил Mn халал беради				
526,7	Яшил				
521,3	Яшил				
486,7	Равшан кўк-яшил чизиклар гуруҳи				
484,0					
461,4					
458,2	Равшан гунафша чизиклар				
453,1					
Ni	7,63	547,7	Равшан яшил		
		508,3	Равшан яшил		
		485,6	Кўк чизиклар гуруҳи		
		478,6			
		471,5			
Hg	10,43	579,1	Равшан сариқ		
		570,0	Сариқ		
		546,1	Жуда равшан яшил		
		435,9	Равшан гунафша		
Bi	8	555,2	Яшил		
		520,9	Яшил		
		514,4	Яшил		
		472,2	Яшил кўк		
Sn	7,38	645,3	Қизил		
		563,1	Сарғиш яшил		
		452,4	Бе халал беради		
			Равшан кўк		
Sb (учқун режими)	9,81	613	Оч қизил		
		607,9	Оч қизил		
As (учқун режими)	6,76	600,4	Тўқ сариқ		
		-600,5			
Cr	6,76	565,1	Сариқ		
		555,8	Сариқ		
		549,8	Сариқ		
		533,1	Сариқ		
		440,1	Равшан гунафша чизик		
		429,0	Равшан гунафша чизиклар трип-лети		
		427,5			
		425,5			
		441,3	Гунафша		
		435,1	Гунафша		
434,5	Гунафша				

1	2	3	4
Fe	7,86	465,2	Кўк
		464,6	Кўк
		541,0	Равшан яшил
		534,9	Яшил
		520,9	Равшан яшил чизиклар дублетн
		520,5	
		561,5	Сариқ
		558,6	Сариқ
		538,3	Яшил
		526,9	Яшил
		495,7	Кўкиш яшил
		492,0	Кўкиш яшил
		440,4	Равшан гунафша чизиклар гуруҳи
		438,3	
432,5			
Cu	7,72	430,7	
		427,1	
		578,2	Сариқ
		522,0	Жуда тор яшил
Cd	8,99	515,3	Равшан яшил
		510,6	Равшан яшил
		465,1	Кўк гунафша
		643,9	Кўк
		508,6	Равшан яшил
		480,0	Равшан кўк
		467,6	Равшан кўк — гунафша

Баъзи газ алангалари берадиган ўртача температура

Егувчан аралашма	Тем—ра, °С	Егувчан аралашма	Тем—ра, °С
Шаҳар газ тармоғи гази — ҳаво	1700—1840	Шаҳар газ тармоғи газин— кислород	2730
Пропан — ҳаво	1925	Ацетилен — кислород	3100—3137
Ацетилен — ҳаво	2125—2397	Ацетилен — азот (I) окси- ди (N ₂ O)	3200

КФК, ФЭК-56М, ФЭК-56 асбобларида ишлатиладиган ёруғлик
филтрлари характеристикаси

Дастадаги покерлар	Ёруғлик филтрлари белгиси	Максимал ёруғлик ўт- казишига мос тулқин узунлиги, нм	Ёруғлик ўтказиш по- лосаси ярим кенглиги, нм
1	1	315 ± 5	35 ± 15
2	2	364 ± 5	25 ± 10
3	3	400 ± 5	45 ± 10
4	4	440 ± 5	40 ± 10
5	5	490 ± 10	35 ± 10
6	6	540 ± 10	25 ± 10
7	7	572 ± 10	30 ± 10
8	8	590 ± 10	
9	9	630 ± 10	

Нормал потенциаллар

Электрод жараёни	E°	Электрод жараёни	E°
$\text{Li} - \bar{e} \rightarrow \text{Li}^{+}$	-3,02	$\text{Pb} + \text{SO}_4^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{PbSO}_4$	-0,36
$\text{K} - \bar{e} \rightarrow \text{K}^{+}$	-2,92	$\text{Ni} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ni}^{+2}$	-0,25
$\text{Ca} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ca}^{+2}$	-2,87	$\text{Pb} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Pb}^{+2}$	-0,13
$\text{Na} - \bar{e} \rightarrow \text{Na}^{+}$	-2,71	$\text{Fe} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+3}$	-0,04
$\text{Al} + 4\text{OH}^{-} - 3\bar{e} \rightarrow$ $\rightarrow \text{H}_2\text{AlO}_3^{-} + \text{H}_2\text{O}$	-2,35	$\text{H}_2 - 2\bar{e} \rightarrow 2\text{H}^{+}$	-0,00
$\text{Mg} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Mg}^{+2}$	-2,34	$\text{AgCl} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag} + \text{Cl}^{-}$	+0,22
$\text{Ti} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Ti}^{+2}$	-1,75	$\text{Cu}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,34
$\text{Al} - 3\bar{e} \rightarrow \text{Al}^{+3}$	-1,67	$\text{Cu}^{+} + \bar{e} \rightarrow \text{Cu}$	+0,52
$\text{Zn} + \text{S}^{2-} - 2\bar{e} \rightarrow \text{ZnS}$	-1,44	$\text{Fe}^{+3} + \bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	0,77
$\text{Mn} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Mn}^{+2}$	-1,05	$\text{Ag}^{+} + \bar{e} \rightarrow \text{Ag}$	+0,80
$\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{+2}$	-0,76	$\text{AuCl}_4^{-} + 3\bar{e} \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^{-}$	+1,00
$\text{As} + 4\text{OH}^{-} - 3\bar{e} \rightarrow \text{AsO}_2^{-} +$ $+ 2\text{H}_2\text{O}$	-0,68	$\text{Pt}^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow \text{Pt}$	+1,20
$\text{Fe} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Fe}^{+2}$	-0,44	$\text{Cl}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{Cl}^{-}$	+1,36
$\text{Cd} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Cd}^{+2}$	-0,40	$\text{F}_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{F}^{-}$	+2,85
		$\text{F}_2 + 2\text{H}^{+} + 2\bar{e} \rightarrow 2\text{HF}$	+3,03

Потенциометрик титрлаш эгри чизигини чизиш маълумотлари

$V_{\text{к.л.}} \text{NaOH}$ 0,1 Н	ΔV	pH	ΔpH	$\Delta \text{pH}/\Delta V$	$\Delta^2 \text{pH}/\Delta^2 V$	$\Delta V/\Delta \text{pH}$
0	—	1	—	—	+0,011	—
—	90	—	1	0,011	—	90
90	—	2	—	—	+0,1	—
—	9	—	1	0,111	—	9
99	—	3	—	—	+1,0	—
—	0,9	—	1	1,111	—	0,9
99,9	—	4	—	—	+28,89	—
—	0,1	—	3	30	—	0,03
100,0	—	7	—	—	0	—
—	0,1	—	3	30	—	0,03
100,1	—	10	—	—	-28,89	—
—	0,9	—	1	1,111	—	0,9
101,0	—	11	—	—	-1,0	—
—	9,0	—	1	0,111	—	9,0
110,0	—	12	—	—	-0,1	—
—	90	—	1	0,011	—	90
200,0	—	13	—	—	—	—

Кислоталарнинг турли эритувчиларда диссоциаланиш константаси

Моддалар	Эритувчилар			
	Сув	Метанол	Этанол	Ацетон
Хлорид кислота	0,16	0,09	$9 \cdot 10^{-3}$	10^{-4}
Сирка кислота	$1,8 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-10}$	$4 \cdot 10^{-11}$	$4 \cdot 10^{-13}$
Монохлорсирка кислота	$1,4 \cdot 10^{-3}$	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$3,1 \cdot 10^{-9}$	$1,6 \cdot 10^{-13}$
Бензой кислота	$6,3 \cdot 10^{-5}$	$4,0 \cdot 10^{-10}$	$7,4 \cdot 10^{-11}$	$1,1 \cdot 10^{-12}$
Пиридин	$5,2 \cdot 10^{-6}$	$2,8 \cdot 10^{-6}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	—
Анилин	$2,4 \cdot 10^{-5}$	10^{-6}	$2 \cdot 10^{-6}$	—

Баъзи ионларнинг ярим тўлқин потенциаллари

Электрод реакцияси	Мухит	Ярим потенциал, В	Электрод реакцияси	Мухит	Ярим потенциал, В
$\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^0$	0,1 н KCl	-1,3	$\text{Pb}^{2+} \rightarrow \text{Pb}^0$	0,1 н NaOH	-0,76
$\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$	1 M(NH ₄) ₂ CO ₃	-0,44	$\text{Ni}^{2+} \rightarrow \text{Ni}^0$	0,1 н KCl	-1,1
$\text{Mn}^{2+} \rightarrow \text{Mn}^0$	1 н KCl	-1,51	$\text{Cr}^{3+} \rightarrow \text{Cr}^0$	0,5 M NaClO ₄	-1,46
$\text{Cu}^{2+} \rightarrow \text{Cu}^+$	0,1 н KSCN	-0,02	$\text{Ca}^{2+} \rightarrow \text{Ca}^0$	0,1 н LiCl	-2,20
$\text{Cu}^+ \rightarrow \text{Cu}^0$	0,1 н KSCN	-0,39	$\text{Ba}^{2+} \rightarrow \text{Ba}^0$	0,1 н LiCl	-1,92
$\text{Zn}^{2+} \rightarrow \text{Zn}^0$	1 н KCl	-1,02	$\text{K}^+ \rightarrow \text{K}^0$	0,1 н LiCl	-2,13
$\text{Cd}^{2+} \rightarrow \text{Cd}^0$	1 н HCl	-0,64			

Баъзи органик бирикмаларнинг ярим тўлқин потенциаллари

Модда	Электрод реакцияси	Мухит	Ярим потенциал, В
Формальдегид	$\text{HCOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	0,1 н LiOH	-1,59
Ацетон	$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} = \text{O} \rightarrow \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ $\rightarrow \begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{C} \text{OH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$	0,025 M(CH ₃) ₄ Ni	-2,20
Бензой кислота	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{CHO}$	0,05 M(CH ₃) ₄ NBr	-1,90
Фруктоза	$> \text{CO} \rightarrow > \text{CHOH}$	0,1 н LiCl	-1,76
Азобензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{N} = \text{NC}_6\text{H}_5 \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NH}_2 + \text{NH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	50 % ли этанол рН ₄	-0,20
Нитробензол	$\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2 \rightarrow$ $\rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{NHOH}$	бор-фосфатли буфер	-0,47
Гидроксиламин	$\text{CH}_3\text{NHOH} \rightarrow \text{CH}_3\text{NH}_2$	фосфатли буфер, рН 4,6	-1,42

9-жадвал

Полярографияда ишлатиладиган баъзи фозоэлектролитлар ва буфер эритмалари

Концентрацияси	Потенциал (В)	Концентрацияси, таркиби	Потенциал (В)
1 М НСl	-1,4	0,1 М (CH ₃) ₄ Ni	-2,7
1 М NaOH	-2,0	0,25 М H ₂ C ₄ H ₃ O ₆ + + KNaC ₄ H ₃ O ₆	-1,6—2,0
0,1 М KCl	-2,1	0,04 М H ₃ BO ₃ + + H ₃ PO ₃	-1,4—2,0
0,1 М LiCl	-2,3	+ CH ₃ COOH + NaOH	
0,1 М LiOH	-2,3	0,1 М NH ₄ Cl + NH ₃	-1,8

10-жадвал

Титрлаш эгри чизигини амперметрик титрлаш шаронтига боғанқлиги

Эгри чизик тури	Кимёвий реакция	Электрокимёвий реакция	Кимёвий реакцияда иштирок этувчи модда—деполяризатор
а	$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	Аниқланувчи модда Pb ²⁺
б	$Ba^{2+} + CrO_4^{2-} = BaCrO_4$	$CrO_4^{2-} + 3e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$	Титрант CrO ₄ ²⁻
г	$Pb^{2+} + CrO_4^{2-} = PbCrO_4$	$Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$	Аниқланувчи модда Pb ²⁺ , титрант CrO ₄ ²⁻ +оксидланади.
д	$Fe^{2+} + VO_3^+ \rightleftharpoons Fe^{3+} + VO_2^+$	$CrO_4^{2-} + 3e^- + 8H^+ \rightleftharpoons Cr^{3+} + 4H_2O$ $Fe^{2+} - e^- \rightleftharpoons Fe^{3+}$	Аниқланувчи модда Fe ²⁺ оксидланади,
е	$AsO_4^{3-} + 2I^- + 2H^+ = AsO_3^- + I_2 + H_2O$	$VO_3^+ + e^- \rightleftharpoons VO_2^+$ $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$	VO ₃ ⁺ қайтарилади, ҳосил бўлган маҳсулот 2 I ⁻
ж	$Al^{3+} + 6F^- \rightleftharpoons AlF_6^{3-}$ (lg β = 19,84) $Fe^{3+} + 3F^- \rightleftharpoons FeF_3$ (lg β = 2,91)	$Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$	Индикатор ион Fe ³⁺

11-жадвал

Баъзи катионларнинг КУ-2 катионитдан чиққандаги алмашишиш мувозанат константалари

Катион	Мувозанат константаси	Катион	Мувозанат константаси
Mn ²⁺	0,62	Zn ²⁺	0,75
Co ²⁺	1,06	Fe ³⁺	3,38
Ni ²⁺	2,16	Cu ²⁺	1,14

Фойдаланилган адабиёт

1. А. П. Крешков. Основы аналитической химии. М.: «Химия», 1977.
2. Ю. С. Ляликов. Физико-химические методы анализа 5-е изд. М.: «Химия» 1974.
3. В. П. Васильев. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М. «Высшая школа» 1979.
4. Ш. Н. Назаров, Э. А. Аминов. Аналитическая химия, «Ўқитувчи», 1984.
5. М. И. Булатов, И. П. Калинин. Практическое руководство по фотоколориметрическому и спектрофотометрическому методу анализа. Л.: «Химия», 1986.
6. В. Ф. Барковский, В. И. Ганпольский. Дифференциальный спектральный анализ, М. «Химия», 1969.
7. Дж. Граселли. Примечание спектроскопии КР в химии, М «Мир», 1984.
8. Э. Ю. Янсон, Я. К. Путинь. Теоретические основы аналитической химии, М. «Высшая школа», 1980.
9. И. М. Кустанович. Спектральный анализ, М. «Высшая школа», 1967.
10. Б. А. Лопатин. Теоретические основы электрохимических методов анализа. М.: «Высшая школа», 1975.
11. А. П. Зозуля. Кулонометрический анализ. Л.: «Химия», 1968.
12. В. В. Алесковский. Физико-математические методы анализа. Л.: «Химия», 1964, 1971, 1988.
13. В. П. Васильев. Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. М. «Высшая школа», 1989, т. 2.
14. О. М. Петрухин. Практикум по физико-химическим методам анализа. М. «Химия», 1987.
15. В. Д. Пономарев. Аналитическая химия, М. «Высшая школа», 1982, т. 2.
16. Б. В. Айвазов. Введение в хроматографию. М. «Высшая школа», 1983.
17. В. П. Васильев. Теоретические основы физико-химических методов анализа. М. «Высшая школа», 1989.
18. Т. Терех, И. Мика, Э. Регуш. Эмиссионный спектральный анализ. М. «Мир», 1982 т. 1, 2.
19. Ю. Ю. Лурье. Справочник по аналитической химии. М. «Химия», 1979.

МУНДАРИЖА

Сўз боши

3

I боб. Анализнинг оптик усуллари

Умумий маълумот	14
1.1- §. Эмиссион спектрал анализ	15
1.2- §. Атомнинг тузилиши	17
1.3- §. Спектрларини қўзғотиш манбалари	24
1.4- §. Еруғликни қабул қилувчи мосламалар	35
1.5- §. Спектрал асбобларнинг тузилиши	43
1.6- §. Спектрал сифат анализи	46
1.7- §. Миқдорий спектрал анализ	50
1.8- §. Визуал атом-эмиссион спектрал анализ	52
1.9- §. Атом-эмиссион аланга фотометрияси	55
1.10- §. Атом-абсорбцион спектрал анализ	59
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	63
1.11- §. Молекуляр-абсорбцион спектроскопия	64
1.12- §. Нур ютишининг асосий қонуни (Бугер-Лемберт-Бер қонуни)	74
1.13- §. Абсорбцион спектроскопия асбобларининг асосий қисмлари	78
1.14- §. Сифат анализи	82
1.15- §. Миқдорий анализ	84
1.16- §. Фотометрик реакциялар	85
1.17- §. Моддаларни фотометрик аниқлаш усуллари	89
1.18- §. Фотометрик ўлчаш техникаси ва асбоблари	94
1.19- §. Фотометрик титрлаш	100
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	104
1.20- §. Нефелометрия ва турбидиметрия	105
1.21- §. Фототурбидиметрик ва фотонепелометрик титрлаш	110
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	112

II боб. Анализнинг электрохимий усуллари

2.1- §. Электролиз	115
2.2- §. Парчалаш потенциали ва ўта кучланиш	118
2.3- §. Электрогравиметрик анализ. Электролиз қурилмасининг схемаси	120
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	124
2.4- §. Кулонометрия	124
2.5- §. Потенциостатик кулонометрия	128
2.6- §. Модданинг электролизига сарфланган электр миқдорини ўлчаш асбоблари	143

2.7- §. Амперостатик кулонометрия. Ток кучи доимийлигида ўтка- зиладиган кулонометрия	148
2.8- §. Кулонометрик титрлаш	149
Умумий хулосалар	154
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	154
2.9- §. Кондуктрометрия	155
2.10- §. Бевосита кондуктрометрия	166
2.11- §. Чўктириш реакциялари	175
2.12- §. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясига асосланган кондук- трометрик титрлаш	177
2.13- §. Юқори частотали титрлаш	180
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	185
2.14- §. Потенциометрия	186
2.15- §. Стандарт гальваник элемент	190
2.16- §. Потенциал	
Таққослаш электродлари	198
Диффузион потенциал	201
2.17- §. Потенциометрик титрлаш	208
2.18- §. Комплексонометрик титрлаш	219
Оксидланиш-қайтарилиш усулида титрлаш	225
Усулининг умумий тавсифи	226
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	227
2.19- §. Полярография	228
2.20- §. Миқдорий полярографик анализ	237
2.21- §. Дифференциал полярография	241
2.22- §. Амперметрик титрлаш	248
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	261

III боб. Хроматографик анализ усуллари

3.1- §. Умумий маълумот	263
3.2- §. Адсорбентлар	269
3.3- §. Хроматографик колонка ва детекторлар	275
3.4- §. Сифат анализи	281
3.5- §. Миқдорий анализ	285
3.6- §. Газ хроматографияси	289
3.7- §. Суюқлик-адсорбцион хроматография	297
3.8- §. Юпқа қатламдаги хроматография (ЮҚХ)	300
Сифат анализи	305
Миқдорий анализ	306
3.9- §. Суюқлик-суюликда тақсимланиш хроматографияси	307
3.10- §. Қоғозда тақсимланиш хроматографияси	309
3.11- §. Гель хроматографияси	313
3.12- §. Ион алмашиниш хроматографияси	315
Хроматография усулининг умумий хусусиятлари	324
Ўз-ўзини текшириш учун саволлар	324
Иловалар	325
Фойдаланилган адабиётлар	333

Миркомилова Муҳаббат

АНАЛИТИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

На узбекском языке

Издательство «Узбекистон»—1996, 700129, Ташкент, Навои, 30.

Кичик муҳаррир Ш. Соибназарова
Бадий муҳаррир Т. Қаноатов
Техник муҳаррир С. Собирова
Мусаҳҳиҳ М. Мажитхужаева

Теришга берилди 28.06.95. Босишга рухсат этилди 26.01.96. Бичими 84×108^{1/8}. Литературная гарнитурада юқори босма усулида босилди. Шарғли босма т. 17.64. Нашр т. 17.72. Нусхаси 4000. Буюртма № 657. Баҳоси шартнома асосида

«Узбекистон» нашриёти, 700129, Тошкент, Навоий кўчаси, 30. Нашр. № 242 — 94.

Узбекистон Республикаси Давлат матбуот қўмитасининг нжарадаги Тошкент матбаа комбинатида босилди. 700129, Тошкент Навоий кўчаси, 30.

158-30