

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS
TA'LIM VAZIRLIGI

OCHILDI FAYZULLAYEV

ANALITIK KIMYO

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tomonidan (5440400 — kimyo, 5420100 — biologiya, 5420200 —
biokimyo, 5522900 — kimyoviy texnologiya va biotexnologiya, 5523000
— neft va neftni qayta ishlash, 5523100 — sintetik va tabiiy yuqori
molekulyar birikmalar texnologiyasi, 5523200 — nodir, asl va noyob
metallar texnologiyasi, 5620100 — agrokimyo va tuproqshunoslik,
5850100 — atrof-muhitni muhofaza qilish, 5620200 — ekologiya va
tabiatdan foydalanish) bakalavriat ta'lim yo'nalishi talabalari uchun
darslik sifatida tavsiya etilgan.*

Toshkent
«Yangi asr avlodi»
2006

Kitobda analitik kimyoning qisqacha tarixi, rivojlanish tendensiyalari, ahamiyati, vazifalari, asosiy tahliliy obyektlar, ulardan namuna olish, namunani analizga tayyorlash, kimyoviy metrologiyaning nazariy va amaliy masalalari, analitik signal, to'g'rilik va qayta takrorlanuvchanlikning statistik mezonlari bayon etilgan. Analizda ishlatiladigan asosiy reaksiyalar (kislota-asosli, oksidlanish-qaytarilish, komplekslanish, cho'ktirish-eritish), kimyoviy kinetika va muvozanatning nazariy asoslari, ularning analizga tatbiqi batafsil muhokama qilingan. Unda analizning kimyoviy (sifat, miqdoriy: gravimetriya va titrimetriya), elektr kimyoviy (potensimetriya, kulonometriya, polyarografiya, amperometriya, konduktometriya va boshqa), spektroskopiya (atom-emission, atom-absorbsion, fotokolorimetrik, spektrofotometrik, lyuminessent va boshqa), sorbsion (xromatografiya) usullari bayon qilingan. Kitobda mass-spektrometriya, yadro fizikaviy: aktivasion, izotop suyultirish, radiokimyoviy analiz usullari haqida ma'lumot va biologik analiz usullari hamda analizni avtomatlashtirish to'g'risida qisqacha tushuncha berilgan. Ajratish va konsentrlash (ekstraksiya, elektroliz, cho'ktirish, haydash, flotasiya, zonalab qayta kristallash) usullarining nazariy asoslari, analizda qo'llanilishi, imkoniyatlari to'liq yoritilgan.

Darslik universitetlarning kimyo fakultetlari va boshqa oliy o'quv yurtlarining kimyodan ixtisoslik beradigan fakultetlari talabalariga mo'ljallangan. Undan o'quv rejasida analitik kimyo bo'lgan boshqa oliy o'quv yurtlarining talabalari, shu fanga qiziquvchilar, magistrant va aspirantlar hamda o'qituvchilar foydalanishlari ham mumkin.

Taqrizchilar:

N.T.TUROBOV,

O'zbekiston Milliy universiteti anorganik va analitik kimyo kafedrası, kimyo fanlari nomzodi, dotsent

SH.N.NAZAROV,

Samarqand qishloq xo'jaligi instituti, kimyo fanlari doktori, professor

A.M.NASIMOV,

Samarqand davlat universiteti, texnika fanlari doktori, professor

R.ROZIYEV,

Toshkent kimyo-texnologiya instituti, kimyo fanlari doktori, professor

B.UMAROV,

Buxoro davlat universiteti, kimyo fanlari doktori, professor

ISBN 5-633-01967-9

© Ochildi Fayzullayev. «Analitik kimyo».

«Yangi asr avlodi» NMM, 2006-yil

SO'ZBOSHI

Analitik kimyo ko'plab kimyoviy, neft kimyoviy, farmatsevtika, metallurgiya, oziq-ovqat, yengil sanoat, geologiya, geokimyo, tibbiyot va ishlab chiqarish tarmoqlarida mahsulotlar sifatini nazorat qilishda, shuningdek, olingan ilmiy natijalarni baholashda muhim ahamiyatga ega. Atrof-muhit obyektlari tarkibidagi zaharli moddalarni aniqlash, tuproqning tarkibi va strukturasi o'rganish, tabiat sirlaridan voqif bo'lish, ulardan inson manfaatlari yo'lida foydalanish kabi masalalarni yechishda analizning o'rni beqiyosdir. Yangi konlarning ochilishi, ishlab chiqarish korxonalarining tashkil qilinishi, qishloq xo'jaligi va chorvachilik, tibbiyot, metallurgiya va boshqa sohalarni rivojlantirish mahsulot analiziga bog'liq. Shu sababli analiz va natijalari va uni o'rganuvchi — fan analitik kimyoga doimo qiziqish katta bo'lgan. Kimyoning rivojlanish tarixida analitik kimyoning o'rni alohida bo'lib, muayyan davrlarda analitik kimyo kimyoda yetakchi o'rin egallagan. Bugungi analitik kimyo kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy va biologik usullarni rivojlantiradi va ulardan samarali foydalanadi. Bu usullarning barchasi turli tamoyil va qoidalarga asoslangan.

Klassik kimyoviy usullar haligacha o'z ahamiyatini yo'qotmagan, aksincha, bu usullarning soddaligi va aniqligi ular o'rnini yanada mustahkamlaydi.

Bugungi kunda kimyoviy usullar bilan bir qatorda fizik va fizik-kimyoviy usullar ham jadal sur'atlar bilan rivojlanmoqda. Analitik kimyoga 1960-yillarga kelib biologik analiz usullari dadil kirib keldi va hozirgi vaqtda tez rivojlanmoqda. Shuni alohida ta'kidlash kerakki, har qanday tahliliy masalani hal qilishga kirishgan analitik kimyo mutaxassisi kimyoviy bilimlarni keng va chuqur egallagan bo'lishi, o'lchov asboblari va ularda ishlashni mukammal bilishi kerak.

Fan va texnikaning hozirgi rivojlanish bosqichida zamonaviy usullarning biriga afzallik berib, ikkinchisini kamsitish katta xatodir. Bugungi analitik o'z ixtiyorida barcha usullarni mukammal bilishi

va berilgan masalani hal etish uchun eng qulay, arzon, tez va aniq usulni tanlay olishi kerak.

Har qanday analizning muvaffaqiyati tekshirish uchun namuna olish, uni analizga tayyorlash, zarur hollarda tekshiriladigan moddani boshqalaridan ajratish va konsentrlash amallarining qay darajada mukammal bajarilishiga bog'liq. Analitik uchun namuna olish, moddalarni ajratish, konsentrlash, analizni bajarishgina ahamiyatli bo'lib qolmasdan, o'lchash, olingan natijalarni matematik usullar yordamida baholash, ularni talqin qila bilish juda muhimdir. Shuni unutmash kerakki, analizning har bir bosqichi, har bir jarayon aniq bajarilishi kerak. Aks holda arzimaday tuyulgan jarayon katta xatolarni keltirib chiqaradi. Shu bois analitik kimyoni o'rganish barcha kimyoviy bilimlarni tatbiq etish, kichik ishlarni ham diqqat bilan ko'rib chiqishni taqozo etadi.

Ushbu darslikdagi o'quv materialining o'zlashtirilishini osonlashtirish maqsadida unga analitik kimyoga doir mashq va masalalar kiritildi, masalalarning namunalari yechimi bilan berildi. Dasturda berilgan materialni chuqur o'zlashtirishi uchun qo'shimcha adabiyotlardan foydalanishi maqsadga muvofiqdir. Shu sababli kitobning oxirida qo'shimcha adabiyotlar ro'yxati keltirilgan. Nazariy ma'lumotlarni puxta o'zlashtirishda laboratoriya va seminar mashg'ulotlarining ahamiyati beqiyos bo'lib, bunday mashg'ulotlar davomida har bir reaksiya, amaliy ish va hisoblashga doir masalalarga jiddiy e'tibor berish tavsiya qilinadi.

Muallif kitobni sinchiklab o'qib chiqib, qimmatli maslahatlar berganliklari uchun O'zbekiston Milliy universiteti analitik kimyo kafedrasida dotsenti N.T.Turobovga, kimyo fanlari nomzodi dotsent E.A.Ro'ziyevga, fizika-matematika fanlari nomzodi, dotsent A.Quvatovga va texnika fanlari doktori, prof. A.M.Nasimovga hamda taqrizchilarga o'z minnatdorchiligini izhor etadi.

Muallif kitobxonlarning darslikni takomillashtirishga qaratilgan har bir fikr-mulohazasini mamnuniyat bilan qabul qiladi.

ANALITIK KIMYOGA KIRISH

1.1-§. Analitik kimyo fani

Analitik kimyo kimyoviy analizning usul va vositalarini yaratadigan, moddalarni analiz qilish uchun zaruriy usullar bilan ta'minlaydigan, sanoat, atrof-muhit va sog'liqni saqlashda muhim ahamiyatga ega bo'lgan fan hisoblanadi. Kimyogar-analitik mavjud analiz usullarini takomillashtirish, yangi analiz usullarini yaratish, ularni nazariy asoslash, turli analitik asboblari, reaktivlar, shu jumladan, etalon namunalari yaratish, yaratilgan analiz usullarining imkoniyatlarini kengaytirish, ularning aniqligi, sezgirligi va selektivligini ta'minlash, usullarni avtomatlashtirish va boshqalarni amalga oshira bilishi kerak. Yangi analitik usullar yaratish uchun bugungi kunda faqat kimyoviy bilimlar yetarli emas, zamonaviy kimyogar-analitik fizika, biologiya, matematika, informatika singari fanlarni mukammal bilishi zarur. Bundan tashqari kompyuter texnika va texnologiyasini chuqur o'zlashtirgan bo'lishi kerak.

Fanning rivojlanish tarixida analitik kimyo uzoq tarixiy yo'lni bosib o'tdi. Bugungi analitik kimyo kimyoning muhim bir tarmog'i sifatida rivojlanib kelmoqda.

Analitik kimyo – moddalarning kimyoviy tarkibi va tuzilishini aniqlash uchun qo'llaniladigan, analiz usullari va vositalari haqidagi fandır. Analiz usullari va vositalari doimo o'zgarib turadigan, yangi yondoshuvlardan foydalanadigan, har qanday kuzatishni asosiy deb bilgan fan sohasidir. Shu negizda analitik kimyoning nazariy masalalari qarab chiqilishi mumkin.

1.2-§. Zamonaviy analitik kimyoning tuzilishi

Analitik kimyo tashqi ko'rinishi jihatidan analizning umumiy masalalarini hal etish, aniq sohalar uchun usullar yaratish, analiz

usullarining metrologiyasini ishlab chiqish va takomillashtirish vazifalari bilan shug'ullanadi. Analitik kimyo sifat va miqdor analizlariga bo'linadi. *Sifat analizi* modda yoki moddalar aralashmasining qanday tarkibiy qismlardan iboratligi, tuzilishi, uning tarkibidagi funksional gruppalar va boshqalar, *miqdoriy analiz* esa moddaning miqdori va undagi tarkibiy qismlarning miqdorlari haqida ma'lumot beradi.

Hozirgi analitik kimyoni quyidagicha qismlarga bo'lish mumkin:

- 1) tarkibiy qismlar analitik kimyosi;
- 2) dinamik (jarayonlar) analitik kimyosi;
- 3) lokal-taqsimlangan analitik kimyo;
- 4) struktur (tuzilish) analitik kimyo.

Tarkibiy qismlar analitik kimyosi namunalarning sifat va miqdor tarkibini o'rganadi. Bunda tarkibiy qism – atomlar, molekulalar, radikallar, funksional gruppalar, ionlar va makromolekulalardir. Makroskopik ma'noda tarkibiy qism elementlar va birikmalarni o'z ichiga oladi. Sifat analizida kerakli ma'lumot «bor» («ha») yoki «yo'q» tarzida olinadi. Masalan, eritmada bariyning borligini uning $K_2Cr_2O_7$ reaksiyasida hosil bo'ladigan sariq cho'kma ko'rsatadi. Aslini olganda sifat analizi bilan miqdor analizi orasida keskin farq yo'q. Sifat analizida moddaning miqdori keng ma'nodagi yaxlitlangan shaklda ishlatiladi va bunda tegishli tarkibiy qismning bor yoki yo'qligini topish yetarli bo'lib, analitik signalning intensivligiga e'tibor berilmaydi. Miqdoriy analizda analitik signalning intensivligi asosida tegishli miqdoriy xulosa qilinadi.

Dinamik analitik kimyo tekshirishning maqsadi va analiz metodikasiga bog'liq ravishda *dinamik analiz* (jarayonlar analizi) bilan *molekulyar-dinamik analiz*ga bo'linadi. *Dinamik analiz* materiallarning makroskopik oqimini, boshqacha qilib aytganda, ishlab chiqarish jarayonini nazorat qilish uchun xizmat qiladi. Bunday analizni bajarish uchun ko'pgina kimyoviy klassik, elektr kimyoviy va zamonaviy fizik usullarni qo'llash qulay. Keyingi ikki usulni qo'llash kam vaqtni (1-10 min) talab etadi. Molekular-dinamik analiz molekulalar darajasidagi analizni o'z ichiga oladi va u molekulalardagi o'zgarishlarning xususiyati, mexanizmi va tezligini o'rganishga imkon beradi. Amalda bunday analiz *o'ta tez spektroskopik* va *relaksatsion o'lchashlarga* asoslanadi. Bunday o'lchashlar 10^{-3} sekunddan 10^{-9} sekundgacha bo'lgan oraliqda takrorlanishi mumkin.

Lokal-taqsimlanish analizi (tarkibiy qismlarning taqsimlanish analizi)dan namunaning hech bo'lmaganda bitta, ayrim hollarda, ikki yoki uchta qiymati (koordinatasi) mustaqil o'zgaruvchi sifatida namoyon bo'lganda foydalaniladi. Lokal-taqsimlanish analizi usullari *elektron nur dastali mikroanaliz, lazerli mikrospektral analiz* yoki *uchqunli mass-spektroskopiya* yordamida namuna sirti qatlamlarini ketma-ket, nuqtama-nuqta tekshirish va shu asosda namunaning tarkibidagi tarkibiy qismlarning tabiati va miqdori haqida xulosalar qilishga imkon beradi. *Avtoradiografiya* yoki *maxsus elektronli va ionli mikroskopiya* usullari yordamida elementlarning namuna sirtida taqsimlanishini bevosita aniqlash mumkin. Lokal-taqsimlanish analizi usullari qattiq jismlar sirtidagi bir jinsli bo'lmagan sohalarni topish va shular bilan bog'liq ko'plab masalalarni hal etishga ham imkon beradi.

Struktur analitik kimyo. Molekulalar yoki qattiq moddalardagi elementar zarrachalarning o'zaro joylashishi va bog'lanishlarini aniqlashga yordam beradi. Shuning uchun ham struktur analizni aslida *fazoviy lokal-taqsimlanish analizining* atom sohasidagi turi sifatida qarash mumkin. Bu usulda analitik axborot $z=f(x_1, x_2, \dots, x_n)$ tarzida bo'ladi, bunda tarkibiy qismning miqdori har bir tarkibiy qism uchun bir struktur birlik sifatida qaraladi. Struktur analitik kimyo *sifat* (empirik yoki evristik struktur analitik kimyo) va *miqdoriy struktur analitik kimyoga* bo'linadi. *Sifat struktur axborot* z_1, z_2, \dots, z_n elementlar (atomlar, funksional guruhlar va boshqa) orasidagi bog'lanishning tabiati ya'ni ayni birliklar orasida qanday munosabat mavjudligini, boshqacha qilib aytganda, molekulalar va elementar tuzilmalarning strukturasi ko'rsatadi. Sifat struktur analizining natijasi struktur formulalar deb qaralishi mumkin. Struktur formulalarni tuzish uchun, avvalo, birikmaning tabiati (qaysi element, atom, funksional guruh va hk.) va soni, so'ngra bog'lanishlarning empirik ketma-ketligi aniqlanadi. Miqdoriy struktur analiz mazkur struktur birliklarning fazoda joylashishi haqida ma'lumot beradi.

Analitik kimyo analiz turlari bo'yicha *yalpi yoki cheklangan analiz, yemirib yoki yemirmasdan qilinadigan analiz, bevosita yoki masofadan turib (distansion) analiz, diskret va uzluksiz analizga, topiladigan yoki aniqlanadigan moddalarning tabiatiga ko'ra izotop, element (atom, ion), struktur-gruppali (funksional), molekulyar, moddali, fazoviy* usullarga bo'linadi. *Izotop analizi* — modda tarkibidagi u yoki bu izotopning borligini aniqlash uchun bajariladigan analizdir, bunda fizik usullardan foydalaniladi. *Element analizi* —

tekshiriladigan moddaning qanday elementlardan iborat ekanligini aniqlash uchun xizmat qiladi. *Moddali analiz*da tekshirilayotgan tarkibiy qism (element yoki moddaning oksidlanish darajasi, birikmasining tuzilishi) obyekt tarkibida qanday shakldaligi, uning miqdori aniqlanadi. *Molekular analiz* — kimyoviy birikmalarni (kislorod, azot, uglerod dioksidi va boshqalarni) topish va aniqlash usulidir. Organik moddalar tekshirilganda *funksional analiz*, ya'ni tekshirilayotgan modda tarkibida qanday funksional gruppalar (karbonil, karboksil, gidroksil, amin va boshqa) borligi aniqlanadi. *Fazaviy analiz* — tarkibiy qismlarning turli fazalarda (gaz, suyuq, qattiq) bo'lishini aniqlaydi. Bunda har bir tarkibiy qismdan alohida fazalarda qanchadan borligi aniqlanib, umumiy xulosa chiqariladi.

1.3-§. Analitik kimyo usullari

Analitik kimyoning barcha mavjud usullarini tekshiriladigan xossalar, qayd qilinadigan kattalik yoki analitik belgilarning turlariga ko'ra *kimyoviy, fizikaviy, biologik va fizik-kimyoviy usullarga* bo'lish mumkin. *Kimyoviy usullar* moddalarning kimyoviy xossalarini (kimyoviy reaksiyalar) tekshiriladi. *Fizikaviy usullarda* moddalarning fizik xossalari (suyuqlanish va qaynash haroratlari, issiqlik va elektr o'tkazuvchanliklari, issiqlik ta'siridan nur chiqarish, nur yutish, nurning modda bilan ta'sirlashuvi, alanga rangining bo'yalishi va boshqalar) tekshiriladi. *Biologik usullar* inson va boshqa biologik turlarning turli sezgi organlari yordamida moddalarning xossalarini tekshirishga asoslangan. *Fizik-kimyoviy analiz usullari* moddalarning kimyoviy reaksiyalar natijasida o'zgaradigan fizik xossalarini tekshirishga asoslangan bo'lib, hozirda ular kimyoviy usullar qatoriga kiritilmoqda. Usullarni bunday bo'lish ko'p jihatdan shartli hisoblanadi. Masalan, konduktometriya usuli kimyoviy usullarga ham, fizikaviy usullarga ham kiritilishi mumkin. Elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligi asosida moddaning konsentratsiyasini topish fizikaviy, moddani titrlash asosida uning konsentratsiyasini topish esa kimyoviy usullarga kiritilishi mumkin. Kolorimetriya, fotometriya, radiokimyoviy usullar ham shular jumlasidandir.

Analitik kimyoda har qanday analizni amalga oshirish uchun moddadan namuna olinadi, u analizga tayyorlanib, sifat, miqdor, struktur va boshqa aniqlashlar bajariladi. Shu nuqtai nazardan analitik kimyo usullarini *namuna olish, namunani parchalash, uni tarkibiy qismlarga ajratish*, tarkibiy qismlarni *topish* va *aniqlash usullariga*

bo'lish mumkin. Analitik kimyo usullari ishlatiladigan reaktivlarning miqdorlariga ko'ra IYUPAK (*International Union of Pure and Applied Chemistry — Nazariy va amaliy kimyo bo'yicha xalqaro uyushma*)ning tavsiyasiga binoan quyidagilarga bo'linadi: makro usul — 0,1 grammdan ortiq modda; yarimmikro usul — 0,1–0,01 gramm; mikro usul — 10^{-2} grammdan kam. Mikrousullar katta chegarani o'z ichiga olib, ular submikro (10^{-3} – 10^{-4} gramm) va ultramikro (10^{-4} grammdan kam) usullarga bo'linadi.

1.4-§. Analiz usullariga qo'yiladigan talablar

Analiz usullarining barchasi *to'g'rilik va qayta takrorlanuvchanlikni* ta'minlashi kerak. Shuning uchun ularning har biri *aniq va to'g'ri bajarilishi* lozim. Odatda, moddalarni *topish* deganda, biz *sifat analizini, aniqlash* deganda esa *miqdor analizini* nazarda tutamiz.

Tarkibiy qismlarni topish uchun sezgirligi yuqori bo'lgan selektiv usullardan foydalaniladi. Bunda kimyoviy reaksiyaning oxirigacha borishi shart emas, balki reaksiya sezilarli analitik belgi bilan sodir bo'lsa, bas. Moddalarni aniqlash usullarida esa, jarayon to'liq borib, miqdoriy sodir bo'lishi shart. Bunda moddaning tarkibi bilan uning xossalari orasidagi bog'liqlik tekshiriladi.

Analiz usullari *topishning pastki chegarasi, selektivlik, tezkorlik* (ekspreslik), *soddalik, arzonlik va avtomatlashtirishga moslik* bilan ajralib turishi kerak. Ayrim moddalarning ma'lum qismi analiz qilinsa (*lokal*), ayrim moddalar radioaktiv, zaharli yoki portlovchi bo'lganligi uchun ularni uzoqdan turib (*distansion*) analiz qilishga to'g'ri keladi. Bular analitik kimyoning *rivojlanish tendensiyalarini* tashkil etadi. Ko'p hollarda bularni amalga oshirish *asboblashtirilgan* usullarni qo'llashni talab etadi. Asbobli usullarni esa *avtomatlashtirish* oson bo'ladi. Tabiatda toza, tarkibi bir xil moddadan iborat obyektlar deyarli yo'q, ular doimo *murakkab tarkibli* bo'ladi, shuning uchun analitikada *aralashmalar analizi* muhim yo'nalishlardan biri hisoblanadi. Ayrim hollarda (radioelektronika, kosmonavtika, yarim o'tkazgichlar, telemexanika va boshqa sohalarda) *toza moddalar analizi* muhim bo'lib qolishi ham mumkin. Hozirgi analiz usullari ancha hisoblashlarni, chizmalar tuzishni, natijalarni statistik ishlashni talab etganligi uchun analizni *matematika va hisoblash texnikasi — kompyuterlar bilan bog'lash* muhimdir. Biz yuqorida aytib o'tgan analiz usullari turli xil bo'lganligi, turli xossa va xususiyatlarga egaligi

uchun ularning *yagona nazariy bazasi bo'lishi* kerak. Bu nazariy baza *analitik kimyoning negizini* tashkil etadi.

1.5-§. Analitik kimyoning metodologik masalalari

Analitik kimyo: texnika, geologiya, geokimyo, biologiya, meditsina, agrokimyo, tuproqshunoslik va shu kabi fanlarning rivojlanishida muhim ahamiyatga ega. Analitik kimyoning boshqa fanlar bilan aloqalari har tomonlama keng bo'lib, u boshqa fanlar va texnikadan turli yangi tamoyillar va qonuniyatlarni olib, ularni analiz usullari darajasiga ko'taradi. Kimyoviy analiz usullarining rivojlanishi uchun anorganik, organik, fizikaviy, kolloid va kristallokimyo singari kimyoviy fanlar yutuqlari, fizikaviy usullarning ravnaqi uchun fizika, elektronika, spektroskopiya, yarim o'tkazgichlar fizikasi va boshqa sohalarning yutuqlaridan foydalaniladi. Hozirgi vaqtda fundamental tadqiqotlar amaliy ishlar bilan birlashib ketgan. Shu sababli ham ular orasidagi farqlar asta-sekin kamayib bormoqda. Analitik kimyoni ko'proq amaliy fan sifatida qarash tendensiyasi mavjud. Aslini olganda bu to'g'ri emas. Bu analitik kimyo bilan analitik xizmatning farqiga bormaslik natijasidir. Ishlab chiqarish korxonalari analitik xizmat bilan ta'minlangan bo'lishi kerak. Ishlab chiqarishda, ko'pincha, tadqiqot ishlari olib borilmasdan, tayyor usul va vositalardan foydalaniladi. Bu usul va vositalar esa jiddiy tadqiqotlarsiz yuzaga kelishi mumkin emas.

Har qanday «fanning maqsadi — oldindan ko'ra bilish va foyda keltirishdir» deganda, D.I.Mendeleyev juda haq edi. Analitik kimyo bu fikrni to'liq tasdiqlaydi, u barcha ishlab chiqarish tarmoqlarining texnologik jarayonlarini ham, fanlarni ham zarur usullar bilan ta'minlaydi va shu sohalarga bevosita foyda keltiradi. Analitik nazorat yo'lga qo'yilmagan bo'lsa, har qanday korxonalar ham katta zarar bilan ishlab, xalq xo'jaligida yaroqsiz mahsulotlarning ko'payishiga olib keladi. Analitik kimyo, kriminalistika, tarix va boshqa fanlar uchun ham muhim ahamiyatga ega. Bugungi kunda arzimaday ko'ringan ashyoviy dalil kimyoviy analiz qilinsa, jinoyat osongina ochiladi. O'tmishdan qolgan yodgorlik buyumlar (uy-ro'zg'or va boshqa) analiz qilinsa, tarix sahifalarini varaqlash yengillashadi. Shulardan kelib chiqib, bugungi analitik kimyoni fanlararo fan sifatida qarash mumkin.

1.6-§. Analitik kimyoning ahamiyati

Bu haqda Ostvald bunday degan edi: «Analitik kimyo yoki modda yoinki uning tarkibiy qismlarini o'rganish san'ati ilmiy kimyo tatbiq etadigan narsalar orasida asosiy o'rinni egallaydi. Shu tufayli analitik kimyo o'zi haqida qadimdan buyon doimiy g'amxo'rlikka ega». Kimyogarlar sintez qilayotgan har bir yangi moddaning tarkibi, tuzilishi va xossalarini o'rganish uchun uni analiz qilishga to'g'ri keladi. Analiz natijalari asosidagina to'g'ri xulosa chiqarish mumkin.

Analitik kimyoning asosiy vazifalari sifatida quyidagilarni aytib o'tish mumkin: ma'lum analiz usullarining nazariy asoslari va amaliyotining takomillashishi hamda ravnaqini ta'minlash; fan va sanoatning talablariga javob beradigan yangi analiz usullarini yaratish, ularning nazariy asoslarini ishlab chiqish, avtomatlashtirilgan va kompyuterlashtirilgan analitik metodikalar va sistemalarni yaratish hamda ularni amaliyotga tatbiq etish; ayrim obyektlar tarkibidagi moddalarning tarkibiy qismlarini (elementlar, ionlar, funksional guruhlar) intensiv aniqlash usullarini ishlab chiqish; murakkab aralashmalar tarkibidagi moddalarni ajratishning mukammal usullarini yaratish, ilmiy tadqiqot ishlarining kimyoviy analitik nazorat qilinishini ta'minlash; moddalar tarkibidagi asosiy (bosh) tarkibiy qismlar (100-1 %) ni va begona moddalarning zarrasini (kirishmani) (10^{-8} - 10^{-12} %) topishga imkon beradigan usullar yaratish; atrof-muhit monitoringini, olinadigan har bir natijaning to'g'ri, aniq va qayta takrorlanuvchan bo'lishini ta'minlash; moddalarni analiz qilishning tez, arzon va aniq usullarini yaratish; moddalarning tuzilishini, turli obyektlarda tarqalishini aniqlashga imkon beradigan usul, vosita va metodikalar ishlab chiqish.

Analitik kimyoning boshqa vazifalari ham borki, ular har bir konkret sharoit bilan bog'liq bo'lishi va shu asosda o'z yechimini topishi mumkin.

Shunday qilib, bugungi *analitik kimyo* — *moddalar kimyoviy tarkibini analiz qilishning nazariy asoslarini, kimyoviy elementlar va ular birikmalarini topish (identifikatsiya qilish) hamda aniqlash usullarini rivojlantiradigan, shuningdek, turli anorganik va organik birikmalarining kimyoviy tuzilishi va har xil obyektlardagi lokal taqsimlanganligini o'rganuvchi usullar haqidagi fandir.*

1.7-§. Analitik kimyoning qisqacha tarixi

Har qanday fan muayyan tarixga ega. Uni bilish olim va mutaxassislarni fanning metodologiyasi bilan tanishtiradi va fan

ravnaqiga katta hissa qo'shishga olib keladi. Fan tarixini bilish faqatgina uning rivojlanish bosqichlari, usullarining manbalari bilan tanishish uchun emas, balki fanning kelajagini belgilash uchun ham zarurdir. Shu jihatdan V.I.Vernadskiyning «fan tarixi unda yangiliklar yaratish qurolidir» degan ibratli so'zlari juda o'rinni. Fanlar ravnaqiga u yoki bu olimning qo'shgan hissasini o'rganish yosh olimlarni fanning yangi cho'qqilariga ko'tarilishi, kashfiyot va ixtirolarga sho'ng'ib ketishiga turtki bo'lishi mumkin. Hozirgi vaqtda analitik kimyo va uning tarixiga bag'ishlangan qator kitoblar mavjud. Bular orasida F.Sabadvari va A.Robinsonning «История аналитической химии — М.: 1984» kitobi alohida o'rin tutadi. Ushbu kitobda va kimyo tarixiga bag'ishlangan ko'plab boshqa kitoblarda analitik kimyo kimyo fanining negizini tashkil etishi ko'rsatib o'tilgan. Analitik kimyoning bosib o'tgan yo'li va rivojlanishi bir qancha bosqichlarga iborat. Bular quyidagilardir: *qadimiy* (III asrgacha); *alkimyo* (III-XVI asrlar); *yatrokimyo* (XVI-XVII asrlar); *flogiston* (XVII-XVIII asrlar); *ilmiy kimyo* (XIX -XX asrlar) va *hozirgi davrlar*.

Qadimiy davrda inson o'z tevarak-atrofida mavjud bo'lgan moddalarning xususiyatlari, zarurligi, tarkibi, ularni tozalash usullari bilan shug'ullanib, juda ko'p yangi moddalar va hodisalarni ochganlar. Ular moddalarni tortish uchun turli-tuman tarozilar yaratganlar. Har xil minerallardan yasalgan o'lchov toshlari haqidagi ma'lumotlar eradan oldingi 2000-yillarda ma'lum bo'lgan. Qadim ajdodlarimiz oltin, kumush, temir, qo'rg'oshin, qalay, mis va boshqa metallarni bilganlar, ulardan o'z hayotiy ehtiyojlari uchun foydalanganlar. Shu metallar va boshqa moddalardan foydalanish davomida ular analiz qilishning o'sha zamon uchun eng qulay usullarini ishlab chiqqanlar. «Namuna toshi»dan moddalarning, ayniqsa, oltinning tozaligini aniqlashda foydalanganlar. Bu haqda Feofrast (eradan oldingi 342-287-yy.)ning «Toshlar haqida» nomli kitobida ma'lumot berilgan. Bular jumlasiga moddalarning «solishtirma og'irligi»ni aniqlash usuli ham kiradi. Arximed (eradan oldingi 287-212-yy.) davrida ma'lum bo'lgan bu usul o'z ahamiyatini bugun ham yo'qotgani yo'q. O'sha davrlarda temirni misdan farqlash uchun teri oshlovchi yong'oqlardan olingan ekstraktidan foydalanishni bilganlar. Buning uchun ushbu ekstraktga botirilgan papirusni temirli eritmaga botirganda u qoraygan. Eramizdan oldingi I asrda Vitruviy suvning tozaligini uni haydaganda qolgan qoldiq asosida aniqlagan.

Alkimyo davri (III-XVI asrlar)da tajribaviy kimyoga asos solindi. Ko'pgina moddalarning xossalari o'rganildi. Bu davrda ko'plab yangi moddalar olindi, moddalarni bir-biridan farqlashning anchagina usullari ishlab chiqildi. XIV asrda Fransiya qiroli Filipp VI tarkibida qaytaruvchi va qo'rg'oshin bo'lgan qotishmadagi oltin va kumushni farqlash uchun «suyultirish usuli»ni joriy qilishga bag'ishlangan maxsus farmoyish bergan. Shunday qilib, analizga hukumat darajasida ahamiyat berilgan. Bu davrga kelib rux, surma, vismut singari metallar topilgan. Alximiklar oddiy metallardan oltin ololmagan bo'lsalar-da, juda ko'p kimyoviy moddalarni topganlar va ulardan foydalanish yo'llarini ishlab chiqqanlar. Vatandoshlarimiz A.R.Beruniy (973–1048) va A.R.Xaziniylar (XII asr) analitik kimyoning rivojlanishiga sezilarli hissa qo'shdilar. A.R.Beruniy va A.R.Xaziniy ko'pgina moddalarning solishtirma og'irliklarini juda katta aniqlik bilan aniqlashgan. Bu qiymatlar hozirgilaridan juda kam farq qiladi. A.R.Xaziniy o'sha zamon uchun nihoyatda sezgir, uchinchi xonagacha aniqlik bilan tortishga imkon beradigan tarozi yasagan. O'zining «Tarozi va donolik haqida» nomli kitobida Xaziniy o'lchashning aniqligiga juda katta e'tibor bergan. Abu Ali ibn Sino (980–1037) tabiiy birikmalar negizida ko'plab dori-darmonlar olgan. Ularning tarkibini, ta'sir mexanizmini o'rgangan, o'simliklardan olingan dorilarning ta'siri ularning tarkibi bilan bog'liqligini va dori-darmonlarni tayyorlash va tekshirish usullarini bayon qilgan. Simobning metall ekanligini, har qanday metallardan oltin olishga urinayotgan alximiklarning urinishlari esa behuda ekanligini bayon qilgan.

Yatrokimyo (meditsina kimyosi) davri (XV-XVII asrlar)da moddalarni tekshirish uchun ularni eritmalarga o'tkazish usullari, bugungi kunda ham juda muhim bo'lgan ko'plab reaksiyalar yaratildi. Bekon (1561-1626) tajribaning muhimligiga katta ahamiyat bergan. Mashhur hakim Paratsels (1493-1541) «(analitik) kimyo biz uchun terapiya, fiziologiya va patologiya sirlarini ochadi, kimyosiz biz qorong'ilikda daydib yurgan, bo'lardik», deb bu davr kimyosiga yuqori baho bergan. Yatroximiklar moddalarni birinchi bo'lib kislota, ishqor va tuzlarga ajratganlar. Georg Agrikola (1494-1555)ning yozib qoldirishicha, XV asrda oltindan kumushni ajratish uchun aralashmani nitrat kislota bilan ishlash taklif etilgan. A.Libaviy 1597-yilda suvdagi temirni aniqlash uchun teri oshlovchi moddali yong'oqlardan olingan ekstraktidan foydalanishni yo'lga qo'ygan. K.Gesper 1576-yilda shu ekstraktidan temir va alyuminiyini farqlash uchun foydalangan. Bu

davrda Vasiliy Valentin kimyoga «cho'ktirish», «cho'kma» tushunchalarini kiritdi. U oltinni zar suvi eritmasidan kaliy karbonat ta'sir ettirib cho'ktirishni ishlab chiqdi, shuningdek, u bir qancha metallarni ajratish usullarini yaratdi. L.Turneyser (1530-1596) suvni tekshirib, uning tarkibi haqida alanganing rangi bo'yicha xulosa qilgan. R.Boyl (1627-1691) ham o'zining «Mineral suvlarning tabiiy tarixi» asarida suvdagi temirni aniqlashda teri oshlovchi moddalari bo'lgan yong'oqlardan olingan ekstrakt haqida yozadi. Shu maqsadda u atirgul ekstrakti, anor sharbati va boshqalarning ishlatilishiga e'tiborni qaratadi. R.Boyl «uchuvchan oltingugurtli ruh» (vodorod sulfid) yordamida oltin va simobdan qalayni ajratish uchun foydalanish mumkinligini bayon qilib, qalayning bu modda bilan sariq-qo'ng'ir cho'kma hosil qilishini ko'rsatadi. R.Boyl murakkab moddalarning kimyoviy jihatdan bo'linmaydigan tarkibiy qismlar – kimyoviy elementlardan iboratligini aytgan edi. XVII asrda R.Boyl analitik kimyoning ilmiy fan sifatida shakllana boshlashiga yo'l ochdi. U fanga 1654-yilda «kimyoviy analiz» tushunchasini kiritdi va sifat analiziga asos soldi, uning asosiy tushuncha hamda usullarini yaratdi. Shu davrdan boshlab analitik kimyo fan sifatida rivojlanayotgan kimyoning asosiy tarkibiy qismiga aylandi. R.Boyl lakmus va binafsha o'simliklari ekstrakti asosida eritmalarining kislota-asosligini aniqlash usulini taklif qildi. Cho'ktirishda hosil bo'luvchi kristallarning shakli bo'yicha R.Boyl cho'kmalarning tarkibini aniqlay bilgan. Suvdagi mishyakni aniqlash misolida R.Boyl reaksiyalarni o'tkazishda muhitning ahamiyati kattaligiga e'tiborni qaratdi. U sulemaning mishyakni topish uchun reagent bo'lishi mumkinligini aniqladi. R.Boyl reaksiyalarning sezuvchanligini ham tekshirdi, u moddalarning solishtirma og'irliklarini aniqlash uchun areometr va gidrostatik tarozi ishlab chiqdi. Shuningdek, R.Boyl kimyoni tibbiyotdan ajratish bilan yatrokimyo davriga yakun yasadi.

Flogiston davri(XVII-XVIII asrlar)ga kelib sanoatning rivojlanishi juda ko'p muammolarni keltirib chiqardi, ularni faqat analitik usullar yordamida hal qilish mumkin edi. Bu davrda ko'plab ilmiy maktab, Akademiya va jurnallar tashkil qilindi. G.Kavendish (1731-1810) suvning murakkab modda ekanligini, K.Sheyele (1742-1786) oksalat kislota hosil qilib, uni kalsiyni topish uchun reagent sifatida qo'llashni tavsiya qildi. XVIII asrda oddiy payvand nayi yordamida ko'plab minerallarning tarkibi o'rganilib, anchagina yangi elementlar ochildi. Prussiya qiroli I.Pott (1692-1777) kimyogarlar oldida

farforning tarkibini aniqlash vazifasini qo‘ydi. O‘sha davrda farforning tarkibi aniqlanmagan bo‘lsa-da, olib borilgan ishlar fanning rivojlanishida katta ahamiyatga ega bo‘ldi. XVIII asrning mashhur analitiklaridan biri A.Marggraf kumushni aniqlashda xloriddan, temirni aniqlashda berlin lazuridan foydalanishdan tashqari analiz maqsadlari uchun shakar qamish va lavlagi shakarlarini ishlatdi, platina rudalarini tekshirish bilan kimyoviy analizga mikroskopni kiritdi. J.Blek (1728-1799) kuchli va kuchsiz ishqorlarni farqlash zarurligiga e‘tiborni qaratdi. 1643-yilda E.Torichelli havoning og‘irligi borligini, R.Boyl va E.Mariott havoning hajmi bilan bosimi orasidagi bog‘lanishni aniqlashdi. 1727-yilda Jeyms gazometr yasadi. 1781-yilda E.Vinter va Y.M.Osterreyxer nashr etgan «Buda suvining analizlari» nomli kitobda suvda erigan kislorod, vodorod sulfid va azotni aniqlashning turli kimyoviy usullarini bayon etishgan. Kimyoviy analizda mikroskopdan foydalanishni rus olimlari M.V.Lomonosov (1711-1765) va T.Ye.Lovits (1757-1804) ancha rivojlantirdilar. XVIII asrning yirik analitigi shved olimi T.Bergman (1735-1784) eritmalardan metallarning ionlarini guruhlab ajratishni sifat analiziga kiritdi. Bu sistematik analizning boshlanishi edi. T.Bergman sifat va miqdor analizlarini farqlash kerakligini va payvandlash nayini analizda qo‘llash bo‘yicha to‘plangan tajribalarni umumlashtirdi. Bergman temir namunalari tarkibidagi uglerod va fosfor temirning xossalriga ta‘sir etishini o‘rganib, zamonaviy metallurgianing rivojlanishi uchun yo‘l ochib berdi. T.Bergman analitik kimyoni alohida fan darajasiga ko‘tardi. 1783-yilda T.Bergmanning «Suv analizi haqida» degan kitobi bosilib chiqdi. Bu kitobda analiz jarayoni sistematik tarzda bayon qilingan. Ushbu kitobda u rudalar analiziga maxsus bo‘lim ajratib, unda oltin, kumush, platina, simob, qo‘rg‘oshin, mis, temir, qalay, vismut, nikel, mishyak, kobalt, rux, surma va marganetsni aniqlash usullarini bayon qilgan.

XVIII asrning oxiri va XIX asrning boshlarida nemis olimi I.B.Rixter (1762-1807) tomonidan stexiometriya (ekvivalentlar), J.Prust (1755-1826) tomonidan tarkibning doimiylik, A.Lavuaзыe (1743-1794) tomonidan moddalar massasining saqlanish qonunlari, yonishning kislorod nazariyasi, J.Dalton (1766-1844) tomonidan karrali nisbatlar qonuni va boshqa bir qator qonun hamda nazariyalarning yaratilishi **ilmiy kimyo** davrini boshlab berdi. Bu qonunlar miqdoriy analizning rivojlanishi uchun asos bo‘lib xizmat qildi. O‘z ishlarida miqdoriy natijalarni ancha oldin N.Xemeri (1645-1715) keltirgan edi. K.F.Vensel

(1740-1793) o'zining 1777-yilda nashr etilgan «Moyillik haqida ta'limot» kitobida 200 ga yaqin tuz analizi haqidagi natijalarini yozgan. 1799-yilda R.Kirvan e'lon qilgan «Mineral suv analizi ocherklari» kitobida turli birikmalarni sinflab, ularni topish usullarini keltiradi. M.G.Klaprot (1743-1817) uran, sirkoniy va seriy elementlarini kashf etdi. Taniqli shved olimi Ya.Berselius (1779-1848) 1801-yilda «Elementar kimyo kursi» kitobini nashr etib, unda o'sha vaqtda ma'lum bo'lgan deyarli barcha elementlarning atom og'irliklarini ular oksidlarini analiz qilish asosida aniqlab, fanga kimyoviy element belgilari va kimyoviy formulalarni kiritdi. Ya.Berselius analitik hisoblashlar, aniqlash xatolari, tortish aniqligi va usullari bilan shug'ullanish asosida kimyoviy metrologiyani boshlab berdi. U sifat analizining yangi sxemasini yaratishga urindi, platina metallari va silikatlarini analiz qilish usullarini ishlab chiqdi. Yu.Libix (1803-1873) organik moddalar tarkibidagi uglerod va vodorodni aniqlashning dastlabki sxemasini ishlab chiqdi. Bu sohadagi dastlabki ish Lavuazye tomonidan e'lon qilingan edi. Organik moddalar tarkibidagi azotni aniqlashning dastlabki usulini 1831-yilda J.B.Dyuma (1800-1884) topgan edi. Unga nisbatan ancha mukammal usulni 1883-yilda I.Kyeldal (1849-1900) ishlab chiqdi. Bu usul hozir ham muvaffaqiyatli qo'llanilmoqda. Birinchi azotometrni G.Shiff (1868) yaratdi. 1824-1848-yillarda J.Gey-Lyussak (1778-1850) bariyni aniqlashda sulfatni qo'llash bilan titrimetrik analizni asosladi va «titrlash» atamasini fanga kiritdi.

G.Devi (1778-1829) 1800-yilda A.Volta (1745-1827) batareyalari asosida ishqorlarning elektrolitik parchalanishi sohasidagi mashhur tajribasini amalga oshirdi va shu bilan elektr gravimetriya usulini rivojlantirdi. Elektrolizdan sifat analizida foydalanish N.Fisherning ishlaridan boshlangan (1812). 1830-yilda A.Bekkerel elektroliz jarayonida qo'rg'oshin va marganetsning elektrod sirtida cho'kishini aniqlagan. 1840-yilda undan foydalanib, tuzli eritmalaridan metallarni topishni A.Kotssi qo'llagan. 1859-yilga kelib, R.Bunzen (1811-1899) va G.Kirxgoff (1824-1887) spektral analiz asoslarini ishlab chiqdilar. 1879-yilda nitrit ionini topish uchun alfa-naftilamin va sulfanil kislota aralashmasi (Griss reaktivi) taklif qilindi. 1885-yilda M.A.Ilinskiy kobaltni topish uchun 1-nitrozo-2-naftolni, 1905-yilda L.A.Chugayev nikelni topish uchun dimetilglioksimni taklif qildilar. XVIII asrning oxiri va XIX asrning boshida rus olimi V.M.Severgin kolorimetrik usulga asos soldi. Uning nazariy asoslarini P.Buger, I.Lambert va A.Berlar nurning yutilish qonuni sifatida ishlab chiqishdi. 1846 yilda

misni ammiak (ko'k rang), 1852-yilda temirni rodanid (qizil rang) yordamida aniqlash usullari yaratildi. Dastlabki fotokolorimetri 1870-yilda Dyubosk yasadi. Gravimetriyaning asoslarini 1846-yilda K.R.Frezenius bayon qilgan edi. Bu davrda gravimetrik analizda kulsizlantirilgan filtrlar (1883), tigellar (1878), organik cho'ktiruvchilar qo'llanila boshlandi.

XX asrga kelib analitik kimyo shiddat bilan rivojlana boshladi va hozirgi davr analitikasiga asos solindi. Masalan, 1903-yilda M.S.Svet, keyinroq A.Martin, R.Sinj, A.Tizelius xromatografiyani, 1922-yilda Ya.Geyrovskiy polyarografiyani yaratdilar, bu usullar analitik kimyoda keskin burilish yasadi. XX asrning boshlarida Saxanov, keyinroq N.A.Izmaylov, A.P.Kreshkov, V.N.Semenchenko va boshqalar analitik kimyoda suvsiz erituvchilarni qo'llash bilan uning imkoniyatlarini oshirish mumkinligini amalda isbotlab berdilar. Shu yillarda amerikalik I.M.Koltgoff, angliyalik R.Belcher, fransiyalik G.Sharlo, rossiyalik N.A.Tananayev, I.P.Alimarin, avstriyalik F.Faygl, ukrainalik A.K.Babko va N.P.Komar, o'zbekistonlik Sh.T.Tolipov va boshqa qator olimlar analitik kimyoning rivojlanishiga ulkan hissa qo'shdilar. O'ttizinchi yillarda kompleksometriya (G.Shvarsenbax, keyinroq R.Prshibil), 50-yillarda atom-absorbsion (A.Uolsh, K.Alkemade, B.V.Lvov) va boshqa qator usullar yuzaga keldi. Bugungi kunda mass-spektrometriya, yadro magnit rezonansi, elektron paramagnit rezonansi va boshqa ko'plab usullar ma'lumki, ular analitik kimyoni kimyoviy fan chegarasidan chiqarib, fizika va boshqa fanlarga yaqinlashtirdi. Shu bilan uning turli fanlar yutuqlaridan keng foydalana olishini ko'plab misollarda isbotlab berdi.

Analitik kimyoning keng tarqalishi va tez rivojlanishida yaratilgan ko'plab qo'llanmalarning ahamiyati beqiyosdir. Masalan, 1829-yilda G.Rozening «Analitik kimyodan qo'llanma», 1841-yilda K.Frezeniusning «Kimyoviy sifat analizidan qo'llanma», 1862-yilda K.K.Klausning (1796-1864) «Kimyoviy analitik tekshirishlarda ishlatiladigan reaksiyalarning metodik jadvallari» kitoblari nashr etildi. Klaus anorganik moddalar analizining turli usullari, elementlarning analitik klassifikatsiyasi va vodorod sulfidli sistematik analizni bayon qildi. 1871-yilda N.A.Menshutkin (1842-1907) tomonidan nashr qilingan «Analitik kimyo» kitobida kationlarning analitik klassifikatsiyasi va elementlarning davriy sistemasi orasidagi bog'liqlik birinchi marta ko'rsatib berilgan edi. Menshutkinning bu kitobi 16 marta nashr qilindi. 1894-yilda V.Ostvald analitik kimyoning

nazariy asoslariga bag'ishlangan kitob yozib, unda elektrolitik dissotsatsiya va kimyoviy muvozanatning eritmalarda qo'llanilishini mukammal bayon qildi. 1923-yilda analitik kimyo bo'yicha birinchi bo'lib organik analiz sohasini rivojlantirishdagi xizmatlari uchun F.Pregl, keyinroq polyarografiyani fanga kiritganligi uchun Ya.Geyrovskiy Nobel mukofotiga sazovor bo'ldilar.

Hozirgi vaqtda O'zbekistonda analitik kimyoning rivojlanishiga O'zbekiston Milliy universiteti, Samarqand davlat universiteti, Toshkent kimyo texnologiya instituti, Toshkent texnika universiteti, Toshkent farmatsevtika instituti va boshqa qator oliy o'quv yurtlari, akademik institutlar (Yadro tadqiqotlari instituti, O'simlik moddalar kimyosi instituti, Umumiy kimyo instituti) va ishlab chiqarish korxonalarining olim va mutaxassislari salmoqli hissa qo'shib kelmoqdalar.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. *Analitik kimyo fani nimani o'rganadi va hozirgi analitik kimyoning strukturasi qanday?*
2. *Sifat va miqdor analizi deganda nimalarni tushunasiz?*
3. *Dinamik analitik kimyo nima? U qanday maqsadlarda qo'llaniladi?*
4. *Lokal-taqsimlanish analizi nima? U qanday usullar yordamida amalga oshiriladi?*
5. *Analitik kimyoning metodologik asoslari, uning alohidaligi, fanlar tizimidagi o'rni, amaliyot bilan aloqalarini misollar yordamida tushuntiring.*
6. *Analitik kimyoning tabiatshunoslik, texnika va xalq xo'jaligining rivojlanishi uchun qanday ahamiyati bor?*
7. *Asosiy analitik muammolar nimalardan iborat?*
8. *Topish chegarasining pasayishi deganda nimani tushunasiz?*
9. *Analizning tezkorligi nima, u qanday ta'minlanadi?*
10. *Analitik kimyoning asosiy vazifalarini aytib bering.*
11. *Mikroobyektlar analizi qachon va qayerlarda qo'llaniladi?*
12. *Lokal analiz qay vaqtlarda ishlatiladi?*
13. *Distansion analiz nima, u qachon va qanday tekshirishlarda qo'llaniladi?*
14. *Analizning qanday turlarini bilasiz?*
15. *Izotop, element, funksional, struktur, molekulyar va fazaviy analiz degan tushunchalarni izohlang.*

16. *Analizning kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy va biologik usullari qanday tamoyillarga asoslangan?*
17. *Makro-, mikro- va ultramikroanaliz nima?*
18. *Analitik kimyo rivojlanishining asosiy bosqichlarini aytib bering.*
19. *A.R.Beruniy va A.R.Xaziniylar analitik kimyo rivojlanishiga qanday hissa qo'shishgan?*
20. *Ibn Sinoning qaysi ishlari kimyo tarixida muhim o'rin tutadi?*
21. *Kimyo tarixida yatrokimyo (meditsina kimyosi) davri qanday o'rin tutadi? Bu davrda analitik kimyoga qanday tushunchalar kiritildi?*
22. *Cho'ktirish, cho'kma tushunchalarini fanga kimlar kiritgan?*
23. *R.Boyl analitik kimyo rivojlanishiga qanday hissa qo'shgan?*
24. *Fanga kimyoviy analiz tushunchasini kiritgan olimning yana qanday ishlarini bilasiz?*
25. *Flogiston davrida analitik kimyo qanday tushunchalar bilan boyitildi?*
26. *Kumushni aniqlashda xloriddan, temirni aniqlashda berlin lazuridan foydalanishni fanga kim kiritgan?*
27. *Sistematik analiz dastlab kim tomonidan ishlab chiqilgan va uning rivojlanishiga kimlar sezilarli hissa qo'shgan?*
28. *Organik moddalarning element analizi sohasida kimlar qanday ishlarni amalga oshirdilar?*
29. *Sifat analizini miqdoriy analizdan farqlash lozimligini kim ko'rsatdi?*
30. *Ilmiy kimyo davri qaysi kashfiyotlar va qonunlarning ochilishi bilan boshlandi? Bu davrda analitik kimyoning rivojlanishi qanday yangiliklarni o'z ichiga oladi?*
31. *Titrimetrik analiz kim tomonidan taklif etildi? Uning analitik kimyodagi ahamiyatini aytib bering.*
32. *Analitik kimyo rivojlanishining hozirgi davri qaysi usullarning ochilishi bilan bog'liq?*
33. *Xromatografiya va gravimetriya usulining analitik kimyodagi tutgan o'rnini tushuntiring.*
34. *Analitik kimyoning rivojlanishiga qo'shgan qaysi ulkan hissalar uchun kimlar Nobel mukofoti olishgan?*
35. *Analitik kimyoning O'zbekistonda rivojlanishi va unga ulkan hissa qo'shgan o'zbek olimlari haqida nimalarni bilasiz?*
36. *Analitik kimyoning rivojlanishini ta'minlashda qaysi olimlarning qanday qo'llanma va darsliklari muhim o'rin egallagan?*

KIMYOVIY ANALIZNING METROLOGIK ASOSLARI

2.1-§. Kimyoviy analiz bosqichlari

Kimyoviy analiz murakkab, ko'p bosqichli jarayon bo'lib, o'z ichiga vazifaning qo'yilishi, analiz usuli va sxemasini tanlash, namuna olish, uni analizga tayyorlash, analizni bajarish, natijalarni matematik ishlash, ularni taqdim etish va saqlash bosqichlarini oladi. Analizdan kutilgan oxirgi natija moddaning miqdori, taqsimlanishi yoki tuzilishi bilan bog'liq.

Kimyoda modda miqdorining o'lchov birligi sifatida *mol* qabul qilingan. Har qanday moddaning bir mol miqdorida Avogadro soniga ($6,02045 \cdot 10^{23}$) teng bo'lgan zarrachalar (molekula, ion, funksional guruh, molekulaning qismi, assotsiat, radikal) bo'ladi. Bu qiymat sanash mumkin bo'lmagan mikroobyektlarning miqdorini baholash uchun qulaydir. Modda miqdori

$$v = \frac{m}{M}$$

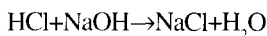
formula yordamida (bu yerda, m — modda massasi, g; M — moddaning molyar massasi, g/mol) topiladi. Modda ekvivalentining molyar massasi tushunchasi ham analitik kimyoda keng ishlatiladi.

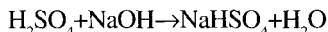
Modda ekvivalentining molyar massasi

$$\vartheta = \frac{M}{B}$$

(bu yerda, ϑ — modda ekvivalentining molyar massasi, B — moddaning negizligi yoki reaksiyalarda qatnashadigan elektronlar soni) formula bilan ifodalanadi. Moddaning molyar massasi son jihatidan uning nisbiy molekulyar massasiga teng bo'lib, grammlarda olinadigan massasidir. Shunday qilib, modda ekvivalentining molyar massasi uning nisbiy molekulyar massasining negizligi yoki tegishli reaksiyada qatnashuvchi elektronlari soniga nisbati bo'yicha aniqlanadi.

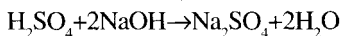
Masalan,





reaksiyalar uchun HCl va H_2SO_4 ekvivalentining molyar massalari

$$M = \vartheta,$$



reaksiyada H_2SO_4 uchun

$$\vartheta = \frac{1}{2} M,$$



reaksiyada KMnO_4 uchun

$$\vartheta = \frac{1}{5} M$$

(bu yerda, $1/2$, $1/5$ – qiymatlar ekvivalentlik omillari bo‘lib, f_{ekv} bilan belgilanadi) formulalar bilan hisoblanadi.

Gazsimon moddalar uchun modda miqdori

$$v = \frac{V}{V_o}$$

(V — gazning hajmi, l ; V_o — gazning molyar hajmi, $22,4 l$ ga teng) formula yordamida topiladi. Analitik kimyoda, shuningdek, molyar zaryad (Q) qiymatidan ham foydalaniladi, u bir zaryadli zarrachalar uchun 96485 Kl/mol bo‘lib, z zaryadli zarrachalar uchun $Q = zF = z96485$ ga teng.

Analitik kimyoda, ko‘pincha, molyar va normal konsentratsiyali eritmalar bilan ishlanadi. Ayrim hollarda ulushli konsentratsiyalar ham ishlatiladi. Shuning uchun ularni bilish eritmalar tayyorlashda muhim ahamiyatga ega. *Molyar konsentratsiya* (C_M) — erigan modda *mol* miqdorining uning hajmiga (l , dm^3) bo‘lgan nisbati

$$c_M = \frac{v}{V}$$

bilan ifodalanadi (mol/l , mol/dm^3 yoki M). Modda ekvivalentining molyar massasi asosida tayyorlanadigan eritmalar *normal eritmalar* deyiladi. *Normal konsentratsiya* (c_N , N) — erigan modda ekvivalenti molyar massasining uning hajmiga (l , dm^3) nisbati bilan ifodalanadi. *Massa ulushli (foiz) (ω) konsentratsiyadan* ham keng foydalaniladi:

$$\omega = \frac{m}{m'}$$

bu yerda, m' — eritmaning umumiy massasi, g) Shuningdek, *hajmiy, mol ulushli konsentratsiyalardan* ham foydalaniladi:

$$\varphi = \frac{V}{V'}, \text{ va } \chi = \frac{v}{v'},$$

bu yerda, v' — moddaning umumiy miqdori, mol; V' — eritmaning umumiy hajmi, l, ml .

Molyal konsentratsiya tushunchasi ham mavjud bo'lib u analitik kimyoda juda kam ishlatiladi. Bularidan tashqari, million ulush (*ppm*), milliard ulush (*ppb*), trillion ulush (*ppt*), titr (1 ml eritmadagi moddaning grammlar soni, *g/ml*) singari konsentratsiya ifodalari ham keng qo'llaniladi.

2.2-§. Analiz usuli va sxemasini tanlash

Moddani analiz qilishdan oldin analizdan ko'zda tutilgan maqsad va buyurtmachining qo'ygan vazifasini aniqlashtirishi kerak. Shunga ko'ra analitik o'z ixtiyorida bo'lgan usullardan eng qulay, aniq, arzon, sezuvchanligi va selektivligi tekshirilayotgan moddani analiz qilish uchun yetarli bo'lgan usulni tanlaydi. *Analiz usuli* deganda, analizning negiziga qo'yilgan tekshirishning umumiy tamoyillari tushuniladi. Tanlangan usul muayyan metodikalar asosida analizni bajarishni ko'zda tutadi. *Metodika* — analizni bajarishning barcha shart-sharoiti, amallari va bosqichlarini batafsil qamrab oladi. Har qanday moddani analiz qilish uchun usul tanlashda tekshiriladigan moddaning obyekt tarkibida taxminan qancha miqdorda ekanligini bilish muhim hisoblanadi. Bu, ayniqsa, aniqlashning pastki chegarasini hisobga olish uchun zarurdir. Tanlanadigan usulning sezuvchanligi moddaning obyektidagi miqdoridan yuqori bo'lishi kerak. Turli xil usullar har xil sezuvchanlikka ega. *Sezuvchanlik* — aniqlanadigan moddaning berilgan usul yordamida topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir. Analiz uchun turli tabiiy (ishlab chiqarish, oziq-ovqat, atrof-muhit, kriminalistik, arxeologik, tibbiy va boshqa) obyektlar olinishi mumkin. Har bir obyekt muayyan xususiyatlarga ega. Analiz usuli, metodikasi, sxemasi tanlanganda, shu xususiyatlar hisobga olinishi kerak. Eng avvalo, obyektning agregat holati, eruvchanligi, uchuvchanligi, namligi, barqarorligi, uning tarkibida boshqa tarkibiy qismlarning bo'lishi, har bir tarkibiy qismning, shu jumladan, asosiy moddaning kimyoviy xossalari muhim ahamiyatga ega. Tekshiriladigan obyekt tarkibidagi tarkibiy qismlardan qaysi biri aniqlanishi ko'zda tutilganligiga mos ravishda usulning *selektivligi* (*tanlovchanligi*) haqida fikr yuritiladi. Obyektning taxminiy kimyoviy tarkibi, undagi moddalarning kimyoviy

xossalari va turli xalaqit beruvchi omillarni bilgan holda, selektivligi yuqori bo'lgan usul tanlanishi kerak. *Usulning selektivligi* begona moddalar ishtirokida topiladigan yoki aniqlanadigan moddani analiz qila bilish xususiyatidir. Berilgan usul, reaksiya yoki metodika yordamida faqat bitta moddani topish (aniqlash) mumkin bo'lsa, bu o'ziga xoslik tushunchasi bilan umumlashtiriladi. Analiz davomida uning o'tkazilish sharoiti, reagentlar konsentratsiyasi, erituvchi, eritmaning *pH* qiymati, xalaqit beruvchi tarkibiy qismlarni ajratish, niqoblash va boshqa sharoitlarni o'zgartirib analizning selektivligini oshirish mumkin. Usulning selektivligi bilan bir qatorda uning murakkab tarkibli moddalarni analiz qilish uchun qo'llanilishini ko'rsatadigan *umumiyligi* ham muhim hisoblanadi. Masalan, ayrim usullar 10–15, hatto 25-30 ta va undan ziyod moddalarni bir vaqtning o'zida aniqlashga imkon beradi (xromatografiya, kvantometrlar). Analizning *aniqligi* tushunchasi ham uning muhim kattaliklaridan hisoblanadi. Analizning aniqligi to'g'rilik va qayta takrorlanuvchanlikni o'zida aks ettiradigan kattalikdir. Aniq natija olindi, deganda, uning to'g'riligi, olingan har bir qiymatning o'zaro bir-biriga mos kelishi tushuniladi. Aniqlik, ko'pincha, foizlarda nisbiy xato tarzida ifodalanadi. Analiz natijasining aniqligi tekshiriladigan moddaning tabiati va analizning maqsadidan kelib chiqqan holda belgilanadi. Masalan, ko'pchilik hollarda, 5-10 % xato katta sanalmaydi, ayrim hollarda esa 0,5 % xato ham juda katta hisoblanadi. Bu qo'yilgan vazifadan va analiz obyektining tabiatidan kelib chiqqan holda belgilanadi. Yarim o'tkazgich moddalar analizida yo'l qo'yiladigan xato 0,1 % dan kichik bo'lishi kerak, chunki juda oz miqdor begona jins ham uning fizikaviy xossalarni yomonlashtiradi. Agar gravimetriya usulining aniqligi 0,05-0,2 %, titrimetrik analizniki 0,1-0,5 % bo'lsa, kulonometrik analizning aniqligi esa 0,001-0,01 %.

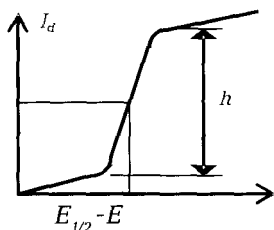
Zarur bo'lmagan hollarda aniqlikni oshirish uchun intilish analiz vaqtini cho'zishi va uni qimmatlashtirishi mumkinligini hisobga olinish kerak. Hisoblashlar va tajribalarning ko'rsatishicha, xatoni 10 marta kamaytirish vaqtning 20 marta oshishiga olib keladi. Shuning uchun ham har bir konkret analiz talablaridan kelib chiqqan holda aniqlik tanlanishi kerak.

Analizning *tezkorligi* xalq xo'jaligi, sanoat ishlab chiqarishi va boshqa sohalar uchun katta ahamiyatga ega. Ishlab chiqarishda texnologik jarayon qancha qisqa bo'lsa, analiz vaqti ham shuncha qisqa bo'lishi kerak, aks holda, ko'plab yaroqsiz mahsulot ishlab chiqarilishi mumkin. Xuddi shunday holat tibbiyotda ham kuzatilishi mumkin. Masalan,

kasallikni belgilaydigan moddalarni aniqlash qancha tez amalga oshirilsa, og'ir ahvoldagi kasallarga tashxis qo'yish va ularni qutqarib qolish shuncha tez va oson bo'ladi. Ayrim analiz usullari juda qisqa vaqt ichida natija beradi. Masalan, kvantometrlar 20-30 elementni bir necha sekundda analiz qila oladi. Zamonaviy ionomerlar yordamida ionlarni bir minutdan qisqa vaqt ichida aniqlash mumkin. Har qanday analizni bajarganda, vaqtning ko'p qismi moddani analizga qulay bo'lgan holatga o'tkazish uchun sarflanadi. Shu bois, selektivroq usul tanlansa, analiz vaqti ancha qisqarishi mumkin. Bajariladigan har qanday analiz mumkin qadar *arzon* bo'lishi kerak. Analizning *tannarxi* muhim kattalik bo'lib, unga reaktiv, jihoz, asbob, analitikning ish vaqti, obyektning narxi va boshqalar ta'sir ko'rsatadi. qimmat asbob va reaktivlar yordamida qilinadigan analiz ham qimmat bo'ladi. Gravimetriya, titrimetriya, potensiometriya, kulonometriya, kolorimetriya va boshqa qator usullar arzon hisoblanadi. Voltamperometriya, spektrofotometriya, YAMR, EPR va boshqa qator usullar ancha qimmat asboblardan yordamida bajarilganligi uchun analizlar ham ancha qimmat turadi. Shuning uchun ham analizni arzonlashtirish va qisqa muddat ichida bajarish zarurati doimo analitik kimyoda kun tartibidagi vazifalardan sanalib kelgan. Sanoatda, ko'pincha, ko'p sonli analizlar bajariladi. Ayrim hollarda zaharli, radioaktiv moddalarni, kosmik obyektlar, okean va dengizlar osti obyektlari va boshqalarni analiz qilishga to'g'ri keladi. Bunday vaqtda analizni *avtomatlashtirish* muhim bo'ladi. Avtomatik analiz ancha arzon bo'ladi. Shuningdek, avtomatik analizni *masofadan turib (distansion analiz)* boshqarish mumkin. Shuning uchun ham analizni avtomatlashtirish qimmatbaho bo'lishiga qaramasdan hozirgi vaqtda analitik kimyo oldida keskin bo'lib turgan masalalardan hisoblanadi. Biz yuqorida qarab chiqqan masalalardan tashqari analiz usuli va sxemasini tanlashda san'at asarlari, arxeologik obyektlar, sud ekspertizasi, turli taqinchoqlar va boshqalar analizida *namunaning tashqi ko'rinishini buzmasdan (destruktiv analiz)* tekshirish muhim hisoblanadi. Bunday maqsadlarda rentgen fluoressent va yadro fizikaviy usullar, lazer spektroskopiyasi va boshqalardan foydalaniladi. Ayrim hollarda *lokal analizning* o'rni beqiyosdir. Bunga yuqqa qatlamli plyonkalar qatlamlab tekshirish, sud ekspertizasi, qo'lyozmalarni identifikatsiyalash, turli buyumlardagi dog'larning tarkibini aniqlash, arxeologik, geologik va boshqa namunalarni tekshirish kabilarni kiritish mumkin. Bunday analizga usulning fazoviy ajrata olishi, ya'ni namunaning yaqin joylashgan sohalarini farqlashi kabi yangi talablar qo'yiladi. Hozirgi vaqtda zamonaviy usullar *1 mkm* yuza va *1 nm*

chuqurlikni tekshirish imkonini beradi. Lokal analizni amalga oshirish uchun rentgenospektral analizning elektron zondli mikroanalizatorlaridan, lazerli atom-emission va mass-spektrometrik usullardan foydalaniladi. Biz yuqorida ko‘rib chiqqan masalalar juda muhim bo‘lib, ularni hal qilish ancha murakkabdir. Ularni hal etishda tajribalarni rejalashtirish va optimallashtirish, shuningdek, zamonaviy EHM texnikasi analitikka yordamga keladi.

2.3-§. Tahliliy jarayonlar va axborotlar



2.1-chizma.
Polyarogramma

Analiz davomida moddaning sifat va miqdoriy tarkibi haqida axborot — ma‘lumot olingani uchun uni *axborot olish jarayoni* deb qarash mumkin. Bunday axborot ko‘z bilan kuzatish yoki biror asbobda o‘lchash bilan bog‘liq. To‘plangan axborot *analitik belgi (signal)* bo‘lib hisoblanadi. IYUPAK ning tavsiyasiga ko‘ra *analitik belgi* aniqlanadigan moddaning obyekt tarkibidagi miqdori bilan bevosita bog‘liq bo‘lgan, tahlilning oxirgi bosqichidagi o‘lchangan

fizikaviy kattalikning o‘rtacha qiymatidir. Odatda, bu qiymat massa yoki konsentratsiyaga bog‘liq. Tortish natijalari, moddalarning spektrlari, potensial yoki elektr o‘tkazuvchanligi, tok qiymati, elektr miqdori, optik zichlik va boshqalar analitik belgilardir. Kimyoviy sifat analizida eritma rangining o‘zgarishi yoki rang paydo bo‘lishi, cho‘kma tushishi yoki gaz ajralib chiqishi ham analitik belgilardir. Har qanday analitik belgi modda, uning tarkibi va xossalari haqida juda katta axborot beradi. Bu axborot asosida ko‘pgina masalalarni hal qilish mumkin. Misol tariqasida polyarografik to‘lqinni (2.1-chizma) olib qarasaq, u moddaning sifat ($E_{1/2}$) va miqdor (I_d yoki h) tarkiblaridan tashqari, xossalari, turli xil konstantalari haqida ham ma‘lumot beradi. Analitik kimyoda tahliliy belgini olishning keng tarqalgan usuli *o‘lchash*dir. Eritmaning hajmi, moddaning massasi, potentsiali, optik zichligi, to‘lqin uzunligi, pH , yarim to‘lqin potentsiali, diffuzion tok, elektr o‘tkazuvchanlik, qarshilik va boshqalarni o‘lchash bunga misol bo‘la oladi. O‘lchash haqidagi fan *kimyoviy metrologiya* nuqtai nazaridan kimyoviy tahlil moddaning kimyoviy tarkibini o‘lchashdir.

Analitik belgini matematik jihatdan $y=f(x)$ shaklida ifodalash mumkin, bu yerda, y — analitik belgi; x — modda miqdorini belgilovchi kattalik, masalan, konsentratsiya. O'lchash natijasi formula, jadval yoki chizma shaklida tasvirlanishi mumkin. Analitik signal foydali va aralashgan kirishmalar belgilari, o'lchashdagi shovqinlardan tashkil topadi. Tadqiqotchi—analitik ularning ta'sirini mumkin qadar kamaytirish choralari ko'rishi kerak. Begona moddalar va shovqinlar ta'sirini kamaytirish uchun *xolis (salt) tajriba* o'tkaziladi. Har ikkala tajribada olingan natijalar farqi foydali belgiga mos keladi.

Metrologiya nuqtai nazaridan kimyoviy tahlilning quyidagi xususiyatlarini keltirish mumkin:

1) Bir moddaning miqdorini aniqlayotganda, ko'pincha, ko'p moddalar o'lchanayotgan bo'ladi. Shuning uchun ham o'lchashdan oldin moddaning tarkibini bilishga to'g'ri keladi. Sifat analizining miqdoriy analizdan oldin bajarilishi ham shundan.

2) O'lchashning o'zi, ko'pincha, bevosita bo'lmaydi. Odatda, u yoki bu zarrachalarning soni emas, balki massasi (gravimetriya), hajmi (titrimetriya), potensiali (potensiometriya) o'lchanadi.

3) Kimyoviy analiz vaqtida tekshiriladigan obyekt tarkibida bir necha modda bo'lganligi uchun bir tarkibiy qism ikkinchisiga albatta ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir muayyan xatolarga olib keladi. Analiz natijalari to'g'ri bo'lishi uchun xatolar mumkin qadar kam bo'lishi, ularning oldi olinishi, yuzaga kelgan xatolar esa hisobga olinishi va baholanishi zarur.

O'lchashning turli usul va vositalari mavjud. Analitik kimyoda massani o'lchash uchun texnik, analitik va mikrokimyoviy tarozilardan foydalaniladi. Ko'plab o'lchashlar analitik tarozilarda bajariladi. Texnik tarozilar yordamchi vosita sifatida qo'llaniladi, chunki texnik tarozilar 0,01 g aniqlikkacha, analitik tarozilar esa 0,0001 g aniqlikkacha tortish imkonini beradi. Juda kam miqdor moddalarni aniqlashda asosiy o'lchov vositasi sifatida mikroanalitik tarozilar (0,000001 g aniqlikkacha o'lchaydi) ishlatiladi. Eritma va suyuqliklarning hajmini o'lchash uchun turli hajm va aniqlikka ega bo'lgan o'lchov kolbalari, pipetka, byuretka, silindr, menzurka va boshqalardan foydalaniladi. Analitik kimyoda moddaning tarkibi haqidagi xulosa o'lchash natijasi asosida qilinadi, shuning uchun ham u mumkin qadar aniq bo'lishi kerak. O'lchash natijalarining to'g'riligini va ishonchliligini ta'minlash uchun tegishli qoida va usullardan foydalaniladi. Masalan, tortish natijalarining aniqligi va ishonchliligini ta'minlash uchun tortish qoidalariga to'liq rioya qilish, bir analiz doirasida faqat bir tarozi va toshlardan foydalanish, tortishni

bir xil haroratda o'tkazish, harorat o'zgarganda uni hisobga olib, analiz natijasiga tuzatishlar kiritish zarur bo'ladi.

2.4-§. Analitik kimyoda xatolar

Har qanday o'lchashda u yoki bu darajada xatolikka yo'l qo'yiladi. Ko'pincha xatolar o'zaro uyg'unlashib ketadi. Quyida xatolarning ko'p tarqalgan ko'rinishlarini qarab chiqamiz:

1. *Ifodalash (hisoblash)* usullari bo'yicha xatolar mutlaq va nisbiy xatolarga bo'linadi. *Mutlaq xatolar* standart chetlashish, *nisbiy xatolar* nisbiy standart chetlashish, foizlar bilan ifodalanadi.

2. Tarkibiy qismning haqiqiy qiymatidan yuqori yoki pastligini ko'rsatish bo'yicha xatolar *musbat* va *manfiy* xatolarga bo'linadi.

3. O'lchanadigan qiymat bilan xatoning bog'liqligiga ko'ra xatolar *doimiy* (o'lchanadigan qiymatga bog'liq bo'lmagan) va *mutanosib* (o'lchanadigan qiymatga mos) xatolarga bo'linadi.

4. Yuzaga kelish sabablariga ko'ra *sistematik*, *tasodifiy* va *qo'pol xatolar* ham bo'ladi.

5. Yuzaga kelish manbalariga ko'ra: *asbob*, *reaktiv*, *uslubiy*, *namuna olish* xatolari bo'lishi mumkin.

Bulardan tashqari *obyektiv* va *subyektiv*, *chegara*, *yo'l qo'yiladigan*, *kafolatli*, har bir usulning o'ziga xos va boshqa xatolar ham uchraydi. *Tasodifiy xatolar* — kelib chiqishi ma'lum bir qonuniyatga asoslanmagan, kattaligi va ishorasi noma'lum. Bu analitikning o'ziga bog'liq bo'lmagan tashqi faktorlar, masalan, harorat, namlikning o'zgarishi, laboratoriya havosining ifloslanishi, binolarning tebranishi, tok manbaida kuchlanishning o'zgarishi va boshqalar bilan bog'liq. Ular statistik usullar yordamida hisobga olinishi va baholanishi mumkin. U yoki bu darajada tasodifiy xatolarning oldini olish mumkin, ayniqsa, qo'pol xatolarning oldini olish oson. Buning uchun analiz diqqat bilan o'tkazilishi, eritma yoki moddalar to'kib yuborilmasligi, o'lchash natijalari to'g'ri yozib olinishi, hisoblashlar to'g'ri bajarilishi zarur. O'lchash natijalarini baholashda ularning yozilish tartibi juda muhim hisoblanadi. Masalan, texnik tarozida tortish natijasi bilan analitik tarozida tortish natijalari har xil bo'lishi hisobga olinishi kerak. Masalan, natija 2,5 yoki 2,50 g deb yozib olingan bo'lsa, bu texnik tarozida tortilgani, 2,5000 g tarzida yozib olingan bo'lsa, analitik tarozida tortilganligini bildiradi.

Sistematik xatolar — kattaligi doimiy bo'lib, ma'lum qonuniyat bo'yicha o'zgaradigan xatolar. Agar o'lchash bir tarozi (va toshlardan)

yoki asbobdan foydalanib o'tkazilsa, sistematik xato yo'qoladi. Sistematik xatolarga quyidagilarni kiritish mumkin. *Uslubiy (metodik) xatolar* — qo'llanilayotgan analiz usuli va reaksiyaning xususiyatlari (masalan, aniqlash asoslangan reaksiyaning miqdoriy jihatdan to'la bormasligi, cho'kmaning qisman erishi, cho'kma bilan begona jismlarning birgalashib cho'kishi), ayrim amallarni bajarish ketma-ketligiga qat'iy rioya qilinmasligi, amallarning aniq bajarilmasligi, cho'kmaning qizdirilganda qisman parchalanishi, erib ketishi yoki uchib ketishi, moddaning gigroskopikligi kabi omillarga bog'liq. *Asboblarga bog'liq xatolar* — asbobning haqiqiy qiymatdan siljishi, masalan, tarozi nol nuqtasining noto'g'riligi, toshlar massalarining nominaldan farqi singarilar tufayli paydo bo'ladi. *Reaktivlarga bog'liq xatolar* — tayyor yoki tayyorlangan reaktivlar konsentratsiyalarining haqiqiy qiymatdan farq qilishi natijasida yuzaga kelishi mumkin.

2.5-§. Analizning qayta takrorlanuvchanligi va to'g'riligi

Analiz vaqtida natijaning to'g'ri bo'lishini ta'minlash uchun bir necha parallel tajribalar o'tkaziladi. Parallel tajribalarda olingan natijalar o'zaro bir-biriga to'g'ri kelsa, natijalar qayta takrorlanuvchan hisoblanadi. Qayta takrorlanuvchanlik matematik statistika usullari yordamida baholanadi. Barcha analiz usullari olinadigan natijalarning to'g'riligiga ko'ra *mutlaq (etalonsiz) va nisbiy* usullarga bo'linadi. Mutlaq usullar qatoriga gravimetriya, bevosita kulonometriya singari usullarni kiritish mumkin. Analiz usullari va natijalarning *to'g'riligi* (E) analiz vaqtida olingan qiymat (x_a) bilan modda tarkibidagi aniqlanayotgan tarkibiy qismning haqiqiy qiymati (x) orasidagi farq bilan ifodalanadi:

$$E = x_a - x.$$

Bu farq qancha kichik bo'lsa, natija to'g'ri va xato kichik bo'ladi. To'g'rilikni ifodalovchi ushbu tenglama *mutlaq xatoni* ham ifodalaydi. Haqiqiy deb qabul qilingan x qiymat aslidan farq qilishi ham mumkin. Bunday hollarda nisbiy xatodan foydalaniladi. *Nisbiy xato* deb, *mutlaq xato* (E) ning haqiqiy (x) qiymat yoki aniqlanayotgan o'rtacha qiymatga (\bar{x}) nisbatining protsent ifodasiga aytiladi:

$$D = \frac{E}{x} 100 \text{ yoki } D = \frac{E}{\bar{x}} 100.$$

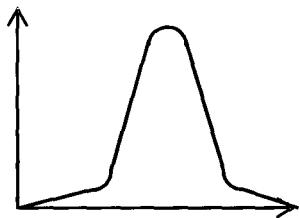
qayta takrorlanuvchanlikni baholash uchun bir xil sharoitda tajribani bir necha marta takrorlash va olingan natijalarni solishtirish kerak. Olinadigan natijalarning to'g'riligi va qayta takrorlanuvchanligini oshirish uchun analizda qo'llaniladigan asbob, reaktiv va eritmalar vaqt-vaqti bilan darajalanib turilishi, tahlilchilar yetarli malakaga ega bo'lishi, tajribaxona havosi toza bo'lishi, chang va boshqa turli iflosliklar bo'lmasligi, binolar imkoni boricha kam tebranishi zarur.

2.6-§. Analiz natijalarini matematik statistika usullari yordamida baholash

Qayta takrorlanuvchanlikni baholashda *matematik statistika usullaridan* foydalaniladi. Matematik statistika usullari yordamida olingan natijalar qayta hisoblanadi. Matematik statistikada har bir olingan qiymat varianta (x_i) deb yuritiladi. O'lgangan (hisoblangan, aniqlangan) qiymatlar asosida arifmetik o'rtacha qiymat (\bar{x}) hisoblanadi:

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n}$$

bu yerda, n — parallel aniqlashlar soni.



2.2-chizma.
Taqsimot chizmasi

Parallel tajribalar soni qancha ko'p bo'lsa, analiz natijalari shuncha aniq bo'ladi. Shuning uchun ham IYUPAK tavsiyasiga binoan 5-9 parallel tajriba o'tkazish lozim. Parallel tajribalar soni juda ko'p bo'lganda, olingan natijalarni taqsimot chizmasida tasvirlash o'rtasida maksimumi bo'lgan cho'qqi hosil bo'lishiga olib keladi (2.2-chizma). Cho'qqi qancha simmetrik bo'lsa, olingan natijalar shuncha qayta

takrorlanuvchan bo'ladi. Bu hol olingan o'rtacha qiymatning haqiqiy qiymatga yaqinligidan dalolat beradi. Bunday taqsimot chizmasi normal taqsimotga (Gauss taqsimotiga) mos deb qaraladi. Agar taqsimot chizmasida bir nechta maksimumlar bo'lsa, o'rtacha qiymatni bunday qiymatlar asosida hisoblab bo'lmaydi.

Shuni ham ta'kidlab o'tish kerakki, o'rtacha qiymatni hisoblashda eng past va eng yuqori chetlashgan qiymatlarni tashlab yubormaslik kerak, aks holda, hisoblangan o'rtacha qiymat qo'pol xatoga aylanib ketishi mumkin. Bundan juda keskin farqlanadigan tasodifiy natijalar mustasno. Olingan qiymatlarni oshib borish ketma-ketligida yozish orqali

mediana (Me) (oʻrtaliq qiymat) topiladi. Masalan, analizda agar 0,69; 0,67; 0,68; 0,71; 0,70; 0,74; 0,72 qiymatlari olingan boʻlsa, ularni oshib borish tartibida 0,67; 0,68; 0,69; 0,70; 0,71; 0,72; 0,74 ketma-ket yozib, medianaga toʻgʻri keladigan $Me=0,70$ qiymat topiladi. Agar tajribalar soni n toq boʻlsa, mediana eng oʻrtadagi bitta qiymatga (mazkur misol), agar tajribalar soni n juft boʻlsa, mediana eng oʻrtadagi ikkita qiymat yigʻindisining yarmisiga teng boʻladi. Oʻrtacha qiymat bilan mediana orasidagi farq taqsimot chizmasidagi asimmetriya haqida maʼlumot beradi. Bu farq qancha katta boʻlsa, asimmetriya shuncha sezilarli boʻladi. Tarqoqlik chegarasining boshqa ifodasi sifatida *standart chetlashish* va natijalarning *oʻzgarish (variatsiya) koʻlami (R)* qiymatidan foydalaniladi.

Oʻtkazilgan parallel tajribalar soni cheklangan hol uchun *standart chetlashish* quyidagicha ifodalanadi:

$$s = \sqrt{\frac{\sum(x - x_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{\sum(x - x_i)^2}{f}}$$

Bunday hisoblangan standart chetlashish (arifmetik oʻrtacha kvadratik xato) *tanlanma toʻplam* uchundir. Juda koʻp sonli parallel aniqlashlar uchun standart chetlashish ham ushbu formula bilan hisoblanib, bu qiymat σ harfi bilan belgilanadi va *bosh toʻplanning standart chetlashishi* deb yuritiladi. Standart chetlashishning kvadrati *dispersiyan*ni tashkil etadi. Tenglamaning maxrajidagi $f=n-1$ qiymat *erkinlik darajasi* soni deyiladi. Standart chetlashish qiymati oʻrganilayotgan miqdorning oʻzgaruvchanligini toʻliq ifodalay olmaydi. Shuning uchun ham *nisbiy standart chetlashish* (variatsiya koeffitsienti) hisoblanadi. Bu qiymat turli oʻlchov birliklariga ega boʻlgan toʻplamlarning oʻzgaruvchanligini taqqoslashga imkon beradi. Agar variantalar turli qiymatlarga ega boʻlsa, *oʻrtachalashtirilgan standart chetlashish* topilishi talab etiladi. Oʻrtachalashtirilgan standart chetlashish har bir qator uchun hisoblangan oʻrtacha qiymatlar yordamida topilgan chetlashishlar:

$$d_i = (x_i - g)$$

asosida quyidagicha hisoblanishi mumkin:

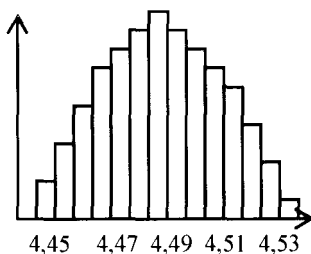
$$s_g = \sqrt{\frac{d_1^2 + d_2^2 + d_3^2 + L + d_n^2}{(n_1 + n_2 + n_3 + L + n_n) - g}}$$

bu yerda, g — variantalar qatorlari soni. Natijalarning *o'zgaruvchanlik ko'lami* eng katta va eng kichik variantalar orasidagi farq bo'lib, uning ishonchliligi parallel tajribalardan olingan natijalarning *tanlanmasiga bog'liq*.

Ehtimollar nazariyasida hodisa tushunchasi muhim tushuncha bo'lib, u ro'y beradigan va ro'y bermaydigan voqealarni o'z ichiga oladi. Barcha hodisalar *muqarrar, mumkin bo'lmagan va tasodifiy hodisalarga* bo'linadi. Ma'lum shart-sharoit bajarilganda, albatta ro'y beradigan hodisa *muqarrar hodisa* deyiladi. Ma'lum shart-sharoit bajarilganda mutlaqo ro'y bermaydigan hodisa *mumkin bo'lmagan hodisa* deb ataladi. Ma'lum shart-sharoit bajarilganda ro'y berishi ham, ro'y bermasligi ham mumkin bo'lgan hodisa *tasodifiy hodisa* deyiladi. Kuzatilayotgan hodisaning ro'y berishiga imkon beruvchi hollar sonining (m) hamma ro'y berishi mumkin bo'lgan va birgalikda bo'lmagan tajribalarning umumiy soniga (n) nisbati tasodifiy hodisaning ehtimoli deyiladi:

$$P(A) = \frac{m}{n}.$$

Analizda olingan natijalar muayyan ehtimol bilan normal taqsimotga mos kelishi kerak. Buni tekshirib ko'rish uchun Gauss egri chizig'idan foydalaniladi. Gauss egri chizig'ini tuzish uchun variantalar chastotasi ordinata o'qiga, ularning qiymatlari absissa o'qiga qo'yiladi. Bunda ularning ko'pchiligi markaziy guruhlariga to'planadi, variatsion qatorning o'rtacha qiymatidan uzoqlashgan sari variantalar soni asta-sekin kamaya boradi. Buni 2.3-chizmadan ko'rish mumkin. Chizmadan ko'rinadiki, absissa o'qining markaziga (4,49) variantalarning eng ko'p soni to'g'ri kelgan. Undan uzoqlashgan sayin variantalar chastotasi kamayib borgan. Bu qiymatlarning koordinata sistemasidagi holati simmetrik bo'lsa, taqsimot normal taqsimotga mos keladi. Natijalarning Gauss egri chizig'i



2.3-chizma.

Variatsiyalar taqsimoti

chegarasiga mos kelishini tekshirib ko'rish uchun t taqsimotdan foydalanish qulay. f qiymat cheksizlikka intilganda t taqsimot (Styudent koeffitsienti) normal taqsimotga aylanadi.

Agar qandaydir x tasodifiy miqdor $-\infty$ dan $+\infty$ gacha bo'lgan barcha qiymatlarni qabul qila olsa, bu miqdor ehtimolining zichligi

$$p_x = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-\frac{(x-\bar{x})^2}{2\sigma^2}}$$

bo'ladi, bu yerda, \bar{x} – variantalarning o'rtacha arifmetik qiymati; $e=2,71828$ (natural logarifm asosi); σ — bosh to'plam uchun standart chetlashish; $\pi=3,14159$. Normal taqsimot qonuni statistikada muhim ahamiyatga ega. Uzlüksiz variatsiyali juda ko'p empirik taqsimotlar normal taqsimotga yaqinlashadi. Normal taqsimotda o'rtacha qiymat son jihatdan medianaga teng. Taqsimotning o'rtasidan uzoqlashish bilan egri chiziq pasayib boradi, demak, katta farqlar kichiklariga qaraganda kamdir. t taqsimot (2.1-jadval) asosida maksimal xato (ts) va ishonchlilik oraliq'i hisoblanadi:

$$\bar{x} \pm ts \quad \text{yoki} \quad x - ts < x < x + ts.$$

Bundan ko'rinadiki, ishonchlilik oraliq'i $2ts$ qiymatga teng bo'lar ekan. Usulning yoki analizning aniqligi qancha yuqori bo'lsa, s qiymat shuncha kichik va ishonchlilik oraliq'i shuncha tor bo'ladi. Shuni ta'kidlash o'rinliki, t taqsimotning qiymati *ishonchlilik ehtimoliga* (R) bog'liq.

2.1-jadval

Muqarrarlik mezonini aniqlash uchun t taqsimlanish qiymatlari

$f=n-1$	$R=0,95$	$R=0,98$	$R=0,99$	$R=0,999$
1	12,71	31,821	63,630	636,20
2	4,30	6,965	9,925	31,60
3	3,18	4,541	5,484	12,94
4	2,78	3,747	4,604	8,61
5	2,57	3,365	4,032	6,86
6	2,45	3,143	3,707	5,96
7	2,36	2,998	3,499	5,40
8	2,31	2,896	3,335	5,04
9	2,26	2,821	3,256	4,78
10	2,23	2,764	3,169	4,59
20	2,09	2,528	2,845	3,85
30	2,04	2,457	2,750	3,64

Ishonchlilik ehtimoli qancha katta deb olinsa, t qiymat kam sonli tajribalar uchun shuncha katta bo'ladi, ko'p sonli tajribalar uchun esa t qiymatlar kichik bo'ladi. Ishonchlilik ehtimoli R olingan natijalarning

qancha qismi Gauss egri chizig‘i chegarasiga to‘g‘ri kelishini ko‘rsatadi. Ko‘pincha analitik hisoblashlarda R qiymat 0,95 deb olinadi, ya‘ni olingan natijalarning 95 % qismi Gauss egri chizig‘i chegarasiga tushadi, deb hisoblanadi. Agar olingan natijaga bo‘lgan talab oshirilsa, R qiymatni 0,98, 0,99 yoki 0,999 deb olish mumkin, bunda t taqsimotning qiymati oshadi (2.1-jadval) va *ishonchli oraliq* ham kengayadi. Ishonchli oraliq qancha katta bo‘lsa, natijalar shuncha tarqoq va ularning qayta takrorlanuvchanligi yetarli emas, deb hisoblanadi.

2.7-§. Statistika tekshirish usullari

Matematik statistika usullari natijalarni tekshirish asosida xatolarni baholash, analiz usuli va sxemasini tanlash imkonini beradi. Bunday masalani hal qilish uchun Fisher (F) mezonidan

$$F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$$

foydalaniladi. Analiz uchun usul va sxema tanlash maqsadida F -mezondan foydalanganda bir obyektning analiz qilishning ikki usuli dispersiyalari olinib, f_1 va f_2 erkinliklar darajalari uchun hisoblanadi. Hisoblangan F qiymat (doimo katta dispersiya – s_1^2 suratga, kichik dispersiya – s_2^2 esa maxrajga qo‘yiladi) jadval (2.2-jadval)dan kichik bo‘lsa, shu shartni ta‘minlagan usul tanlanadi.

Bunday masalalarni hal qilishda Bartlet (χ^2) va t kattalikdan ham foydalaniladi. χ^2 -mezon asosida ehtimollik yoki takrorlanuvchanlik orqali ifodalangan natijalarning nazariy qiymatlarga mosligini tekshirish juda qulaydir. Buning uchun

$$\chi^2 = \sum \frac{(f_i - F_i)^2}{F_i}$$

(bu yerda, f_i — kuzatilgan takrorlanuvchanlik; F_i — kutilgan takrorlanuvchanlik) hisoblanadi.

Matematik statistika usullari yordamida qo‘pol xatoni (Q) ham aniqlash va baholash mumkin. Buning uchun

$$Q = \frac{x_c - x}{R}$$

hisoblanadi. Bu yerda, x_c va x — shubhali ajralib turgan va unga qo‘shni qiymatlar. Agar hisoblangan Q qiymat jadvaldagisidan katta bo‘lsa,

qo‘pol xatoning mavjudligiga shubha yo‘q; Q qiymat kichik bo‘lsa, qo‘pol xato mavjud emas.

2.2-jadval

P=0,95 ishonchlilik ehtimoli uchun F funksiya qiymatlari

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	12	24
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	18,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8
7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0
12	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6
0	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5

2.8-§. Dispersion analiz

Xatolarning manbalari bittadan ko‘p bo‘lsa, dispersion analizdan foydalaniladi. Bunda analizga ta‘sir etuvchi har bir omilning ta‘sir ulushini va ularning analitik belgining o‘zgaruvchanligiga har tomonlama ta‘sirini aniqlash talab etiladi.

Bu analiz jarayonida belgining hisobga olingan va olinmagan turli omillar ta‘siridan umumiy, xususiy (tadqiqotchi hisobga olgan omillar ta‘siridan kelib chiqadigan) va qoldiq (tadqiqotchiga noma‘lum sabablarga ko‘ra kelib chiqadigan) dispersiyani ifodalovchi ma‘lumotlar hosil bo‘ladi. Misol tariqasida biror eritma titrining T analitiklar tomonidan n o‘rnatilishi olinsa, usulga xos tasodifiy xatolardan tashqari tarqoqlikning asosiy manba analitiklar bo‘lib, bu manbai uchun dispersiyani hisoblash maqsadga muvofiqdir.

Agar kuzatishlar qatorlari $j=1, 2, \dots, n$, va $i=1, 2, \dots, k$ berilgan bo‘lsa, umumiy o‘rtacha

$$N=kn$$

qiymatni to‘pish maqsadida \bar{x} va x_j uchun quyidagini yozish mumkin:

$$x_{ij} - \bar{x} = (x_{ij} - \bar{x}) + (x_{ij} - \bar{x}).$$

Tenglikning har ikkala tomonini kvadratga ko'tarib, ularning i va j qatorlar bo'yicha yig'indilari topilsa:

$$\Sigma(x_{ij} - x)^2 = \Sigma(x_{ij} - x)^2 + \Sigma(x_{ij} - x)^2. \quad (\text{A})$$

Ushbu (A) tenglamaning chap tomoni umumiy o'rtachadan ayrim chetlashishlarning kvadratlarini qo'shish asosida olingan kvadratlar yig'indisidir (S). Hisoblashlarni soddalashtirish uchun quyidagi ayniyatdan foydalanish mumkin:

$$S = \Sigma(x_{ij} - x)^2 \equiv \Sigma x_{ij}^2 - \frac{\Sigma x_{ij}}{N}. \quad (\text{B})$$

A tenglamaning o'ng tomonidagi had to'plamlar bo'yicha umumiy o'rtacha qiymatdan ayrim chetlashishlar kvadratlarini qo'shish asosida olingan to'plamlararo kvadratlar yig'indisidir (S_b). Bu qiymat

$$S_b = n \Sigma(x_i - x)^2 \equiv \Sigma \left(\frac{\Sigma x_i^2}{n} - \frac{\Sigma x_i^2}{N} \right). \quad (\text{D})$$

(A) tenglamaning o'ng tomonidagi birinchi had to'plamlararo kvadratlar yig'indisi (S_w) bo'lib, S dan S_b ni ayirish orqali hosil qilinadi:

$$S_w = S - S_b.$$

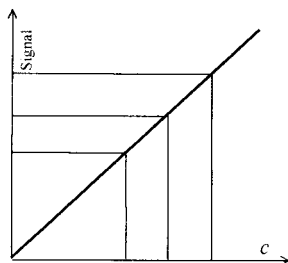
Barcha variantalar qiymatlaridan olingan umumiy s^2 dispersiyadan turli hisobga olingan omillar ta'siridan kelib chiqadigan s_f^2 va tasodifiy sabablarga ko'ra kelib chiqadigan s_t^2 dispersiyalar ajratib olinadi, so'ngra ular (s_f^2 va s_t^2) taqqoslanadi. Shu asosda variantalarga turli omillarning ko'rsatgan ta'sirlari farqlanadi va baholanadi. Dispersion analiz normal taqsimotdan chetga chiqadigan har qanday xatoga nisbatan juda sezgir bo'lganligi uchun uni tegishli tartibda o'zgartirilgan qiymatlarga qo'llash mumkin. Agar $F_{his} < F(P, f_1, f_2)$ bo'lsa, «nol gipoteza» qabul qilinadi. Bunday holatda natijalar aniq va bir jinsli deb hisoblanadi. Agar $F_{his} > F(P, f_1, f_2)$ bo'lsa, «nol gipoteza» qabul qilinmaydi, natijalar noaniq va bir jinsli emas, deb hisoblanadi. Bu vaqtda analiz usulining xatosi turli xususiy xatolardan iborat bo'ladi. Ularni xatolar taqsimoti qonuni asosida qo'shib, yangi analiz usulini ishlab chiqish yoki mazkur analiz usulini dastlabki bosqichidan boshlab takomillashtirish mumkin. Buning uchun xususiy xatolarni va ularning sabablarini aniqlash talab etiladi. Xatolarning sabablari aniqlangandan so'ng dispersion analiz yordamida ularning oldi olinadi. Bu holatda namuna bir necha qismlarga bo'linib, ularning har biri bir necha tekshirishdan o'tkaziladi. Bularning har biri

yana parallel tekshirishlarga bo‘linadi. Xatolarning oldini olishda har bir analizning boshlanishi juda muhimdir.

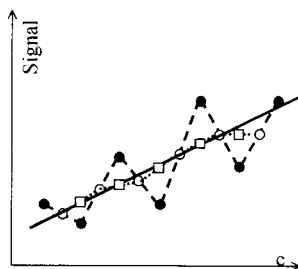
2.9-§. Regression va korrelyatsion analiz

Darajalash chizmalari bilan ishlaganda regression analizdan foydalanadilar. Analitik kimyoda olingan natijalarning o‘zaro bog‘liqligini topish va uni ifodalash juda muhim hisoblanadi. Ayniqsa, darajalash chizmalari (2.4-chizma) bilan ishlashda buning ahamiyati katta. Ko‘pincha, bir necha yoki ko‘proq o‘zgaruvchilarning bog‘liqligini baholash uchun regression analizdan foydalaniladi. Shuningdek, regression analiz chizmalarni o‘tkazishda ham muhim ahamiyatga ega. 2.5-chizma regressiya chizig‘ini nuqtalar tarqoqligi juda katta bo‘lganda o‘tkazishning tartibini ifodalaydi.

Bu usulda nuqtalar tutashtirilgandan so‘ng ular orasidagi masofa teng ikkiga bo‘linadi va yangi nuqtalar hosil qilinadi. Yangi hosil bo‘lgan nuqtalar tutashtirilganda to‘g‘ri chiziq hosil bo‘lsa, shu chiziq analitikni qoniqtirishi mumkin. Agar yangi hosil qilingan nuqtalar ham to‘g‘ri chiziq o‘tkazishga yaroqsiz bo‘lsa, ular yana tutashtiriladi. So‘ng ular oralig‘i teng ikkiga bo‘linib, yana yangi nuqtalar hosil qilinadi. Yangi hosil qilingan nuqtalar to‘g‘ri chiziqqa tutashtiriladi. Bu hol to‘g‘ri chiziq hosil bo‘lmaguncha davom ettirilib, regressiya chizig‘i o‘tkazishga erishiladi. Agar tajribaviy nuqtalar soni juda ko‘p bo‘lsa, *kanal usuli* deb ataladigan usuldan foydalanish qulay. Bu usulning mohiyati shundaki, barcha nuqtalar chegarasi to‘g‘ri chiziq bilan belgilanib olingandan so‘ng, ularning teng o‘rtasi topiladi va regressiya chizig‘i o‘tkaziladi. Regression analiz eng kichik kvadratlar usuliga asoslangan. Odatda, o‘zgarmas qiymatlar x va o‘zgaruvchan qiymatlar y bilan belgilanadi. Har bir



2.4-chizma.
Darajalash chizmasi



2.5-chizma.
Regressiya chizig‘i

o'zgarmas x qiymat uchun normal bog'langan tasodifiy y qiymat bo'lishi kerak. Shuning uchun ham har bir x qiymat uchun ko'plab y qiymatlar mavjud bo'ladi. Shuningdek, oldindan ikkita tasodifiy qiymatning o'zaro bog'liqligi ma'lum bo'lmasligi mumkin. Uni tekshirish uchun korrelyatsiyadan foydalaniladi. Regression analizga zid ravishda korrelyatsiyani hisoblashda har ikkala o'zgaruvchi xatolar bilan bir xil darajada bog'langan bo'ladi.

Eng kichik kvadratlar usuli yordamida konstantalar aniqlanadi. Buning uchun o'zgaruvchilar orasidagi chiziqli bog'lanishdan foydalaniladi. Chiziqli bog'lanish

$$Y = a + bx$$

tarzda tasvirlanadi va undagi a va b ni aniqlash talab etiladi. Bunda o'lchangan y_i va tenglama bo'yicha hisoblangan Y_i qiymatlar orasidagi farq mumkin qadar kichik bo'lsin. Bu masalalarni chizma va hisoblash usullari yordamida hal qilish mumkin. O'zaro bog'liq qiymatlar juftlari x_i va y_i qiymatlar bo'lganda:

$$\begin{cases} y_1 = a + bx_1 \\ \dots\dots\dots \\ y_n = a + bx_n \end{cases}$$

tenglamalar tuziladi va ularning chap tomonida o'lchangan, o'ng tomonida esa hisoblangan qiymatlar joylashadi. Ushbu ikki tur qiymatlar orasidagi farq xatoni belgilaydi. Agar kvadratlar summasi

$$\Sigma(y_i - Y_i)^2 = \Sigma(y_i - a - bx)^2$$

minimal bo'lsa, o'lchangan va hisoblangan qiymatlar o'zaro mos keladi. Tegishli matematik amallarni bajargandan so'ng konstantalar va oldin o'lchangan qiymatlar dispersiyasini quyidagi formulalar yordamida hisoblash mumkin:

$$b = \frac{m\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{m\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}; \quad a = \frac{y_i - b\Sigma x_i}{m}; \quad s_o^2 = \frac{\Sigma(y_i - Y_i)^2}{m-2}.$$

va keyin baholangan konstantalar uchun dispersiyalar $f=m-2$ erkinlik darajasi uchun hisoblanadi:

$$s_o^2 = \frac{ms_o^2}{m\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \quad \text{va} \quad s_o^2 = \frac{s_b^2 \Sigma x_i^2}{m}.$$

hisoblangan konstantalar dispersion analiz yordamida tekshiriladi va baholanadi. Tasodifiy xatolar kichik bo'lsa, x va y qiymatlarning o'zaro bog'liqligini aniqlash osondir. Buning uchun korrelyatsiya koeffitsienti r baholanadi:

$$r = \frac{m\sum x_i y_i - \sum x_i \sum y_i}{\sqrt{[\sum x_i^2 - (\sum x_i)^2][m\sum y_i^2 - (m\sum y_i)^2]}}$$

Ushbu hisoblangan qiymat jadvaldagi $m-2$ erkinlik darajasi uchun olingan qiymat bilan taqqoslanadi. Agar u jadvaldagi qiymatdan katta bo'lsa, tekshirilayotgan qiymatlar orasida bog'liqlik mavjud, deb hisoblanadi (Eslatma. Jadvallarni К.Дюерфель. Статистика в аналитической химии. — М.: Мир, 1969. dan qarang).

2.10-§. Analizning to'g'riligini baholash usullari

Agar sistematik xatolarning oldini olish mumkin bo'lsa, tahlilning to'g'riligini baholash mumkin, analizning to'g'riligini hisoblash asosida esa baholab bo'lmaydi. Ko'pincha, to'g'rilikni baholash uchun tajribaviy usullardan foydalaniladi. Bunday usullar qatoriga analizni ikki yoki undan ortiq usullar yordamida o'tkazish, standartlar, qo'shimchalar, analiz uchun olingan namuna miqdorini o'zgartirish va boshqalarni kiritish mumkin.

1) *Tahlilni ikki yoki undan ko'proq usullar yordamida o'tkazib*, har bir usulda olingan natijalar taqqoslanadi. Olingan natijalar bir xil yoki yaqin bo'lsa, natija to'g'ri hisoblanadi.

2) *Standart namunalar* maxsus davlat standartlari asosida ishlab chiqarilgan, tarkibi aniq namunalardir. Tekshiriladigan modda miqdori standart namunani tekshirish natijasi bilan solishtiriladi. Agar har ikkala natija mos kelsa, usul va metodika aniq, olingan natija esa to'g'ri, deb hisoblanadi. Tekshiruvchi ixtiyorida davlatning maxsus standartlari asosida tayyorlangan standart namunalar (etalonlar) bo'lmasa, ularni laboratoriya sharoitida tayyorlash va shahodatlash zarurati tug'iladi. Etalon namunalar tayyorlash uchun tegishli moddaning tozaligi yuqori, tarkibi aniq bo'lgan nusxalaridan foydalaniladi. Masalan, «o'ta toza», «maxsus toza», «kimyoviy toza», «analiz uchun toza» singari nusxalaridan foydalanish mumkin. Tayyorlangan namuna alohida aniqlikka ega usullardan bir nechasi yordamida shahodatlanadi.

3) *Qo'shimchalar usulida* bir necha parallel tajribalar o'tkaziladi va har bir tajriba uchun olingan namunaga tekshiriladigan moddadan aniq har xil miqdorlarda qo'shiladi. Har bir namuna analiz qilingandan so'ng

qo'shimchalar farqi asosida to'g'rilik baholanadi. Masalan, temir (III) oksidi namunasini analiz qilganda analiz natijasiga ko'ra uning massasi 0,2378 g ekanligi aniqlangan, shuncha namunaga 0,1000 g Fe_2O_3 qo'shimchasi qo'shilgandan so'nggi analizda 0,3375 g natija olingan bo'lsa, analiz natijalari orasida farq 0,0997 g ni tashkil etadi, bu qo'shilgan 0,1000 qiymatga juda yaqindir. Demak, usulning to'g'riligi yetarli ekan.

4) Analiz uchun olinadigan *namuna massasini o'zgartirib turish* asosida ham to'g'rilikni baholash mumkin. Masalan, analiz uchun 5, 10, 15 ml namuna eritmasidan olib, ularni alohida-alohida analiz qilganda olingan natijalar mutanosib o'zgarsa, usul (metodika) to'g'ri, deb qabul qilinishi mumkin. Tahlilning to'g'riligi va qayta takrorlanuvchanligini oshirish uchun qo'llaniladigan asboblari, reaktiv va eritmalar, laboratoriya metrologik shahodatlangan bo'lishi, tahlilchi yetarli malakaga ega bo'lishi, toza va yaroqli reaktivlar ishlatilishi, idishlar va o'lchov vositalari toza va shahodatlangan bo'lishi, xona imkoni boricha kamroq tebranishi kerak. Har qanday ko'rsatiladigan analitik xizmat metrologik baholangan bo'lishi zarur.

Topish va aniqlashning pastki va yuqorigi chegaralari. Usul va reaksiyalarning topish va aniqlash chegaralari tasodifiy qiymatlar taqsimoti orqali tushuntirilishi mumkin. *Topish chegarasi* ($s_{\min,p}$) — tarkibiy qismning belgilangan ishonchlilik ehtimoli bo'yicha topilishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir. Bu sifat kattalik bo'lib, u minimal konsentratsiya yoki minimal miqdor (m_{\min}) tushunchasi bilan ham ifodalanadi. Shuningdek, u minimal analitik signal bilan ham aks ettirilishi mumkin. Bu signal salt tajribaning signalidan sezilarli farq qilishi kerak. Miqdoriy analizda *aniqlashning pastki va yuqorigi chegaralari* ishlatiladi. *Aniqlashning yuqorigi chegarasi* (m_{yu}, c_{yu}) berilgan tarkibiy qismning aniqlanishi mumkin bo'lgan eng ko'p miqdoridir. Bu qiymat tegishli oraliq yoki analitik signalni o'lchashning aniqligi bilan cheklanishi mumkin. Ko'pchilik hollarda *aniqlashning pastki chegarasi* bilan ish ko'riladi. *Aniqlashning pastki chegarasi* (m_p, c_p) — berilgan moddaning tanlangan metodika yordamida aniqlanishi mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. *Kimyoviy analizning asosiy bosqichlarini aytib bering.*
2. *Analitik kimyoda ishlatiladigan eritmalarining konsentratsiyalari qanday ifodalanadi?*
3. *0,1 M (500 ml), 0,1 N (200 ml) va 10 % li (50 g) H_2SO_4 eritmalarini tayyorlash uchun zichligi 1,84 g/ml bo'lgan 98 % li kislotadan necha ml dan olish talab etiladi?.*
4. *Tekshiriladigan modda va analiz usuli va sxemasini tanlash nimalarga asoslangan?*
5. *Analitik usul va reaksiyalarning selektivligi va sezgirligi nima?*
6. *Analiz usulining aniqligi, qayta takrorlanuvchanligi va to'g'riligi nimalarga bo'g'liq?*
7. *Analizning tezkorligi va tannarxining qanday ahamiyati bor?*
8. *Analizning mutlaq (etalonsiz) va nisbiy usullari haqida nimalarni bilasiz?*
9. *Musbat va manfiy xatolar deb qanday xatolarga aytiladi?*
10. *Analitik kimyoda qanday xatolar uchraydi? Sistematik va tasodifiy xatolar deganda nimani tushunasiz? Ularning oldini olish mumkinmi?*
11. *Analitik belgi (signal) nima va u qanday ma'lumotlarni berishi mumkin?*
12. *O'lchashning qanday usullari va vositalarini bilasiz? O'lchash natijalarining haqiqiylikini qanday ta'minlash mumkin?*
13. *Analiz natijalarini statistik ishlashda o'rtacha qiymat, chetlashish, dispersiya, standart chetlashish qanday hisoblanadi?*
14. *Analiz natijasida quyidagi qiymatlar olingan bo'lsa, $n=6$ uchun standart chetlashish va ishonchlilik chegaralarini aniqlang va bu qiymatlar uchun foiz xatolarni hisoblang.*

1-tajriba	2-tajriba	3-tajriba	4-tajriba	5-tajriba
4,54; 4,55;	4,54; 4,55;	6,76; 6,75;	7,86; 7,85	11,12; 11,13;
4,53; 4,57;	4,55; 4,56;	6,77; 6,74;	7,88; 7,85;	11,11; 11,09;
4,56; 4,55.	4,54; 4,57.	6,78; 6,75	7,89; 7,84	11,10; 11,12

15. *Normal, t va F taqsimotlarning qanday statistik ahamiyati bor?*
16. *Regression va korrelatsion analiz qanday maqsadlarda qo'llaniladi?*

17. Eng kichik kvadratlar usulining mohiyati va qo'llanilishini aytib bering.

18. Aniqlash chegarasi, miqdoriy aniqlashlarning quyi va yuqori chegaralari deganda nimalarni tushunasiz?

19. Kumush tanga analiz qilinganda, uning tarkibidagi kumushning massa ulushi 90,04, 90,06, 89,98, 89,89, 89,96, 90,07, 90,03 % ekanligi ma'lum bo'ldi. Aniqlashning standart chetlashishi va $R=0,95$ bo'lgan hol uchun ishonchlilik chegarasi topilsin.

20. Eritmadagi misni aniqlaganda quyidagi natijalar (g/l) $5,3 \cdot 10^{-3}$, $5,5 \cdot 10^{-3}$, $5,7 \cdot 10^{-3}$, $4,96 \cdot 10^{-3}$, $5,8 \cdot 10^{-3}$, $5,4 \cdot 10^{-3}$, $5,3 \cdot 10^{-3}$, olingan bo'lsa, analizning standart chetlashish va ishonchlilik chegarasi ($R=0,95$) qiymatlarini aniqlang.

21. Beshta ferromarganets qotishmasi analiz qilinganda, namunalardagi marganetsning massa ulushlari quyidagicha bo'lsa, aniqlashning standart chetlashishi va medianasini baholang: a) 21,78, 21,80, 20,98, 21,76, 21,59; b) 21,56, 21,58, 21,59, 21,49, 21,65; d) 21,48, 21,50, 21,53, 21,39, 21,47; e) 21,54, 21,53, 21,46, 21,51, 21,50; f) 21,37, 21,39, 21,46, 21,38, 21,50; g) 21,36, 21,49, 21,43, 21,46, 21,44.

22. Sut tarkibidagi yog'ning miqdorini aniqlashda quyidagi jadvalda keltirilgan natijalar olingan bo'lsa, aniqlashning standart chetlashish, ishonchlilik chegarasi, mediana qiymatlari, qo'pol xato bor yoki yo'qligi, mutlaq va nisbiy xato qiymatlarini hisoblang:

Variantlar							
A	B	D	E	F	G	H	I
3,56	3,54	3,43	3,39	3,67	3,49	3,56	3,78
3,58	3,53	3,45	3,38	3,65	3,52	3,57	3,79
3,68	3,51	3,48	3,46	3,71	3,57	3,53	3,86
3,47	3,49	3,41	3,37	3,72	3,53	3,52	3,76
3,54	3,60	3,29	3,35	3,64	3,54	3,61	3,69
3,42	3,46	3,33	3,28	3,49	3,19	3,60	3,72

ANALIZNING ASOSIY OBYEKTALARI

3.1-§. Analiz obyektlari

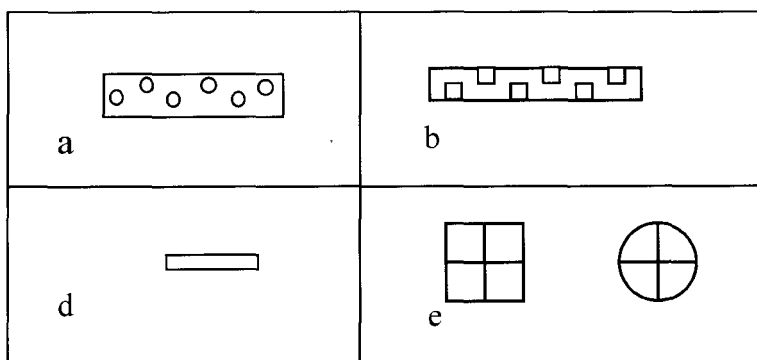
Inson tevarak-atrofini o‘rab olgan barcha moddalar va hatto o‘lik olam analitik kimyoning tahlil obyektlari hisoblanadi. Ularni kimyoviy, geologik, biologik, tibbiy, tabiiy, sun‘iy, sintetik, sanoat va ishlab chiqarish obyektlariga ajratish mumkin. Ular ham o‘z navbatida bir qancha obyektlarga bo‘linadi.

Har qanday obyektни tekshirish uchun, eng avvalo, undan tarkibi shunga mos bo‘lgan namuna olib bilish zarur. O‘tkaziladigan analizning natijasi tekshirish uchun namunaning qanchalik to‘g‘ri olinganiga bog‘liq. Namuna to‘g‘ri olingan bo‘lsa, analiz natijasi ham to‘g‘ri va aniq bo‘ladi. Agar namuna obyektни har jihatdan to‘la aks ettira olsa, bunday namuna *vakolatli namuna* deyiladi. Analiz obyekti qattiq, suyuq va gaz holida bo‘lishi mumkin. Obyektning agregat holati, tabiati, narxi va miqdoriga ko‘ra namuna olish turlicha bo‘ladi. Bundan tashqari analizdan ko‘zda tutilgan maqsad va buyurtmachining talabiga qarab ham namuna olish farqlanadi. Odatda vakolatli namuna — o‘rtacha namuna hisoblanadi. Tekshirish uchun olinadigan namuna tekshirish usuli va sxemasiga ham bog‘liq. Har qanday tekshirish usuli o‘zining xususiyatlariga ega. Shu sababli ham tekshirish usuli faqat namuna olishni belgilab qolmasdan, analiz sxemasini ham belgilaydi. Analiz sxemasi esa olinadigan namunaning agregat holati, xossalari va analiz usulining imkoniyatlariga bog‘liq. O‘rtacha namuna olish tekshiriladigan moddani sinchiklab qarab chiqishdan boshlanadi. Tekshirishning turi, usuli va maqsadidan kelib chiqib, modda analizga tayyorlanadi. Analizning yutug‘i moddaning analizga qanchalik to‘g‘ri tayyorlanganligiga bog‘liq. Odatda, analizni to‘liq amalga oshirish uchun tekshiriladigan obyektning ozginasi yetarli. Analiz natijasida tekshiriladigan obyektning o‘rtacha tarkibi aniqlanadi, buning uchun o‘rtacha namuna olinadi. *O‘rtacha namuna* — kimyoviy tarkibi, tarkibiy qismlarning obyektда taqsimlanishi va xossalari bilan tekshiriladigan obyektga to‘g‘ri keladigan, analiz uchun

yetarli miqdordagi moddadir. Moddani analizga tayyorlagandan so'ng uni analiz qilishga kirishiladi.

3.2-§. Analiz uchun namuna olish

Analizning maqsadi va obyektning agregat holatiga ko'ra namuna olish turlicha bo'ladi. Obyektning tarkibiga kiradigan modda, atom, atomlar gruppalari (ion, funksional grupp) va boshqalarning sifat va miqdoriy tarkibini aniqlash talab etilganda, tekshiriladigan namuna (obyekt) *qattiq* bo'lsa, oldin sinchiklab qarab chiqiladi, so'ng uning tasodifiy nuqtalaridan muayyan miqdordagi modda parmalab olinadi. Ajratib olingan namuna, zarur bo'lsa, maxsus hovonchalarda yoki tegirmonlarda zaruriy o'lchamgacha maydalanadi. Modda maxsus elaklar yordamida elanib, uning zaruriy o'lchamli qismidan o'rtacha namuna olinadi. Moddalar turli qattqlikka ega bo'lgani uchun uning bir qismi chang holida yo'qotilishi ham mumkin. Buning oldini olish uchun yirik zarrachalar maydalaridan ajratilib, alohida maydalanadi. O'rtacha namuna olish uchun ajratilgan ulush to'liq aralashtirilib, doira yoki kvadrat shaklida maxsus idishlarda bir xil qalinlikda yoyiladi va teng to'rt bo'lakka bo'linadi. Teng qatlamli yoyilgan va to'rt bo'lakka bo'lingan obyektidan qarama-qarshi tomonlari ajratib olinadi. Shu tarzda amal zaruriy tortimli namuna qolmaguncha davom ettiriladi. Bunda har gal oldingisidan kichik yoki yupqa qatlamli kvadrat yoki doiralardan foydalaniladi (3.1-chizma).



3.1-chizma. Qattiq obyektlardan o'rtacha namuna olish: *a, b*-metallarni parmalab namuna olish; *d*-maxsus shaklda namunani yoyish; *e*-teng yoyilgan namunani teng bo'laklarga bo'lish

Agar tekshiriladigan modda *suyuqlik* bo'lsa, uning gomogen yoki geterogen fazali ekanligiga qarab, namuna olinadi. Statsionar suyuqlik yoki quvurda oqayotgan suyuqlikdan namuna turlicha olinadi. Oqayotgan suyuqlikdan muayyan vaqt oralig'i va turli joylardan, turli chuqurliklardan olinadi. Statsionar suyuqlik o'zaro aralashuvchan bo'lsa, uni aralashirgandan so'ng zarur hajmli miqdori olinishi mumkin. Agar u o'zaro aralashmaydigan bo'lsa, suyuqlik tiniqlashgandan so'ng uning teng chuqurliklaridan baravar miqdorlarda maxsus *batometrlar* yordamida namuna olinadi va olingan barcha namunalar qo'shib, mazkur ish zarur miqdorli modda olinmaguncha davom ettiriladi. Agar tekshiriladigan modda *gaz* bo'lsa, namunani maxsus gaz pipetkasi yordamida bevosita olish mumkin. Olinadigan gazning eritmada erimasligini ta'minlash uchun idish (gaz pipetkasi, gazometr) natriy xloridning to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan bo'lishi kerak. Ayrim hollarda, namuna olishdan oldin gazlarni aralashtirishga to'g'ri keladi. Analiz uchun zarur bo'lgan namuna miqdori obyektning turiga qarab turlicha bo'ladi. Qattiq moddalardan *bosh namuna* deb ataladigan birlamchi namuna bir necha kilogramm (rudalar uchun 500-1000 kg) bo'lishi mumkin. Laboratoriya namunasi ancha kam bo'lib, odatda, laboratoriya analizlari uchun ko'pi bilan 1 kg ni tashkil etadi. Analiz uchun olinadigan namuna massasi namuna zarrachalarining o'lchamiga bog'liq bo'ladi. Zarrachalar qancha kichik bo'lsa, namuna massasi shuncha kam bo'ladi. Vakolatli namunaning taqribiy massasini *Richerds-Chechhot formulasidan* foydalanib hisoblash mumkin:

$$m = kd^2,$$

bu yerda, m — vakolatli namuna massasi, kg; d — zarrachalarning eng katta diametri, mm; k — 0,02–1 oralig'idagi qiymatlarni oluvchi empirik koeffitsient. Aniqroq hisoblashlar uchun ko'pincha *Benedetti-Pixler formulasidan* foydalaniladi:

$$\omega = \frac{\rho_0}{s_r^2 P_A \rho N},$$

bu yerda, ω — namunaning optimal massasi, g; s_r — namuna olish xatosini aks ettiradigan nisbiy standart chetlashish; P_A — tarkibida aniqlanadigan A modda bo'lgan tekshiriladigan fazaning ulushi; ρ va ρ_0 — tarkibida aniqlanadigan A modda bo'lgan materialning analiz qilinadigan obyekt va fazadagi zichligi, g/sm³; N — diametri eng katta bo'lgan tegishli zichlikka ega zarrachalarning 1 g materialdagi soni.

Ajratib olingan namuna uch bo'lakka bo'linib, uning bir qismi taxminiy sinashlar uchun, ikkinchi qismi analizning o'zi uchun ishlatiladi. Namunaning uchinchi qismi esa, har ehtimolga qarshi arbitraj analiz uchun saqlab qo'yilishi kerak. Tekshirish uchun olingan modda qancha ko'p bo'lsa, namuna shuncha vakolatli, olingan natija esa ishonchli bo'ladi. Modda maydalanish va namuna olish vaqtida qisman ifloslanishi va yo'qotilishi mumkin. Bular umumiy xatoni ko'paytiradi. Umumiy xato kam miqdorli moddalarni analiz qilishda katta bo'ladi. Olingan namuna darhol analiz qilinmasa, ifloslanish va yo'qotishlarning oldini olgan holda saqlanishi mumkin. Tez parchalanadigan, beqaror obyektlardan olingan namuna mumkin qadar tez analiz qilinishi kerak. Har qanday analiz kamida ikki bosqichda, aksariyat hollarda esa uch bosqichda o'tkaziladi. Dastavval taxminiy sinashlar, so'ngra analiz o'tkaziladi. Obyekt tarkibida aniqlanadigan tarkibiy qism kam bo'lsa, konsentrlash amallari bajariladi. Analizga xalaqit beradigan moddalar esa ajratilishi zarur bo'lib qolishi mumkin.

3.3-§. Taxminiy sinashlar

Analiz vaqtida analiz obyektiga turli reaktivlarni qo'shish natijasida uning tarkibi o'zgarishi mumkin. Shuning uchun, eng avvalo, analiz davomida qo'shilishi mumkin bo'lgan ionlar, moddalar, oksidlovchi va qaytaruvchilar, boshqa tarkibiy qismlarning borligi tekshirib ko'riladi. Taxminiy sinashlar, ko'pincha, quyidagilarni o'z ichiga oladi. *Moddaning tashqi ko'rinishi:* rangi, agregat holati va hidi asosida turli kerakli xulosalar qilinishi mumkin. Masalan, mis (II) birikmalari havorang-ko'k, nikel birikmalari och yashil, kobalt birikmalari pushti, xrom (III) birikmalari to'q yashil va hk. bo'lganligi uchun bunday ranglar asosida tegishli xulosalar chiqariladi. Ayrim moddalar, jumladan, ayrim ionlar *rangsiz alangani* turli xil ranglarga bo'yaydi. Masalan, natriy rangsiz alangani sariq, kaliy — binafsha, kalsiy — g'ishtsimon qizil, stronsiy — qirmizi-qizil, bariy — yashil-sariq, bor, mis, vismut — yashil, qo'rg'oshin, qalay, surma, mishyak — ochko'k rangga bo'yaydi. Bunday ranglarning paydo bo'lishi analitikka tegishli xulosa qilish uchun yordam beradi. *Buraning rangli marvaridlarini olish* asosida ham tegishli xulosalar qilinadi. Tekshiriladigan modda platina simi uchida natriy tetraborat yoki natriy-ammoniy gidrofosfat bilan qizdirilganda, obyekt tarkibidagi moddaga xos rangli «marvaridlar» hosil bo'ladi. Bura marvaridlarining

rangi alanganing oksidlovchi yoki qaytaruvchi qatlamlari uchun har xil bo'ladi (3.1-jadval).

3.1-jadval

Ayrim elementlar «bura marvarid»larining rangi

Element	Oksidlovchi alanga	Qaytaruvchi alanga
Nikel	Qizil-qo'ng'ir	Binafsha-qo'ng'ir
Kobalt	Ko'k	To'q-ko'k
Temir	Qo'ng'ir-yashil	Yashil
Marganets	Binafsha	Rangsiz
Xrom	Zumrad-yashil	Sariq yashil
Mis	Ko'k	Qizil-qo'ng'ir

Alanganing sirtqi qismi oksidlovchi, ichki qismi esa qaytaruvchi bo'ladi. Ma'lumki, bura marvaridlarining rangi uni olish sharoitiga, jumladan, harorat, konsentratsiya va boshqalarga bog'liq. Shuning uchun ham bura marvaridlari asosida aniq xulosalar qilish mumkin bo'lmasada, undan foydalanish mumkin.

Tekshiriladigan modda yopiq nay yoki issiqlikka chidamli probirkada qizdirilsa (*qizdirish nayida isitish*), modda to'liq yoki qisman haydalishi yoxud mutlaqo haydalmasligi mumkin. Agar moddaning bir qismi haydalsa, u qisman uchuvchan, qisman uchmaydigan moddalardan iborat, degan xulosaga kelish mumkin. Modda uchuvchan bo'lmasa, uning tarkibida simob, ammoniy, karbonat, organik va element organik birikmalar yo'qligi haqida xulosa qilinadi. Modda uchuvchan bo'lsa, u hosil qilgan *sublimat*ning rangi (3.2-jadval) bo'yicha tegishli xulosalarni qilish mumkin.

3.2-jadval

Sublimat rangi bilan moddalar tabiati orasidagi bog'liqlik

Sublimat rangi	Obyekt tarkibi
Oq	Ammoniy tuzlari, simob xlorid, simob bromid, mishyak va surma oksidlari
Sariq	Simob va mishyak sulfidlari, simob yodid
Kulrang yoki qora	Organik birikmalar, ayrim yodidlar

Tekshiriladigan obyektga *suyultirilgan* (2 N) (3.3-jadval) va *konsentrlangan* (3.4-jadval) *sulfat kislota* ta'sir ettirilganda turli xil gaz, hid va boshqa belgilarni kuzatish mumkin. Bu belgilar ham tegishli xulosalar qilishga yordam beradi.

Agar tekshiriladigan modda qattiq bo'lsa, uni aniqlash usulining imkoniyatlari asosida eritmaga o'tkazish kerak bo'lishi mumkin. Bunda uning erituvchilarga munosabati o'rganiladi.

3.3-jadval

Suyultirilgan sulfat kislota ta'siri asosida sinash

Ajraladi	Belgisi	Mavjud
O ₂	Hidsiz gaz	Karbonatlar, peroksidlar
SO ₂	Yonayotgan oltingugurt hidi	Sulfidlar, tiosulfatlar
H ₂ S	Palag'da tuxum hidi	Sulfidlar
HCN	Achchiq bodom hidi	Sianidlar
NO ₂	Qo'ng'ir rang gaz	Nitritlar
Cl ₂	Yashil, o'ziga xos hidli gaz	Gipoxloritlar

Moddani eritmaga o'tkazish uchun, avvalo, uning suvda eruvchanligi tekshirib ko'riladi. Modda suvda erimasa, uni sirka, xlorid, suyultirilgan nitrat kislotalarda erishi tekshiriladi. Agar modda birorta kislotada ham erimasa, uning ammiak, ishqorlar, organik erituvchilarda erishi sinab ko'riladi. Modda sinalgan erituvchilardan birortasida erisa, uni shu erituvchida eritib, analizga tayyorlanadi. Agar modda sinalgan erituvchilarning birortasida ham erimasa, uni ketma-ket ayrim erituvchilarda eritib, alohida tekshirish uchun olib qo'yiladi. Agar modda ketma-ket sinalganda ham erimasa, boshqa moddalar ta'siridan eriydigan holatga aylantiriladi.

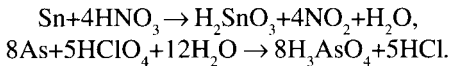
3.4-jadval

Konsentrlangan sulfat kislota ta'siri asosida sinash

Ajraladi	Belgisi	Mavjud
HCl, Cl ₂	Yashil gaz	Xloridlar
CrO ₂ Cl ₂	Qizil-qo'ng'ir gaz	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +CrO ₄ ²⁻ +Cl ⁻
SO ₂	Yonayotgan oltingugurt hidi	Rodanidlar
CO+CO ₂	Hidsiz gaz	Oksalatlar
ClO ₂	Sariq rangli gaz	Xloratlar
HBr+Br ₂	Sariq-qo'ng'ir gaz	Bromidlar
J ₂	Binafsha bug'	Yodidlar
NO ₂	Qo'ng'ir gaz	Nitratlar
O ₂	Hidsiz gaz	Peroksidlar, oksidlar
HF	Uchuvchan gaz	Ftoridlar, ftorsilikatlar

Moddalarni eritish uchun ishlatiladigan kislotalar

Kislota	Eritiladigan obyekt	Ayrim izohlar
HCl	Metallar, metall oksidlari, karbonatlar, oksalatlar, temir rudalari	Qizdirganda kislota uchib ketadi
HF	Silikatlar, silikatli jinslar, minerallar, shisha, sopol	Kremniy SiF ₄ hoida chiqib ketadi. Ortiqcha HF xalaqit beradi, uni H ₂ SO ₄ bilan qizdirib yo'qotish mumkin
HNO ₃ (kons)	Au, Pt, Cr, Al dan boshqa metallar, qotishmalar, sulfidlar, arsenidlar, ayrim organik birikmalar	
HF+HNO ₃	Volfram, molibden, sirkoniy qotishmalari, silikatlar	Ftoridli komplekslar hosil bo'ladi
H ₂ SO ₄ (kons)	Sb, Sn, metall oksidlari, arsenidlar, ferrotitan va hk.	Shisha idishlar yemirilishi mumkin



Metallarning suv va kislotalar bilan ta'sirlashuvini ularning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallari asosida baholash mumkin. Metallning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali qancha kichik bo'lsa, metall shuncha oson eriydi. 3.6-jadvalda ayrim metallarning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallari keltirilgan. Jadvaldan ko'rinadi eng kichik qiymat kalsiyga to'g'ri keladi, u hatto suvda ham eriydi. Potensialning orta borishi bilan metallarning suvda eruvchanligi kamayib boradi. Eng katta potensial oltinga to'g'ri keladi, u hatto konsentrlangan sulfat va nitrat kislotalarda ham erimaydi, uni faqat «zar suvi»dagina eritish mumkin.

Ayrim metallarning normal oks-red potentsiallari

Metall	Ca	Zn	Fe	Sn	Cu	Hg	Au
E _o , D	-2,87	-0,76	-0,44	-0,14	+0,34	+0,91	+1,68

Rux, alyuminiy singari metallar, kremniy va boshqa ayrim metallmaslar ishqorlar eritmalarida eriydi. Moddalarni eritish vaqtida ular erituvchi, kislota va hk. tarkibidagi moddalar hisobiga qisman ifloslanishi mumkin.

3.5-§. Qiyin eriydigan moddalarni eruvchan holatga o'tkazish

Agar tekshiriladigan modda suvda, kislota yoki ishqorlarda erimasa, u quyidagi usullardan biri yordamida eruvchan holatga o'tkazilishi mumkin. Bu usullardan biri *qotishmalar hosil qilish*dir.

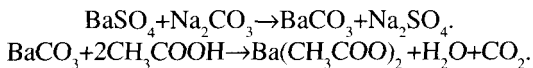
Anorganik moddalarni analiz qilish uchun ularga suyuqlantiruvchi moddalar qo'shib, 300-1000°C bir necha daqiqa yoki soat qizdiriladi. Bunda qiyin eriydigan moddalar oson eriydigan shaklga o'tadi. Bunday maqsadda kislotali, ishqoriy, oksidlovchili suyuqlantiruvchilar ishlatiladi. Kislotali suyuqlantiruvchilar sifatida kaliy piro-sulfat, kaliy gidrosulfat va boshqalarni ishlatish mumkin. Suyuqlantiruvchi ta'sirida hosil bo'lgan sulfat va boshqa moddalar hatto suvda ham eriydi. Ishqoriy va oksidlovchili suyuqlantiruvchilar sifatida natriy karbonat, natriy tetraborat, natriy gidroksid, ularga qo'shilgan kaliy yoki natriy nitrat, kaliy xlorat, natriy peroksid va boshqalar ishlatiladi. 3.7-jadvalda ba'zi namunalarni suyuqlantiruvchi ayrim moddalar keltirilgan.

3.7-jadval

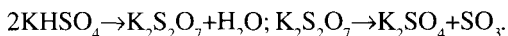
Tekshirish obyektlarini suyuqlantirishda ishlatiladigan moddalar

Suyuqlantiruvchi modda	Suyuqlantirish temperaturasi, °C	Suyuqlantiriladigan modda	Tigel materiali
Na_2CO_3	853	Silikatlar, sulfatlar, fosfatlar	Platina
K_2CO_3	903	Silikatlar, sulfatlar, fosfatlar	Platina
$\text{Na}_2\text{CO}_3 + \text{K}_2\text{CO}_3$	712	Silikatlar, sulfatlar, fosfatlar	Platina
$\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$	1000-1100	Alumosilikatlar, Al, Zr, Sn, Ta, Nb va boshqa metallarning kislorodli birikmalari, nodir metallar minerallari	Platina
NaOH	321	Tabiiy shisha silikatlar, boksitlar, ftoridlar	Nikel, temir, sirkon
$\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_7$	419	Metall oksidlari, kvarts, farfor	Platina
B_2O_3	577	Silikatlar, metall oksidlari	Platina
Na_2O_2	495	Xromli, niobiyli, volframli polimetall rudalar, metallar, qotishmalar	Nikel, temir, sirkon

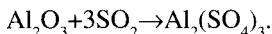
Sodali eritma tayyorlash orqali ko‘plab erimaydigan moddalarni hatto kuchsiz kislotalarda ham eriydigan karbonatlarga aylantirish mumkin. Sodali eritma tayyorlash uchun modda chinni idishda konsentrlangan Na_2CO_3 eritmasining mo‘l miqdorida 5-6 daqiqa davomida qaynatiladi. Bunda natriy karbonat ta’sirida erimaydigan moddalar karbonatlarga aylanadi. Masalan, bariy sulfat kislotalarda ham, ishqorlarda ham, boshqa erituvchilarda ham erimaydi, uni natriy karbonat bilan qaynatganda bariy karbonat hosil bo‘ladi, bariy karbonat esa hatto kuchsiz sirka kislotada ham eriydi.



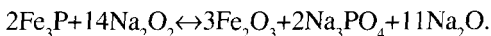
Kaliy pirosulfat yoki kaliy gidrosulfat bilan kuydirish orqali tekshiriladigan modda eruvchan holatga o‘tkazilishi mumkin.



Ajralib chiqayotgan oltingugurt (VI)-oksid metallar oksidlari bilan suvda eruvchan tuzlar hosil qiladi. Masalan, alyuminiy oksidi bilan suvda oson eriydigan alyuminiy sulfat hosil bo‘ladi:



Moddalarni *natriy karbonat va uning turli aralashmalari bilan kuydirish* orqali ham eruvchan holatga o‘tkazish mumkin. Bunday aralashmalar qatoriga natriy karbonatning natriy gidrokarbonat, kaliy karbonat, kaliy nitrat va natriy peroksid bilan aralashmalari kiradi. Masalan, Fe_3P ni eruvchan holatga aylantirish uchun uni natriy peroksidli aralashma bilan qizdirish zarur:



Suyuqlanma issiq suv bilan ishlanganda unda hosil bo‘lgan natriy fosfat, natriy oksid va ortiqcha natriy peroksid erib ketadi. Suvli eritma ajratilgandan keyin cho‘kma kislotada eritiladi va ayrim-ayrim analiz qilinadi. Ayrim hollarda qizdirish orqali suyuqlanma olishning iloji bo‘lmaydi. Bunday moddalarni karbonatlar yoki boshqa birikmalar ishtirokida qizdirganda yaxlit qotishma hosil bo‘ladi (*qizdirib*

yaxlitlash). Bu turdagi qotishma moddalarning kimyoviy yaqinligi, diffuziya, almashinish singari jarayonlar tufayli sodir bo‘lib, moddani pastroq haroratda osonroq eriydigan holatga o‘tkazishga qaratilgan. Ayniqsa, silikatlar bilan ishlash murakkab. Silikatlarni kalsiy yoki magniy karbonat bilan ammoniy tuzlari ishtirokida qizdirganda moddalarning bosqichma-bosqich parchalanishi tufayli eruvchan silikatlar hosil bo‘ladi. Lourens-Smit usuli bo‘yicha silikatlarni kalsiy karbonatning ammoniy xloridli aralashmasi bilan qizdirganda ammoniy xlorid sublimatlanib, undan vodorod xlorid ajraladi. Vodorod xlorid kalsiy karbonat bilan ta’sirlashib, kalsiy xlorid hosil qiladi. Harorat yuqoriroq (1000–1100°C) ko‘tarilganda kalsiy karbonatdan kalsiy oksid ham hosil bo‘ladi. Kalsiy xlorid va kalsiy oksid namunani kalsiy silikat va xloridlarga aylantiradi.

3.6-§. Noma’lum moddani sistematik analiz qilish

O‘tkazilgan barcha sinov va tekshirishlardan so‘ng moddani sistematik analiz qilishga kirishiladi. Analiz qilinuvchi obyekt individual (metall yoki metallmas, biror tuz yoki shunga o‘xshash) moddadan yoki moddalar aralashmasidan iborat bo‘lishi mumkin. Bunda analiz qilinadigan obyektning turi, tarkibi va agregat holatiga ko‘ra analiz usuli va sxemasi tanlanadi. Moddaga kimyoviy ishlov berilganda uni yangi moddalar bilan ifloslantirish xavfi tug‘iladi. Buning oldini olish uchun maxsus toza reaktivlardan foydalanish kerak.

Individual modda analizi. Individual modda tarkibi ma’lum yoki noma’lum bo‘lishi mumkin. Tarkibi ma’lum modda analizida, ko‘pincha, undagi aralashmalar aniqlanishi talab etiladi. Bu hozirgi kunning muhim masalalaridan biri hisoblanadi. Noma’lum tarkibli modda analiz qilinganda, uning kimyoviy tarkibini aniqlash kerak bo‘ladi. Bunda analizning aniqligi va sezgirligi juda muhim ahamiyat kasb etadi. Kimyogar-analitik obyekt tarkibidagi asosiy modda va kirishmalarni aniq topa bilishi kerak. Aralashmalarni topish va aniqlash uchun juda sezgir reaksiya va usullardan foydalaniladi. Bulardan tashqari, moddani konsentrlash usuli ham ishlatiladi.

Aralashmalar analizi. Aralashmalar analiz qilinganda, eng avvalo, analiz taxminiy sinashdan boshlanadi. Bunday sinash vaqtida ammoniy, temir (III) va temir (II), rux, fosfat singari ionlar,

albatta, tekshirilishi kerak. Taxminiy sinashning barcha yuqorida keltirilgan turlari bajarilgandan so'ng sistematik analiz boshlanadi. Xalaqit beruvchi tarkibiy qismlarni ketma-ket ajratib, bajariladigan analizga *sistematik analiz* deyiladi. Agar eritmada xalaqit beruvchi tarkibiy qismlar bo'lmasa, obyektidagi tarkibiy qismlarni eritmaning ayrim ulushlaridan *bo'lib-bo'lib analiz* qilish asosida tekshirish mumkin. Bo'lib-bo'lib analiz qilish uchun anorganik va organik moddalarning xarakterli *o'ziga xos reaksiyalaridan* foydalaniladi. Sistematik analiz sxemasi tanlangan usulga ko'ra turlicha bo'ladi. Biz buni keyinroq qarab chiqamiz (4.4-§). Ko'pchilik hollarda tekshiriladigan obyektlar murakkab tarkibli bo'lganligi uchun ularni turli analiz usullaridan foydalangan holda tekshirishga to'g'ri keladi. Hozirgi vaqtda *analizning fizikaviy usullari* bunday maqsadda keng qo'llanilmoqda. Fizikaviy usullar orasida spektral va kimyoviy spektral analiz, mass-spektrometriya, yadro magnit rezonansi, atom absorpsion spektroskopiya, rentgen spektroskopiyasi usullari muhim ahamiyatga ega. Ularning sezuvchanligi yuqori, aniqligi ham yetarli hisoblanadi. Shuningdek, *xromatografik analiz* usullari ham keng qo'llaniladi (11-bob). Ayrim moddalarni ular hosil qilgan kristallarining shakliga ko'ra bilib olish mumkin. Buning uchun kristallar mikroskop ostida tekshiriladi. Analizning bunday turiga *mikrokristalloskopik analiz* deyiladi. Shuningdek, kam miqdorli moddalarni tekshirishda *tomchi analizdan* foydalaniladi. Tomchi analiz filtr qog'ozini yoki shishacha ustida bajariladi. Reaksiya natijasida hosil bo'lgan rangli eritma yoki cho'kmaning xususiyatiga ko'ra tegishli xulosa qilinadi. Geologik qidiruv ishlarida *kukunlarni ishqalash usuli* keng qo'llaniladi. Geologik qidiruv ekspeditsiyalarida analitiklarning o'zlari bilan mashinalarda eritmalarni tashib yurib analiz qilishlari ancha noqulay. Shuning uchun geologik qidiruv ishlarida geolog-analitiklar quruq reaktivlar, dastali hovoncha singari jihozlar bilan qurollangan bo'lsalar yetarli. Ular tekshiriladigan obyektidan olingan (ho'l bo'lsa quritgan ma'qulroq) namunani hovonchaga solib, reaktiv bilan aralashtirib, ishqalaganda tegishli rang paydo bo'ladi. Shu asosda analitik xulosa qilinadi. Ayrim hollarda sifat analizini tez bajarishga to'g'ri keladi. Hozirgi vaqtda geologlar uchun kichik portativ asboblardan ham mavjud. Markaziy laboratoriyalarda bir vaqtning o'zida o'nlab ionlarni aniqlashga imkon beradigan kvantometrlar va boshqa mukammal asboblardan foydalaniladi.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. *Analizning asosiy obyektlariga nimalar kiradi?*
2. *Vakolatli namuna nima? Uni qanday olish mumkin? Namuna olishga analizning maqsadi ta'sir ko'rsatadimi?*
3. *Qattiq moddalardan namunalar olishning asosiy qoidalarini keltiring.*
4. *Suyuq moddalardan o'rtacha namuna qanday olinadi?*
5. *Gazsimon moddalardan namunalar olishning qanday asosiy qoidalarini bilasiz?*
6. *Namunaning miqdori va namuna olish usuli nima asosida tanlanadi?*
7. *Namunalarni birlamchi ishlash deganda nimani tushunasiz va birlamchi ishlangan namunalar qanday saqlanadi?*
8. *Namuna olish va uni analizga tayyorlashda xatolarning manbalari nimalardan iborat?*
9. *Moddani analizga tayyorlashning asosiy bosqichlarini aytib bering.*
10. *Qanday asosiy taxminiy sinash amallarini bajarish doimo zarur hisoblanadi?*
11. *Taxminiy sinashlardan qanday maqsad ko'zlanadi?*
12. *Moddaning tashqi ko'rinishi bo'yicha qanday xulosalar qilish mumkin?*
13. *Alanga rangi bo'yalishining qanday ahamiyati bor?*
14. *Rangli bura marvaridlari qanday hosil qilinadi? Ular asosida qanday xulosalar qilish mumkin?*
15. *Qizdirish nayida isitish orqali olinadigan sublimatlarning qanday analitik ahamiyati bor?*
16. *Suyultirilgan va konsentrlangan sulfat kislota ta'sir ettirilganda qanday moddalarning hosil bo'lishi qanaqa xulosalar qilishga imkon beradi?*
17. *Moddalar eruvchanligining analitik ahamiyati haqida aytib bering?*
18. *Moddalarning eruvchanligini aniqlash tartibi va ketma-ketligi qanday?*
19. *Suvda erimagan obyektlarni qanday erituvchilarda eritib ko'rish maqsadga muvofiq?*
20. *Agar eritma kuchli kislotali muhitda bo'lsa, qanday moddalar bo'lishi haqida xulosa qilish mumkin?*

21. Agar eritma kuchsiz kislotali, ishqoriy yoki neytral muhitga ega bo'lsa, unda qanday moddalar bo'lishi mumkin?
22. Oksidlovchilarning ishtirokini qanday tekshirib ko'rish mumkin?
23. Moddaning eruvchanligini sinash orqali uni qanday qilib eriydigan holatga o'tkazish mumkin?
24. Moddalarning eruvchanligi ularning qanday xususiyatlariga bog'liq?
25. Tekshiriladigan obyektни eritish uchun erituvchi tanlashning asosiy tamoyillari nimaga asoslangan?
26. Silikatlarni eritishda qanday idishlardan foydalanish mumkin?
27. Analiz qilinadigan moddaning tarkibi, undagi aniqlanadigan tarkibiy qismning taqribiy miqdoriga ko'ra analiz usuli va sxemasi qanday tamoyillar asosida tanlanadi?
28. Kislotalar, ishqorlar va organik erituvchilarda erimaydigan moddalarni qanday qilib eruvchan holatga aylantirish mumkin?
29. Moddalar aralashmasini analiz qilishning umumiy sxemasini keltiring.
30. Tomchi analizi nima, uning qanday afzallik va kamchiliklari bor? U qaysi vaqt qo'llaniladi?
31. Metallarni analiz qilishning umumiy sxemasini keltiring.
32. Zaharli moddalardan namunalar qanday olinadi va analiz qanday bajarilsa maqsadga muvofiq?
33. Biologik obyektlar deganda nimani tushunasiz?
34. Tibbiy obyektlar nima va ulardan namunalar qanday olinadi?
35. Analiz natijalari asosida konlarning ochilishi, korxonalarining qurilishi qanday tamoyillarga asoslangan?

REAKSIYA VA JARAYONLAR TERMODINAMIKASI

4.1-§. Analizning kimyoviy usullari

Moddalarning tarkibini ularning xossalariidan foydalanib, kimyoviy reaksiyalar asosida aniqlash *kimyoviy analiz* usullariga xosdir. Analitik kimyoda foydalaniladigan reaksiyalar *analitik reaksiyalar* deyiladi. Ularga quyidagi talablar qo'yiladi: 1) reaksiya tegishli tashqi effekt (xarakterli rang, cho'kma yoki gaz hosil bo'lishi) bilan sodir bo'lishi kerak; 2) reaksiya tezligi katta bo'lishi kerak; 3) reaksiya amalda qaytmas bo'lishi, ya'ni miqdoriy to'liq o'tishi (oxirigacha borishi) kerak; 4) reaksiya o'ziga xoslikka ega bo'lishi kerak; 5) reaksiyaning sezuvchanligi yuqori bo'lishi kerak.

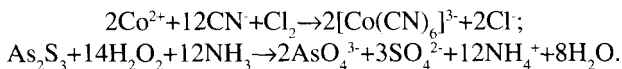
Har qanday analitik reaksiya tegishli sharoitda: pH , reagent konsentratsiyasi, qizdirilganda yoki sovutilganda, begona ionlar, oksidlovchi va qaytaruvchilar, komplekslovchilar ishtirok etmaganda o'tishini ta'minlaydigan reagentlar ishtirokida sodir bo'ladi.

Analitik reaksiyalar quyidagi *vazifalarni* bajaradi: 1) sifatiiy va miqdoriy aniqlashlar; 2) kam eruvchi moddalarni cho'ktirish; 3) erituvchilarda erimaydigan moddalarni eruvchan holatga o'tkazish; 4) aniqlanadigan moddani past oksidlanish darajasidan yuqori oksidlanish darajasiga yoki aksincha, o'tkazish; 5) element va ular birikmalarini ajratish, aralashmalarni tarkibiy qismlarga bo'lish; 6) aniqlashga xalaqit beruvchi moddalarni niqoblash va aksincha; 7) analiz qilinuvchi obyektga har tomonlama ta'sir ko'rsatish (kuydirish, qorishtirish, oksidlash, qaytarish, kislota yoki ishqorlar bilan ishlash, piroliz, pirogidroliz va hk.).

4.2-§. Analitik kimyoda ishlatiladigan reaksiyalarning turlari

Analitik kimyoda quyidagi turdagi reaksiyalar ishlatiladi: 1) kislota-asosli (protolitik); 2) bufer ta'sirli; 3) gidroliz; 4) proton-donor va

proton-akseptor; 5) cho'ktirish, cho'kmalarni eritish; 6) kompleks hosil bo'lish va niqoblash; 7) oksidlanish-qaytarilish; 8) ion almashinish; 9) elektr kimyoviy, 10) katalitik, 11) aralash (oksidlanish-qaytarilish va cho'ktirish-eritish, kislota-asosli va hk.). Masalan: kobalt (II) ionini oksidlab, so'ngra kompleksga bog'lash yoki mishyak (III)-sulfidi cho'kmasini eritish va oksidlash:



Umumiy va xususiy analitik reaksiyalar. Analitik reaksiyalar *umumiy va xususiy* reaksiyalarga bo'linadi. *Umumiy reaksiyalar* deb, bir nechta ion (substrat) bilan reagent orasidagi reaksiyalarga aytiladi. Bunday reaksiyalarga kalsiy, magniy, stronsiy va bariy ionlarining natriy karbonat ta'siridan karbonatlar cho'kmalarni hosil qilishini misol sifatida keltirish mumkin. Umumiy reaksiyalar asosida ionlar bir-biridan ajratiladi. Ionlarni gruppalariga ajratish uchun qo'llaniladigan umumiy reaksiyalarga kirishuvchi reagentlarga *gruppa reaktivi* (reagenti) deyiladi. Gruppa reaktivlari asosida kation va anionlarning turli klassifikatsiyalari tavsifiya qilingan. *Xususiy reaksiyalar* deb, bir-ikki ion (substrat) bilan reagent orasidagi reaksiyalarga aytiladi. Masalan, bariy ioniga kaliy dixromat natriy atsetat ishtirokida ta'sir ettirilsa, bariy xromat sariq rangli cho'kma hosil qiladi. Xususiy reaksiyalar *o'ziga xos (spetsifik) va tanlab ta'sir etuvchi (selektiv)* reaksiyalarga bo'linadi. Masalan, bariy va qo'rg'oshin (II) ionlari kaliy dixromat bilan sariq rangli cho'kma hosil qiladi, boshqa ionlar bunday cho'kma hosil qilmaydi. Shuning uchun bu reaksiya tanlab ta'sir etuvchidir. Qo'rg'oshin ionini ajratilsa, bu reaksiya spetsifik reaksiyaga aylanadi. Spesifik reaksiyalarga kiruvchi reagentlar qancha ko'p bo'lsa, analiz shuncha oson boradi.

4.3-§. Ionlarning analitik klassifikatsiyalari va davriy qonun

1869-yilda D.I. Mendeleevning davriy qonuni e'lon qilinganidan keyingi o'tgan davr ichida bu qonun kimyo, fizika, boshqa tabiiy fanlar, falsafa, mantiq va o'zga fanlarning rivojlanishiga katta hissa qo'shdi. Davriy qonun analitik kimyoning rivojida ham ulkan rol o'ynab kelmoqda. Elementlarning davriy sistemadagi o'rniga qarab,

ulardan hosil bo'lgan moddalarning xossalarini oldindan aytib berish mumkin bo'lganligi sababli yangi analitik reaksiyalarni ochish imkoniyati tug'iladi. Elementlarning davriy sistemadagi o'rni asosida ularning yuqori va past valentliklarini, ulardan tashkil topgan moddalarning turlari va xossalarini, bu moddalarning suvda, kislota, ishqor va boshqa erituvchilarda eruvchanligini, oksidlanish-qaytarilish, kislota-asos, komplekslanish singari xossalarini izohlash mumkin. Elementlarning davriy sistemadagi o'rniga qarab, ularning rangli birikmalar hosil qilish imkoniyatlarini ham baholash mumkin. Xullas, davriy qonun va sistema analitik kimyo uchun beqiyos ahamiyatga ega. Kation va anionlarning analitik klassifikatsiyalarini ham davriy qonun va sistema asosida izohlash mumkin. Kation va anionlarning mavjud klassifikatsiyalari ularning umumiy reaksiyalari bo'yicha hosil qilgan birikmalarining eruvchanligiga asoslangan. Anorganik kationlarni (NH_4^+ dan tashqari) davriy sistema gruppalari bo'ylab ham bo'lish mumkin, biroq anionlarni bunday bo'lishning imkoni yo'q, chunki ayrim anionlar ikki yoki undan ortiq elementlar gruppalaridan iborat, shuningdek, bir elementning o'zi bir necha anion hosil qiladi. Masalan, oltingugurt S^{2-} , SO_3^{2-} , SO_4^{2-} , $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, $\text{S}_2\text{O}_7^{2-}$ SCN^- va shu singari anionlarga ega. Shubhasiz, bu anionlarda turli xossa va xususiyatlar mavjud. Bundan tashqari, ayrim kationlarni tashkil qiladigan metallar ham bir necha xil valentlikka ega bo'lgan ionlar hosil qiladi. Masalan, Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Mn^{2+} , Mn^{3+} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- va hokazo. Davriy sistemada elementlar gruppalariga o'z tashqi energetik pog'onasidagi elektronlari asosida bo'linsa, kationlar va anionlar turli xil reaktivlarga bo'lgan munosabati asosida bo'linadi. Ionlarning analitik klassifikatsiyalari bilan davriy qonun o'rtasida muayyan bog'liqlik bo'lib, uni quyida ko'rib chiqamiz.

Ionlarni analitik gruppalariga bo'lishda turli tamoyillarga asoslaniladi: 1) ionlarni kam eruvchan birikmalar holda cho'ktrish; 2) ionlarni metallar bilan qaytarish; 3) ionlarning adsorbsion xususiyatlari va boshqalar.

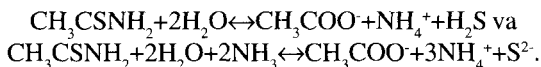
Anorganik moddalarni sifat jihatidan tekshirganda, asosan, tuzlar, kislotalar va asoslar eritmaları ishlatiladi. Bu moddalar suvdagi eritmalarda, ko'pincha dissotsilangan holda bo'ladi. Shuning uchun ham elektrolitlar suvdagi eritmalarining kimyoviy analizi ionlarni topishga qaratiladi. Ionlarni topishni osonlashtirish uchun ularni turli gruppalariga bo'lish qulay. Ionlarning eng keng tarqalgan *vodorod sulfidli* klassifikatsiyasi bo'yicha barcha anorganik kationlar ikki katta

gruppaga bo'linadi: 1) vodorod sulfid yoki ammoniy sulfid bilan cho'kadigan kationlar; 2) vodorod sulfid yoki ammoniy sulfid bilan cho'kmaydigan kationlar. Sulfidlari suvda eriydigan metallarning ionlari o'z navbatida ammoniy karbonat bilan cho'kadigan va cho'kmaydigan ionlarga bo'linadi. Bu klassifikatsiya bo'yicha kationlar 5 gruppaga bo'linadi. Birinchi grupp kationlari: ammoniy, kaliy, natriy, rubidiy, seziy, litiy, fransiy, magniy. Bu gruppning reagenti yo'q, ularning ko'pchiligi (ammoniy va magniy ionlaridan tashqari) davriy sistemaning IA gruppasida joylashgan *s-elementlardan* tashkil topgan. Ikkinchi grupp kationlari: kalsiy, stronsiy, bariy va radiy. Bu kationlar ammiakli bufer (ammoniy gidroksid+ammoniy xlorid, pH=9,26) ishtirokida ammoniy karbonat ta'siridan karbonatlar holida cho'kadi. Ularni tashkil etgan elementlar davriy sistemaning IIA gruppaidagi *s-elementlardir*. Uchinchi grupp kationlari: berilliy, alyuminiy, titan (IV), xrom (III), marganets (II), temir (II), temir (III), kobalt (II), nikel (II) va rux. Bu ionlardan alyuminiy, berilliy, xrom (III) neytral yoki kuchsiz ishqoriy muhitda (pH=9,26) ammoniy sulfid ta'sirida suvda erimaydigan gidroksidlar va qolganlari sulfidlar hosil qiladi. Uchinchi grupp kationlari birinchi va ikkinchi gruppalar kationlaridan sulfidlarining suvda erimasligi bilan farqlanadi. Birinchi va ikkinchi gruppalarning sulfidlari esa suvda yaxshi eriydi. Bu kationlardan berilliy *s-element*, alyuminiy *p-element* va qolganlari *d-elementlardir*. To'rtinchi grupp kationlari: mis (II), simob (II), vismut (III), kadmiy, qalay (II) va qalay (IV), surma (III) va surma (V), mishyak (III) va mishyak (V) vodorod sulfid bilan xlorid kislotali (pH=0,5) eritmada sulfidlar va polisulfidlar hosil qilib cho'kadi. Uchinchi grupp sulfidlari esa bu sharoitda cho'kmaydi. Bu grupp kationlaridan vismut, qalay, surma va mishyak *p-elementlar*, qolganlari esa *d-elementlardan* iborat. Ushbu grupp ikki gruppachaga bo'linadi. Mis gruppachasi ionlari (mis (II), simob (II), vismut (III) va kadmiy) hosil qilgan sulfidlar kislota va ishqorlarda amalda erimaydi yoki kislotalarda qiyinchilik bilan eriydi. Qalay gruppachasi kationlari (Sb^{3+} , surma (V), mishyak (III) va mishyak (V), Sn^{2+} , Sn^{4+}) hosil qilgan polisulfidlar ishqorlarda va ishqoriy muhitda natriy sulfidga eriydi. Bu ionlarni tashkil etuvchi Cu, Hg va Cd *d-elementlar* bo'lib, qolganlari *p-elementlardir*. Beshinchi grupp kationlaridan kumush (I), simob (I) *d-elementlardan* va qo'rg'oshin (II) esa *p-elementdan* tashkil topgan. Bu kationlar sovuq sharoitda xlorid kislota yoki xloridlar ta'sirida cho'kadi. To'rtinchi va beshinchi

gruppa kationlarini boshqacha bo'lish ham mumkin, biroq bunday bo'lish metodik mantiqqa ega emas, chunki barcha kationlar aralashmasi analiz qilinganda, eng avvalo, xlorid kislotasi ta'sirida xloridlar hosil qilib cho'kadigan kumush, simob (I) va qo'rg'oshin (II) ionlari cho'ktiriladi. So'ngra IV gruppa kationlari $pH=0,5$ bo'lganda sulfid va polisulfidlar shaklida, undan so'ng III gruppa kationlari $pH=9,26$ bo'lganda gidroksid va sulfidlar shaklida, keyin II gruppa kationlari karbonatlar shaklida ($pH=9,26$) cho'ktiriladi. Xalaqit beruvchi ionlarni ketma-ket ajratish tartibida qilinadigan bu tarzda analizga *sistematik analiz* deyiladi.

Hozirgi vaqtda kationlarning kislotasi-asosli va boshqa klassifikatsiyalari ham ma'lum bo'lib, kislotasi-asosli klassifikatsiyaga ko'ra kationlar sulfat va xlorid kislotalar, o'yuvchi ishqorlar va ammiakka bo'lgan munosabatiga mos ravishda 6 ta gruppaga bo'linadi. Birinchi gruppa kationlariga mineral kislotalar va ishqorlarda cho'kmaydigan, gruppa reagentiga ega bo'lmagan ammoniy, kaliy va natriy kationlari kiradi. Ikkinchi gruppa kationlariga xlorid kislotasi ta'sirida xloridlar holda cho'kadigan kumush, simob (I) va qo'rg'oshin (II) kationlari, uchinchi gruppa kationlariga bariy, stronsiy, kalsiy singari sulfat kislotasi ta'sirida cho'kadigan, to'rtinchi gruppa kationlariga mo'l ishqor qo'shilganda cho'kmaga tushmaydigan rux, alyuminiy, xrom (III), qalay (II) va qalay (IV), mishyak (III) va mishyak (V) kationlari, beshinchi gruppa kationlariga esa ishqorlar ta'siridan cho'kadigan temir (II) va temir (III), marganets (II), magniy, vismut (III), surma (III) va surma (V) kationlari kiradi. Oltinchi gruppa kationlariga 25 % li ammiak ta'sirida (ayniqsa, ammoniy xlorid ishtirokida) cho'kkan gidroksidlari erib, ammiakatlar hosil qiladigan simob (II), mis (II), kadmiy, kobalt (II) va nikel (II) kationlari kiradi. Bu klassifikatsiyalardan tashqari fosfatli-ammiakli, sulfidli-ishqorli (ikki ko'rinishda), tioatsetamidli va boshqa klassifikatsiyalar (4.1-jadval) ham taklif qilingan.

Fosfatli-ammiakli klassifikatsiya fosfatlarning suv, kuchli va kuchsiz kislotalar, ishqorlar, shuningdek, ammiakning suvli eritmalaridagi eruvchanligiga asoslangan. Sulfidli-ishqorli klassifikatsiya ammoniy sulfidni ishlatishga asoslangan bo'lib, bu usul vodorod sulfidli va vodorod sulfidsiz usullarning oraliq ko'rinishidir. Tioatsetamidli usul vodorod sulfid va ammoniy sulfidni tioatsetamid bilan almashtirishga asoslangan bo'lib, tioatsetamid suvli eritmalarida gidroliz tufayli vodorod sulfid yoki ammoniy sulfid hosil qiladi:



Bu usulda kationlarni gruppalarga ajratish uchun ketma-ket vodorod xlorid kislotasi, tioatsetamid (pH ning turli qiymatlari) va ammoniy karbonat ishlatiladi.

4.1-jadval

Kationlarning boshqa klassifikatsiyalari

Gruppalari	Ammiakli-fosfatli	Sulfidli-ishqorli		Tioatsetamidli
		1-ko'rinish	2-ko'rinish	
I	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$
II	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Fe}^{2+}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}, \text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Bi}^{3+}, (\text{Pb}^{2+})$
	$\text{Fe}^{3+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{IV}, \text{Sb}^{III}, \text{Sb}^V, \text{As}^{III}, \text{As}^V, \text{Zn}^{2+}$		$\text{Hg}^{2+}, \text{Sn}^{IV}, \text{Sb}^{III}, \text{Sb}^V, \text{As}^{III}, \text{As}^V$
III	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{IV}, \text{Sb}^{III}, \text{Sb}^V, \text{As}^{III}, \text{As}^V, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Zn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}, \text{Mn}^{2+}$
IV	$\text{Sn}^{2+}, \text{Sn}^{IV}, \text{Sb}^{III}, \text{Sb}^V, \text{As}^{III}, \text{As}^V$	$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}, \text{Al}^{3+}, \text{Cr}^{3+}$	$\text{Cu}^{2+}, \text{Cd}^{2+}, \text{Hg}^{2+}, \text{Co}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Ni}^{2+}, \text{Bi}^{3+}$	$\text{Ba}^{2+}, \text{Sr}^{2+}, \text{Ca}^{2+}$
			$\text{Mg}^{2+}, \text{Mn}^{2+}$	
V	$\text{Ag}^+, [\text{Hg}_2]^{2+}, \text{Pb}^{2+}$	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+$	$\text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NH}_4^+, \text{Mg}^{2+}$

Yuqorida aytib o'tilgan klassifikatsiyalar ichida eng mukammal va izchil klassifikatsiya vodorod sulfidli klassifikatsiyadir. Shuning uchun ham, ko'pincha, shu klassifikatsiya qo'llaniladi. Hozirgi vaqtda vodorod sulfidning zaharli ekanligi hisobga olinib, kislotasi-asosli klassifikatsiyadan foydalanilmogda.

Anionlarni gruppalarga ajratish uchun turli sxemalar taklif etilgan bo'lsa-da, izchil va mukammal sxema hamon yo'q. Anionlarni ham kationlar singari gruppalarga bo'lish maqsadga muvofiq. Shunday klassifikatsiya A.P.Kreshkov tomonidan taklif qilingan: Birinchi gruppasi anionlariga bariyli tuzlari suvda eruvchan anionlar: nitrat, nitrit, atsetat, permanganat, manganat, xlorid, bromid, yodid, rodanid, sianid, sulfid,

ferrosianid va ferrisianidlar kiradi. Bu gruppada anionlarining reagenti yo'k, biroq bu gruppada anionlarini kumushning suvda eruvchan tuzi kumush nitrat ta'sirida ikki gruppaga ajratish mumkin. Kumush nitrat ta'sirida xlorid, bromid, yodid, sulfid, rodanid, sianid, ferrosianid va ferrisianidlar cho'kmalar hosil qiladi. Ikkinchi gruppada anionlariga bariyli tuzlari suvda kam eriydigan sulfat, sulfit, tiosulfat, borat, karbonat, oksalat, ftorid, xromat, silikat, dixromat, fosfit, fosfat singari anionlar kiradi. Bu gruppada anionlari bariy xlorid yoki bariy nitrat ta'sirida tegishli cho'kmalar hosil qiladi. Anionlarni analiz qilishning sistematiq, yarim sistematiq va bo'lib-bo'lib qilinadigan uch usuli ma'lum. Sistematiq analiz usulida anionlar gruppalariga maxsus gruppada reagentlari ta'sirida ajratiladi va ketma-ket topiladi. Bu usul odatda kam sonli aralashmalar analizi uchun qo'llaniladi. *Yarim sistematiq analizda* anionlar gruppalariga ajratilgandan so'ng eritmaning ayrim ulushlaridan bo'lib-bo'lib analiz qilish usulida tekshiriladi. Bo'lib-bo'lib analiz qilish usulida anionlar eritmaning ayrim ulushlaridan tegishli selektiv reagentlar yordamida tekshiriladi. Bu usullar orasida yarim sistematiq analiz eng qulayi bo'lib, unda sistematiq va bo'lib-bo'lib analiz qilish usullarining afzalliklaridan foydalaniladi.

Biz yuqorida elementlarning davriy sistemadagi o'rni ularning va birikmalarining xossalari ta'sir ko'rsatishini aytib o'tgan edik. Elementlar birikmalarining eruvchanligi muhim ahamiyatli qiymat bo'lib, eruvchanlik ionlarni hosil qilgan elementlarning radiusi, zaryadi, elektron tuzilishi va ionning potensialiga bog'liq (4.2-jadval). Ma'lumki, ionlar elektron pog'onalarining oshib borishi ular yadrolarining tashqi elektronlarni tortish kuchining kamayishiga va qutblanganligining ortishiga olib keladi. Vodород sulfidli klassifikatsiyaning IV va V gruppalari kationlari kuchli polyarizatorlar bo'lib, ular juda yengil deformatsiyalanishi mumkin. Deformatsiya natijasida tashqi elektron pog'onalar ionning yadrosiga nisbatan birmuncha siljiydi va elektronlarning o'zaro tortilishi o'zgaradi. Shuning uchun ham ularning sulfidlari amalda suvda erimaydi. Qalay gruppachasi kationlarining ion potentsiali (z/r , z -zaryad, r -radius) ancha yuqori bo'lganligi uchun ular mineral kislotalarda qiyin eriydigan sulfidlar va tiotuzlar hosil qiladi. Agar rux, kadmiy va simob (II) ionlarining sulfidlariga nazar tashlasak (4.2-jadval), elementlar tartib raqamlari, ionlarning radiuslari, elektron pog'onalarining oshishiga va ion potentsialining kamayishiga hamda oqibatda sulfidlar barqarorligining oshishiga guvoh bo'lamiz.

Rux, kadmiy va simob (II) sulfidlarining eruvchanligi

Ion	Elementning tartib raqami	Ionning electron tuzilishi	Ion potentsiali, eV	Ion radiusi, Å	Sulfidning eruvchanlik ko'paytmasi
Zn ²⁺	30	2,8,8,18	2,4	0,83	1,2·10 ⁻²³
Cd ²⁺	48	2,8,18,18	1,9	1,03	3,6·10 ⁻²⁹
Hg ²⁺	56	2,8,18,32,18	1,75	1,12	4,0·10 ⁻⁵³

Jadvaldan ko'rinadiki, ionlar potentsiallarining kamayishi sulfidlar eruvchanligining kamayishiga olib keladi. Agar shu ionlarning gidroksidlari olinsa, ion potentsiali qancha katta bo'lsa, ularning eruvchanligi shuncha kam bo'lishini ko'ramiz. Bunday hol kationni qurshab olgan anionning xossalari bilan tushuntiriladi. Cho'kmalarning eruvchanligi kristall panjaraning tuzilishi, undagi ionlar orasidagi bog'lanish energiyasining kuchi va gidratlanish energiyasiga bog'liq. Bog'lanish energiyasi qancha katta bo'lsa, cho'kma shuncha kam eruvchan bo'ladi. Bog'lanish energiyasi esa ionlarning radiusiga bog'liq. Masalan, magniyning ($r=0,66 \text{ Å}$) fluorid ($r=1,33 \text{ Å}$) ion bilan hosil qilgan birikmasi suvda yomon erigani holda, uning xlorid ($r=1,82 \text{ Å}$) ion bilan hosil qilgan birikmasi suvda yaxshi eriydi. Shuningdek, kalsiy ($r=1,06 \text{ Å}$), stronsiy ($r=1,27 \text{ Å}$), bariy ($r=1,43 \text{ Å}$) kationlarining karbonatlari ($r=2,57 \text{ Å}$) suvda yomon eriydi, biroq sulfatlari ($r=2,95 \text{ Å}$) turli eruvchanlikka ega (4.2-jadval). Kalsiy sulfat ancha yaxshi, stronsiy sulfat kamroq va bariy sulfat esa kam eriydi. Agar anionning radiusi yanada oshsa, eruvchanlikning ancha ortishini ko'ramiz. Masalan, shu kationlarning xromatlari ($r=3,0 \text{ Å}$) olinsa, bariyning xromati kam, qolgan kationlarning xromatlari ancha yaxshi erishini ko'ramiz (4.3-jadval).

Ikkinchi grupp kationlari sulfat, xromat va karbonatlarining eruvchanligi

Kation	Kation radiusi, Å	Karbonat (ion radiusi, 2,57 Å)	Sulfat (ion radiusi, 2,95 Å)	Xromat (ion radiusi, 3,00 Å)
Ca ²⁺	1,06	4,8·10 ⁻⁹	2,37·10 ⁻⁵	7,1·10 ⁻⁴
Sr ²⁺	1,27	1,1·10 ⁻¹⁰	3,2·10 ⁻⁷	3,6·10 ⁻⁵
Ba ²⁺	1,43	5,1·10 ⁻⁹	1,1·10 ⁻¹⁰	1,2·10 ⁻¹⁰

Biz har xil ionlar birikmalarining turli rangga ega ekanligini bilamiz. Ionlarning turli rangga bo'yalgan birikmalar hosil qilishi, ularning nurni turlicha yutishiga bog'liq. Ionlarga tushayotgan nur ularga har xil ta'sir etib, turlicha qo'zg'atadi. Ionni nur qancha yengil qo'zg'atsa, spektr shuncha ko'rinadigan sohada bo'ladi va eritma rangli bo'ladi. Shuning uchun ham d-elektron orbitalari to'la bo'lmagan ionlar yengil qutblanadi va ularning eritmalari rangli bo'ladi.

Misol tariqasida quyidagi ionlarning (4.4-jadval) xloridlarini olsak, elementlar d-orbitalarida elektronlar to'la bo'lmagani uchun ular turli intensivlikka ega rangli birikmalar hosil qiladi.

4.4-jadval

Ayrim ionlar elektron tuzilishining rangiga ta'siri

Ion	Elementning elektron tuzilishi	Ionning elektron tuzilishi	Eritmasining rangi
Cr ³⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵ 4s ¹	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ³	To'q yashil
Fe ³⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁶ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁵	Qo'ng'ir
Co ²⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁷	Pushti
Ni ²⁺	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁹ 4s ²	1s ² 2s ² 2p ⁶ 3s ² 3p ⁶ 3d ⁹	Och yashil

Ushbu qatorda d-elektron orbitalida elektronlar sonining oshishi rang intensivligining kamayishiga olib kelishini ko'ramiz. Eritmalar rangining o'zgarishini ham ionlar deformatsiyalanishining o'zgarishi bilan tushuntirish mumkin. Masalan, Co²⁺ ionining pushti rangli ekanligi jadvaldan ko'rinib turibdi. Agar shu eritmaga rangsiz sulfid eritmasi qo'shilsa, kobalt ionining kuchli intensivlikka ega bo'lgan qora rangli CoS cho'kmasi hosil bo'ladi. Ionlar rangi intensivligining o'zgarishi ionning oson qutblanishi va deformatsiyalanishi bilan tushuntirilishi mumkin. Shuningdek, rangsiz ionlar eritmalariga rangsiz ionlar eritmalari qo'shilsa, hosil bo'lgan yangi modda eritmasi rangli bo'lishi mumkin. Masalan, rangsiz simob (II) ion eritmasiga rangsiz kaliy yodid eritmasi qo'shilsa, qizil rangli Hg₂ cho'kmasi, unga rangsiz sulfid eritmasi qo'shilganda esa simob (r=1,1 Å) ionining oson deformatsiyalanishi natijasida uning qora rangli HgS cho'kmasi hosil bo'lishini ko'ramiz.

4.4-§. Reaksiyalarning seziluvchanligi

Reaksiyalarning seziluvchanligi, yuqorida aytilganiday, ayni usul yordamida moddaning topilishi (aniqlanishi) mumkin bo'lgan eng kam miqdoridir. Reaksiyalarning seziluvchanligi ularni o'tkazish sharoitiga bog'liq. Topilish minimumi, minimal konsentratsiya va suyultirish chegarasi tushunchalari reaksiyalarning seziluvchanligi bilan bevosita bog'liq. *Topilish minimumi* – aniqlanadigan moddaning berilgan eritmadan yoki aralashmadan topilishi mumkin bo'lgan (mikrogrammlarda o'lchanadigan, $1 \text{ mkg} = 1 \text{ gamma}$) eng kam miqdoridir. Topilish minimumi qancha kichik bo'lsa, reaksiya shuncha seziluvchan bo'ladi. Shuni ham ta'kidlash o'rinliki, topilish minimumi reaksiyalarning seziluvchanligini to'liq ifodalab berolmaydi, chunki eritmada moddaning absolyut miqdori (g) emas, balki uning konsentratsiyasi ham ahamiyatga ega. Shuning uchun minimal konsentratsiya va suyultirish chegarasi tushunchalari kiritilgan. *Minimal konsentratsiya* berilgan reaksiya yordamida moddaning eritmadagi aniqlanishi mumkin bo'lgan eng kam konsentratsiyasidir. Tarkibida 1 g aniqlanadigan modda bo'lgan eritmaning ushbu reaksiya yordamida topiladigan millilitrlar soniga *suyultirish chegarasi* deyiladi. Bu kattaliklar o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$V_{\min} = \frac{mW_{\text{uez}}}{10^6}, \quad W_{\text{uez}} = \frac{1}{c_{\min}} = V_{\min} 10^6,$$

bu yerda, m – topilish minimumi; c_{\min} – minimal konsentratsiya; W_{uez} – suyultirish chegarasi, V_{\min} – minimal hajm. Juda seziluvchan reaksiyalardan foydalanganda izlanayotgan ionning nihoyatda oz miqdorini ham topish mumkin. Shuning uchun ham reaksiyalarning seziluvchanligi katta ahamiyatga ega. Juda seziluvchan reaksiyalar asosiy moddalarga aralashgan begona moddalarning «asari»ni ham aniqlashga imkon beradi. Hozirgi paytda moddalarning asarini aniqlash katta ahamiyatga ega. IYUPAK ning tavsiyasiga binoan moddalarning asarini quyidagilarga bo'lish mumkin: asliy asar – 10^{-2} - $10^{-4} \text{ mln ulush}$; mikroasar 10^{-4} - $10^{-7} \text{ mln ulush}$; nano-asar 10^{-7} - $10^{-10} \text{ mln ulush}$; piko-asar 10^{-10} - $10^{-14} \text{ mln ulush}$. Agar modda tarkibidagi aniqlanadigan tarkibiy qism 100 - 1% ni tashkil etsa, u *asosiy*, 1 - $0,01 \%$ ni tashkil etsa *asosiy bo'lmagan* tarkibiy qism, $0,01 \%$ dan kam bo'lsa *asariy tarkibiy qism* deyiladi. Hozirgi vaqtda asariy tarkibiy qismlarni aniqlashning to'g'riligini oshirish uchun standart namunalalar

ishlab chiqarilmoqda. Ayrim hollarda asariy tarkibiy qismlarning analizida yo‘l qo‘yiladigan xatolarning oldini olish (asariy tarkibiy qismning reaksiyasi) uchun *xolis (salt)* tajriba o‘tkaziladi. Reaksiyalarning sezuvchanligini oshirish maqsadida reaksiyani o‘tkazishning zaruriy sharoiti yaratiladi, eritma yoki modda konsentrlanadi, xalaqit beruvchilar ajratiladi.

Analitik kimyoda kislota-asosli, oksidlanish-qaytarilish, komplekslanish, cho‘ktirish-eritish va boshqa reaksiyalar, moddalarni topish, ajratish, konsentrlash, analizga tayyorlash, aniqlash va sh.k. jarayonlarida keng qo‘llaniladi. Har qanday reaksiya va jarayon mumkin qadar oxirigacha borishi kerak. Ayniqsa, miqdoriy aniqlashlarda reaksiyalarning oxirigacha, miqdoriy to‘la sodir bo‘lishi juda muhim hisoblanadi. Shuning uchun ham analitik kimyoda kimyoviy muvozanatga katta e‘tibor beriladi. Kimyoviy muvozanatning konstantasi asosida reaksiyalarning yo‘nalishi to‘g‘risida xulosalar qilinadi. Analitik kimyoda, ko‘pincha, analiz eritmalarida o‘tkaziladi. Ma‘lumki, har qanday erituvchi erigan moddaning holatiga tegishli ta‘sir ko‘rsatadi. Bundan tashqari, moddaning eritmadagi holatiga muhit ham katta ta‘sir etadi. Muhitga mos ravishda eritmadagi ionlar turli holatda bo‘lishi mumkin (4.5-jadval).

4.5-jadval

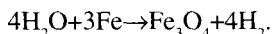
Muhitning ionlar holatiga ta‘siri

Kislotali muhit		Neytral muhit	Ishqoriy muhit	
Kuchli	Kuchsiz		Kuchsiz	Kuchli
H_2SO_4 , HSO_4^-	HSO_4^- , SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
H_2CO_3 , H_3PO_4 , $H_2PO_4^-$	H_2CO_3 , HCO_3^- , $H_2PO_4^-$	HCO_3^- , $H_2PO_4^-$, HPO_4^{2-}	HCO_3^- , CO_3^{2-} , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-}	CO_3^{2-} , PO_4^{3-}
$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$ yoki Zn^{2+}	$[Zn(H_2O)_4]^{2+}$, $[Zn(H_2O)_3OH]^+$, $ZnOH^+$, Zn^{2+}	$Zn(H_2O)_2(OH)_2$, $Zn(OH)_2$	$[Zn(H_2O)(OH)_3]$, $HZnO_2 \cdot H_2O$	$Zn(H_2O)(OH)_3$, $ZnO_2 \cdot 2H_2O$
$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, Al^{3+}	$[Al(H_2O)_6]^{3+}$, $[Al(H_2O)_5(OH)]^{2+}$, $[Al(H_2O)_4(OH)_2]^+$, Al^{3+} , $AlOH^{2+}$, $Al(OH)_2^+$	$Al(H_2O)_3(OH)_3$, $Al(OH)_3$	$Al(H_2O)_3(OH)_3$, $[Al(H_2O)_2(OH)_4]$, $Al(OH)_3$, $H_2AlO_3 \cdot H_2O$	$[Al(H_2O)_2(OH)_4]$, $[Al(OH)_6]^{3-}$, $AlO_2 \cdot 3H_2O$, $HAIO_2 \cdot 3H_2O$, $(AlO_3)^{3-} \cdot 3H_2O$

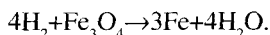
Jadvaldan ko‘rinadiki, kationlar suvli eritmalarda gidratlar hosil qiladi. Ion va molekular erituvchi molekulari bilan hosil qilgan birikmalar umumiy holda *solvatlar* deb yuritiladi. Modda bilan erituvchi orasida solvatlar hosil bo‘lish jarayoniga *solvatlanish* deb, xususiy holda suv molekulari bilan modda orasidagi gidratlar hosil bo‘lish jarayoniga *gidratlanish* deb aytiladi.

4.5-§. Reaksiyalarning qaytarligi

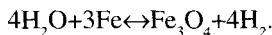
Kimyoda barcha reaksiyalar qaytar va qaytmas reaksiyalarga bo‘linadi. 1783-yilda fransuz olimi A.Lavuazye suv bug‘i bilan qattiq qizdirilgan temir metali orasidagi reaksiya yordamida suvning vodorod va kisloroddan iboratligini isbotlagan edi. Ushbu reaksiyani quyidagicha ifodalash mumkin:



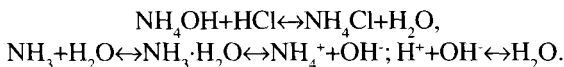
Agar yuqoridagi tajriba o‘tkazilgan haroratda temir (II, III) oksidi ustidan vodorod gazi o‘tkazilsa, teskari reaksiya sodir bo‘lib, suv bug‘i va temir metali hosil bo‘lishini ko‘ramiz:



Bu tenglamalar bir-birining teskarisi ekanligi ko‘rinib turibdi. Bunday reaksiyalarga *qaytar* reaksiyalar deyiladi. U quyidagicha yoziladi:

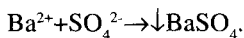


Bir xil sharoitda har ikkala reaksiya bir vaqtning o‘zida ham o‘ngga, ham chapga yo‘nalgan. Bunday reaksiyalar amalda ko‘p uchraydi. Masalan:

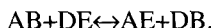


Ammoniy gidroksid bilan xlorid kislota orasidagi reaksiya o‘ngga siljiganda kislota-asosli reaksiya bo‘lsa, chapga siljiganda gidrolizlanish reaksiyasi bo‘ladi. Aksariyat hollarda almashinish

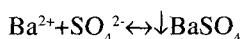
reaksiyalari bir tomonga yoʻnalgan boʻlib, bunday reaksiyalar amalda *qaytmas reaksiyalar* deyiladi:



Bu reaksiyada choʻkma tushadi, choʻkmaning hosil boʻlishi reaksiyani oʻngga siljitadi. Eritmalarda analitik almashinish reaksiyalarining sodir boʻlishi Bertolle qoidasiga boʻysunadi. Agar AB va DE moddalar aralashtirilsa, reaksiya maʼlum vaqtdan soʻng toʻxtaydi va eritmada toʻrtta birikma (AB, DE, AE, DB) hosil boʻladi:



Bunday holatda reaksiyaga kirishuvchi va reaksiya natijasida hosil boʻluvchi moddalar suvda yaxshi erishi kuzatiladi. Agar hech boʻlmaganda bitta modda suvda erimasa yoki gaz holida ajralib chiqsa, bunday reaksiyalar oxirigacha boradi. Aslida reaksiya natijasida hosil boʻlgan moddalar reaksiya sferasidan chiqib ketmaydi. Shunday ekan, har qanday reaksiya maʼlum darajada qaytar boʻladi, hatto erimaslikning etaloni, deb qabul qilingan bariy sulfatning hosil boʻlish reaksiyasi ham qaytar boʻlib, eritmada, albatta, bariy va sulfat ionlari boʻladi. Shuning uchun ham bu reaksiyaning tenglamasini



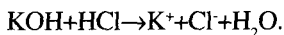
shaklda yozish kerak.

Hozirgi vaqtda almashinish reaksiyalarining yoʻnalishi haqida quyidagi qoidalar maʼlum:

1) Agar bir-biri bilan toʻqnashuvchi ionlar noelektrolit moddalar hosil qilmasa, bunday reaksiyalar natijasida yangi moddalar hosil boʻlmaydi, eritmada faqat ionlargina boʻladi.

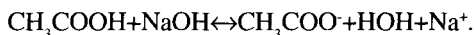
2) Agar bir-biri bilan taʼsirlashuvchi moddalar noelektrolit moddalar, kuchsiz elektrolitlar yoki oz eruvchan moddalar hosil qilsa:

a) reaksiya kuchsiz elektrolit hosil boʻlishi tomoniga siljib, amalda oxirigacha boradi, masalan:

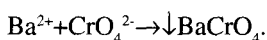


Ushbu reaksiyada kuchsiz elektrolit suvning hosil boʻlishi reaksiyani oʻngga yoʻnaltiradi.

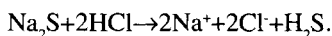
b) reaksiyada suvda eruvchan kuchsiz elektrolit hosil bo'lsa, u oxirigacha bormaydi. Buni quyidagi misoldan ko'rsa bo'ladi:



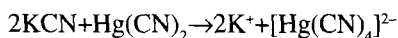
Bu reaksiyada reaksiyaning yo'naltiruvchilari sifatida H_2O va CH_3COOH ni keltirish mumkin. Bu ikkala modda ham kuchsiz elektrolit bo'lib, H_2O CH_3COOH ga nisbatan ancha kuchsiz bo'lganligi uchun ushbu reaksiya H_2O hosil bo'lishi tomoniga yo'nalgan bo'ladi. d) agar reaksiyaga kirishuvchi moddalar kam eruvchan birikma hosil qilsa, reaksiya shu mahsulot hosil bo'lishi tomoniga yo'naladi, masalan:



e) agar ta'sirlashuvchi moddalar suvda kam eriydigan gaz hosil qilsa, reaksiya gaz hosil bo'lishi tomonga siljiydi, masalan:



f) agar ta'sirlashuvchi moddalardan kam dissotsilanadigan kuchsiz elektrolit yoki kompleks birikmalar hosil bo'lsa, reaksiya shunday mahsulotlar hosil bo'lishi tomonga siljiydi. Quyidagi komplekslanish reaksiyasi:



kompleks ion $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ hosil bo'lishi tomonga siljiydi. Oxirgi reaksiyalarda kam eruvchan cho'kma bariy xromat, kam eruvchan gaz – vodorod sulfid va kam dissotsilanuvchi kompleks ion – $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ yo'naltiruvchilardir.

Xulosa qilib aytganda, almashinish reaksiyalari kam eruvchan cho'kma yoki gaz, kuchsiz elektrolitlarning neytral molekulari yoki kompleks (murakkab) ionlar hosil bo'lishi tomoniga yo'nalgan bo'ladi.

4.6-§. Kimyoviy termodinamika haqida tushuncha

Statistik qonunlarga bo'ysunadigan ko'plab betartib harakatlanuvchi makroskopik sistemalar zarrachalarining holatini

tushuntirishda termodinamikaning asosiy tushunchalaridan foydalaniladi. Makrosistemalar bir jinsli (gomogen) va ko'p jinsli (geterogen) bo'ladi. Sistemaning gomogen sohasi bir fazadan iborat bo'lib, uning holatini temperatura (harorat), bosim, entalpiya, entropiya, hajm singari kattaliklar ifodalaydi. Bu kattaliklardan harorat, bosim, konsentratsiya sistemadagi zarrachalarning o'lchamiga bog'liq emas, massa, hajm, entalpiya, entropiya va modda miqdori zarrachalarning o'lchamiga bog'liq. Tashqi kuch ta'sir etmaganda kattaliklari uzoq vaqt o'zgarishsiz qoladigan sistemalar *termodinamik muvozanatdagi sistemalar* deyiladi. Sistema, odatda, bir necha muvozanat holatlarida bo'ladi. Muvozanat jarayoni deb ataladigan bu holatlar nisbatan qaytar bo'lib, biz undan muvozanatdagi ideal sistemalarni ifodalash uchun foydalanamiz. *Ideal sistema* sifatida cheksiz suyultirilgan eritmalaridagi holatni tushunish mumkin. Har qanday sistema energiya bilan ifodalanadi. Sistemaning to'liq energiyasi uning ichki va tashqi energiyalari yig'indisidan iboratdir. Ichki energiya sistema zarralarining kinetik energiyalari yig'indisidan iborat bo'lib, unga ichki molekulyar va molekulararo ta'sirlashuvlar energiyalari va boshqalar kiradi. O'zgarimas bosimdagi sistema uchun ichki energiya o'rnida entalpiyadan foydalanish mumkin:

$$\Delta H = \Delta U + pV,$$

bu yerda, p – sistemaning bosimi va V – hajmi. Tashqi energiya termodinamika uchun muhim emas. Ichki energiya, o'z navbatida, bog'langan va erkin energiyalarga bo'linadi. Ichki bog'langan energiya (U) harorat (T) va entropiyadan (S) tashkil topib, quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta U = T\Delta S.$$

Entropiya sistemaning betartibligini ifodalaydigan holat bo'lib, haroratning ortishi bilan oshadi. Odatda, har qanday sistema batartib holatdan betartib, ya'ni xaotik holatga intiladi, bunda uning energiyasi ortadi. Ichki erkin energiya termodinamika uchun muhim kattalik bo'lib,

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

(ΔG – Gibbs energiyasi) harorat va bosim o'zgarishini tasvirlaydi. Agar $\Delta G < 0$ bo'lsagina, jarayon o'z-o'zidan o'zgarishini tasvirlaydi. Agar $\Delta G < 0$ bo'lsagina, jarayon o'z-o'zidan erkin sodir bo'ladi. Har qanday kimyoviy muvozanat uchun $\Delta G = \sum \Delta G_2 - \sum \Delta G_1 = 0$ ($\sum \Delta G_2$ va $\sum \Delta G_1$ – reaksiya mahsulotlari va ta'sirlashuvchi moddalarning erkin energiyalari) bo'ladi. Agar biror A moddaning ichki erkin energiyasini qarab chiqsak, u ideal sistema uchun:

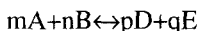
$$\Delta G_A = \Delta G_A^\circ + nRT \ln[A]$$

(ΔG_A° – A moddaning standart holatdagi energiyasi) tarzda ifodalanadi.

4.7-§. Massalar ta'siri qonuni

Biz yuqorida ko'pchilik reaksiyalarning qaytar bo'lishini aytib o'tgan edik. Har qanday kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi va tezligi turli omillarga bog'liq. Kimyoviy reaksiyalar tezligining ta'sirlashuvchi moddalarning konsentratsiyalariga bog'liqligi 1867-yilda Guldberg va Vaage tomonidan *massalar ta'siri qonuni* shaklida quyidagicha ta'riflandi: *Kimyoviy reaksiyalarning tezligi ta'sirlashuvchi massalarga, ya'ni reaksiyaga kirishuvchi moddalar konsentratsiyalariga mutanosib bog'langan.*

Har qanday kimyoviy reaksiya uchun Gibbs energiyasi nolga teng bo'lganligi uchun



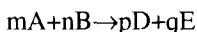
reaksiyaning energiyasi:

$$\Delta G = (\Delta G_D + \Delta G_E) - (\Delta G_A + \Delta G_B) = \{(\Delta G_D^\circ + pRT \ln[D]) + (\Delta G_E^\circ + qRT \ln[E])\} - \{(\Delta G_A^\circ + mRT \ln[A]) + (\Delta G_B^\circ + nRT \ln[B])\} = 0$$

yoki qiymatlarni ixchamlab,

$$\Delta G^\circ = (\Delta G_D + \Delta G_E) - (\Delta G_A + \Delta G_B) = -RT \ln \frac{[D]^p [E]^q}{[A]^m [B]^n}$$

ni olish mumkin. ΔG° qiymat doimiy bo'lganligi uchun logarifm ostidagi ifoda ham doimiy bo'lib, uni K bilan belgilash mumkin. Ikkinchi tomondan,



reaksiya uchun o'ngga yo'nalgan reaksiyaning tezligi v_1 o'zgarmas haroratda A va B moddalarning konsentratsiyalariga mutanosib bog'langan:

$$v_1 = k_1 [A]^m [B]^n,$$

bu yerda, k_1 – reaksiyaning tezlik konstantasi, u reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati, harorat va bosimga bog'liq; $[A]$ va $[B]$ – A va B moddalarning muvozanatdagi konsentratsiyalari. Ushbu reaksiyaga teskari bo'lgan reaksiyaning tezligi

$$v_2 = k_2 [D]^p [E]^q$$

bo'lib, k_2 – teskari reaksiyaning tezlik konstantasi; $[D]$ va $[E]$ — tegishli D va E moddalarning muvozanatdagi konsentratsiyalari. Reaksiya davomida A va B moddalarning konsentratsiyalari kamayib, D va E moddalarning konsentratsiyalari ortib boradi, oqibatda to'g'ri reaksiyaning dastlab katta bo'lgan tezligi kamayib boradi, D va E moddalarning konsentratsiyalari ortishi bilan teskari reaksiya boshlanib, uning tezligi dastlab katta bo'ladi va teskari reaksiya davomida bu tezlik ham kamayib boradi. Muayyan vaqt oralig'ida har ikki reaksiyaning tezligi tenglashadi:

$$v_1 = v_2.$$

Bu vaqtga *kimyoviy muvozanatning o'rnatilish vaqti* deyiladi. O'rnatilgan bu muvozanat dinamik (harakatchan) muvozanat bo'lib, doimo o'ngdan chapga va chapdan o'ngga siljib turgan reaksiyani aks ettiradi. O'ngga va chapga siljigan reaksiya tezliklarining qiymatlari o'rniga qo'yilsa,

$$k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [D]^p [E]^q$$

tenglama hosil bo'ladi. Tenglamadagi o'xshash hadlar tegishli tomonlarga o'tkazilib, ixchamlansa:

$$\frac{k_1}{k_2} = \frac{[D]^p [E]^q}{[A]^m [B]^n}$$

tenglama hosil bo'ladi. Bu tenglamadagi k_1/k_2 muvozanat konstantasini ifodalaganligi uchun uni K bilan belgilab:

$$K = \frac{[D]^p[E]^q}{[A]^m[B]^n}$$

tenglama olinadi. Bu konstanta muvozanatning *konsentratsion konstantasi* hisoblanadi. Reaksiyaning muvozanat konstantasi harorat va bosimga bog'liq. Muvozanat konstantasi qiymati reaksiyaning muvozanatiga ta'sirlashuvchi har bir tarkibiy qismning ta'sir etishini ko'rsatadi. Biror moddaning konsentratsiyasi o'zgarsa, muvozanat holati ham o'zgaradi, natijada yangi muvozanat o'rnatiladi. Reaksiyalarning muvozanat konstantalaridan foydalanib, turli kimyoviy reaksiyalarning yo'nalishini nazariy asoslash va matematik hisoblash mumkin.

Masalan, $A+B \leftrightarrow D+E$ reaksiyaning muvozanat konstantasi ko'rsatkichi $pK=6$ bo'lsa, reaksiya mahsulotlarining konsentratsiyalari ko'paytmasi dastlabki moddalar konsentratsiyalari ko'paytmasidan million marta kichik bo'ladi. Xulosa qilib aytganda, muvozanat konstantasi qancha katta bo'lsa, reaksiya shuncha o'ngga yo'nalgan bo'ladi va aksincha. Massalar ta'siri qonuni o'zining klassik ko'rinishida faqat noelektrolitlar va kuchsiz elektrolitlarning suyultirilgan eritmalariga tatbiq etilishi mumkin, chunki barcha kuchli elektrolitlar bunga bo'ysunmaydi. Bu qonunni kuchli elektrolitlarga tatbiq etish uchun uni termodinamik ko'rinishda ifodalash va buning uchun *aktivlik* (a) ni kiritish kerak. Moddalarning aktivligi ularning aktivlik koeffitsientlari (f) va muvozanatdagi konsentratsiyalariga bog'liq, masalan, A modda uchun:

$$a = f_A[A].$$

Yuqoridagi muvozanat konstantasi formulasiga moddalarning aktivliklari qo'yilsa, tenglama quyidagicha bo'ladi:

$$K = \frac{a_D a_E}{a_A a_B}.$$

Bu tenglamada stexiometrik koeffitsientlar birga teng deb olindi. Agar ular birdan farqli bo'lsa, aktivlik qiymati a ning darajasi sifatida ifodalanadi, ya'ni

$$K = \frac{a_D^p a_E^q}{a_A^m a_B^n}.$$

Cheksiz suyultirilgan eritmalarda aktivlik koeffitsienti birga teng bo'lib, aktivlik konsentratsiyaga tenglashadi. Debay-Xyukkelning

kuchli elektrolitlar nazariyasi asosida o'rtacha aktivlik koeffitsienti topilishi mumkin. Bu koeffitsient eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'lib, eritmaning ion kuchi umumiy holda

$$\mu = \frac{1}{2} (c_1 z_1^2 + c_2 z_2^2 + L + c_n z_n^2)$$

formula bilan ifodalanadi. Debay-Xyukkelning aktivlik koeffitsienti va eritmaning ion kuchini bog'lovchi tenglamaga ko'ra,

$$\lg f = -Az_i^2 \sqrt{\mu}$$

eritmaning ion kuchi aktivlik koeffitsientiga teskari proporsional bo'lganligi uchun ion kuchining ortishi ion aktivligining kamayishiga olib keladi.

4.8-§. Muvozanatni chizma shaklida tasvirlash

Analytik kimyoda qo'llaniladigan ionli muvozanatni chizma tarzida tasvirlash orqali sistemaning holatini kuzatish ancha qulay. Chizma tasvirning aniqligi katta bo'lmasa-da, uni taqsimlanish diagrammasi, konsentratsion-logarifmik diagramma, hosil bo'lish va dissotsiatsiya diagrammasi 4.1. va 4.2-chizmalar shakllarida tasvirlashdan keng foydalaniladi. Taqsimlanish diagrammasi bir necha egri chiziqlardan iborat bo'lib, ularning har biri moddaning bir ko'rinishini ifodalaydi. Masalan, chumoli kislotaning diagrammasini ko'rsak, unda $a_{HCOOH} = a_{HCOO^-}$ bo'lganda egri chiziqlar kesishadi. Bu vaqtda $[HCOOH]=[HCOO^-]$ bo'lganligi uchun

$$K = \frac{[H^+][HCOO^-]}{[HCOOH]}$$

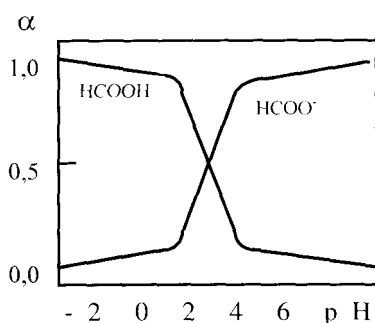
tenglamadan $pK=pH$ bo'ladi. Agar dissotsiatsiyaning pH ga bog'liqligi chizmasi tuzilgan bo'lsa, unda berilgan pH qiymatida eritmaning tarkibini osongina aniqlash mumkin.

Bunda quyidagilarni kuzatish mumkin:

1) $[H^+] > K_a$ bo'lganda $a_{A^-} = K[H^+]$ va $\alpha_{HA} = 1$; $\lg[HA] \approx \lg c_{A^-}$.

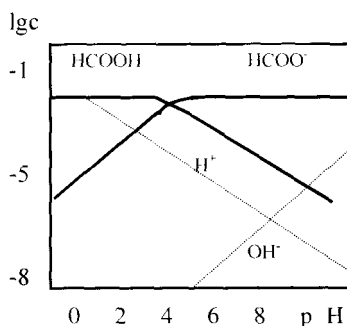
2) $[H^+] < K_a$ bo'lganda $\alpha_{A^-} = 1$ va $\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{K_a}$, $\lg[A^-] \approx \lg c_{A^-}$.

$$3) [H^+] = K_a \text{ bo'lganda } \alpha_{A^-} = \alpha_{HA}.$$



4.1-chizma.

Chumoli kislotaning taqsimlanish diagrammasi



4.2-chizma.

Chumoli kislotaning konsentratsion-logarifmik diagrammasi

4.10-§. Analitik reaksiyalarni o'tkazish sharoitlari

Analitik kimyoda ishlatiladigan reaksiyalar mumkin qadar tez bo'lishi kerakligini biz yuqorida aytdik. Tez sodir bo'ladigan reaksiyalar sifat analizida ham, miqdoriy analizda ham juda muhim hisoblanadi. Kimyoda sekin va juda sekin boradigan reaksiyalar ham borki, ular analitik kimyoda deyarli qo'llanilmaydi (qo'llanilish o'rinlari 19-bobda keltirilgan), chunki ularni o'tkazish uchun ko'p vaqt talab etiladi, bundan tashqari, bunday reaksiyalar to'g'ri natijalar bermaydi. Analitik kimyoda qo'llaniladigan reaksiyalar muayyan pH qiymati, harorat, ion kuchi, eritmaning tuz tarkibi, gazlar orasidagi reaksiyalar, shuningdek, muayyan bosimda sodir bo'ladi. Reaksiyalarni o'tkazish uchun zarur bo'lgan pH qiymati bufer eritmalar yordamida o'rnatiladi. Agar reaksiya tegishli pH qiymatida o'tkazilmasa, kutilgan analitik natijaga erishib bo'lmaydi. Masalan, ikkinchi grupp kationlarining karbonatlari faqat kuchsiz ishqoriy yoki neytral muhitda cho'ktirilishi mumkin. Agar cho'ktirish kislotali muhitda olib borilsa, karbonat ion kislotaga bilan ta'sirlashib, karbonat angidrid va suvga parchalanadi, cho'kma hosil bo'lmaydi. To'rtinchi grupp kationlari faqat $pH=0,5$ bo'lganda sulfidlar holida to'liq cho'kadi, pH ning undan kattaroq qiymatlarida grupp kationlari to'liq cho'kmaydi. Uchinchi grupp kationlari faqat pH ning kuchsiz asosli muhitida sulfidlar hosil qiladi va to'liq cho'kadi. Har qanday xususiy reaksiya ham tegishli pH

qiymatidagina sodir bo'ladi. Reaksiyalarning sodir bo'lishiga pH ning ta'sirini ko'plab misollarda ko'rish mumkin. Masalan, temir (II) ionini permanganatometrik titrlashni ko'rib chiqsak: MnO_4^- kislotali muhitda – Mn^{2+} gacha, neytral muhitda – MnO_2 gacha va ishqoriy muhitda – MnO_4^{2-} gacha qaytariladi. Demak, sarflangan titrantning hajmi ham turlicha bo'ladi, bu esa modda miqdorini aniqlashda pH qiymati noto'g'ri o'rnatilgan bo'lsa, analiz xatosiga olib keladi. Ayrim reaksiyalar qizdirganda, ayrimlari uy haroratida, ayrimlari esa sovuq sharoitda o'tkaziladi. Bu reaksiyalarning ekzotermik yoki endotermik ekanligiga bog'liq. Ekzotermik reaksiyalar reaksiyon aralashma sovutilganda, endotermik reaksiyalar esa isitilganda sodir bo'ladi.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. *Analitik kimyoda ishlatiladigan reaksiyalarga qanday talablar qo'yiladi?*
2. *Umumiy va xususiy reaksiyalar deb, qanday reaksiyalarga aytiladi? Javobingizni misollar yordamida izohlang.*
3. *Selektiv reaksiya deb qanday reaksiyalarga aytiladi?*
4. *Spetsifik (o'ziga xos) reaksiyalar qanday reaksiyalar?*
5. *Davriy qonunning kation va anionlarning sinflanishi va xossalari bog'liqligini tushuntiring?*
6. *Ionlarning analitik klassifikatsiyalari nimalarga asoslangan?*
7. *Kationlar va anionlarning qanday klassifikatsiyalarini bilasiz?*
8. *Vodorod sulfidli klassifikatsiya nimaga asoslangan va unda ionlar qanday gruppalariga bo'lingan?*
9. *Kislota-asosli klassifikatsiyada ionlar gruppalariga qanday bo'lingan?*
10. *Fosfatli-ammiakli klassifikatsiya bo'yicha ionlarning gruppalariga bo'linishi nimaga asoslangan? Bu klassifikatsiya bo'yicha ionlar necha gruppaga va qanday bo'linadi?*
11. *Sulfidli-ishqorli klassifikatsiyadagi asosiy reaksiyalarni ta'riflang va ionlarning gruppalariga bo'linishini keltiring.*
12. *Tioatsetamidli klassifikatsiya nimaga asoslangan? Bu klassifikatsiyada ionlar gruppalariga qanday bo'lingan?*
13. *Elementlar va ionlar elektron tuzilishi, atom va ion radiuslari, ionlanish potensialining birikmalarning eruvchanligiga ta'siri qanday?*

14. Ionlarning elektron tuzilishi va birikmalarning rangliliği orasida qanday bog'liqlik bor?
15. Reaksiyalarning sezuvchanliği (seziluvchanliği) deganda nimani tushunasiz?
16. Topilish minimumi, minimal konsentratsiya, suyultirish chegarasi deganda nimalarni tushunasiz?
17. Analitik reaksiyalarning yo'nalishi qanday qoida asosida aniqlanadi? Uni misollar bilan tushuntiring.
18. Reaksiyalar tezliği qanday ifodalanadi? Reaksiya tezliğini qanday boshqarish mumkin?
19. Ichki energiya, entalpiya va entropiya orasida qanday bog'lanish mavjud?
20. Kimyoviy muvozanat konstantasi analizda qanday ahamiyatga ega?
21. Konsentratsion, real va termodinamik konstantalar qanday bog'langan va ularning analizda qanday o'rni bor?
22. Eritmaning ion kuchi, aktivlik va aktivlik koeffitsienti orasida qanday bog'liqlik bor?
23. Chizmada tasvirlangan muvozanatdan qanday ma'lumotlar olish mumkin?
24. Analitik reaksiyalarni o'tkazish shart-sharoitlarini misollar bilan izohlang.

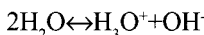
KISLOTA-ASOSLI REAKSIYALARNING ANALIZDA ISHLATILISHI

5.1-§. Kislota va asoslar haqidagi hozirgi tasavvurlar

Kimyoning rivojlanish tarixida kislota va asoslar haqidagi tasavvurlar mukammallashib, to'ldirilib va oydinlashtirilib borildi. Agar ilgari olimlar, asosan, suvdagi eritmalar bilan ishlagan bo'lsalar, hozirgi vaqtda ko'plab boshqa erituvchilardan foydalanmoqdalarki, ular bizning odatdagi tushunchalarimizni tubdan o'zgartirib yubordi. Hozirgi vaqtda kislota va asoslarning o'ziga xos xususiyatlari — kislota va asoslik xossalari faqat suvdagi eritmalardagina emas, balki suvsiz eritmalarda va erkin holda ham mavjud ekanligi isbotlangan.

Ostvald–Arrenius nazariyasi. Bizning kislota va asoslar haqidagi odatdagi tasavvurlarimiz Ostvald tomonidan Arrenius tavsiya qilgan elektrolitik dissotsiatsiya nazariyasi asosida taklif qilingan. Bu nazariyaga ko'ra suvdagi eritmalarda kislotalar deb, vodorod ioni, asoslar deb esa gidroksid ioni hosil qilib dissotsilanuvchi moddalarga aytiladi. Suvsiz eritmalarda bu tushunchalar noaniq bo'lib, kislota va asoslarni to'liq tavsiflab berolmaydi. Ushbu noaniqlikni oydinlashtirish maqsadida ko'plab nazariyalar tavsiya qilingan.

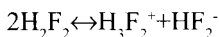
Lioniy va liat ionlari. Hatto suvli eritmalarda ham vodorod ioni erkin holda bo'lmasdan, gidratlar holida bo'ladi. Kislotalarning suvsiz eritmalarda dissotsilanishi natijasida vodorod ionining turli solvatlari hosil bo'ladi. H^+ ioni suvda H_3O^+ (gidroksoniy), ammiakda NH_4^+ (ammoniy), piridinda $C_5H_5NH^+$ (piridiniy) singari solvatlangan ionlar hosil qiladi. Erituvchi molekullari bilan solvatlangan vodorod ioni (kation) – lioniy deb, erituvchining ionlanishi natijasida hosil bo'lgan anion – liat ioni deb ataladi. Masalan: suv dissotsilanganda



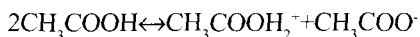
hosil bo'lgan H_3O^+ va OH^- , ammiak dissotsilanganda



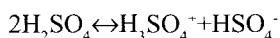
hosil bo'lgan NH_4^+ va NH_2^- , vodorod fluorid dissotsilanganda



hosil bo'lgan H_3F_2^+ va HF_2^- , sirka kislota dissotsilanganda



hosil bo'lgan $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ va CH_3COO^- , sulfat kislota dissotsilanganda



hosil bo'lgan H_3SO_4^+ va HSO_4^- ionlar lioniy va liat ionlariga misol bo'la oladi.

Solvosistema nazariyasi. Suvdagi eritmada KOH qanday kuchli asos bo'lsa, suyultirilgan ammiakda KNH_2 (kaliy amid) shunday kuchli asos hisoblanadi. Kaliy amid va kaliy gidroksid ham tegishli erituvchilar muhitida fenolftaleinni qizil rangga bo'yaydi (kuchli ishqorlarning xossasi), kislotalarni birday neytrallaydi va elektr tokini yaxshi o'tkazadi. Suyultirilgan ammiak muhitida NH_4Cl suvdagi HCl ($K_{\text{HCl}} \cong 1,6 \cdot 10^6$) singari kuchli kislotaadir. Ammoniy xlorid va xlorid kislotalarning birday kuchli kislotaligini isbotlash uchun ularni tegishli erituvchilarda asoslar bilan neytrallash kerak. Binobarin, kislota va asoslik xossalarini faqat H^+ va OH^- ionlari namoyon qilib qolmasdan, boshqa ionlar ham namoyon qilar ekan. Kislota va asoslarning ayrim neytrallash reaksiyalari natijasida erituvchi molekulari hosil bo'ladi.

Masalan, suvda $\text{HCl} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$,

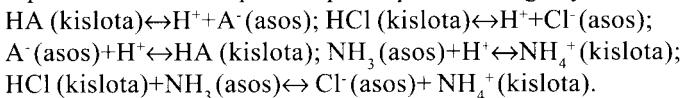
suyultirilgan ammiakda $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNH}_2 \leftrightarrow \text{KCl} + 2\text{NH}_3$,

suvsiz sirka kislota $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COONa} \leftrightarrow \text{NaClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$.

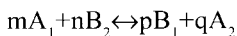
Solvosistema nazariyasiga asosan suvli eritmalardagi akvobirikmalarning va boshqa eritmalardagi birikmalarning reaksiyalari orasida juda katta o'xshashlik bor. Solvosistema nazariyasiga binoan kislotalar deb, berilgan erituvchi kationiga mos kation va asoslar deb, erituvchi anioniga mos anion hosil qiladigan moddalarga aytiladi. Masalan, ammiak NH_4^+ va NH_2^- ionlarini hosil qiladi, suyultirilgan ammiak eritmasida NH_4Cl NH_4^+ ionini hosil qilgani uchun kislota, KNH_2

esa shu eritmada NH_2^- ionini hosil qilgani uchun asosdir. HClO_4 sirka kislota eritmasida $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ kationini hosil qilgani uchun kislota va CH_3COONa tegishli atsetat ionini hosil qilgani uchun asosdir. Bu nazariyaning asosiy kamchiligi ionlashmaydigan erituvchilar muhitida kislota va asoslikni tushuntirib berolmasligidir.

Brensted-Lourining proton nazariyasi. Bu nazariya kislotalik va asoslikni protonli reaksiyalar yordamida tushuntiradi. Kislota — proton donori, asos — proton akseptori. Demak, ushbu nazariyaga ko‘ra, kislotalar vodorod ioni-protonga ega bo‘lishi kerak. Brensted-Louri nazariyasiga ko‘ra, har bir kislotaga tegishli tutash asos va har bir asosga mos tutash kislota to‘g‘ri keladi. Proton donori hisoblangan HA kislotalarning dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo‘ladigan A^- asos, boshqa biror kislotadan proton qabul qilib kislotaga aylanadi:



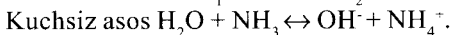
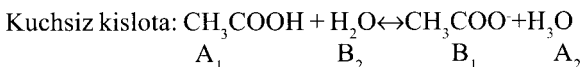
Bu misollardan ko‘rinadiki, muvozanatda bir juft kislota va bir juft asos ishtirok etmoqda, boshqacha qilib aytganda, muvozanatda HCl/Cl^- va $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ tutash kislota-asos juftlari qatnashmoqda. Bu juftlar orasidagi muvozanatni matematik tarzda ifodalasak, umumiy holda



muvozanat uchun

$$K = \frac{[\text{B}_1]^p [\text{A}_2]^q}{[\text{A}_1]^m [\text{B}_2]^n}$$

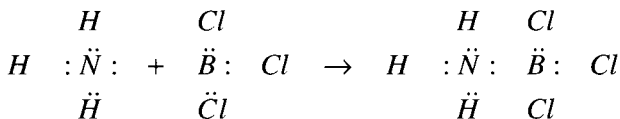
tenglamalari hosil bo‘ladi. Mazkur nazariyaga asosan, kuchsiz kislota va kuchsiz asoslarning dissotsilanish jarayoni quyidagicha ifodalanadi:



Brensted-Louri nazariyasiga ko‘ra, kislota va asoslarning kuchi erituvchining tabiatiga bog‘liq. Kuchli asos xossalarini ifodalovchi suyuq ammiak eritmasida hamma kislotalar to‘lig‘icha dissotsilanadi va ularning barchasi bu muhitda kuchli kislota hisoblanadi. Ammiakka nisbatan akseptorlik xossalari kamroq ifodalangan erituvchilarda kislotalar to‘liq dissotsilanmaydi. Brensted-Louri nazariyasi tarkibida

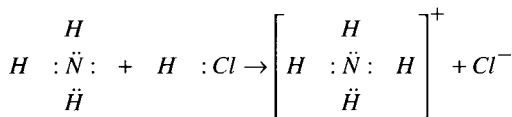
protoni bo‘lmagan moddalarning kislotalik xossalarini namoyon etishini tushuntirib berolmaydi.

Lyuising elektron nazariyasi. Moddalarning tuzilishi ularning xossalarini (shu jumladan, kislota-asoslik xossalarini ham) belgilaydi. Lyuis nazariyasiga ko‘ra asoslar deb, molekulasida bog‘lar hosil qilishda ishtirok etmagan elektron juftlari bo‘lgan va ushbu juftlar mustahkam oktet hosil qilishga moyil bo‘lgan kimyoviy birikmalarga aytiladi. Masalan, ammiak asos, chunki uning molekulasida erkin elektron jufti mavjud: :NH_3 . Kislotalar deb, molekulasida barqaror elektron gruppasi hosil qilish uchun elektron juftlari bo‘lmagan va asoslarning shunday elektron juftlari bilan birikib barqaror oktet hosil qilishga moyil, bo‘sh orbitali bo‘lgan moddalarga aytiladi. Bu nazariyaga asosan, BCl_3 , FeCl_3 va boshqalar kislota hisoblanadi, chunki ularning molekularida bir juft elektron uchun bo‘sh (vakant) orbital mavjud. Binobarin, elektron jufti donorlariga asoslar, akseptorlariga esa kislotalar deyiladi. Tarkibida protoni bo‘lmagan kislotalar aproton (Lyuis) kislotalar hisoblanadi. Bu nazariya analitik kimyoda matematik hisoblashlar uchun ko‘p qo‘llanilmasa-da, tarkibida protoni bo‘lmagan kislotalarni va asoslarni kislota-asosli titrlashda katta ahamiyatga ega. Lyuis kislotalari va asoslari orasidagi kimyoviy muvozanatni quyidagicha ifodalash mumkin:



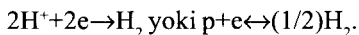
Tarkibida proton bo‘lmasa-da, aproton kislotalar orasida ham ancha kuchlilari mavjud. Masalan, bizning tekshirishlarimiz natijalariga ko‘ra FeCl_3 ancha kuchli kislota bo‘lib, uning kislotalik konstantasi ko‘rsatkichi $\text{p}K_a = 1,98$.

Koordinatsion kovalent bog‘lanishning hosil bo‘lishi kislota-asosli reaksiyaning birlamchi jarayoni bo‘lib, uning ketidan ionizatsiya va dissotsiatsiya jarayonlari sodir bo‘lishi mumkin:

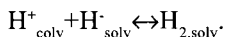


Proton-elektron-gidrid konsepsiyasi. Ko‘rib o‘tilgan barcha kislota-asos nazariyalari kislota va asoslikning tabiatini to‘liq

tushuntirib berolmadi. Shuning uchun A.P.Kreshkov barcha ma'lum nazariyalarni umumlashtirib, proton-elektron-gidrid konsepsiyasini (1979-y.) ilgari surdi. Unga ko'ra, proton bilan elektron orasidagi reaksiyani kislota-asosli reaksiya deb qarash mumkin:



Vodorod ioni (proton)ning kislota ekanligini barcha nazariyalar tan oladi, unga elektronning birikib, vodorod elementi atomi hosil bo'lishi, vodorod atomining beqarorligi, vodorod molekulasining esa barqarorligi anorganik kimyodan ma'lum. Proton bilan gidrid birikkanda barqaror vodorod molekulasini hosil bo'ladi:



Binobarin, proton kuchli kislota, gidrid esa kuchli asos, gidridning asoslik kuchi elektronnikidan kattaligi vodorod molekulasining vodorod atomidan ko'ra barqarorligi bilan tushuntiriladi. Xulosa qilib aytganda, barcha erkin proton tutgan (vodorod emas) moddalar kislotalar deb ataladi. Shuni ham aytish kerakki, sharoitga qarab, bitta moddaning o'zi ham kislota, ham asos bo'lishi mumkin:

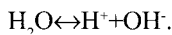
HNO_3	+	H_2O	\leftrightarrow	H_3O^+	+	NO_3^-
Kuchli kislota		Proton akseptori		Proton donori		Elektron donori
HNO_3	+	H_2SO_4	\leftrightarrow	H_2NO_3^+	+	HSO_4^-
Asos		Proton donori		proton donori		elektron donori
H_3PO_4	+	H_2O	\leftrightarrow	H_2PO_4^-	+	H_3O^+
Kislota		Asos		Asos		Kislota
H_2PO_4^-	+	H_2O	\leftrightarrow	HPO_4^{2-}	+	H_3O^+
Kislota		Asos		Asos		Kislota

Bu konsepsiya bo'yicha kislotalarning asosiy belgisi – ularning elektronlar bilan neytrallanishi, asoslarning asosiy belgisi – ularning yaqqol ifodalangan protonga moyilligi hisoblanadi. Asoslarning kuchi ularning protonga moyilligi ortishi bilan kuchayadi. Demak, eng kuchli asosning protonga moyilligi yuqori bo'ladi. Barcha manfiy zaryadli zarralarning, shu jumladan, ionlarning protonga moyilligi bo'lganligi uchun ularni asoslar deb qarash mumkin. Xuddi shuningdek barcha kationlarning elektronga moyilligi borligi uchun ularni kislotalar, deyish mumkin. Analitik kimyoda kislota-asosli reaksiyalar keng

qo'llanilishi yuqorida aytib o'tilgan edi. Amalda, biz u yoki bu nazariyadan foydalangan holda, moddalarni tekshiramiz, ayrim hollarda nazariyalarning xususiy hollari qo'llaniladi. Jumladan, gidroliz kislota-asosli ta'sirlashishning xususiy holdidir. Bunda erituvchi sifatida suv olinadi va erigan modda bilan suv orasidagi muvozanat barcha jarayonlarni boshqaradi. Erituvchining erigan modda xossalariga ta'siri yuqorida ko'rib o'tilgan edi. Ko'pchilik moddalar suvda eriganda eritma muhiti o'zgaradi. Masalan, kuchli asos va kuchsiz kislotadan tashkil topgan tuzlarning suvdagi eritmasi ishqoriy, kuchsiz asos va kuchli kislotadan iborat tuzlarning eritmasi esa kislotali bo'ladi. Bu hol faqat suv bilan erigan modda orasidagi gidroliz reaksiyasi natijasi bo'lib qolmasdan, erigan modda tarkibidagi ionlarning tabiatiga ham bog'liqligini yuqorida aytib o'tdik.

5.2-§. Suvning dissotsilanishi

Ko'pchilik analitik reaksiyalar suv ta'sirida o'tkaziladi. Shuning uchun ham kuchsiz elektrolit suvning dissotsilanish jarayonini ko'rib o'tish muhimdir. Kimyoviy toza suyuq suv eng oddiy gomogen sistemadir. Suv molekulasidagi vodorod atomlari orasidagi burchak $104,5^\circ$; yadrolararo masofa O-H $0,978 \text{ \AA}$ va H-H $1,63 \text{ \AA}$ ni tashkil etadi, suvning dipol momenti $1,8 \cdot 10^{-18}$ el.st. birlikka teng. Suv dipol momentining yuqoriligi, uning birikish mahsulotlari hosil qilishga moyilligi va ionlash xususiyatining kuchliligini ko'rsatadi. Suvning dielektrik o'tkazuvchanligi 80,4. Bu qiymat ko'pchilik suyuqliklarnikidan ancha katta. Taqqoslash uchun ayrim suyuqliklarning dielektrik o'tkazuvchanliklarini keltiramiz: formamid — 109,5; sianid kislota — 106,8; suvsiz sulfat kislota — 101; suyuq vodorod ftorid — 83,6; chumoli kislota — 58,5; etanol — 24,3; sirka kislota — 6,15; dioksan — 2,2. Uy haroratida ham, nol gradusda ham suvning ustida sezilarli miqdorda bug' bosimi bo'ladi. Suv ustidagi gazlarning hajmini o'lchashda bu e'tiborga olinishi kerak. Suyuq holatda suv molekullari birikkan, assotsilangan $(\text{H}_2\text{O})_n$ holda bo'ladi. Assotsiatsiya bosimning oshishi va haroratning pasayishi bilan kuchayadi. Organik erituvchilarda suv to'lig'icha dimer molekula $(\text{H}_2\text{O})_2$ holida bo'ladi. Odatda, suvning assotsiatsiya darajasi $n=2-4$, harorat nolga yaqinlashganda 8 ga teng. Dimer molekula mustahkam bo'lib, unda kuchli vodorod bog'lanish mavjud. Suv elektrolit sifatida kuchsiz dissotsilanadi:



Ushbu tenglama suvning ham kislotali, ham ishqoriy muhitni namoyon qilishi mumkinligini ko'rsatadi. Muvozanatga massalar ta'siri qonunini tatbiq etsak:

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

hosil bo'ladi (bu yerda, $K_{\text{H}_2\text{O}}$ — suvning elektrolitik dissotsiatsiya konstantasi). Suvning dissotsilangan molekularining muvozanatdagi konsentratsiyasi

$$[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O}} - [\text{H}^+] = c_{\text{H}_2\text{O}} - [\text{OH}^-],$$

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ suvning dissotsilangan va dissotsilanmagan molekularining umumiy konsentratsiyasi (doimiy kattalik). Suvning elektrolitik dissotsiatsiya darajasi juda kichik bo'lganligi uchun ayirmadagi $[\text{H}^+]$ va $[\text{OH}^-]$ qiymatlarni tashlab yuborish mumkin, u vaqtda $[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O}}$. 1 litr suvda taxminiy hisoblashga ko'ra $1000:18=55,5$ mol H_2O bor. Bu qiymat massalar ta'siri qonunining matematik ifodasi

$$K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]}$$

ga qo'yilsa:

$$[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w = K_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 55,5 = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,5 = 1 \cdot 10^{-14}$$

kelib chiqadi. $[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ kattalikka suvning ion ko'paytmasi deb aytiladi va uni K_w deb belgilaydilar. Bu kattalik suvning elektrolitik dissotsiatsiya konstantasi qiymatidan 55,5 marta kattadir.

Suvning ion ko'paytmasi kislota, ishqor, tuz va boshqa birikmalarning eritmaları uchun doimiydir. Biroq bu qiymat haroratga bog'liq bo'lib, haroratning oshishi bilan tez oshib ketadi. Qaynash haroratida suvning ion ko'paytmasi deyarli 100 marta ortadi va u qariyb 10^{-12} ga teng bo'ladi. O'zgarmas haroratda $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ qiymatning doimiyliigi bilan bir vaqtda, unda $[\text{H}^+]$ va $[\text{OH}^-]$ qiymatlar o'zgaruvchandir. Eritmadagi $[\text{H}^+]$ va $[\text{OH}^-]$ larning qiymatlariga qarab, uning kislotali yoki ishqoriy muhiti to'g'risida xulosa qilinadi. Neytral eritmalarda $[\text{H}^+] = [\text{OH}^-]$ bo'ladi, binobarin,

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{K_w} = \sqrt{10^{-14}} = 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

va qiymatlarning oshishi yoki kamayishi muhitning o'zgarishiga olib keladi. Masalan, kamaysa, muhit kislotali, oshsa esa ishqoriy bo'ladi.

Kislotali muhitda

$$[H^+] > [OH^-]; [H^+] > 10^{-7}, [OH^-] < 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Ishqoriy muhitda

$$[H^+] < [OH^-]; [H^+] < 10^{-7}, [OH^-] > 10^{-7} \text{ mol/l.}$$

Muhitni bunday belgilash noqulayligi uchun fanga vodorod ko'rsatkich — pH tushunchasi kiritilgan. U $pH = -\lg[H^+]$ yoki $[H^+] = 10^{-pH}$. $pOH = -\lg[OH^-]$ yoki $[OH^-] = 10^{-pOH}$ tarzda ifodalanadi. $[H^+]$ kamayganda pH ortadi va $[OH^-]$ kamayganda pOH ortadi. Agar eritmadagi $[H^+]$ qiymati berilgan bo'lsa, suvning ion ko'paytmasi (avtoprotoliz konstantasi) formulasidan foydalanib, undagi $[OH^-]$ qiymatini, $[OH^-]$ berilgan bo'lsa, $[H^+]$ qiymatini hisoblab topish mumkin. Shuningdek, bu qiymatlar asosida eritmaning pH qiymatini baholash mumkin.

5.1-misol. 0,01 N xlorid kislotasi eritmasining pH qiymatini hisoblang.

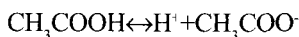
$$\text{Yechish: } pH = -\lg 0,01 = -\lg 10^{-2} = 2.$$

5.3-§. Kuchsiz kislotalar va kuchsiz asoslar eritmalaridagi muvozanat

Kuchli kislotasi va kuchli asoslar suvdagi eritmalarda to'la dissotsilanadi, shuning uchun ularning pH va pOH qiymatlari

$$pH = -\lg[H^+] \text{ va } pOH = -\lg[OH^-]$$

formulalar yordamida hisoblanadi. Biroq kuchsiz kislotasi va asoslar suvdagi eritmalarda to'la dissotsilanmaydi. Masalan, sirka kislotasi suvdagi eritmada kuchsiz kislotasi ekanligi yuqorida ko'rsatilgan edi, uning dissotsiatsiyasi (suvning hosil qiluvchi assosiyati — gidroksoniy hisobga olinmaganda):



bo'ladi. Bu muvozanatga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa,

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

hosil bo'ladi. Masalan, faraz qilaylik, sirka kislotaning suvdagi eritmasida uning umumiy konsentratsiyasi 0,01 M bo'lsa va kislotaning «x» ulushi dissotsilangan bo'lsa, bu qism $[H^+]$ va $[CH_3COO^-]$ larga teng bo'ladi, demak, kislotaning umumiy konsentratsiyasi ana shu «x» qiymat qadar kamayadi, u holda uning dissotsilanmay qolgan qismi konsentratsiyasi $[CH_3COOH]=0,01-x$ bo'ladi. Hosil qilingan qiymatlarni yuqoridagi muvozanat konstantasi formulasiga qo'ysak:

$$K_a = \frac{x \cdot x}{0,01 - x}$$

bo'ladi. K_a — kislotaning dissotsilanish konstantasi, uning son qiymati $1,74 \cdot 10^{-5}$. Ushbu tenglama yechilsa $x=4,3 \cdot 10^{-4}$ mol/l.

Kuchsiz kislotalar uchun, umumiy holda, shartli ravishda

$$[H^+] = \sqrt{K_a \cdot c_a}$$

deb, (bu yerda, c_a — kislotaning umumiy konsentratsiyasi) olinishi mumkin. Kuchsiz asoslar uchun ham, mos ravishda, $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c_b}$ (C_b — asosning umumiy konsentratsiyasi) deb olinadi. Bu kattaliklar asosida eritmaning pH yoki pOH qiymatlari hisoblanadi:

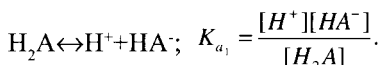
$$pH = -\frac{1}{2}(\lg K_a + \lg c_a) \text{ va } pOH = -\frac{1}{2}(\lg K_b + \lg c_b).$$

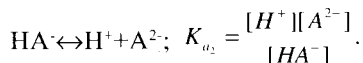
5.2-misol. Dissotsilanish konstantasi $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ bo'lgan 0,05 M CH_3COOH eritmasining pH qiymatini hisoblang.

Yechish: Tegishli qiymatlar $pH=-1/2(\lg K_a + \lg c)$ yoki $pH=(1/2)(pK - \lg c)$ tenglamaga qo'yilsa: $pH=(1/2)(pK - \lg c)=(1/2)4,76 - (1/2)\lg 5 \cdot 10^{-2}=2,38+1-0,7=2,68$.

5.4-§. Ko'p negizli kislotalar eritmalaridagi muvozanat

Ko'p negizli kislotalar bosqichli dissotsilanadi, ularning dissotsiatsiya konstantalari quyidagicha ifodalanadi:





Bu tenglamalardan tashqari, stexiometrik

$$c_{\text{HA}} = [\text{H}_2\text{A}] + [\text{HA}^-] + [\text{A}^{2-}]$$

va elektr neytrallik

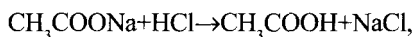
$$[\text{H}^+] = [\text{HA}^-] + 2[\text{A}^{2-}]$$

tenglamalarida to'rtta noma'lum bo'lib, bu tenglamalarni aniq yechish ancha murakkabdir. Biroq ayrim farazlar qilinsa, hisoblashlarni soddalashtirish mumkin. Ulardan birinchisi va asosiysi, dissotsiatsiyaning ikkinchi bosqichini tashlab yuborishdir. Bunda $[\text{H}^+] \approx [\text{HA}^-]$ bo'lib, u deyarli aniq natijalar beradi.

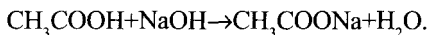
5.5-§. Bufer eritmalar va ularning analizda ishlatilishi

Agar biror kislota yoki ishqor eritmasiga erituvchi — suv qo'shilsa, eritmadagi vodorod va gidroksid ionlarining konsentratsiyalari mos ravishda kamayadi. Masalan, 0,001 N HCl eritmasini 10 marta suyultirsak, eritmadagi kislotaning konsentratsiyasi 10 marta kamayadi, ya'ni $0,001:10=0,0001$ mol/l bo'ladi. Agar shunday eritmaga teng hajmli kuchliroq kislota eritmasi qo'shilsa, vodorod ionining konsentratsiyasi ortadi. Agar 0,01 N HCl eritmasiga teng hajmli 0,01 N NaOH eritmasi qo'shilsa, eritma neytrallanadi. Kuchsiz kislota va uning tuzi, kuchsiz asos va uning tuzi aralashmasining suvdagi eritmasida $[\text{H}^+]$ va $[\text{OH}^-]$ qiymatlari ularning absolyut miqdorlariga emas, balki tarkibiy qismlarning o'zaro nisbatlariga bog'liq. Demak, $[\text{H}^+]$ qiymati bunday aralashmalarda suyultirishga bog'liq emas. Aralashmadagi kislota va uning tuzi orasidagi o'zaro nisbat o'zgarishsiz qoladi va bunda $[\text{H}^+]$ kattalik o'zgarmaydi. Ayrim eritmalarini suyultirish natijasida ham, kislota yoki ishqor eritmalaridan oz miqdorda qo'shganda ham vodorod ion konsentratsiyasi o'zgarishsiz qoladi. Eritmalarning bunday xossasiga bufer mexanizmi (ta'siri) deyiladi. Bir vaqtning o'zida qandaydir kuchsiz kislota (asos) va uning tuzi bo'lgan hamda bufer ta'siri ko'rsatayotgan eritmalariga bufer eritmalar deyiladi. Bufer eritmalarini bir ismli ioni bor elektrolitlar aralashmasi, deb qarash mumkin.

Buf er erit malar qatoriga ammiakli ($\text{NH}_3+\text{NH}_4\text{Cl}$), atsetatli ($\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$), karbonatli ($\text{Na}_2\text{CO}_3+\text{NaHCO}_3$), formiatli ($\text{HCOOH}+\text{HCOONa}$) va boshqa bufer sistemalar kiradi. Bufer aralashmaga biror kislota yoki ishqordan oz miqdorda qo‘shilsa, vodorod va gidroksid ionlari o‘zaro ta‘sirlashadi, natijada kuchsiz elektrolit hosil bo‘ladi. Masalan, $\text{CH}_3\text{COOH}+\text{CH}_3\text{COONa}$ ga kislota qo‘shilsa, kislota CH_3COONa bilan reaksiyaga kirishadi:



agar unga ishqor qo‘shilsa, ishqor CH_3COOH bilan ta‘sirlashadi:



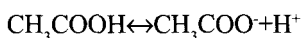
Boshqa bufer aralashmalarga kislota yoki ishqor qo‘shilganda ham xuddi shunga o‘xshash reaksiyalar amalga oshadi. Bu xildagi reaksiyalar bufer mexanizmini ifodalaydi. Bunday reaksiyalar natijasida eritmadagi $[\text{H}^+]$ ioni konsentratsiyasi deyarli o‘zgarmaydi. Biroq $[\text{H}^+]$ qo‘shiladigan kislota yoki ishqorning miqdoriga (konsentratsiyasi va hajmi) bog‘liq. Agar bufer aralashmaga ko‘p miqdorda kislota yoki ishqor qo‘shilsa, eritmaning pH qiymati o‘zgaradi. Bufer aralashmalar tarkiblariga qarab turlicha bufer ta‘siriga ega. Binobarin, bufer aralashmalarni kislota yoki ishqorga ko‘rsatayotgan qarshilik kuchi bilan farqlash mumkin. Bufer aralashmaning pH qiymatini bir birlikka o‘zgartirish uchun ketgan kislota yoki ishqor miqdoriga bufer sig‘imi deyiladi. Agar ikki xil bufer aralashmaga bir xil miqdordagi kislota yoki ishqor eritmasi tomizilsa, bu eritmalardan birining pH qiymati ikkinchisidan kamroq o‘zgarsa, shu aralashmaning bufer sig‘imi katta hisoblanadi. Bu sig‘im uning tarkibiy qismlarining konsentratsiyalariga bog‘liq bo‘lib, konsentratsiya ortishi bilan eritmaning bufer sig‘imi ham ortadi. Bufer aralashmalar eritmalaridagi vodorod ioni konsentratsiyasi muhim kattalik bo‘lganligi uchun uni aniqlashni ko‘rib chiqamiz.

Ma‘lumki, muayyan konsentratsiyali kuchsiz kislota (asos) eritmasiga shu kislota (asos)ning muayyan konsentratsiyali tuzi eritmasidan qo‘shsak, bu eritmalar o‘zaro bir-birini suyultiradi, natijada, ularning konsentratsiyalari kamayadi. Masalan, 30 ml 0,1 M sirka kislota eritmasiga 50 ml 0,3 M natriy atsetat eritmasi qo‘shildi, deylik. Bunda konsentratsiya kamayishini quyidagicha baholash mumkin:

$$c_{HAa} = \frac{30}{30+50} \cdot 0,1 = 0,0375M //;$$

$$c_{NaA} = \frac{50}{30+50} \cdot 0,3 = 0,1875M //,$$

bu yerda, 30+50 eritmaning umumiy hajmi. Olingan misolda H^+ ioni sirka kislotaning dissotsiatsiyasi natijasida hosil bo'ladi. Buni quyidagi tenglamadan

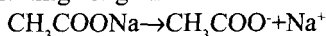


ko'rish mumkin. Ushbu tenglamaga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa:

$$K_a = \frac{[H^+][CH_3COO^-]}{[CH_3COOH]}$$

formula yuzaga kelib, unga ko'ra $[H^+] = [CH_3COO^-]$ ekanligi ma'lum. Dissotsilanmay qolgan kislotaning konsentratsiyasini quyidagicha ifodalash mumkin: $[CH_3COOH] = c_{HA} - [H^+]$.

Odatda, tuzlar to'la dissotsilanganligi bois, CH_3COONa uchun dissotsiatsiya jarayonining tenglamasi



yozilishi mumkin.

$[CH_3COO^-]$ har ikkala muvozanatda ham hosil bo'lganligi uchun:

$$[CH_3COO^-] = c_{NaA} + [H^+]$$

bo'ladi. Hosil qilingan qiymatlarni yuqoridagi muvozanat konstantasi tenglamasiga qo'ysak:

$$K_a = \frac{[H^+](c_{NaA} + [H^+])}{c_{HA} - [H^+]}$$

yuzaga keladi. Bu tenglamada yig'indi va ayirmadagi $[H^+]$ qiymatlar kichik son bo'lganligi uchun ularni tashlab yuborib (katta bo'lsa, tashlab yuborish mumkin emas), ko'paytmadan $[H^+]$ ni topsak:

$$[H^+] = \frac{K_a \cdot c_{HA}}{c_{NaA}}$$

Bundan pH topilsa: $pH = pK_{HA} - \lg c_{HA} + \lg c_{NaA}$.

Xuddi shunday kuchsiz asos va uning tuzidan iborat bo'lgan bufer sistemaning pH qiymatini hisoblash mumkin, bunda $pH + pOH = 14$ formuladan foydalanib,

$$pH = 14 - pK_b + \lg c_b - \lg c_{BH^+}$$

formulani yozish mumkin.

Bufer sistemalar eritmaning pH qiymatini aniq saqlash va reaksiyaning to'raligini ta'minlash maqsadida ishlatiladi. Ko'pchilik bufer aralashmalarining pH qiymatlari quyidagicha: atsetatli bufer ≈ 5 ; formiatli bufer ≈ 4 ; ammiakli bufer ≈ 9 ; fosfatli bufer ≈ 8 va hk.

Shuni ham ta'kidlash kerakki, har qanday aralashma ham bufer aralashma bo'lolmaydi. Bufer aralashma tarkibida xalaqit beruvchi ionlar yoki aniqlanishi kutilayotgan ionlar (moddalar) bo'lsa, bunday buferni ishlatib bo'lmaydi. Bufer aralashmalar analiz qilinadigan moddaning (obyektning) tabiati, tarkibi va reaksiya uchun zarur bo'lgan pH qiymati asosida tanlanadi.

5.3-misol. $K_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$ ($pK_a = 3,75$) bo'lgan HCOOH ning 30 ml 0,05 M eritmasiga 60 ml 0,02 M HCOOK eritmasi qo'shilganda, hosil bo'lgan bufer aralashmaning pH qiymati topilsin.

Yechish: Eritmalarni aralashtirish natijasida ularning konsentratsiyalari kamayadi. Yangi konsentratsiyalarni topamiz:

$$c_{HA}^* = [V_{HA} / (V_{HA} + V_{KA})] \cdot c_{HA} = [30 / (30 + 60)] \cdot 0,05 = 0,0167 \text{ M.}$$

$$c_{KA} = [V_{KA} / (V_{HA} + V_{KA})] \cdot c_{KA} = [60 / 90] \cdot 0,02 = 0,013.$$

Endi topilgan qiymatlarni

$$pH = pK_{HA} - \lg c_{HA} + \lg c_{KA}$$

tenglamaga qo'ysak:

$$pH = 3,75 - \lg 0,0167 + \lg 0,0133 = 3,65 \text{ bo'ladi.}$$

5.4-misol. Eritmaning pH qiymati 9,26 bo'lgan bufer aralashma tayyorlash uchun 50 ml 0,1 M ammiak ($K_b = 1,8 \cdot 10^{-5}$ yoki $pK_b = 4,76$) eritmasida qancha massa NH_4Cl eritish kerak? Shu eritmadagi vodorod ioni konsentratsiyasi qanday bo'ladi?

Yechish: $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,26} = 10^{-10} \cdot 10^{0,74} = 5,5 \cdot 10^{-10}$. Masala shartida berilgan qiymatlarni

$$pH = 14 - pK_b + \lg c_b - \lg c_{BH^+}$$

formulaga qo'ysak:

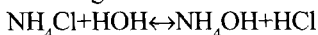
$$9,26 = 14 - 4,76 + \lg 10^{-1} - \lg c_{BH^+}$$

Bundan $\lg c_{BH^+} = 14 - 4,76 + \lg 10^{-1} - 9,26 = -0,02$. Bu qiymatni antilogarifmlab, $c = 0,955$ topiladi. Tuzning massasi: $m = cMV = 0,955 \cdot 53,492 \cdot 0,05 = 2,5542 \text{ g.}$

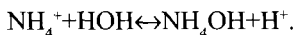
5.6-§. Gidroliz va amfoterlikning analizda ishlatilishi

Yuqorida aytilganiday tuz va suv orasida eritma pH qiymati o'zgarishi bilan sodir bo'ladigan reaksiyalar gidroliz reaksiyalari deyiladi. Tuzning tarkibiga ko'ra kation bo'yicha, anion bo'yicha va ham kation, ham anion bo'yicha gidroliz turlari farqlanadi.

Kation bo'yicha gidrolizda tuzning (kuchsiz asos va kuchli kislotadan hosil bo'lgan) kationi qatnashib, muhit kislotali bo'ladi, shuning uchun uni kislotali gidroliz deb ham ataydilar, masalan:



Qisqartirilgan holda:

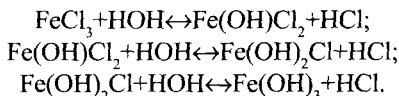


Bu muvozanatga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, quyidagi tenglama hosil bo'ladi:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

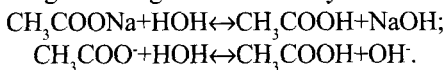
bu yerda, K_h – gidroliz konstantasi.

Ko'p zaryadli kationlardan hosil bo'lgan tuzlar ko'p bosqichli gidrolizlanadi.



Tajribalarning ko'rsatishicha, gidrolizning oxirgi bosqichi amalga oshmaydi.

Anion bo'yicha gidrolizda tuzning (kuchli asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan) anioni qatnashib, muhit ishqoriy bo'ladi, shuning uchun unga asosli gidroliz ham deyiladi:



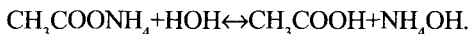
Bu tenglamaga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa,

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

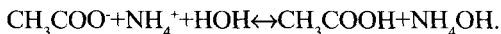
tenglama hosil bo'ladi.

Ko'p zaryadli anionlardan tashkil topgan tuzlar ham yuqoridagiday ko'p bosqichli gidrolizlanadi.

Kation va anion bo'yicha gidroliz reaksiyalari qaytar bo'lib, ham kation, ham anion bo'yicha gidroliz reaksiyasi qaytmas bo'ladi. Ham kation, ham anion bo'yicha gidrolizda kation ham, anion ham qatnashadi:



Bunday reaksiyaning qisqartirilgan shakli bo'lmaydi, uni quyidagicha ifodalash ham mumkin:



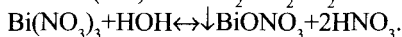
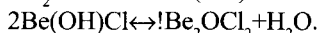
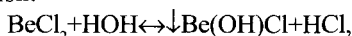
Unga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa:

$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{NH}_4\text{OH}]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-][\text{NH}_4^+]}$$

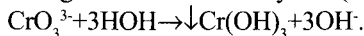
Gidroliz ayrim hollarda analizga xalaqit bersa, ba'zan uni osonlashtirishi mumkin, shuning uchun ham reaksiyani boshqarish zarur bo'ladi. Hidrolizni kuchaytirish yoki susaytirishning uch usulini keltiramiz: 1) gidrolizlanuvchi tuz eritmasiga boshqa bir gidrolizlanuvchi elektrolit eritmasi yoxud kislotasi yoki ishqor eritmasini qo'shish; 2) tuz eritmasining konsentratsiyasini o'zgartirish (oshirish yoki pasaytirish); 3) tuz eritmasining haroratini oshirish yoki pasaytirish.

Masalan, kation bo'yicha gidrolizni kuchaytirish uchun hosil bo'layotgan vodorod ionini bog'lash kerak. Buning uchun eritmaga ishqor qo'shiladi, gidrolizni susaytirish uchun eritmaga kislotasi qo'shiladi. Eritmani suyultirish va isitish gidrolizni kuchaytiradi. Hidroliz jarayoni analizda turli xil maqsadlarda qo'llaniladi.

1. Ionlarni topish:

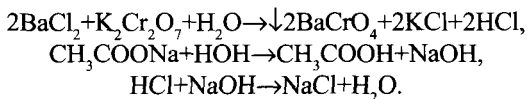


2. Ionlarni ajratish: Cr^{3+} ionini Al^{3+} ionidan ajratish uchun eritmaga mo'l miqdor ishqor qo'shiladi. Bunda amfoterlik tufayli kationlar anionlar CrO_3^{3-} va AlO_3^{3-} (yoki AlO_2^-) shakliga o'tadi. Eritma qaynatilganda yana amfoterlik tufayli CrO_3^{3-} ion Cr^{3+} ionga aylanadi va gidroliz reaksiyasining sodir bo'lishi tufayli Cr(OH)_3 cho'kadi:

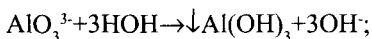


Bunda AlO_3^{3-} eritmada qoladi.

3. Eritmaning kislotaligini susaytirish (ishqoriylikni kuchaytirish) uchun moddalarning suvdagi eritmasiga natriy atsetat yoki natriy karbonat singari gidrolizlanganda ishqoriy muhit hosil qiladigan tuzlar qo'shiladi. Natijada eritmadagi OH^- ion konsentratsiyasi oshib, uning pH qiymati ko'tariladi. Masalan, bariy ionini kaliy dixromat bilan topishda reaksiya natijasida hosil bo'ladigan xlorid kislotani neytrallashtirish uchun eritmaga natriy atsetat qo'shiladi:



Kislotalikni kuchaytirish (ishqoriylikni pasaytirish) uchun moddalarning suvdagi eritmalariga ammoniyning xloridi, nitrati yoki sulfati qo‘shiladi, bu tuzlar asosli gidrolizlanganligi uchun eritmadagi vodorod ioni konsentratsiyasini oshirib, gidroksidlarni bog‘laydi.



Gidroliz jarayonini gidroliz konstantasi va darajasi shaklida ifodalash uchun yuqorida berilgan gidroliz konstantasidan foydalaniladi. Masalan, kation bo‘yicha gidroliz uchun gidroliz konstantasining formulasi

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

tenglama bilan ifodalangan edi. Bundan eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini aniqlash mumkin. Buning uchun ushbu tenglama o‘ng tomonining surat va maxraji $[\text{OH}^-]$ ga ko‘paytiriladi:

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$$

Agar ushbu tenglamaga diqqat bilan qaralsa, u

$$K_{\text{NH}_4\text{OH}} = \frac{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4\text{OH}]} \quad \text{va} \quad K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-]$$

formulalardan tarkib topganligini ko‘rish qiyin emas. Ushbu qiymatlardagi konstantalar yuqoridagi formulaga qo‘yilsa: •

$$K_h = \frac{K_w}{K_b}$$

hosil bo‘ladi. Demak, gidroliz konstantasi erituvchining avtoprotoliz konstantasi bilan asos (yoki kislota)ning dissotsilanish konstantasi nisbatlariga teng ekan.

$$K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$$

Bu tenglamadan eritmadagi H^+ ioni konsentratsiyasini topish mumkin. Buning uchun quyidagi belgilashlarni qabul qilamiz:

$$[NH_4OH] = [H^+] = x; [NH_4^+] = c_{NH_4Cl} - x.$$

Bu qiymatlar gidroliz konstantasi tenglamasiga qo'yilsa,

$$K_h = \frac{x}{c_{NH_4Cl} - x} \text{ yoki } x^2 + Kx + Kc = 0.$$

Bundan x topilsa, eritmadagi vodorod ioni konsentratsiyasi va gidroliz darajasi topilishi mumkin.

5.5-misol. Konsentratsiyasi 0,03 M bo'lgan KCN ning gidroliz darajasi, eritmaning pH qiymati topilsin.

Yechish: $K_w/K_b = x/(c_{KCN} - x)$ tenglamaga tegishli qiymatlarni qo'ysak:

$$10^{-14}/5 \cdot 10^{-10} = x/3 \cdot 10^{-2} \quad (c_{KCN} - x \approx c_{KCN}, \text{ chunki } x \ll c_{KCN}).$$

$$x = [H^+] = 6 \cdot 10^{-7} \text{ mol/l, pH} = 6,22 \text{ va } \alpha_h = 2 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

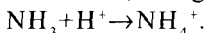
MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Ostvald-Arrenius nazariyasining mohiyati nimadan iborat? Bu nazariyaning qanday afzallik va kamchiliklarini bilasiz?
2. Solvosistema nazariyasi bo'yicha kislota va asoslar deb qanday moddalarga aytiladi? Bu nazariyaning kamchiliklari nimada?
3. Brensted-Louri nazariyasining mohiyatini tushuntiring. Uning boshqa nazariylardan qanday afzallik va kamchiliklari bor?
4. Kreshkovning proton-elektron-gidrid konsepsiyasining mohiyati nimadan iborat?
5. Eritmadagi H^+ va CH_3COO^- konsentratsiyalari $1,3 \cdot 10^{-3}$ mol/l ekanligi ma'lum bo'lsa, 0,1 M CH_3COOH eritmasidagi kislotaning dissotsilanish konstantasi va darajasini toping.
6. Agar chumoli kislota 0,46 % eritmada 4,2 % dissotsilangan bo'lsa, uning dissotsilanish konstantasi qanday bo'ladi?
7. Agar 0,1 M eritmada nitrit kislota 6,6 % dissotsilangan bo'lsa, uning dissotsilanish konstantasini toping.
8. 0,6 M sirka kislota eritmasidagi vodorod ioni konsentratsiyasini toping ($pK_a = 4,76$).
9. Suvning dissotsilanishini ko'rsating va pH haqida tushuncha bering.
10. Suvning ion ko'paytmasi, erituvchilarning avtoprotoliz konstantasi qanday ahamiyatga ega.

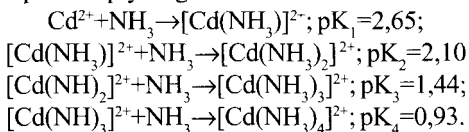
11. Kislotalik va asoslik konstantalari analizda qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
12. Kuchli va kuchsiz kislota va asoslar eritmalarining pH qiymatlarini hisoblash formulalarini keltirib chiqaring.
13. 0,05 M HCl eritmasining pH qiymatini toping. Eritmadagi $[OH^-]$ ioni konsentratsiyasi qanday bo'ladi?
14. HCN ($pK_a=9,30$) ning 0,04 M eritmasidagi $[H^+]$, $[OH^-]$ va pH qiymatlarni toping.
15. $CH_2ClCOOH$ ($pK_a=2,86$) va $CHCl_2COOH$ ($pK_a=1,30$) 0,5 M kislotalar eritmalaridagi $[H^+]$, $[OH^-]$ va pH qiymatlarni toping.
16. NH_3 ($pK_b=4,75$) ning 0,1 M eritmasidagi $[H^+]$, $[OH^-]$ va pH qiymatlarni toping.
17. Metilaminning ($pK_b=3,34$) suvli 0,1 M eritmasidagi $[H^+]$, $[OH^-]$ va pH qiymatlarni toping.
18. 0,1 M H_2SO_4 eritmasidagi H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} ionlari konsentratsiyalari topilsin.
19. $HCOOH$ ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) qanday konsentratsiyalarda 3, 30, 50 % dissotsialanadi?
20. Agar 50 ml 0,5 % $HCOOH$ ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) eritmasiga 20 ml 3 % xlorid kislota eritmasi qo'shilgan bo'lsa, eritmadagi anionning konsentratsiyasi va kislotaning dissotsiatsiya darajasini hisoblang.
21. Bufer eritmalar deb, qanday eritmalariga aytiladi va ular analizda qanday maqsadlarda ishlatiladi?
22. Bufer eritmalarining pH qiymatini hisoblash formulalarini keltirib chiqaring.
23. Tarkibida 0,1 M sirka kislota ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) va 0,5 M natriy atsetat bo'lgan bufer aralashmaning pH qiymatini toping.
24. 50 ml 0,03 M sianid kislota ($K_a=5 \cdot 10^{-10}$) va 70 ml 0,05 M kaliy sianid eritmalarini aralashtirilganda hosil bo'lgan bufer aralashmaning pH qiymatini aniqlang.
25. 150 ml 0,05 M propion kislota ($pK_a=4,87$) va 350 ml 0,01 M natriy propionat eritmalaridan tashkil topgan buferning pH qiymatini toping.
26. 120 ml chumoli kislotaning ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) 0,1 M eritmasida 3,54 g natriy formiat eritilganda hosil bo'lgan bufer aralashmaning pH qiymatini hisoblang.
27. 150 ml sirka kislotaning ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,1 M eritmasida necha gramm kaliy atsetat eritilganda pH qiymati 5,43 bo'lgan bufer aralashma hosil bo'ladi?

28. 340 ml sianid kislotaning 0,2 M eritmasida necha gramm kaliy sianid eritilganda pH qiymati 6,86 bo'lgan bufer aralashma hosil bo'ladi?
29. Agar monoxlorsirka kislotaning 5 % li 100 ml eritmasiga 2 % li natriy monoxloratsetat eritmasidan 40 ml qo'shilgan bo'lsa, eritmaning pH qiymati qanday o'zgaradi?
30. Agar 1,5 l suvda 2,3 g chumoli kislota va 4,2 g natriy formiat eritilgan bo'lsa, eritmaning pH qiymati qanday bo'ladi?
31. Sirka kislotaning 50 ml 0,5 M eritmasiga necha gramm natriy atsetat qo'shilsa, eritmaning pH qiymati 6,8 bo'ladi?
32. 0,3 M H_2SO_3 ($K'_a=1,4 \times 10^{-2}$, $K''_a=6,2 \times 10^{-8}$) eritmasining pH qiymatini hisoblang.
33. Hidroliz va amfoterlikning mohiyati qanday va ular analizda nima maqsadda qo'llaniladi?
34. Hidrolizning qanday turlarini bilasiz? Ularga misollar keltiring.
35. Hidroliz darajasi va konstantasining mohiyatini ko'rsating va ularni hisoblash formulalarini keltirib chiqaring.
36. 0,03 M natriy formiat ($K'_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) eritmasidagi vodorod ionlari konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.
37. $5 \cdot 10^{-2}$ M kaliy atsetat eritmasidagi ($K'_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) vodorod ioni konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.
38. 0,05 M NH_4NO_3 tuzining gidroliz darajasi va eritmaning pH qiymati topilsin. Agar eritma 10 marta suyultirilsa, eritmaning pH qiymati qanday bo'ladi?
39. 0,5 M natriy atsetat eritmasining gidroliz darajasi 0,3 % bo'lsa, uning pH qiymati qanday bo'ladi?
40. 0,2 M natriy gidrokarbonat eritmasidagi $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ va pH topilsin ($K^I=4,5 \cdot 10^{-7}$; $K^{II}=4,8 \cdot 10^{-11}$).
41. pH qiymati 11,10 bo'lgan kaliy sianidning 150 ml eritmasida necha gramm KCN eritilgan?
42. Kaliy formiat 0,2 M eritmasining 120 ml va kaliy gidroksid 0,3 M eritmasining 180 ml hajmlari aralashtirilsa, eritmaning pH qiymati va tuzning gidroliz darajasi qanday bo'ladi?
43. Tarkibida 0,1 M natriy ishqori bo'lgan 0,1 M natriy karbonat eritmasining pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.
44. Hidrolizni kuchaytirish va susaytirish uchun nima qilish kerak?
45. Amfoterlik xossasining analizda qo'llanilishiga misollar keltiring.

Davriy sistemaning VIIIB gruppasida joylashgan elementlarning kompleks hosil qilish qobiliyati kuchli. Umuman, d-elementlarning kompleks hosil qilish qobiliyati kuchli bo'lib, p-elementlarniki ancha kuchsiz. Kompleks hosil bo'lishi tegishli erituvchilarda taqsimlanmagan elektron juftlarning mavjudligiga bog'liq. Masalan, ammoniy ioni ham kompleks iondir, uning hosil bo'lishi:



Kompleks hosil bo'lishida donor-akseptor (koordinatsion) bog'lanish muhim hisoblanadi. Ko'pchilik komplekslar bir necha bosqichda hosil bo'ladi. Bu jarayonni *kompleks hosil bo'lish konstantasi* yordamida ifodalash mumkin. Masalan, kadmiyning ammiakat kompleksi quyidagicha hosil bo'ladi:



Bundan ko'rinadiki, eng avvalo, koordinatsion soni birga teng bo'lgan eng oddiy kompleks, keyin koordinatsion son ikki, uch, to'rt va hk. bo'lgan komplekslar hosil bo'ladi. Komplekslarning beqarorlik konstantalariga (K) teskari bo'lgan barqarorlik konstantalari (β) ko'proq amaliy ahamiyatga ega. Yuqoridagi misolda keltirilgan $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks tarkibiy qismlarga teskari tartibda parchalanadi. Bu jarayonni ifodalashda beqarorlik yoki uning teskarisi bo'lgan barqarorlik konstantalaridan foydalaniladi. Masalan, quyidagi muvozanatni ko'rib chiqaylik:



Bu jarayonga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, beqarorlik konstantasining quyidagi ifodasi hosil bo'ladi:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3][\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}$$

Bu qiymatga teskari bo'lgan qiymat:

$$\beta_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3][\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$

barqarorlik konstantasi bo'lib, u ham bosqichli ifodalanadi. $\beta = 1/K$ yoki $\lg\beta = -pK$. Bu konstanta (β) qancha katta bo'lsa, kompleks shuncha barqaror bo'ladi. Kompleks ionning barqarorlik konstantasi bilan uning oksidlanish darajasi, radiusi, elektron konfiguratsiyasi orasida muayyan bog'liqlik bor. Ion oksidlanish darajasining ortishi bilan $\lg\beta$ qiymat

ortadi. Markaziy atom ionlanish potensialining ortishi ham komplekslar barqarorligining oshishiga olib keladi. Bu qiymatlarning barqarorlikka ($lg\beta$) ta'siri 6.1-jadvaldagi mis (I) va mis(II) hamda kobalt (II) va kobalt (III) ammiakatlari misollaridan ko'rinib turibdi.

Keltirilgan kompleks ionlar orasida eng barqarori kobalt (III) geksaammin hisoblanadi.

6.1-jadval

**Komplekslar barqarorligining markaziy atom ion radiusi
va ionlanish potensialiga bog'liqligi**

Kompleks ion	Markaziy atom ion radiusi, nm	Markaziy atom ionlanish potentsiali, eV	Barqarorlik konstantasi
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+$	0,113	7,576	7,23
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_2]^+$	0,098	7,726	10,86
$[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$	0,080	20,292	12,03
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$	0,078	17,06	4,39
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	0,064	33,49	35,21

Ko'pchilik hollarda d-elementlarning komplekslari s va p-elementlarning komplekslaridan barqaror bo'ladi.

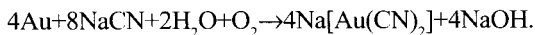
Ligandlarning kimyoviy xossalari asosida ligand almashinish reaksiyalarini izohlash mumkin. Umumiy holda ligand kovalent radiusining oshishi bilan kompleksning barqarorligi oshadi. Biroq bunga teskari bo'lgan misollar ham mavjud (6.2-jadval).

6.2-jadval

**Komplekslar barqarorligining bog'lanish kovalentligi
va ligand radiusiga bog'liqligi**

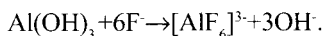
Ligand	Ligand radiusi, nm	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Bi^{3+}	Zn^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}
F^-	0,133	0,30	1,56	4,70	1,26		4,85
Cl^-	0,181	2,05	6,74	2,43	-0,19	1,00	1,51
Br^-	0,196	2,23	9,05	2,26	-	1,30	0,90
I^-	0,220	2,17	12,87	2,89	-0,47	1,64	-

Barqarorlik konstantasining tenglamasidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi: kompleksga bog'lovchi agentning (ligand, addend) konsentratsiyasi oshishi kompleks ion dissotsiatsiyasining kamayishiga



Sianidlar mis (II) sulfid, nikel (II), kadmiy, simob (II), rux oksidlari va gidroksidlarini kompleksga bog'laydi va eritadi.

4. Komplekslar hosil bo'lishidan birikmalarning kislota-asos xossalarini o'zgartirish uchun foydalanish mumkin. Masalan, borat kislolaning suvli eritmasiga glitserin yoki mannit qo'shilsa, glitserin yoki mannitborat kislota hosil bo'lib, proton va borat orasidagi bog'lanish susayadi, natijada, kislolaning kuchi ortadi. Temir (III), alyuminiy gidroksid kabilarning asoslik xossalarini kuchaytirish uchun ularga fluorid ion qo'shiladi, natijada, geksafторid ioni hosil bo'ladi va gidroksid ion erkinlashib, masalan, alyuminiy gidroksidning asosligi kuchayadi:



5. Kompleks hosil bo'lishi moddalarning oksidlanish-qaytarilish potentsiallarining o'zgarishiga olib keladi. Bundan bu reaksiyalarining yo'nalishini boshqarishda foydalanish mumkin. Masalan, temir (II) ionini yod yordamida oksidlab bo'lmaydi. Agar eritmaga oz miqdorda fosfat yoki oksalat kislota, yoki fluorid ion qo'shilsa, juda kam miqdorda hosil bo'ladigan temir (III) ion quyidagi: $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ tarkibli komplekslardan biriga bog'lanadi va temir (II) ioni yod ta'siridan oksidlanadi. Shuni ham aytish kerakki, ayrim hollarda komplekslarning hosil bo'lishi analizga xalaqit berishi mumkin. Masalan, OH^- ioni bilan cho'ktiriluvchi ko'pgina kationlar ayrim organik moddalar (vino, olma, limon kislotalari, glitserin va sh.k.) ishtirokida cho'kmaydi, chunki bu moddalar ko'plab ionlar bilan mustahkam komplekslar hosil qiladi. Shu sababli analizni boshlashdan oldin xalaqit beruvchi kompleks hosil qiluvchilar eritmadan yo'qotiladi.

6.4-§. Organik analitik reagentlar

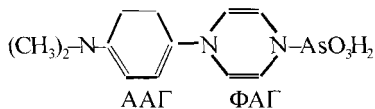
Analizda qo'llaniluvchi ligandlar anorganik va organik tabiatli bo'lishi, yuqorida aytib o'tilgan edi. Keyingi yillarda anorganik ligandli komplekslardan ko'ra organik ligandli komplekslar ko'proq ishlatilmoqda. Bunga ular ishtirokida seziluvchan, selektiv reaksiya bo'lishi, reaksiyalarning aniqligi yuqoriligi sabab bo'lmoqda. Organik ligandli komplekslarning ko'pchiligi ichki kompleks birikmalarga kiradi. Masalan, alyuminiy alizarin va 8-oksixinolin, nikelni dimetilglioksim, magniyni 8-

oksixinolin, kalsiy, stronsiy va bariyni natriy rodizonat kabi reaktivlar bilan topish bunga misol bo'la oladi. Dastlab 1884-yilda M.A.Ilinskiy kobalt (II) ionini topish uchun 1-nitrozo-2-naftoldan foydalangan edi. Bunda kobaltning qizil-qo'ng'ir rangli ichki kompleks birikmasi ($n=6$) hosil bo'ladi, bu birikma xlorid va nitrat kislotalarda erimaydi. L.A.Chugayev 1905-yilda nikelni topish uchun ishlatgan dimetilglioksims reaktivi hozirgacha eng yaxshi reagent sifatida qo'llanib kelinmoqda. Ko'pgina organik reagentlar anorganik ionlarni xalaqit beruvchi begona moddalar ishtirokida topishga imkon beradi. Bunga sabab hosil bo'lgan birikmalarning rangligidir.

Organik va ayrim anorganik reagentlar ishtirokida bir yoki bir necha yadroli komplekslar hosil bo'ladi. Yadrolardagi markaziy ion bir xil bo'lsa, kompleksga *gomopoliyadroli*, har xil markaziy ionlar bo'lsa, *geteropoliyadroli* komplekslar deyiladi. Bundan tashqari komplekslar bir yoki bir necha ligandli bo'lishi mumkin. Har xil ligandli komplekslarga *aralash ligandli* komplekslar deyiladi. Analizda qo'llaniladigan organik reagentlarga *organik analitik reagentlar* (OAR) deyiladi, ularning molekularida analitik markaz bo'lib, u ikki muhim gruppadan iborat bo'ladi. Ulardan biri *funksional analitik grupp*a (FAG) deb yuritiladi. FAG anorganik ionlar bilan ta'sirlashish qobiliyatiga ega bo'lgan spetsifik gruppadir. Bu gruppalarining ta'sirlashishidan hosil bo'lgan birikmaning analitik effektini *analitik aktiv gruppalar* (AAG) deb ataluvchi gruppalar ta'minlaydi. Shular hisobga olinsa, kompleks hosil qiluvchi OAR molekulasining tuzilishi quyidagicha bo'ladi:

AAG FAG

Masalan, sirkoniy ionini bilan jigarrang cho'kma hosil qiluvchi n-dimetilaminobenzolazofenilarsen kislota qarab chiqilsa, uning tarkibidagi arsenit kislota qoldig'i bilan tutashgan qism FAG, ikkinchi qismi AAG hisoblanadi:



Hozirgi vaqtda OAR lar tarkibiga kiruvchi 40 dan ziyod turli xil FAG lar ma'lum bo'lib, quyidagi 6.3-jadvalda ulardan namunalar keltirilgan. Ma'lumki, har qanday reagent, shu reaksiyaga kirishuvchi birikmalarning tabiatiga bog'liq ravishda ta'sirlashadi.

Funksional analitik gruppalar tavsifi

FAG	Ta'sirlashadigan ionlar	OAR
HO-C=C-OH / \	Alyuminiy, surma (III), vis-mut (III), temir(III), bariy, qo'rg'oshin (II) va boshqalar.	Pirokatexin, alizarin, natriy rodizonat, fenilfluoron, atsetilatseton va hk.
HO-C-C-C-OH / \	Litiy, mis (II), kalsiy, alyuminiy, temir (III) va sh.k.	Sulfosalitsil kislotasi, alyumion, xromotrop kislotasi
N≡	Mis (II) va boshqa ammiakat hosil qiluvchi ionlar	Piridin, xinolin.
[O-N-O] ⁺ H / \	Kaliy, ammoniy va boshqalar	Dipikrilamin, geksadifenilgidrazin
HOC-CHO / \	Kobalt(II), kobalt(III), palladiy(II), temir(III)	1-Nitrozo-2-naftol, nitrozo-R-tuz
-N=C-C=N-	Temir(II), mis (I)	o-Fenantrolin
CH ₃ C=NOH CH ₃ C=NOH	Nikel, temir (II), palladiy	Dimetilglioksim

6.5-§. Organik analitik reagentlarning analitik effektlari

Bunday effektlar jumlasiga quyidagilar kiradi: eritmaning ranglanishi, rangning o'zgarishi yoki yo'qolishi; rangsiz yoki rangli cho'kmalarning hosil bo'lishi; aniqlanuvchi ionlar erkin konsentratsiyasining o'zgarishi (kamayishi) (bu tashqi effektga bog'liq emas, o'lchov asboblari yordamida signal sifatida qayd qilinadi).

Reagentlarning asosiy tavsiflari. Organik analitik reagentlar afzalligi va analitik xossalari asosiy mezonlari sifatida anorganik ionlar bilan ular reaksiyalari *saralovchanligi va sezuvchanligining yuqoriligi* qabul qilingan. OAR larning saralovchanligi deganda, muayyan sharoitda ma'lum, cheklangan sondagi ionlar bilan ta'siri tushuniladi. Saralovchanlikning o'lchovi sifatida reaksiyaga kirishishi mumkin bo'lgan ionlarning soni qabul qilinishi mumkin. OAR qanchalik kam sonli ionlar bilan ta'sirlashsa, u shuncha saralovchan bo'ladi. Ko'pincha, saralovchanlik tushunchasining sinonimi sifatida spetsifiklik (o'ziga xoslik) tushunchasining ishlatilishi noaniqdir. IYUPAK ning tavsiyasiga ko'ra, *o'ziga xoslik* deganda, reagentning faqat bitta ion bilan tegishli sharoitdagi reaksiyasini tushunmoq kerak. OAR ning saralovchanligi har doim ham yetarli emas, unga erishish uchun analitik shaklning xarakterli rangi, xalaqit beruvchi ionlarni yo'qotish, turli erituvchilarda har xil taqsimlanish, suvdagi eruvchanligining farqidan foydalanish va

oksidlanish-qaytarilish xossalari o'zgartirish lozim bo'ladi. OAR larning saralovchanligini haqiqiy va shartli saralovchanlikka bo'lish mumkin. Haqiqiy saralovchan reaksiyalarga begona ionlar xalaqit bermaydi. Shartli saralovchan reaksiyalarda xalaqit bermaydigan ionlar OAR bilan ta'sirlashadi, aniqlanuvchi va begona ionlar analitik shakllarining xossalari turlicha bo'ladi, uni tegishli asbob yordamida farqlash mumkin.

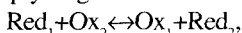
MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. *Kompleks birikmalar boshqa birikmalardan qanday farq qiladi?*
2. *Kompleks hosil qiluvchi, ligand va koordinatsion son nima? Maksimal va minimal koordinatsion son nechaga teng bo'lishi mumkin?*
3. *Birinchi, ikkinchi, uchinchi va to'rtinchi tur komplekslar qanday bog'lanishlar tufayli hosil bo'ladi?*
4. *Komplekslarning ichki va tashqi sferalarining farqlarini aytib bering?*
5. *Ichki kompleks birikmalar qanday tuzilishga ega?*
6. *Kompleks birikmalar kimyosining shakllanish bosqichlarini aytib bering.*
7. *Kompleks birikmalarining asosiy xossalari nimalardan iborat?*
8. *Komplekslarning barqarorligi qanday omillarga bog'liq?*
9. *Ichki kompleks birikmalarining barqarorligi qanday tushuntiriladi?*
10. *Komplekslarning barqarorligi qanday omillarga bog'liq va qanday ifodalanadi?*
11. *Kompleks birikmalarining eruvchanligi qanday omillar bilan tushuntiriladi?*
12. *Kompleks birikmalarining rangliligi nima va undan qanday foydalaniladi?*
13. *Komplekslar uchuvchanligining asosiy belgilari nimalarda ko'rinadi?*
14. *Dentantlik tushunchasini izohlang? Monodentant va polidentant komplekslar hosil qiladigan ligandlarga misollar keltiring.*
15. *Mono va poliyadrolari komplekslarga misollar keltiring?*
16. *Gomopoliyadroli va geteropoliyadroli komplekslarning asosiy farqlarini aytib bering?*
17. *Aralash ligandli komplekslarga misollar keltiring va ularning barqarorligini izohlang.*
18. *Komplekslanishning analizda ishlatilishiga misollar keltiring.*
19. *Organik analitik reagentlar, ularning selektivligi va sezuvchanligi qanday ta'riflanadi?*
20. *Funksional analitik va aktiv analitik gruppalarning ahamiyati nimada?*

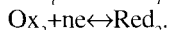
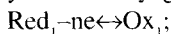
OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARIDAN ANALIZDA FOYDALANISH

7.1-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari

Ma'lumki, oksidlanish zarrachaning (atom, ion yoki molekula) elektron (lar) yo'qotishi, qaytarilish esa zarrachaning elektron (lar) qabul qilishidir. Oksidlovchilarning elektronga moyilligi katta bo'lganligi uchun boshqa moddalardan elektronlarni tortib olib, qaytariladi. Qaytaruvchilarning esa elektronga moyilligi kuchsiz bo'lganligi uchun o'z elektronlarini osongina beradi va oksidlanadi. Oksidlanish-qaytarilish jarayonlarining nazariyasi analitik kimyo uchun katta ahamiyatga ega. Bu (oksred) jarayon, umumiy holda, quyidagicha ifodalanadi:



bu yerda, Red_1 va Red_2 – qaytarilgan, Ox_1 va Ox_2 – oksidlangan shakllar. Oksidlanish-qaytarilish jarayonini tasavvur qilishni osonlashtirish uchun yuqoridagi reaksiyani ikkita yarim reaksiyaga ajratamiz:



Oksidlanish-qaytarilish jarayonlari o'zaro bog'liq bo'lib, ularning biri ikkinchisiz sodir bo'lmaydi. Analitik kimyoda, ko'pincha, quyidagi asosiy oksidlovchi va qaytaruvchidan foydalaniladi.

Oksidlovchilar: xlorli va bromli suv, H_2O_2 , Na_2O_2 , KClO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$, $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$, HNO_3 , MnO_2 , NaBiO_3 , Pb_3O_4 , PbO_2 , Na_2CrO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , KJO_3 , KBrO_3 , zar suvi, Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} va boshqalar. Oksidlovchining oksidlovchilik qobiliyati elektron biriktirib olishi bilan xarakterlanadi. Bunda muayyan energiya ajralib chiqadi. Bu oksidlovchining *elektronga moyilligi* deb yuritiladi, elektronga moyillik elektron-voltlarda (eV) o'lchanadi.

Qaytaruvchilar: Zn, Fe, Al metallari, H_2O_2 , SnCl_2 , H_2S , H_2SO_3 , $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, Fe^{2+} , Ti^{3+} , Cr^{3+} , yodid, bromid va boshqalar. Qaytaruvchining qaytaruvchiligini xarakterlash uchun *ionizatsiya potentsiali* xizmat qiladi (eV), u son jihatidan elektronni tortib olish uchun sarflangan energiyaga

(ishga) teng. Bir mol miqdor moddani oksidlash yoki qaytarish uchun bajariladigan ish

$$A = nFE,$$

bu yerda, A – bajarilgan ish; n – reaksiyada qatnashayotgan elektronlar soni; F – Faradey soni, 96483 kul; E – galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi (sistemaning oksred potentsiali).

Bajariladigan ish son jihatidan Gibbs energiyasiga teng, ya'ni

$$A = -\Delta G = nFE$$

(manfiy ishora jarayonning o'z-o'zidan kechishini ko'rsatadi).

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K^{\circ}$$

asosida:

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^{\circ}}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red_1} a_{Ox_2}}{a_{Red_2} a_{Ox_1}} = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red_2} a_{Ox_1}}{a_{Red_1} a_{Ox_2}}, \quad (E_o = \frac{\Delta G^{\circ}}{nF}).$$

tenglamani yozish mumkin. Ushbu tenglama tegishli o'zgartishlardan so'ng quyidagi ko'rinishga keladi:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Mazkur tenglama *Nernst tenglamasi* deb yuritiladi. Bu tenglamani quyidagi shaklda ham yozish mumkin:

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox][H^+]^m f_{Ox} f_H}{[Red] f_{Red}},$$

bu yerda, E_o – sistemaning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali, V ; R – gaz doimiysi, 8,314 joul; T – absolyut temperatura, a_{Ox} va a_{Red} – oksidlovchi (oksidlangan shakl) va qaytaruvchining (qaytarilgan shakl) aktivliklari; $[Ox]$, $[Red]$ va $[H^+]$ – oksidlangan, qaytarilgan shakllar va vodorod ioni konsentratsiyalari; f_{Ox} , f_{Red} va f_H – oksidlangan, qaytarilgan shakllar va vodorod ioni aktivlik koeffitsientlari. Agar doimiy sonlar o'rniga ularning qiymatlari qo'yilib, 25°C uchun hisoblansa va natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tilsa:

$$E = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Ox} f_H}{f_{Red}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox][H^+]^m}{[Red]}$$

hosil bo'ladi. Agar $[Ox]=[Red]$, aktivlik koeffitsientlari va $[H^+]^m$ qiymat 1 ga teng bo'lsa,

$$\lg \frac{[Ox][H^+]^m}{[Red]} = 0 \text{ va } E = E_o$$

bo'ladi. Bu holda sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali normal oksidlanish-qaytarilish potentsialiga teng bo'ladi. Shunday qilib,

sistemaning *normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali* deb, oksidlovchi va qaytaruvchining konsentratsiyalari teng bo'lgandagi potentsialga aytiladi.

$$E_r = E_o + \frac{0,059}{n} \lg \frac{f_{Ox} f_{H^+}}{f_{Red}}$$

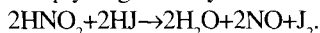
qiymat esa *real potentsial* deyiladi. Ushbu qiymat hisobga olinsa, Nernst tenglamasi quyidagi ko'rinishga keladi:

$$E = E_r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[Ox][H^+]^m}{[Red]}$$

Oksred potentsialning paydo bo'lishi va uni o'lchash 21-bobda batafsil qarab chiqiladi.

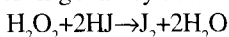
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining molekulararo, ichki molekulyar va disproporsiya (dismutatsiya, o'z oksidlanish — o'z qaytarilish) reaksiyalariga bo'linishi bizga ma'lum. Bir modda sharoitga qarab ham oksidlovchi, ham qaytaruvchi bo'lishi mumkin. Bunga H_2O_2 , HNO_2 , H_2SO_3 , S kabilar misol bo'la oladi. Masalan, nitrit kislotaga, vodorod peroksid va shunga o'xshash ko'pchilik moddalar qaytaruvchi ishtirokida oksidlovchi, oksidlovchi ishtirokida esa qaytaruvchi bo'ladi.

Buni HNO_2 misolida quyidagi reaksiyalardan ko'rish mumkin:

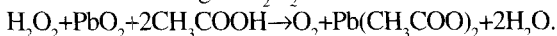


Birinchi reaksiyada HNO_2 oksidlovchi, ikkinchisida esa qaytaruvchidir.

Agar vodorod peroksidning reaksiyalarini ko'rib chiqsak:

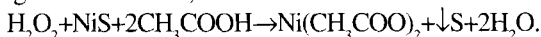


reaksiyada oksidlovchi bo'lgan H_2O_2

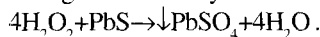


reaksiyada qaytaruvchi bo'ladi.

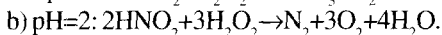
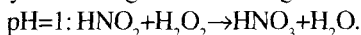
H_2O_2 ning oksidlovchiligi muhit o'zgarishi bilan ham o'zgaradi. Masalan, vodorod peroksid kislotali muhitda nikelsulfidni oltingurgacha oksidlasa,



neytral muhitda uni sulfatgacha oksidlaydi:



Shu bilan bir qatorda *pH* qiymatining juda kam o'zgarishi H_2O_2 ning oksidlovchi yoki qaytaruvchiligini keskin o'zgartirishi ham mumkin:



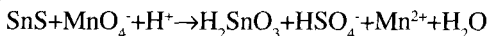
pH=1 bo'lganda oksidlovchi bo'lgan H_2O_2 pH=2 bo'lganda qaytaruvchi bo'ladi.

Bundan tashqari H_2O_2 kislotali va ishqoriy muhitlarda faqat qaytaruvchilik xossasini ham namoyon qilishi mumkin.

Disproporsiya reaksiyalarida bir element atomining o'zi ham oksidlanadi, ham qaytariladi, shuning uchun ham u o'z oksidlanish — o'z qaytarilish deb ham yuritiladi.

Quyida oksidlanish-qaytarilish reaksiyasining tenglamasini tuzishni ko'rib chiqamiz.

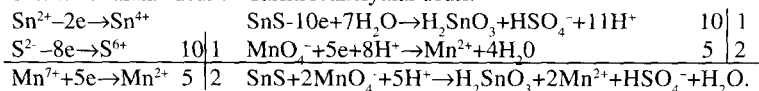
Masalan,



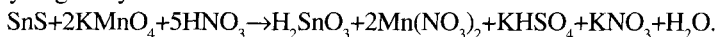
reaksiya tenglamasi berilgan bo'lsa, unga koeffitsientlar tanlash uchun elektron balansi yoki yarim reaksiyalar usullaridan foydalanish mumkin.

Elektron balansi usulida faqat oksidlanish darajalarini o'zgartirgan elementlar ishtirokida tenglamalar tuzilib, ularda berilgan va qabul qilingan elektronlar soni tenglashtiriladi. Yarim reaksiyalar usulida esa oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qatnashayotgan moddalar yoki ionlar ishtirokida tenglamalar tuzilib, ulardagi berilgan va qabul qilingan elektronlar sonlari tenglashtiriladi. Har ikkala usulda ham tenglamaga, albatta, elektronlar kiritiladi.

Elektron balansi usuli: Yarim reaksiyalar usuli:



Ushbu tenglama koeffitsientlari bilan molekulyar ko'rinishda quyidagicha yoziladi:



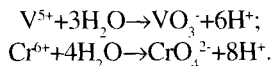
Umumiy holda, tenglamaning o'ng tomonini tuzishda quyidagi qoidalarga amal qilish lozim:

- 1) kislotali muhitda vodorod ionlari kislorod bilan suv hosil qiladi;
- 2) bir, ikki va uch zaryadli cho'kishga moyil metall ionlari neytral va kislotali muhitlarda kislota qoldiqlari bilan erimaydigan tuzlar hosil qiladi;
- 3) suvda erimaydigan gidroksidlar hosil qiluvchi barcha metall ionlari ishqoriy muhitda gidroksidlar hosil qiladi, masalan, $Fe(OH)_2$, $Fe(OH)_3$, $Al(OH)_3$ va boshqalar;
- 4) amfoterlik xossalarini namoyon qiluvchi 2, 3, 4-zaryadli metallar gidroksidlari kuchli ishqoriy muhitda murakkab kislorodli ionlar hosil qiladi, masalan, ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , AlO_3^{3-} , SnO_3^{2-} , PbO_2^{2-} va boshqalar;

5) musbat zaryadlangan metallmaslar va yuqori valentli metall ionlari kislorod bilan neytral oksidlar (NO , CO , CO_2 , SO_2 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , MnO_2), murakkab kislorodli ionlar (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , HSO_4^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) hamda kuchsiz kislotalar (H_2SiO_3 , H_2SnO_3 , H_3BO_3 , H_3AlO_3 , HSbO_3 ,...) hosil qiladi;

6) uchdan ortiq zaryadli erkin yoki gidratlangan kationlar suvli eritmalarda, odatda, mavjud emas.

Yuqori zaryadli ionlar turli xil oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari davomida suv bilan reaksiyaga kirishib, murakkab kislorodli ionlar hosil qiladi, masalan:



7.2-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining ishlatilishi

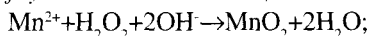
Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari analitik kimyoda quyidagi maqsadlarda ishlatiladi:

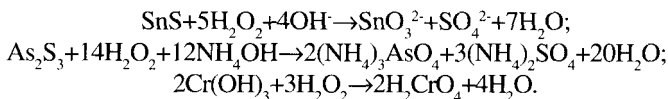
1. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari *ionlarni va past oksidlanish darajali elementlar birikmalarini yuqori va yuqori oksidlanish darajalarini past oksidlanish darajasiga o'tkazish* maqsadida qo'llaniladi. Masalan: a) Fe^{2+} ioni analizga xalaqit bersa, u Fe^{3+} ionga, qachonki Fe^{3+} ioni analizga xalaqit bersa, u Fe^{2+} ionga aylantiriladi.

2. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari *oksidlovchi va qaytaruvchilar bilan xarakterli reaksiyalar beruvchi ionlarni topish* uchun ishlatiladi, masalan:

- $2\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 + 5\text{PbO}_2 + 6\text{HNO}_3 \rightarrow 2\text{HMnO}_4 + 5\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- $2\text{MnO}_4^- + 10\text{KJ} + 8\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 2\text{Mn}^{2+} + 5\text{J}_2 + 5\text{K}_2\text{SO}_4 + 8\text{H}_2\text{O} + 3\text{SO}_4^{2-}$;
- $2\text{KMnO}_4 + 2\text{KJ} + 2\text{Ba}(\text{OH})_2 \rightarrow 2\text{BaMnO}_4 + \text{J}_2 + 4\text{KOH}$;
- $2\text{CrO}_2 + 3\text{PbO}_2 + 8\text{OH}^- \rightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 3\text{PbO}_2^{2-} + 4\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{CrO}_2 + \text{MnO}_4^- \rightarrow \text{CrO}_4^{2-} + \text{MnO}_2$;
- $10\text{Cr}^{3+} + 6\text{MnO}_4^- + 11\text{H}_2\text{O} \rightarrow 5\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 6\text{Mn}^{2+} + 22\text{H}^+$;
- $2\text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{H}_2\text{O}_2 + 4\text{NaOH} \rightarrow 2\text{Na}_2\text{CrO}_4 + 8\text{H}_2\text{O}$;
- $2\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 + 3\text{NaBiO}_3 + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7 + \text{NaNO}_3 + 3\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 + 2\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{Sb}_2\text{S}_3 + 28\text{NO}_3^- + 22\text{H}^+ \rightarrow 2\text{HSbO}_3 + 3\text{SO}_4^{2-} + 28\text{NO}_2 + 10\text{H}_2\text{O}$;
- $\text{SnS}_2 + 16\text{HNO}_3 \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + 2\text{H}_2\text{SO}_4 + 16\text{NO}_2 + 5\text{H}_2\text{O}$.

3. Bu reaksiyalardan *kam eruvchan birikmalar hosil qiluvchi ionlarni ajratishda foydalaniladi*. Masalan,





4. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari *miqdoriy aniqlashlar* uchun, asosan, titrimetriyada ishlatiladi. Reaksiya davomida elektronlar almashishi kuzatilar ekan, bunday elektron almashishi natijasida tegishli potentsiallar yuzaga keladi. Turli xil ionlarning oksidlanish-qaytarilish qobiliyatini solishtirish uchun sinaluvchi juft (masalan, Zn^{2+}/Zn) va normal vodorod elektrodidan ($2\text{H}^+/\text{H}_2$) iborat galvanik element zanjiri tuziladi.

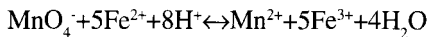
Normal vodorod elektrodi platina plastinkasidan iborat bo‘lib, bu plastinka yupqa platina kukuni qatlami bilan elektrolitik qoplangan va 1 M kislotada (HCl yoki H_2SO_4) eritmasiga tushiriladi, bu eritmada $a_{\text{H}^+} = 1$. Elektrod yuzasidan tozalangan vodorod 101,325 kPa (1 atm) bosim bilan uzluksiz o‘tkazilib turiladi, bunda quyidagi qaytar reaksiya sodir bo‘ladi:

$$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2e^-.$$

Normal vodorod elektrodining potentsiali shartli ravishda nolga teng deb qabul qilingan. Normal vodorod elektrodi bilan juftlikda ionlar aktivligi 1 ga teng bo‘lganda va 25 °C temperaturada o‘lchangan potentsiallar *normal potentsiallar* deb ataladi. Turli ionlarning normal potentsiallari tegishli jadvallarda berilgan.

7.3-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantalari

Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari qaytar reaksiyalar bo‘lib, $E_{\text{Ox}} = E_{\text{Red}}$ bo‘lganda muvozanat o‘rnatiladi. Bu holda ushbu muvozanatga massalar ta‘siri qonunini qo‘llab, muvozanat konstantasi baholanishi mumkin.

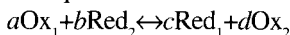


reaksiya uchun muvozanat konstantasi:

$$K_{\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}} = \frac{[\text{Mn}^{2+}][\text{Fe}^{3+}]^5}{[\text{MnO}_4^-][\text{Fe}^{2+}]^5[\text{H}^+]^8}$$

bo‘ladi, bu yerda, $K_{\text{MnO}_4^-/\text{H}^+/\text{Fe}^{2+}}$ — reaksiyaning muvozanat konstantasi.

Bu reaksiyalarining potentsiallari ularda qatnashuvchi *Ox/Red* juftlarning normal potentsiallari bilan bog‘liq bo‘lib, uni quyidagi umumiy reaksiya misolida ko‘rib chiqamiz:



$$K_{Ox/Red} = \frac{[Red_1]^c [Ox_2]^d}{[Red_2]^b [Ox_1]^a}$$

Agar $a=c$ va $b=d$ bo'lsa,

$$K_{Ox/Red} = \frac{[Red_1]^a [Ox_2]^b}{[Ox_1]^a [Red_2]^b}$$

a) $aOx_1 + ne \leftrightarrow aRed_1$, b) $bRed_2 - ne \leftrightarrow bOx_2$

(a) tenglama uchun

$$E_1 = E_{o_1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a}$$

va (b) tenglama uchun

$$E_2 = E_{o_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b}$$

bo'ladi va $E_1 = E_2$,

$$E_{o_1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_1]^a}{[Red_1]^a} = E_{o_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox_2]^b}{[Red_2]^b}$$

yoki

$$E_{o_1} - E_{o_2} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Red_1]^a [Ox_2]^b}{[Ox_1]^a [Red_2]^b}$$

$$K_{Ox/Red} = \frac{[Red_1]^a [Ox_2]^b}{[Ox_1]^a [Red_2]^b}$$

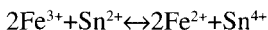
formulaga asosan

$$E_{o_1} - E_{o_2} = \frac{0,059}{n} \lg K_{Ox/Red}$$

bo'ladi, bundan

$$\lg K_{Ox/Red} = \frac{n(E_{o_1} - E_{o_2})}{0,059} \quad \text{yoki} \quad K = 10^{\frac{(E_{o_1} - E_{o_2})n}{0,059}}$$

Ushbu formula yordamida reaksiyalarning yo'nalishini aniqlash mumkin, biroq bunday maqsadda faqat normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallaridan foydalanish ham samarali, ham qulay. Bunda oksidlovchiga mos keladigan oksred juftning normal potentsialidan qaytaruvchiga mos keluvchi oksred juftning normal potentsiali ayriladi. Potentsiallar farqi qancha musbat bo'lsa, reaksiya shuncha o'ngga yo'nalgan bo'ladi. Agar shu farq noldan kichik bo'lsa, reaksiya sodir bo'lmaydi yoki chapga yo'nalgan bo'ladi. Misol tariqasida



reaksiya ko'rib chiqilsa: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{B}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15\text{B}$ bo'lib, $n=2$ bo'lganligi uchun

$$K = 10^{\frac{2(0,771-0,15)}{0,059}} \approx 10^{21}$$

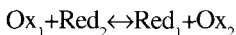
Har qanday oksidlanish-qaytarilish reaksiyasini ikki reaksiya yig'indisi shaklida ifodalash mumkin bo'lganligi uchun $K_{\text{Ox/Red}}$ quyidagicha yoziladi:

$$K_{\text{Ox/Red}} = K_{\text{Ox}} \cdot K_{\text{Red}}$$

7.4-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining turli omillarga bog'liqligi

Har qanday reaksiyaning tezligi uni o'tkazish sharoitiga bog'liq. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining tezligiga ta'sir etuvchi muhim omillar quyidagilardan iborat: reaksiyaga kirishuvchi moddalarning tabiati, shu moddalar va eritmadagi vodorod ioni konsentratsiyalari (muhitning xarakteri), temperaturaning o'zgarishi, katalizatorlar, kompleks hosil bo'lish reaksiyalari, cho'kma tushishi, turtki (tutash) reaksiyalar va boshqalar. Shu omillar ta'siridan oksred potensial o'zgaradi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishi normal oksred potensialga bog'liq.

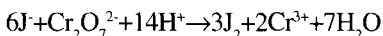
Reaksiyaga kirishuvchi moddalar va vodorod ioni ta'siri reaksiyaga kirishuvchi oksidlovchi va qaytaruvchi moddalar tabiati ularning normal oksred potentsiallari bilan belgilanadi. Massalar ta'siri qonuni bo'yicha o'zgarmas temperaturada kimyoviy reaksiyaning tezligi konsentratsiyalar ko'paytmasiga teng. Buni



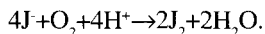
muvozanat uchun

$$v_j = k_j [\text{Ox}_j] [\text{Red}_2]$$

shaklda ifodalash mumkin. Agar $[\text{Ox}_j] = [\text{Red}_2]$ bo'lsa, $k_1 = 1$ bo'ladi, shuning uchun ham $[\text{Ox}_j]$ va $[\text{Red}_2]$ qiymatlar qancha katta bo'lsa, reaksiya tezligi shuncha katta bo'ladi. Masalan:

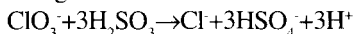


reaksiya yuqori konsentratsiyali eritmalarda oxirigacha boradi. Suyultirilgan eritmalarda (0,05 M dan past konsentratsiyali) esa ushbu reaksiya sust boradi. Bu reaksiyaning natijasi H^+ va J^- ionlari konsentratsiyalarining qiymatiga va reaksiyaning davomiyligiga bog'liq. Eritmadagi $[\text{H}^+] > 0,5 \text{ M}$ bo'lsa, yodid kislotasi havo kislorodi bilan oksidlanadi:

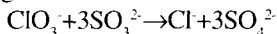


Ko'pchilik oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining tezligi vodorod va gidroksid ionlari konsentratsiyalariga bog'liq.

Masalan, $pH < 7$ bo'lganda

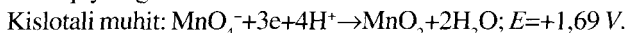


reaksiya va $pH > 7$ bo'lganda



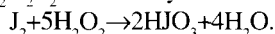
reaksiya kechadi. Vodorod ioni konsentratsiyasining o'zgarishi oksidlanish-qaytarilish potentsiali qiymatiga kuchli ta'sir ko'rsatadi.

Buni quyidagi misollardan ko'rish mumkin:

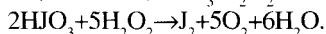


Demak, $[H^+]$ ni o'zgartirish asosida E ni boshqarish (oshirish yoki kamaytirish) mumkin. Bu berilgan ionlarning redoks reaksiyalarini istagan tomonga yo'naltirish imkonini beradi.

$pH < 1$ bo'lganda H_2O_2 , J_2 ni oksidlaydi:



$pH = 2$ bo'lganda esa, aksincha, HJO_3 , H_2O_2 ni oksidlaydi:

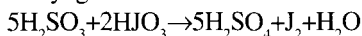


Yuqorida aytilganiday, vodorod ioni kislorodli birikmalarni (MnO_4^- , MnO_4^{2-} va boshqalar) parchalab, reaksiyani suv molekulari hosil bo'lishi tomoniga siljitadi. Bu esa oksidlovchilarning oksidlash qobiliyatini kuchaytiradi.

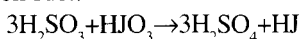
Temperaturaning ta'siri. Nernst tenglamasiga binoan, oksidlanish-qaytarilish potentsiali temperaturaga mutanosib bog'langan bo'lib, uning oshishi potentsialning ko'tarilishiga olib keladi.

Katalizator ta'siri. Katalizatorlar ta'siridan reaksiyalarining tezligi yuzlab marta ortishi mumkin. Katalizator oksidlovchi yoki qaytaruvchi bilan oraliq modda hosil qilib, bu oraliq moddaning oksidlovchilik yoki qaytaruvchilik qobiliyati ancha yuqori bo'ladi. Ayrim hollarda katalizator reaksiya davomida hosil bo'ladi. Masalan, oksalat ionini permanganat bilan oksidlashda hosil bo'ladigan marganets (II) ionini ana shunday katalizatorlarga misol bo'la oladi. Bu jarayon *avtokatalitik* jarayon hisoblanadi.

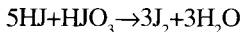
Avtokatalitik reaksiyaga



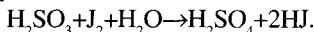
reaksiya ham misol bo'la oladi. Bu reaksiya bir necha bosqichdan iborat bo'lib, birinchi bosqich sust:



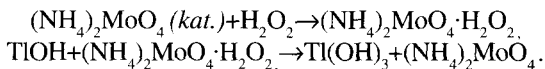
ikkinchi bosqich esa tez o'tadi:



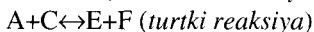
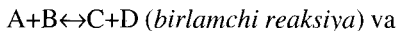
Reaksiya natijasida hosil bo'lgan yod sulfit kislotani sulfat kislotagacha oksidlaydi:



Reaksiyada hosil bo'lgan HJ yana yodat kislotaga bilan ta'sirlashadi va hk. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari o'lchash mumkin bo'lgan tezlikda o'tadi. Ko'pchilik reaksiyalarga hatto erigan kislorod ham katalizatorlik qiladi. Vodorod ioni kislorodli oksidlovchilarni (MnO_4^- , MnO_4^{2-} , AsO_4^{3-} va boshqalar) parchalab, reaksiyani suv molekullari hosil bo'lishi tomoniga siljitadi. Bu esa oksidlovchilarning oksidlash xossasini oshiradi. To'g'ri reaksiya tezligining oshishi katalizator Ox yoki Red bilan kompleks birikma hosil qilishi va u o'z navbatida tegishli modda bilan ta'sirlashib, reaksiya mahsulotlarini hosil qilishi asosida tushuntirilishi mumkin. Masalan:



Hosil bo'lgan kompleks birikmaning oksidlash qobiliyati peroksid guruhlari hisobiga juda kuchli bo'ladi. Ayrim hollarda katalizator bilan reaksiyaga kirishuvchi oraliq modda hosil bo'ladi, bu esa reaksiyaning tezligini juda ham oshiradi. Yuqorida keltirilgan oksalat kislotaga bilan kaliy permanganat orasida kislotali muhitda boradigan avtokatalitik reaksiya dastlab juda sekin boradi. Eritmada paydo bo'lgan ozgina miqdor Mn^{2+} ion reaksiyani juda tezlashtirib yuboradi. Bunda reaksiya oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi bilan boradi. Shuning uchun ayrim hollarda permanganat bilan titrlashdan oldin eritmaga Mn^{2+} qo'shiladi. Bu reaksiyada hosil bo'lgan marganets (II) ionining oksidlanishi $C_2O_4^{2-}$ ionning oksidlanishi uchun turtki bo'ladi. Bunday reaksiyalar oksidlanish-qaytarilishning *turtki (indutsirlangan) reaksiyalari* deyiladi. Turtki (boshlovchi) reaksiyalardan tashqari tutash reaksiyalar ham mavjud bo'lib, ayrim hollarda ularning o'zlari ham tutashib ketadi. Turtki reaksiyalari kamida ikki bosqichdan iborat bo'ladi. Reaksiyaning birinchi bosqichi keyingi bosqich uchun juda zarur hisoblanadi. Ko'pincha, birinchi bosqichsiz ikkinchi bosqich sodir bo'lmaydi. Buni umumiy holda

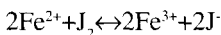


shaklda ifodalasak, birinchi bosqichda B (*induktor*) modda bilan A (*aktor*) moddaning ta'sirlashishi ikkinchi bosqichdagi C (*akseptor*) modda bilan

kechadigan reaksiya uchun turtki bo'ladi. Induktor faqat birlamchi reaksiyada qatnashadi va unga sarflanadi. Katalitik reaksiyalarda esa katalizator reaksiyaga sarflanmaydi. Shu bilan turtki reaksiyalari katalitik reaksiyalardan farq qiladi. Bunday reaksiyalar analitik kimyoda keng qo'llaniladi. Masalan, temir (II) ionni permanganat bilan titrlab aniqlashda eritmada bo'lishi mumkin bo'lgan xlorid ion oksidlanishi oqibatida analiz natijasi xato bo'ladi. Bu reaksiyada hosil bo'lgan marganets (II) ion turtki reaksiyasi natijasida marganets (III) ion hosil bo'lishi bosqichi orqali o'tadi, agar eritmada fosfat, borat singari marganets (III) bilan kompleks hosil qiluvchi ionlar bo'lsa, bunday xatoning oldi olinadi.

Komplekslanish reaksiyalarining oksred potentsiallariga ta'siri.

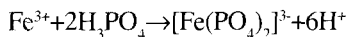
Reaksiyaga kirishuvchi yoki reaksiya mahsulotlaridan birining kompleksga bog'lanishi Nernst tenglamasidagi [Ox] yoki [Red] qiymatlarning keskin kamayishiga va potentsialning o'zgarishiga olib keladi. Buni



reaksiyasi misolida ko'rib o'tamiz. Ushbu reaksiyaga kirishuvchi oksidlovchi modda jufti ($\text{J}_2/2\text{J}^-$) normal oksred potentsiali bilan qaytaruvchi juft ($\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$) normal oksred potentsiali orasidagi farq manfiy:

$$\Delta E = 0,536 - 0,771 = -0,235 \text{ V}$$

bo'lganligi uchun bu reaksiya chapga yo'nalgan. Uni o'ngga yo'naltirish uchun reaksiya mahsuloti Fe^{3+} ni kompleksga bog'lash kerak. Buning uchun eritmaga, masalan, ortofosfat yoki oksalat kislotasi qo'shiladi, bunda Fe^{3+} ion kompleksga bog'lanadi:



hosil bo'lgan kompleks $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ juftning potentsialini kamaytiradi, ya'ni:

$$E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771 + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2^{3-}]}{[\text{Fe}^{2+}][\text{PO}_4^{3-}]^2}$$

Tenglamadan ko'rinishicha, logarifm osti kasrining surati kichik, maxraji katta. Shuning uchun $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$ potentsial kamayadi, uning kamayishi reaksiya sistema potentsialining dastlabkisiga nisbatan ortishiga olib keladi. Oqibatda keltirilgan reaksiya o'ngga yo'naladi.

Cho'kmalar hosil bo'lishida ham shunday hol kuzatiladi. Oksred juft tarkibiy qismlaridan birining cho'kmaga tushishi Nernst tenglamasidagi E qiymatga o'zgartirish kiritadi.

**MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN
SAVOL VA MASALALAR**

1. Oksidlanish-qaytarilish jarayonlari qanday jarayonlar hisoblanadi?
2. Analizda ko'p ishlatiladigan oksidlovchi va qaytaruvchilarga misollar keltiring.
3. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining qanday turlari bor?
4. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari analizda qanday maqsadlarda ishlatiladi.
5. Elementlarning oksidlanish darajalarining o'zgarishi bilan elektrod potensialining yuzaga kelishi orasida qanday bog'lanish bor?
6. Oksidlanish-qaytarilish potentsiali va Nernst tenglamasi orasidagi bog'liqlik.
7. Normal va real oksred potentsiallar nima bilan farqlanadi?
8. Oksred reaksiyalarning muvozanat konstantalari qanday ifodalanadi?
9. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishi qanday aniqlanadi?
10. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining yo'nalishiga qanday omillar ta'sir qiladi?
11. Oksidlanish-qaytarilishning turtki (indutsirlangan) reaksiyalari bilan katalitik reaksiyalar orasida qanday farq bor? Aktor, akseptor va induktor nima?
12. Quyidagi reaksiyalar tenglamalariga koeffitsientlar tanlang. Bu reaksiyalar oksidlanish-qaytarilishning qanday turlariga mansub?
 - a) $Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$;
 - b) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + H_2O$;
 - d) $KOH + Cl_2 \rightarrow KClO + KCl + H_2O$;
 - e) $H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$;
 - f) $HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO + H_2O$;
 - g) $PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$;
 - h) $K_2S + NaOCl + H_2SO_4 \rightarrow S + K_2SO_4 + NaCl + H_2O$.
13. Tarkibida 0,5 mol/l MnO_4^- , 1 mol/l Mn^{2+} va 0,1 mol/l H^+ bo'lgan eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsialini hisoblang.
14. Tarkibida 0,5 mol/l $Cr_2O_7^{2-}$, 0,1 mol/l Cr^{3+} va 1 mol/l H^+ bo'lgan eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsialini hisoblang.

15. Tarkibida 0,2 mol/l $K_2Cr_2O_7$, 0,4 mol/l $Cr_2(SO_4)_3$ va 0,1 mol/l H_2SO_4 bo'lgan eritmaning oksidlanish-qaytarilish potensialini hisoblang.
16. Xrom (III) sulfatni nitrat kislota bilan oksidlab dixromat kislota hosil qilish mumkinmi?
17. Natriy sulfit bilan simob (I) xlorid ta'sirlashadimi? Reaksiya qaysi tomonga yo'nalgan?
18. Quyidagi oksidlanish-qaytarilishning ionli reaksiyalariga koeffitsientlar tanlang va ularning muvozanat konstantalarini hisoblang. Reaksiyalarning yo'nalishini baholang.
- a) $HNO_3 + J + H^+ \leftrightarrow NO + J_2 + H_2O$;
- b) $S_4O_6^{2-} + J \leftrightarrow S_2O_3^{2-} + J_2$;
- d) $H_2S + J_2 \leftrightarrow H^+ + S + J$;
- e) $HNO_2 + NH_4^+ \leftrightarrow N_2 + H^+ + H_2O$;
- f) $Cr^{3+} + Fe^{3+} + H_2O \leftrightarrow Cr_2O_7^{2-} + Fe^{2+} + H^+$;
- g) $SO_4^{2-} + J + H^+ \leftrightarrow SO_2 + J_2 + H_2O$;
- h) $MnO_4^- + HNO_2 + H^+ \leftrightarrow Mn^{2+} + NO_3^- + H_2O$;
- i) $Cr_2O_7^{2-} + J + H^+ \leftrightarrow Cr^{3+} + J_2 + H_2O$;
19. 15,76 g KJ va 10,56 g $FeCl_3$ ni 1N HCl eritmasining 1 l da eritganda eritmada hosil bo'lgan Fe^{2+} , Fe^{3+} , J, J_2 va Cl⁻ ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyalarini aniqlang.
20. 0,0115 g rux sulfidni 10 ml 4 M HNO_3 eritmasida eritganda hosil bo'lgan ionlarning muvozanatdagi konsentratsiyalarini hisoblang.
21. 30 ml 0,01 M natriy arsenit va 20 ml 0,05 M yod eritmalarini aralashtirganda hosil bo'lgan eritmaning oksidlanish-qaytarilish potensialini toping.
22. Tarkibida 0,1 M kumush nitrat va 0,05 M kaliy sianid bo'lgan eritmadagi kumush elektrodining potensialini hisoblang.
23. 0,5 M chumoli kislota eritmasidagi vodorod elektrodining potensialini aniqlang.
24. 40 ml 0,3 M xlorid kislota va 60 ml 0,7 M ammiak ($K_b = 1,76 \times 10^{-5}$) aralashtirilganda hosil bo'lgan eritmadagi vodorod elektrodining potensialini hisoblang.
25. 35 ml 0,02 M kaliy permanganat ($E_o = +1,54$ B) va 45 ml 0,1 M temir (II) sulfat ($E_o = +0,771$ B) pH=0,5 bo'lganda aralashtirilganda hosil bo'lgan eritmadagi permanganat, marganets (II), temir (III) va temir (II) ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyalarini hisoblang. Eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali qanday bo'ladi?

CHO'KTIRISH-ERITISH REAKSIYALARI

8.1-§. Cho'ktirish reaksiyalaridan analizda foydalanish

Cho'ktirish reaksiyalari ionlarni topish, ajratish va aniqlashda keng qo'llaniladi. Tanlangan erituvchida erimaydigan qattiq faza – cho'kmani eritmadan ajratish jarayoni *cho'ktirish* deb ataladi. Cho'kmalar tashqi ko'rinishiga ko'ra, turlicha bo'ladi. Masalan, BaSO_4 – kristall, As_2S_3 – pag'a-pag'a, AgCl – suzmasimon ko'rinishga ega. Biroq cho'kmalarni tashqi ko'rinishlari bo'yicha sinflarga bo'lish ilmiy emas, chunki bir xil modda sharoitga qarab turli xil ko'rinishli cho'kmalar hosil qilishi mumkin. Tuzilishi bo'yicha barcha cho'kmalar *kristall va amorf cho'kmalarga* bo'linadi. Kristall cho'kmalar muayyan shaklga ega bo'lib, ularni mikroskop ostida farqlash mumkin. Shuni ham aytish kerakki, hosil bo'ladigan kristallarning tuzilishi cho'ktirish sharoitiga bog'liq. Aynan bir modda turli shaklga ega bo'lgan kristallar hosil qilishi mumkin. Cho'kmalar kristallarining turli strukturasi tekshirishga asoslangan analiz usuliga *mikrokristalloskopik analiz* deyiladi. Mikrokristalloskopik analizni o'tkazish vaqtida bir xil modda kristallarining turlichaligi hisobga olinadi. Yirik kristallarning shaklini hatto oddiy ko'z bilan ham ko'rish mumkin. Kristallarni maydalaganda ham ularning shakli o'zgarmaydi, chunki shakl kristall panjaraga bog'liq. Kristallarning ichki tuzilishi berilgan birikmaning tarkibiga kirgan tarkibiy qismlarning tuzilishi bilan belgilanadi. Moddalar kristall panjaralarining tuzilishini *rentgenostruktur analiz* yordamida o'rganish mumkin. *Kristallar* tez cho'kadi va oson filtrlanadi, ularni dekantasiyalab ham ajratsa bo'ladi. *Amorf* tuzilishli cho'kmalar ma'lum bir shaklga ega emas, chunki ularning tarkibiga kiruvchi tarkibiy qismlar fazoda betartib joylashgan. Kristall cho'kmalarda esa tarkibiy qismlar fazoda muayyan tartib bo'yichagina joylashadi. Amorf cho'kmalar sekin cho'kadi, ularni ajratish ham, filtrlash ham qiyin. Amorf cho'kmalar aniq strukturaga ega bo'lmagani va sirt yuzasi kattaligi tufayli ko'p ifloslanadi. Kristall cho'kmalar ham ifloslanadi, biroq ularning ifloslanishi amorf cho'kmalardan ko'ra ancha kam bo'ladi. Hosil bo'luvchi cho'kmaning tozaligi, uning tuzilishi, cho'ktiruvchining xossalari va cho'ktirish sharoitiga bog'liq.

Cho'kmalar ifloslanishining asosiy sababi birgalashib cho'kishdir. Birgalashib cho'kish – berilgan eritmada yaxshi eriydigan ayrim moddalarning cho'kmaga tushayotgan moddalarga qo'shilib cho'kishidir. Masalan, MgC_2O_4 suvda ancha yaxshi eriydi, biroq u CaC_2O_4 bilan birga cho'kmaga tushadi. Birgalashib cho'kishning bir necha sabablari bor:

a) cho'ktiriladigan modda bilan eritmadagi modda orasidagi kimyoviy ta'sirlashish natijasida birikmalar hosil bo'lishi;

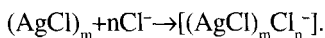
b) bir xil shaklga ega bo'lgan aralash kristallarning hosil bo'lishi natijasida cho'ktiriluvchi modda bilan bir xil kristall panjarali begona modda cho'kadi. Bu hodisaga *izomorfizm* deyiladi. Izomorf cho'kmalar hosil bo'lishi uchun kation va anionlarning o'lchami (diametri) bir xil yoki juda yaqin bo'lishi kerak;

d) Kristall panjara ichidagi bo'shliqlarda o'lchami kichik bo'lgan begona moddalarning qolib ketishi natijasida cho'kma ifloslanadi. Bunday ifloslanish *okkluziya* deb yuritiladi;

e) Sirt yuzasi katta bo'lgan cho'kmalar sirtida eritmadagi moddalarning adsorbilanishi natijasida cho'kma ifloslanadi. *Adsorbsiya* hodisasi hamma qattiq moddalarga xos xususiyatdir, biroq bu xususiyat sirt yuzasi katta bo'lgan moddalarda kuchli bo'ladi. Har qanday qattiq sirtli modda o'z sirtida begona moddalarni tutib qolishga intiladi. Adsorbsiya tufayli ifloslanish ko'proq amorf cho'kmalarga xos, chunki amorf cho'kmalarning sirt yuzasi juda katta bo'ladi. Biroq kristall cho'kmalar ham adsorbsiya tufayli ifloslanadi. Kristall cho'kmalarning bunday ifloslanishi kristall cho'kma zarralarining o'lchamiga bog'liq. Kristall cho'kmaning shakli qancha katta bo'lsa, uning sirt yuzasi shuncha kichik bo'ladi va u kam ifloslanadi.

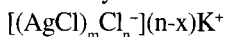
8.2-§. Kolloid eritmalar

Suvdagi eritmalaridan moddalarni cho'ktirayotganda cho'kmaga eritmadagi begona ionlarning o'tishi adsorbsiya bilan bevosita bog'liq bo'lishi mumkin. Hosil bo'layotgan cho'kma atrofida manfiy yoki musbat zaryadlangan ionlar to'planishi va qarama-qarshi ionlarni tortishi kuzatiladi. Buning natijasida birlashgan molekulalar hosil bo'ladi. Masalan, $AgCl$ cho'kmasi eritmadagi xlorid ionini adsorbilaydi, natijada *kolloid zarracha* hosil bo'ladi:



Hosil bo'lgan $[(AgCl)_m Cl_n]^-$ ion eritmadan kationni, masalan, KCl , KNO_3 eritmasidan K^+ ni tortishi natijasida cho'kayotgan asosiy cho'kma

o'zi bilan kaliy xloridni birgalikda cho'ktiradi. Birgalashib cho'kish tufayli cho'kmalar ifloslanib, analiz natijasi xato bo'lishi mumkin. Shuning uchun ham buning oldi olinishi kerak. Kolloidlar hosil bo'lishi adsorbsion ifloslanishni kuchaytiradi. Bundan tashqari *kolloid zarrachalar* ko'zga ko'rinmaganligi uchun cho'kma hosil bo'lish yoki bo'lmasligini sezish, cho'kmani sentrifugalab yoki filtrlab ajratish qiyinlashadi. Shuning uchun ham kolloidlar hosil bo'lishining oldi olinishi yoki kolloidlar hosil bo'lib qolgan bo'lsa, kolloidni parchalab yuborish kerak bo'ladi. Bir moddaning juda kichik zarrachalari boshqa modda ichida tarqalsa, *dispers sistema* hosil bo'ladi. Dispers sistema dispers muhit va dispers fazadan tashkil topadi. Tarqalgan mayda zarrachalar dispers fazani, dispers faza tarqalgan muhit esa *dispers muhitni* tashkil etadi. Tarqalgan zarrachalarning o'lchamlariga qarab *disperslik darajasi* farqlanadi. Agar dispers faza zarrachalarining o'lchami 100 nm dan katta bo'lsa, *suspenziya* (dispers faza qattiq modda) va *emulsiya* (dispers faza suyuq modda) haqida fikr yuritiladi. Loyqa suv suspenziyaga, sut esa emulsiyaga misol bo'la oladi. Dispers zarrachalarning o'lchami 1÷100 nm bo'lsa, *kolloid eritma* haqida fikr yuritiladi. Agar dispers faza zarrachalarining o'lchami 1 nm dan kichik bo'lsa, *chin eritma* xususida gapiriladi. Chin eritmalardagi zarrachalarni kattalashtiruvchi mikroskop orqali qarab ham ko'rib bo'lmaydi. Suspenziya va emulsiyani esa oddiy ko'z bilan ham ko'rsa bo'ladi. Kolloid eritmalarni oddiy mikroskop ostida sezib bo'lmaydi, biroq ultramikroskop ostida ularni ko'rish mumkin. Ultramikroskop eritmani yon tomonidan yoritishi va dispers zarrachalarning nurni sochishi tufayli kolloid zarrachalarni ko'rish imkonini beradi. Agar suspenziya va emulsiya filtrda ushlanib qolsa, mayda kolloid zarrachalar filtrdan o'tib ketadi. Kolloid eritmalar chin eritmalardan farqli ravishda teshikchalari juda kichik bo'lgan kolloidiy singari pardalardan o'tolmaydi. Cho'kish jarayonida hosil bo'layotgan molekular yoki ionlar o'zaro yopishib qolishi tufayli kolloid eritmalar hosil bo'ladi. Hosil bo'lgan kolloid zarrachalar yiriklashib, cho'kishi mumkin. Kolloidlar hosil bo'lishi analizda ijobiy ahamiyatga ega bo'lishi mumkinligini hisobga olib, ularni barqaror saqlash choralari ko'riladi. Buning uchun kolloidlar yiriklashishining oldi olinishi kerak.



kolloid zarracha *zaryadlangan zarracha* deb, uning atrofini o'rab olgan K^+ ioni bilan birgalikdagi kolloid zarracha *mitsella* deyiladi. Kolloid zarrachalarning barqarorligi zarrachalarda elektr zaryadi bo'lishi va solvatlanish bilan belgilanadi. Solvatlanish molekularlarning dipol momentiga bog'liq. Har hil kolloid zarrachalar turlicha solvatlanadi. Bu

kolloidlarning *liofob (gidrofob)* yoki *liofil (gidrofil)* bo'lishi bilan tushuntiriladi. Liofil (gidrofil) kolloidlar erituvchini oson biriktirib, tez solvatlanadi, liofob (gidrofob) kolloidlarda erituvchiga moyillik juda kam bo'lganligi uchun bunday kolloidlar juda zaif solvatlanadi. Gidrofob kolloidlar elektrolitlar ta'sirida yiriklashib cho'kadi. Bu hodisa *koagulyatsiya* deyiladi. Koagulyatsiyaning sekin borishi natijasida hosil bo'lgan yirik zarrachalarning cho'kishi *sedimentatsiya* deyiladi.

Koagulyatsiya jarayonida qarama-qarshi zaryadli ionlarning ta'sirlashishi natijasida ularning zaryadi kamayadi va o'zaro birikishi uchun sharoit yuzaga keladi. Ionlar zaryadlarining oshishi koagulyatsiyaning kuchayishiga olib keladi. Turli xil kolloid zarrachalar o'zaro ta'sirlashganda ham koagulyatsiya kuzatiladi. Liofil kolloidlarda solvat qobig'i bo'ladi, shuning uchun bunday kolloidlar ancha barqaror bo'lib, ularni koagulash uchun solvat qobig'ini buzish kerak bo'ladi. Solvat qobig'ini buzish uchun begona elektrolitlar kiritishdan foydalanish mumkin, biroq bunda elektrolitning konsentratsiyasi ancha katta bo'lishi kerak. Bu ta'sirni elektrolit ionlarining solvatlanishi natijasida kolloidlarning solvat qobig'i buzilishi bilan tushuntirish mumkin. Gidrofob kolloidlarga gidrofil kolloidlar qo'shilsa, kolloidning barqarorligi oshadi (*kolloid himoya*). Koagulyatsiyani kuchaytirish uchun eritmani qizdirish ham mumkin. Bunda zarrachalarning zaryadlanishiga sababchi bo'lgan ionlarning adsorbilanishi kamayadi va ularning solvat qobig'i buziladi. Koagulyatsiya natijasida *gellar* (gidrofob kolloidlardan) yoki *iviqlar* (gidrofil kolloidlardan) hosil bo'ladi.

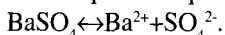
Kolloid zarrachalar istalgan cho'kmani yuvish vaqtida hosil bo'ladi. Natijada koagulangan zarrachalar yana kolloid hosil qilishi mumkin. Bu hodisa *peptizatsiya* deyiladi. Shuning uchun ham cho'kmalarni toza suv bilan emas, balki elektrolit qo'shilgan suyultirilgan eritmalar bilan yuvish kerak. Ayrim hollarda kolloidlar hosil bo'lishi analiz maqsadiga mos kelishi ham mumkin. Masalan, magniyni ishqor ta'siridan magniy gidroksid holida cho'ktirish bunga misol bo'la oladi. Hosil bo'lgan kolloidning sezilishini ta'minlash uchun sistemaga yod eritmasi tomiziladi. Aniqlanadigan moddaning konsentratsiyasi juda kam bo'lganda uni kollektor bilan ajratish zarurati tug'iladi. Masalan, suv tarkibida juda kam miqdorda bo'lgan qo'rg'oshinni kalsiy karbonatning (kollektor) cho'kmasi (suvga natriy karbonat ta'sir ettirib olinadi) bilan cho'ktirib ajratish, bunga misol bo'la oladi.

Izomorfizm, okkluziya va adsorbsiya tufayli cho'kmalari ifloslangani sababli toza cho'kma olish uchun qayta cho'ktirishdan foydalanish

maqsadga muvofiq. Binobarin, toza cho'kma olish uchun hosil bo'lgan cho'kmani bir necha bor eritib, qayta cho'ktirish kerak. Qayta cho'ktirishga kirishishdan oldin cho'kma eritmada ajratiladi, bunda begona moddalar miqdori ancha kamayadi. Analitik kimyodagi sifat va miqdoriy aniqlashlarning aniqligi va to'g'riligi hosil bo'ladigan cho'kmaning xossalari bog'liq, shuning uchun ham analizda muayyan tuzilishli cho'kmalar olish uchun sharoit yaratish zarur. Hosil bo'layotgan cho'kmaning tuzilishi va xossalari cho'ktiriluvchi modda va cho'ktiruvchining konsentratsiyalari, cho'ktirish tezligi, harorat va aralashtirishga bog'liq. Masalan, suyultirilgan eritmalardan BaSO₄ ning mayda kristallari cho'kadi, konsentrlangan eritmalardan esa uning amorf cho'kmasi hosil bo'ladi. Shuning uchun ham kristall va amorf moddalar haqida emas, balki kristall va amorf holat haqida gapirish mumkin, chunki ko'pchilik moddalar bir sharoitda kristall cho'kma hosil qilsa, boshqa sharoitda amorf cho'kma hosil qiladi.

8.3-§. Cho'kmalarning hosil bo'lishi

Eritmadagi bir ionga ikkinchi ion eritmasi qo'shilganda nima uchun cho'kma hosil bo'ladi, degan savol tug'ilishi, tabiiy. Bunday savolga javob berish uchun moddalardagi kimyoviy bog'lanish tabiatining o'zgarishi va cho'kish uchun zarur konsentratsiyaning mavjud bo'lishi kerakligini ta'kidlash kerak. Masalan, bariy xlorid yoki bariy nitrat eritmasiga natriy, kaliy, ammoniy sulfatlari yoki sulfat kislotaning suyultirilgan eritmasidan qo'shganda, bariy sulfat cho'kmasi hosil bo'ladi. Birinchidan, cho'kmaning hosil bo'lishi uchun erituvchi va erigan moddalar qutblanganliklarini hisobga olish kerak bo'ladi. Bariy xlorid va bariy nitrat eritmalarida bariy, xlorid va nitrat ionlari, natriy, kaliy, ammoniy sulfatlari va suyultirilgan sulfat kislota eritmalarida natriy, kaliy, ammoniy, vodorod va sulfat ionlari mavjud, demak, bu birikmalar – ion bog'lanishli. Bariy sulfatda esa qutbli kovalent bog'lanish mavjud. Shuning uchun ham bariy sulfat cho'kmaga tushadi. Ikkinchidan, bariy sulfatning cho'kmaga tushishi uchun eritmadagi bariy va sulfat ionlari yetarli bo'lishi kerak. Buni eruvchanlik ko'paytmasi tushunchasini qarab chiqib, tushunib olishimiz mumkin. Ma'lumki, har qanday kam eriydigan modda ham u yoki bu erituvchida muayyan miqdorda eriydi. Buni ushbu bariy sulfatning eruvchanligi misolida qarab chiqsak, quyidagini ko'ramiz:



Mazkur muvozanatga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa:

Eritmadagi biror ionga boshqa ion eritmasini qo‘shganda, hosil bo‘layotgan moddadagi kimyoviy bog‘lanishning tabiati o‘zgarib, eritmadagi ionlar konsentratsiyasi eruvchanlik ko‘paytmasi qiymatiga teng yoki undan ortiq bo‘lsa, dastlab *ionlar jufti*, undan tegishli modda *molekulalari* hosil bo‘ladi. Bu molekulalar hosil bo‘layotgan cho‘kmaning dastlabki *kurtaklari (agregatlari)* hisoblanadi. Cho‘kma kurtagining hosil bo‘lish jarayoniga *kurtaklanish (agregatsiya)* deyiladi. Kurtaklarning muayyan tartib bo‘yicha joylashishi natijasida cho‘kma zarrachasi shakllana boradi. Cho‘kma zarrachasining shakllanishi quyidagi bosqichlar orqali o‘tadi. Hosil bo‘lgan molekulalar (kurtaklar) induksiya natijasida *molekulyar komplekslar* (kurtaklarning batartib joylashishi oqibati) yuzaga kelishiga olib keladi. Bu davrda hali biz eritma bilan ish ko‘rayotgan, lekin geterogen fazaga yaqinlashayotgan bo‘lamiz. Molekulyar komplekslar birikib, ancha barqaror *kolloidlar, suspenziyalar* hosil bo‘ladi. Kolloid zarrachalar sekin-asta *amorf cho‘kma*, undan esa *yashirin kristallar*, yashirin kristallardan *kristallar* hosil bo‘ladi. Cho‘kma eritma bilan muayyan muddat qoldirilganda, cho‘kmaning (kristallarning) *yetilishi* natijasida kristallar o‘sadi. Aslini olganda, barcha jarayonlarda massa almashinishi kuzatiladi. Cho‘kish jarayonida kristall panjara sirtida kurtaklarning muayyan tartib bilan joylashishi natijasida kristallning o‘sishi *orientatsiya* hodisasi deyiladi. Cho‘kish o‘ta to‘yinish orqali bo‘lishini 1794-yilda Lovits topgan edi. Cho‘kish jarayonlarini Lovits, Nilson, Gaber va boshqa olimlar tekshirib, agregatsiya tezligi orientatsiya tezligidan katta bo‘lganda, amorf cho‘kmalar, orientatsiya tezligi agregatsiya tezligidan katta bo‘lganda, kristall cho‘kmalar hosil bo‘lishini aniqlashgan. Veynmarn cho‘kmaning shakliga ta’sir etuvchi N koeffitsientni taklif etgan:

$$N = pk/s.$$

Bu yerda, p — cho‘kayotgan moddaning konsentratsiyasi (mol/l); s — cho‘kmaning eruvchanligi (mol/l); k — diffuziya, gidratlanish va qovushoqlik koeffitsientlariga bog‘liq bo‘lgan konstanta. Bu formula nisbatan yaxshi eriydigan cho‘kmalar uchun

$$N = (p-s)/s$$

shaklida yozilishi mumkin. N qiymat qancha katta bo‘lsa, yashirin kristall yoki amorf cho‘kma va u qancha kichik bo‘lsa, kristall cho‘kma hosil bo‘ladi. Cho‘kmaning tuzilishi eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog‘liq. Bu bog‘liqlikni dastlab Koltgoff aniqlagan. Amorf va mayda kristall cho‘kmalar yomon filtrlanadi, ular yirikroq tirqishli filtrlardan o‘tib ketishi mumkin.

Kristall cho‘kmalar birmuncha toza bo‘lganligi uchun amalda kristall tuzilishli cho‘kmalar olishga intiladilar. Kristall cho‘kmalar olish uchun quyidagilarga rioya qilish zarur.

1. Cho'ktiriluvchi modda va cho'ktiruvchi moddalar konsentratsiyalari mumkin qadar kichik bo'lishi kerak. Konsentratsiyalar qancha kichik bo'lsa, agregatsiya tezligi shuncha kichik bo'ladi va yirik kristall cho'kma hosil bo'lishi uchun imkoniyat yaratiladi.

2. Cho'ktiruvchi eritmasi cho'ktiriladigan modda eritmasiga oz-ozdan, asta-sekinlik bilan qo'shilishi kerak. Bunda eritmada cho'ktiruvchi miqdorining oshib ketishining oldi olinadi.

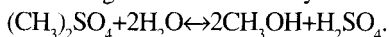
3. Cho'ktirish jarayonida eritma uzluksiz bir xil tezlikda aralashtirib turilishi kerak. Aralashtirish cho'ktirish jarayonida cho'ktiruvchi qo'shilayotgan nuqtalarda cho'ktiruvchi miqdorining boshqa nuqtalardan ko'ra ortib ketishiga imkon bermaydi. Cho'ktirish uchun ishlatilayotgan asbob kristallanish markazining hosil bo'lishiga yo'l qo'ymasligi kerak. Agar aralashtirish shisha tayoqcha yordamida amalga oshirilayotgan bo'lsa, kristallanish markazi hosil bo'lishining oldini olish uchun uning uchiga rezina kiydiriladi, aks holda, shisha idish devoriga tegib, mayda shisha bo'lakchasi hosil bo'lishi (kristallanish markazi) mumkin.

4. Cho'ktirishni yuqori haroratda o'tkazish kerak. Bu cho'ktirish vaqtida qaysidir shartning to'la bajarilmaganligi oqibatida hosil bo'lgan kurtaklarning erishiga va agregatsiya tezligining orientatsiya tezligidan ortib ketishiga yo'l qo'ymaydi.

5. Cho'ktirish tugagach, issiq eritma sekin sovutilishi kerak. Chunki eritma tez sovutilishi natijasida erigan kurtaklarning qayta hosil bo'lishi tufayli agregatsiya tezligi orientatsiya tezligidan ortib, mayda kristall yoki amorf cho'kma hosil bo'lishi uchun sharoit yaratiladi.

Bu qoidalarning barchasiga ham bir vaqtning o'zida rioya qilish juda qiyin, shuning uchun ham cho'kmaning barcha qismi bir xil tuzilishli kristallardan iborat bo'lmaydi.

Biroq ushbu qoidalarga rioya qilmasdan ham kristall cho'kmalar olish mumkin. Bunga *gomogen cho'ktirish* yoki *hosil bo'luvchi reagentlar usuli* misol bo'la oladi. Hosil bo'luvchi reagentlar usuliga ko'ra, cho'ktiriluvchi ion bo'lgan eritmaga cho'ktiruvchi ion eritmadagi biror tarkibiy qism, masalan, erituvchi molekulari bilan ta'sirlashganda hosil bo'ladigan reagent kiritiladi. Misol tariqasida bariy ionini sulfat holda cho'ktirishni keltirsak, eritmadagi cho'ktirilishi kerak bo'lgan bariy ioniga dimetilsulfat (sulfat kislotaning metil spirti bilan hosil qilgan murakkab efiri) ta'sir ettiriladi. Bunda qo'shilgan dimetilsulfat erituvchi – suv molekulari ta'siridan sekin gidrolizlana boshlaydi:



Gidroliz natijasida hosil bo'layotgan sulfat ioni eritmadagi bariy ioni bilan to'qnashib, cho'ka boshlaydi. Gidroliz jarayoni eritmadagi barcha

bariy cho'kib bo'lmaguncha davom etadi. Shu tariqa yuqorida keltirilgan talablarga javob bermaydigan sharoitda ham bariy sulfatning kristall cho'kmasi hosil bo'ladi. Sulfat ionining hosil bo'lish tezligi juda kichik bo'lganligi uchun yuqoridagi talablarga javob berish zarurati qolmaydi, chunki aytib o'tilgan talablarning dastlabki uchtasi gidroliz reaksiyasi oqibatida bajariladi. Oxirgi ikki talabni bajarishga umuman zarurat qolmaydi.

8.4-§. Cho'kmalar eruvchanligining turli omillarga bog'liqligi

Cho'kmalarning eruvchanligi eritmaning pH qiymati, erituvchi, harorat, eritmaning ion kuchi, bir ismli va har xil ionlar ishtiroki, hosil bo'ladigan cho'kmaning kristall yoki amorf tuzilishi, zarrachalar o'lchami, raqobat reaksiyalari singari omillarga bog'liq. Moddani eritmadan to'liq ajratish uchun cho'ktiruvchi cho'ktiriluvchi ionga nisbatan ko'proq qo'shiladi. Buni kumush xlorid cho'kmasining hosil bo'lishi misolida qarab chiqsak: $[Ag^+] = [Cl^-]$ bo'lganda cho'ktirish to'la bo'lmaydi. Bu quyidagi tenglamalar yordamida tushuntiriladi: $[Ag^+] = [Cl^-] = s_{AgCl} = \sqrt{K_s^o}$

$$\text{va } s_{AgCl} = [Cl^-] = \frac{K_s^o}{[Ag^+]}$$

Agar Ag^+ ioni ortiqcha qo'shilsa,

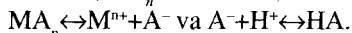
$$([Ag^+] + [Ag^+]_{opt})[Cl^-] > K_{s,AgCl}^o$$

bo'ladi va

$$s_{AgCl} = \frac{K_{s,AgCl}^o}{[Ag^+] + [Ag^+]_{opt}}$$

kasr kichrayadi, demak, cho'kmaning eruvchanligi kamayadi (*bir ismli ion ta'siri*). Cho'ktirish jarayonida cho'ktiruvchi juda ko'p qo'shilsa, cho'kmaning eruvchanligi ortib ketishi mumkin. Komplekslanish singari raqobat reaksiyasi natijasida cho'ktiriladigan ion kompleksga bog'lanishi tufayli muvozanat holati buziladi va cho'kmaning eruvchanligi oshadi. Eritmaga biror begona ion qo'shilganda ham cho'kmaning eruvchanligi ortadi. Begona ion eritmaning ion kuchini ($\mu = (1/2)[c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \dots]$) oshiradi. Eritmaning ion kuchi aktivlik koeffitsientiga teskari bog'langanligi uchun ($lgf_a = [-0,5z^2\mu^{1/2}]/[1 + \mu^{1/2}]$) eritmaning ion kuchi ortishi bilan aktivlik koeffitsienti kamayadi va bu aktivlikning kamayishiga, eritmadagi cho'kishi kerak bo'lgan ionlar aktivliklarining kamayishi esa moddaning to'liq cho'kmasligiga olib keladi. Demak, aslida cho'kmaning eruvchanligi ortadi. Eruvchanlikning haroratga bog'liqligi berilgan kam eruvchan modda erish jarayonining ekzotermik yoki endotermik ekanligi

bilan belgilanadi. Erish jarayoni ekzotermik bo'lsa, haroratning ko'tarilishi cho'kmaning eruvchanligini kamaytiradi va aksincha. Eritma pH qiymatining ta'siri cho'kmaning xossalari bilan belgilanadi. Masalan, bariy, stronsiy, kalsiy va boshqa kationlar karbonatlari kislotali muhitda raqobat reaksiyalari tufayli cho'kmaydi. Cho'kma tarkibiga kiruvchi anion kuchsiz kislota qoldig'idan iborat bo'lsa, uning eruvchanligi eritma pH qiymatiga bog'liq. Masalan, MA_n tuzni olsak,



A_n^- ning umumiy konsentratsiyasi

$$c_A = [A_n^-] + [HA]$$

bo'lib, shartli eruvchanlik ko'paytmasi

$$K'_s = [M^{n+}] \alpha c_A^n$$

bo'ladi, bu yerda eritmadagi ionlashgan anionning ulushi

$$\alpha = \frac{[A_n^-]}{c_A} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}.$$

Ikki negizli kislota anioni uchun

$$\alpha = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1 [H^+] + K_1 K_2}.$$

Agar $[H^+]$ ma'lum bo'lsa, α qiymat hisoblangandan so'ng, uning yordamida shartli eruvchanlik ko'paytmasi qiymatini baholash mumkin. Cho'kmalarning eruvchanligi gidroliz reaksiyalariga ham bog'liq. Agar tuz ko'p negizli asosdan hosil bo'lgan bo'lsa, u bosqichli gidrolizlanadi va gidroliz natijasida kuchli kislota hosil bo'ladi. Buni hisobga olgan holda ionning eritmadagi ulushini topamiz:

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1 [H^+]^{n-1} + K_1 K_2 [H^+]^{n-2} + \dots + K_1 K_2 \dots K_n}.$$

Gidroliz reaksiyasi tuzning umumiy eruvchanligini oshiradi.

Cho'kmalarning eruvchanligi eritmaning pH qiymati, erituvchining tabiati va boshqa omillarga bog'liq. Masalan, kaliy-natriy kobaltinitrit ishqoriy muhitda cho'kmaydi, bariy sulfat esa kislotali muhitda ham, ishqoriy muhitda ham cho'kadi. Bir erituvchini boshqasi bilan almashtirish natijasida cho'kmaning eruvchanligi keskin o'zgarishi mumkin. Bu erituvchining tabiatiga bog'liq. Agar erituvchining qutblanganligi kuchli bo'lsa, eruvchanlik ko'tariladi. Suvda yaxshi eriydigan moddalar ko'pgina organik erituvchilarda yomon eriydi. Masalan, natriy va kaliy xloridlari, nitratlari va sulfatlari suvda yaxshi erigani holda, spirtlarda juda kam, uglevodorodlarda esa yomon eriydi.

**MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL
VA MASALALAR**

1. *Cho'ktirish jarayoni qanday amalga oshiriladi? Cho'ktiruvchi qanday tanlanadi?*
2. *Cho'ktiriluvchi va cho'ktiruvchi moddalar miqdorlari orasida qanday bog'liqlik bor?*
3. *Cho'kmalar qanday bosqichlar orqali hosil bo'ladi?*
4. *Cho'kmalar tuzilishi va xossalarning o'zaro qanday bog'liqligi bor?*
5. *Kristall va amorf cho'kmalar qanday farqlanadi? Kristall cho'kmalar hosil qilish shart-sharoitlari qanday?*
6. *Hosil bo'luvchi reagentlar usuli (gomogen cho'ktirish) nimaga asoslangan?*
7. *Kolloidlar nima? Ular analizda qanday maqsadlarda qo'llaniladi?*
8. *Kolloidlarning qanday xossalari bor? Koagulyatsiya va peptizatsiya jarayonlari nima? Gellarning qanday ahamiyati bor?*
9. *To'yingan, to'yinmagan va o'ta to'yingan eritmalar orasidagi asosiy farqlar nimada ko'rinadi?*
10. *Eruvchanlik ko'paytmalarining turlicha ifodalanishini tushuntiring, ular qanday hisoblanadi?*
11. *Bariy sulfatning 20°C dagi eruvchanligi $2,4 \cdot 10^{-4}$ g, 30°C dagi eruvchanligi esa $2,8 \cdot 10^{-4}$ g bo'lsa, uning shu haroratlardagi eruvchanlik ko'paytmasini aniqlang.*
12. *Kalsiy sulfitning 20°C dagi eruvchanligi $4,3 \cdot 10^{-3}$ g, 40°C dagi eruvchanligi esa $6,3 \cdot 10^{-3}$ g bo'lsa, uning shu haroratlardagi eruvchanlik ko'paytmasini hisoblang.*
13. *Qo'rg'oshin xloridning 20°C dagi eruvchanligi $9,9 \cdot 10^{-1}$ g, qo'rg'oshin yodidning 20°C dagi eruvchanligi $6,8 \cdot 10^{-1}$ g ekanligini bilgan holda, ularning eruvchanlik ko'paytmalarini toping.*
14. *Kumush fosfatning eruvchanlik ko'paytmasi $1,3 \cdot 10^{-20}$ ekanligini bilgan holda, uning grammlarda ifodalangan eruvchanligini toping.*
15. *Izomorfizm, okkluziya, adsorbsiya tushunchalarini izohlang? Cho'kmalarni qanday tozalash mumkinligini aytib bering.*

AJRATISH VA KONSENTRLASH USULLARINING ANALIZDA ISHLATILISHI

9.1-§. Ajratish usullarining umumiy tavsifi

Analiz jarayonida bir moddani aniqlashga ko'pincha ikkinchi modda xalaqit beradi. Shuning uchun xalaqit beradigan tarkibiy qismni aniqlanadigan moddadan ajratishga to'g'ri keladi. Xalaqit beruvchi tarkibiy qismni aniqlanadigan moddadan ajratishning ikki usuli mavjud; ulardan biri, xalaqit beruvchi tarkibiy qismni tekshiriladigan eritmaning o'zida niqoblashni, ikkinchisi, uni tekshiriladigan eritmada chiqarib olishni ko'zda tutadi.

Agar tekshiriladigan obyekt tarkibidagi moddalar bir-birini topish va aniqlashga xalaqit bersa, ularni bir-biridan kimyoviy, fizik yoki fizik-kimyoviy usullar yordamida ajratish mumkin. Kimyoviy ajratish usullarida ajratish uchun biror yordamchi reagent tekshiriladigan eritmaga qo'shiladi. Bunda cho'ktirish, komplekslash, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalaridan biri yoki bir nechasi natijasida moddaning bir qismi ikkinchi fazaga (cho'kma, gaz, niqoblanish holati) o'tadi. Ajratish uchun yuqoridagilardan tashqari filtrlash, sentrifugalash, haydash, kristallash va boshqalar ishlatilishi mumkin. Fizikaviy va fizik-kimyoviy usullarda tekshiriladigan modda biror ta'sir tufayli ikki fazaga ajratilishi mumkin. Masalan, qattiq modda – eritma; qattiq modda – gaz; eritma – gaz; eritma I – eritma II va hokazo.

Ajratish jarayonida muvozanat o'rnatilishi uchun har ikkala faza astoydil aralashtiriladi. Buning natijasida birinchi fazadagi bir yoki bir necha modda ikkinchi fazaga o'tadi. Bunda bir fazadan ikkinchisiga o'tkazishning imkon boricha to'liq bo'lishiga e'tibor beriladi va aniqlanadigan tarkibiy qism bir fazada, xalaqit beruvchi tarkibiy qism ikkinchi fazada bo'lishi zarur.

Analizning aniqlik darajasi ajratishning samaradorligiga bog'liq. Ajratishning samaradorligini baholash uchun ajratish darajasi va ajratish omili tushunchalari kiritilgan. Ajratish darajasi (R) ajratilgan tarkibiy

qism miqdorining (Q_A) uning namunadagi dastlabki miqdoriga (Q_A^o) nisbatiga teng:

$$R_c = \frac{Q_A}{Q_A^o}.$$

Bu qiymat birga qancha yaqinlashsa, ajratish shuncha to'la bo'ladi. Uni foizlarda ham ifodalaydilar. Ajratish yoki konsentrlash omili ($R_{b/a}$) aniqlanadigan tarkibiy qismning xalaqit beruvchi tarkibiy qismdan qanchalik to'liq ajratilganligini ko'rsatadi:

$$R_{b/a} = \frac{Q_B Q_a^o}{Q_A Q_b^o}$$

bu yerda, Q_b^o va Q_a^o – A va B tarkibiy qismlarning tekshiriladigan namunadagi dastlabki miqdorlari; Q_B va Q_A – shu tarkibiy qismlarning ajratishdan keyingi miqdorlari. Bu qiymat qancha kichik bo'lsa, ajratish shuncha samarali bo'ladi. Ajratish usullari ko'pincha kristallash, bug'latish, haydash, ekstraksiya, sorbsiya, ion almashinish usullarini o'z ichiga oladi. Ekstraksiya ajratish ko'pincha kimyoviy usul – komplekslash reaksiyalari bilan bog'liq holda o'tkaziladi. Kristallizatsiya usulida aniqlanadigan modda qattiq holda bo'lishi muhim, chunki bug'latish davrida aniqlanadigan moddaning uchib chiqadigan qismi tashlab yuboriladi, uni to'plab olish ancha murakkabdir. Kristallash, asosan, tarkibi aralashmalardan toza bo'lgan cho'kma olish uchun ishlatiladi.

9.2-§. Konsentrlash usullarining tavsifi

Zamonaviy analiz usullarining mikroaralashmalarni aniqlashdagi sezuvchanligi har xil bo'lib, sezuvchanligi yuqori usullar maxsus asboblar talab qilgani, analiz tannarxining qimmatligi, ulardan foydalanishni ancha cheklaydi. Tannarxi arzon va qulay usullarning esa sezuvchanligi yetarli emas, bundan tashqari, aniqlanadigan modda miqdori qancha kam bo'lsa, aniqlash xatosi shuncha katta bo'ladi. Moddalarning juda kam miqdorini (asarini) aniqlash uchun zaruriy miqdor sifatida $10^{-7} \div 10^{-8} \text{ mol/l}$ olingan, ayrim hollarda bu miqdor ancha kam bo'lishi (10^{-14} mol/l) ham mumkin. Bunday oz miqdordagi moddani aniqlash uchun ko'pincha atom-absorbsion, neytron-aktivatsion, rentgenofluorescent singari fizik usullar ishlatiladi. Mikrotarkibiy qismlarni aniqlash, asosan, ikki masalaga qaratilishi mumkin:

1) asosiy tarkibiy qismlar miqdorini kam massa yoki hajmdagi namunalardan aniqlash;

2) kam miqdordagi moddani massasi yoki hajmi ancha katta bo'lgan namunalardan aniqlash. Birinchi masalani hal qilish uchun ultramikroanaliz usullari, jumladan, ultramikrokimyoviy tahlil ishlatilishi mumkin. Bunda moddaning massasi mikrotarozilarda o'lchanadi, cho'kmalar mikroskop yordamida kuzatiladi. Eritmalarning hajmi mikrobyuretkka va mikropipetkalar yordamida o'lchanadi. Ikkinchi masalani hal qilish uchun tekshiriladigan modda tarkibidagi aniqlanadigan modda konsentrlanadi, aks holda uni ajratish, topish va aniqlashning iloji bo'lmaydi.

Konsentrlash mutlaq (absolyut) va nisbiy bo'lishi mumkin. *Mutlaq konsentrlash*da aniqlanadigan mikrotarkibiy qism ko'p hajmdan kam hajmga o'tkaziladi. *Nisbiy konsentrlash*da mikrotarkibiy qismning makrotarkibiy qismdan ajratilishi natijasida mikrotarkibiy qism konsentratsiyasining makrotarkibiy qism konsentratsiyasiga nisbati ortadi. Konsentrlash doimo ajratish bilan bog'liq bo'ladi, shuning uchun ham barcha ajratish usullari konsentrlashda ishlatiladi. Konsentrlashning cho'ktirish, birgalashib cho'kish, elektroliz, haydash, ekstraksiya, xromatografiya, flotatsiya, zonalab suyuqlantirish va shular singari boshqa usullarini sanab o'tish mumkin.

Har qanday ajratish va konsentrlash topish va aniqlash bilan bog'liq bo'lganligi uchun u gravimetriya, titrimetriya va boshqa aniqlash usullari bilan tugaydi. Bunday usullar *gibrid* usullar deb ataladi. Aytib o'tilgan konsentrlash usullaridan qaysi birini tanlash masalasi juda muhim. Bu masalani hal qilish tekshiriladigan obyektning tabiati, uning kimyoviy tarkibi, moddani aniqlash uchun qo'llanilishi ko'zda tutilgan usul, tahlilning qancha cho'zilishi, laboratoriya sharoitida mavjud bo'lgan asbob va jihozlar, reaktiv va erituvchilar singarilarga bog'liq. Ba'zan bir necha usuldan ketma-ket foydalanish mumkin. Odatda, konsentrlash gruppaga bo'lib yoki ayrim-ayrim olib boriladi. Gruppaga bo'lib konsentrlashda bir amal davomida bir necha mikrotarkibiy qism ajratiladi. Ayrim-ayrim konsentrlashda tekshiriladigan obyekt tarkibidagi moddalardan bittasi – aniqlanadigani konsentrlanadi. Konsentrlashda boshqa tarkibiy qismlar, ya'ni negiz yo'qotilishi yoki mikrotarkibiy qism ajratilishi mumkin.

Konsentrlash miqdoriy jihatdan chiqarib olish darajasi – R va konsentrlash koeffitsienti — k bilan ifodalaniladi:

$$R = \frac{g_{mikro}}{g'_{mikro}} \cdot 100, \%; \quad k = \frac{g'_{mikro} \cdot g_{asos}}{g_{mikro} \cdot g'_{asos}},$$

bu yerda, g_{mikro} – namunadagi mikrotarkibiy qismning ajratishgacha bo‘lgan miqdori; g'_{mikro} – konsentratdagi mikrotarkibiy qismning ajratgandan keyingi miqdori; g'_{asos} – asosiy tarkibiy qismning namunadagi miqdori; g_{asos} – asosiy tarkibiy qismning konsentratdagi miqdori.

Agar chiqarib olish darajasi $R=100\%$ bo‘lsa, modda to‘liq ajratilgan hisoblanadi.

Moddalarni ajratish va konsentrlashda taqsimlanish qonunlaridan foydalaniladi. Taqsimlanish qonuniga ko‘ra, o‘zgarmas haroratda muvozanat vaqtida erigan modda aktivligining birinchi va ikkinchi fazalardagi nisbati doimiy son bo‘lib, u *taqsimlanish konstantasi* deb yuritiladi:

$$K = \frac{a_1}{a_2}.$$

Ideal eritmalar uchun aktivlikni konsentratsiya bilan almashtirib, A modda uchun quyidagini yozish mumkin:

$$K = \frac{[A]_1}{[A]_2}.$$

Ko‘pchilik real analitik sistemalarda aktivlik koeffitsientlari nisbati doimiy bo‘lmaydi. Fazalar orasida raqobat muvozanati bo‘lganligi uchun modda bir necha kimyoviy shakllarda bo‘lishi mumkin. Bunday holda taqsimlanish koeffitsienti amaliy ahamiyatga ega bo‘ladi:

$$D = \frac{c_1}{c_2},$$

bu yerda, 1-organik, 2-suv fazalaridagi aktivlik yoki konsentratsiyalar deyilishi mumkin.

Ajratish va konsentrlash bir yoki ko‘p bosqichli bo‘lishi mumkin. Ko‘pchilik hollarda bir bosqichli ajratish va konsentrlashda ajratiladigan va konsentrlanadigan modda to‘lig‘icha ajralmaydi, shuning uchun ko‘p bosqichli ajratishdan foydalanishga to‘g‘ri keladi. Bir bosqichli ajratish va konsentrlashda ham, ko‘p bosqichli ajratish va konsentrlashda ham ajratishning to‘laligi tekshirilishi kerak. Buning uchun kimyoviy, spektral, radiokimyoviy, elektr kimyoviy va boshqa sezgir usullardan foydalanadilar. Ajratishning to‘laligini tekshirish uchun tanlanadigan usul qulay, tezkor va aniq bo‘lishiga alohida e‘tibor beriladi. Ajratish va konsentrlash to‘la bo‘lgandan so‘ng moddani analiz qilishga kirishiladi. Buning uchun esa tegishli usul tanlanadi.

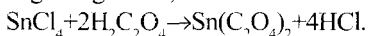
Analiz usulini tanlash va baholashda aniqlanadigan moddaning xossalari, uni analizga tayyorlash va analiz qilish uchun

sarflanadigan vaqt, analiz qilinuvchi obyektning tabiati, laboratoriya jihozlari, ularning zaruriy sezuvchanligi va aniqlik chegarasi kabilarga e'tibor beriladi.

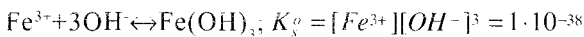
9.3-§. Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblash

Niqoblash deganda, xalaqit beruvchi tarkibiy qismni analiz qilinadigan moddani topish va aniqlash reaksiyasiga ta'sir ko'rsatmaydigan, boshqa kimyoviy ko'rinishga o'tkazish tushuniladi. Niqoblash orqali analitik amallarning selektivligini oshirish ancha samarali bo'ladi. Niqoblashning boshqa ajratish usullaridan afzalligi uning tez bajarilishidadir.

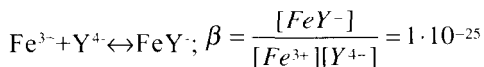
Niqoblash uchun ishlatiladigan reagent aniqlanadigan modda bilan ta'sirlashmasligi yoki juda kam ta'sirlashishi kerak. Agar reagent aniqlanadigan modda bilan ta'sirlashsa, analiz vaqtida uning ta'sirlashish mahsulotini topish uchun qulay holatga o'tkazish, xalaqit beruvchi modda hosil qilgan mahsulotnikiga nisbatan oson bo'lishi zarur. Niqoblash uchun komplekslanish, oksidlanish darajasini va eritmaning *pH* qiymatini o'zgartirish, cho'ktirish kabi usullardan foydalaniladi. Xalaqit beruvchi moddani komplekslashda uning tegishli ligand bilan hosil qilgan kompleksining barqarorligi yuqori bo'lishi kerak. Buning uchun barqarorligi yuqori komplekslar hosil qilishga harakat qilinadi. Ko'plab ionlar sianid, rodanid va EDTA bilan barqaror komplekslar hosil qiladi. Masalan, qalay (IV) va surma (III) ionlari vodorod sulfid ta'sirida sulfidlar holida cho'kkanligi uchun ularni aniqlash qiyin. Agar oksalat kislotaga qo'shib, qalay ionini kompleksga bog'lansa, surma ionini aniqlash osonlashadi:



Simob (II) ionini ditizon bilan fotometrik aniqlashga mis, qo'rg'oshin va vismut ionlari xalaqit beradi. Agar shu eritmaga EDTA qo'shilsa, bu ionlar kompleksga bog'lanadi va simobni aniqlashga xalaqit berolmaydi. Katta konsentratsiyali xrom (III), mis (II), kobalt, nikel va marganets (II) singari ionlarni EDTA bilan niqoblash analizni ancha qiyinlashtirishi mumkin, chunki bu ionlar EDTA bilan rangli komplekslar hosil qiladi. Bunday hollarda boshqa komplekslovchilardan foydalanadilar. Niqoblash uchun qo'shiladigan komplekslovchi moddaning miqdori qancha bo'lishi kerak, degan savol ham tug'ilishi tabiiy. Bunday vaqtda asosiy va niqoblash reaksiyalarining konstantalarini bilishga to'g'ri keladi. Ushbu masalani temir (III) ionini gidroksid holida (*pH*=10) cho'ktirish misolida ko'rib chiqamiz. Asosiy reaksiyada



va niqoblash reaksiyasida



hosil bo'ladi. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ hosil bo'lishining oldini olish uchun eritmadagi $[\text{Fe}^{3+}]$ qiymatning mumkin qadar kam bo'lishini ta'minlash zarur. Tajribalar va hisoblashlarning ko'rsatishicha, buning uchun $[\text{Y}^{4-}] \geq 10c_{\text{Fe}}$ bo'lishi kerak.

Niqoblash samaradorligini baholashni osonlashtirish uchun Cheng mezonidan (M_R) foydalanish qulay:

$$M_R = \frac{(\rho M)_n^2}{(\rho M)_q}$$

(n — niqoblash, q — cho'ktirish). $M_R > 7$ bo'lganda niqoblash samarali hisoblanadi. Ayrim hollarda, niqoblash uchun cho'ktirish reaksiyasidan ham foydalanadilar. Masalan, magniyni EDTA yordamida kompleksometrik aniqlashda eritmada bo'lgan bariy ionini analizga xalaqit beradi, chunki bariy ham EDTA bilan kompleks hosil qiladi. Agar eritmadagi bariy ionini bariy sulfat shaklida cho'ktirilsa, u magniyni aniqlashga xalaqit berolmaydi. Niqoblash maqsadlarida oksidlanish darajasini o'zgartirish amali ancha keng qo'llaniladi. Masalan, kobaltni tetrarodanokobaltat (ko'k rangli) shaklida fotometrik aniqlashga temir (III) ionini rodanid bilan qizil rangli kompleks hosil qilgani uchun xalaqit beradi. Agar temir (III) temir (II) ga aylantirilsa, kobaltni aniqlashga xalaqit berolmaydi. Shuningdek, temir (III) ionini gravimetrik aniqlashga xrom (III) ionini xalaqit beradi, chunki xrom (III) ham gidroksid hosil qilib cho'kadi. Agar xrom (III) ionini xrom (VI) ioniga aylantirilsa, u analizga xalaqit bermaydi. Biz yuqorida analitik reaksiyalar o'tkazish uchun zarur bo'lgan pH qiymatini bufer aralashmalar yordamida hosil qilishni ko'rib o'tgan edik. Bu reaksiyalar ham ionlarni niqoblashning bir turi sanaladi. Masalan, bariyni kaliy dixromat ta'siridan bariy xromat shaklida cho'ktirishda hosil bo'ladigan kislota cho'kmaning ko'p qismini eritib yuboradi. Agar shu eritmaga cho'ktirishni boshlashdan oldin natriy atsetat qo'shilgan bo'lsa, hosil bo'ladigan kuchli kislota kuchsiz sirka kislotaga aylanadi va u cho'kmaning eruvchanligiga ta'sir ko'rsata olmaydi. Agar eritmada temir (III) va mis (II) ionlari bo'lsa, ular gidrofosfatlar ta'siridan fosfatlar hosil qilib cho'kadi. Agar eritmaning pH qiymati 4-5 bo'lishi ta'minlansa, mis temirni cho'ktirishga xalaqit berolmaydi.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. *Ajratish va konsentrlashning fizik va kimyoviy usullarini aytib bering va ularning mohiyatini tushuntiring.*
2. *Ajratish va konsentrlash analizda qanday maqsadlarni ko'zlaydi?*
3. *Taqsimlanish qonunining mohiyatini tushuntiring.*
4. *Taqsimlanish konstantasi va koeffitsientini izohlang va ular orasida qanday o'xshashlik va farqlar borligini aytib bering.*
5. *Chiqarib olish darajasi nima va u qanday ahamiyatga ega?*
6. *Ajratish va konsentrlashning samaradorligi deganda nimani tushunasiz?*
7. *Ajratish darajasi analitik kimyoda qanday ahamiyatga ega?*
8. *Ajratish va konsentrlash omili nima va u qanday ifodalanadi?*
9. *Mutlaq va nisbiy konsentrlash deganda nimalarni tushunasiz?*
10. *Ajratish va konsentrlashning to'laligi qanday tekshiriladi?*
11. *Gibrid usullar nima? Ular qanday qo'llaniladi? Gibrid usullarga misollar keltiring.*
12. *Xromato-mass-spektrometriya, ekstraksion-polyarografiya usullarining qaysi biri ajratish, konsentrlash, topish va aniqlash vazifasini bajaradi?*
13. *Nima uchun xalaqit beruvchi moddalarni ajratish yoki niqoblashga to'g'ri keladi?*
14. *Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblash usullari nimaga asoslangan?*
15. *Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblashda qanday xavf tug'ilishi mumkin? Bu xavfning oldini olish uchun nima qilish kerak?*
16. *Komplekslash orqali niqoblash boshqalaridan nimasi bilan farq qiladi? Uning qanday afzallik va kamchiliklari bor?*
17. *Cho'ktirish orqali niqoblash qanday amalga oshiriladi? Bu usulning qanday afzallik va kamchiliklarini bilasiz?*
18. *Tarkibiy qismning oksidlanish darajasini o'zgartirish orqali niqoblash uchun oksidlovchi yoki qaytaruvchi qanday tanlanadi?*
19. *Eritmaning pH qiymatini o'zgartirish orqali niqoblash nimaga asoslangan? Bu usul yordamida qanday moddalarni niqoblash mumkin?*
20. *Konsentratsiyasi juda kam va ko'p tarkibli moddalar aralashmasini analiz qilish uchun analiz usuli va analiz sxemasi qanday tanlanadi? Bunda ajratish va konsentrlash usullariga qanday o'rin beriladi?*

EKSTRAKSIYA

10.1-§. Ekstraksiya usuli

Tarkibida aniqlanadigan modda bo'lgan suyuqlik boshqa biror o'zaro kam eriydigan erituvchi bilan aralashsa, aniqlanadigan modda shu suyuqliklar orasida qayta taqsimlanadi. Kimyoviy analizda keng qo'llaniladigan ekstraksiya usuli suyuqliklarning shu xossasiga asoslangan. Suyuqliklar o'zaro kam aralashganligi uchun ikki faza o'rtasida muvozanat o'rnatiladi. Bu muvozanatda fazalarda taqsimlangan moddalar konsentratsiyalari nisbati doimiy bo'ladi. Moddani suv qavatidan organik erituvchi qavatiga o'tkazganda qavatlar miqdoriga ko'ra konsentrlash amalga oshishi mumkin. Odatda, suv qavatiga ko'ra organik erituvchi qavati ancha kichik bo'ladi. Bu usulda mutlaq konsentrlashdan tashqari nisbiy konsentrlashdan ham foydalaniladi. Nisbiy konsentrlashda mikrotarkibiy qism makrotarkibiy qismga ko'ra ko'proq organik qavatga o'tadi, natijada makrotarkibiy qismni aniqlashning o'ziga xosligi ortadi.

Ekstraksiya usulida moddalarni ajratish to'laroq va samaraliroq bo'ladi. Agar cho'ktirish usuli bilan ekstraksiya taqqoslanadigan bo'lsa, ekstraksiyada ikki faza orasidagi yuza cho'ktirishdagiga ko'ra ancha kichik bo'lishini ko'ramiz. Yuzaning katta bo'lganligi tufayli cho'ktirishda birgalashib cho'kish (adsorbsiya) kuzatiladi. Ekstraksiya usulida ham birgalashib cho'kishdagi singari birga ekstraksiyalanish kuzatilishi mumkin. Bunda organik fazaga ekstraksiya tufayli o'tayotgan modda bilan shu fazada erimaydigan modda birga bo'lganida o'tishi mumkin. Biroq ekstraksiyon sistemalar to'g'ri tanlansa, bunday hodisalar kam uchraydi.

Ekstraksiya usuli universal, sodda va tezkor usuldir. Bu usul yordamida istalgan ionni ajratish uchun sharoit tanlash va tanlangan reaktiv yordamida ajratish mumkin. Ajratish uchun murakkab asboblar – qurilmalar talab etilmaydi, atigi silindr, ajratish voronkasi bo'lsa kifoya. Ajratish tez (3-5 min.) sodir bo'ladi. Ekstraksiya tufayli ajratilgan modda quyidagi usullardan biri yordamida aniqlanadi:

1. Reekstraksiya – ekstraksiyon ajratilgan aniqlanadigan moddani qayta suv muhitiga o'tkazish. Buning uchun ekstrakt kislotasi, ishqor yoki boshqa biror tegishli reaktiv bilan ishlanadi. Suv muhitiga o'tgan modda biror usul yordamida aniqlanadi.

2. Ekstraksiya – fotometrik usulda organik fazaga ekstraksiya tufayli o'tgan modda rangli bo'lsa, u shu rangning intensivligi asosida aniqlanadi. Agar ekstrakt rangsiz bo'lsa, uni rangli ko'rinishga o'tkazish uchun fotometrik reaktiv qo'shiladi.

3. Ekstraksiya – atom-absorbsion usulda ekstrakt alangaga purkaladi, alangada tekshiriladigan moddaning atomlari hosil bo'lib, aniqlash atomlarning yutishi asosida o'tkaziladi.

4. Ekstraksiya – neytron-aktivatsion usulda ekstrakt bo'lgan element neytronlar dastasi bilan nurlantirilib, hosil bo'lgan radioaktiv nurlanishning intensivligi o'lchanadi.

5. Ekstraksiya – spektral usulda ekstrakt alangaga purkaladi yoki qo'zg'atish manbasiga o'rnatilib, undagi elementning spektri o'rganiladi.

6. Ekstraksiya – polyarografik usulda ekstrakt elektrolitik bo'g'inga joylanib, uning tarkibidagi moddaning polyarogrammasi tushiriladi va tushirilgan polyarogramma o'rganiladi.

10.2-§. Ekstraksiya jarayonining qonuniyatlari

Ekstraksiya vaqtida, odatda, moddaning hammasi organik fazaga o'tmasdan, uning biroz qismi suv qavatida qoladi. Moddaning organik fazaga o'tgan qismi bilan suv fazasidagi muvozanat konsentratsiyalari nisbati *taqsimlanish konstantasi* deb yuritiladi.

$$K_o = \frac{[A]_o}{[A]_c} \text{ yoki } K = \frac{[HgCl_2]_o}{[HgCl_2]_c} .$$

Bu tenglamalar eritmaning ion kuchi nolga teng bo'lganda va modda har ikkala fazada ham bir xil shaklda bo'lganda o'rinni tutadi. Bu vaqtda moddalar aktivligi konsentratsiyaga, aktivlik koeffitsienti esa birga teng bo'ladi. Suv muhitida biror aralashma bo'lsa, tenglamaga konsentratsiya o'rni aktivlik qo'yiladi. Haqiqatda har ikkala fazada ham moddaning bir xil ko'rinishining bo'lishi kamdan-kam uchraydi. Olingan $HgCl_2$ misolini e'tiborga olsak, eritmada $HgCl_2$ dan tashqari Hg^{2+} , $HgCl^+$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$ ham bo'ladi. Shuning uchun ham konstanta o'rnida *taqsimlanish koeffitsienti* qo'llaniladi:

$$D = \frac{c_o}{c_c} = \frac{[HgCl_2]}{[Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]}$$

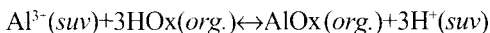
Taqsimlanish koeffitsienti taqsimlanish konstantasidan farq qilib, doimiy qiymat emas. Agar eritmadagi xlor ionining konsentratsiyasi o'zgartirilsa, D ning ortishi yoki kamayishini osongina ko'rsa bo'ladi. Amalda, ko'pincha, ekstraksiya darajasi (ajratib olish omili) – R ishlatiladi:

$$R = \frac{Q_{A,o}}{Q_{A,c}}$$

bu yerda, $Q_{A,o}$ — moddaning organik fazadagi miqdori; $Q_{A,c}$ — moddaning umumiy miqdori. Bundan ekstraksiya darajasi R bilan taqsimlanish koeffitsienti D orasidagi bog'lanishni ko'rsatish mumkin:

$$R = \frac{1000D}{D+1} \quad \text{va} \quad Q = \frac{R}{100-R}$$

Bu tenglamalar faqat har ikkala fazalar hajmi teng bo'lganda haqlidir. Miqdoriy to'liq ajratish $R=99+99,9$ bo'lganda kuzatiladi, deb qabul qilingan. Ayrim hollarda $R=90\%$ va undan kam ham bo'lishi mumkin. Bunday hollarda ekstraksiya 2-3 marta takrorlanadi va shu tariqa to'liq ajratishga erishiladi. Masalan, $R=90\%$ bo'lsa, eritmada 10% modda qoladi, qayta ekstraksiyalanganda $R=90\%$ bo'lganligi uchun yana 9% modda organik fazaga o'tadi va hk. Shunday qilib, uch marta qayta ekstraksiyalanganda $99,9\%$ modda ajratiladi. Ba'zan ekstraksiya jarayonini ifodalash uchun ekstraksiya konstantasidan (K_{ek}) foydalaniladi. Bu konstanta K_{ek} — taqsimlanish reaksiyasining muvozanat konstantasidir. Misol tariqasida suvli eritmadagi Al^{3+} ionini eritmadan 8-oksixinolinning xloroformli eritmasi bilan ekstraksiyalashni ko'rib chiqsak:



muvozanat o'rnatiladi. Bu muvozanatga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, ekstraksiya konstantasi:

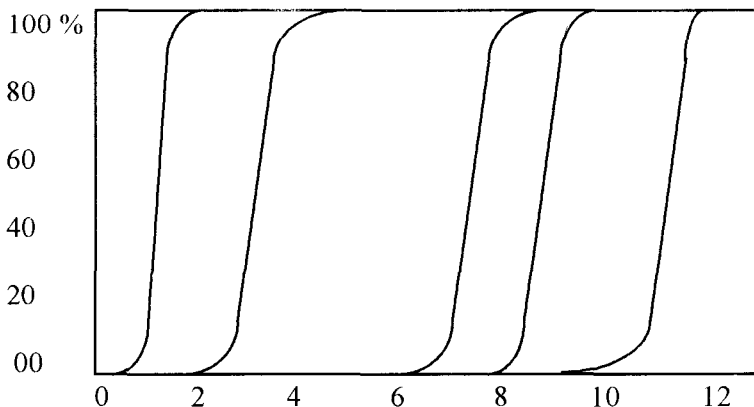
$$K_{ek} = \frac{[AlOx]_o [H^+]_o^3}{[Al^{3+}]_o [HOx]_o^3}$$

hosil bo'ladi. Ekstraksiyani n marta takrorlagandan keyin qoladigan moddaning millimollar sonini quyidagi formuladan topish mumkin:

$$x_n = \frac{V_2 a}{(V_1 K + V_2)^n}$$

bu yerda, $a - V_2$ hajmli fazadagi A moddaning millimollar soni.

Ekstraksiya konstantasini bilgan holda ekstraksiya sharoitini, ekstraksiyaning eng maqbul muhitini, pH va boshqalarni tanlash mumkin. Ajratib olish darajasi, taqsimlanish koeffitsienti, ekstraksiya konstantasi, taqsimlanish konstantasi qiymatlari ajratib olinadigan birikma va organik erituvchining xossalriga, uning turiga bog'liq (10.1-chizma).



10.1-chizma. Ekstraksiya darajasining Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} ditizonatlarining (mos ravishda) xloroformda ajralishining pH ga bog'liqligi

Odatda, ekstraksiya uchun suv bilan aralashmaydigan yoki kam aralashadigan erituvchilar tanlanadi. Ular ajratiladigan moddalar bilan muayyan barqarorlikka ega bo'lgan birikmalar – solvatlar hosil qiladi. Solvatlar hosil bo'lishi ekstraksiya jarayonini yengillashtiradi va moddaning organik qavatga to'laroq o'tishini ta'minlaydi. Erituvchining zichligi amaliy ahamiyatga ega. Ekstraksiya uchun suvdan og'ir erituvchilar qulayroq bo'lib, ular suvning tagida bo'ladi, ekstraksiyani takrorlaganda ham ular afzal, bundan tashqari ular bug'lanmaydi. Bu yong'in va zaharlanish xavfini ham yo'q qiladi. Ekstraksiya faqat suvdan organik erituvchi qavatiga emas, balki organik erituvchi qavatidan suv qavatiga o'tkazish uchun ham ishlatiladi. Masalan, karbon kislotalarni fenol va uning hosilalari aralashmasidan suv fazasiga o'tkazib ajratish mumkin. Buning uchun natriy gidrokarbonatning suyultirilgan suvli eritmasidan foydalaniladi.

10.1-misol. Yodning uglerod (IV) xlorid va suv orasidagi taqsimlanish konstantasi 85 ga teng. Dastlabki konsentratsiyasi $1 \cdot 10^{-3}$ M bo'lgan

yodni har biri 45 ml bo'lgan CCl_4 bilan ikki marta qayta ekstraksiyalaganda, 100 ml suvda qoladigan yodning millimollar sonini toping.

Yechish. $a=100 \cdot 1 \cdot 10^{-3}=0,100 \text{ mmol}$; $x_2=[100/(45 \cdot 85+100)^2] \cdot 0,1=6,49 \cdot 10^{-5} \text{ mmol}$.

10.3-§. Ekstraksiyalanuvchi birikmalarning turlari

Ekstraksiyalanuvchi moddalar turli xil bo'lib, ular o'z kimyoviy tuzilishi, hosil bo'lish, organik qavatga o'tish mexanizmi bilan farqlanadi. Ayrim ekstraksiyalanuvchi birikmalar oldin suvda hosil bo'lsa, ayrimlari ekstraksiya jarayonida vujudga keladi. Suvda hosil bo'luvchilar gruppasiga kovalent bog'lanishli oddiy moddalar kiradi. Ikkinchi tur birikmalarga xelatlar (bir necha halqali ichki kompleks birikmalar) misol bo'ladi. Bulardan tashqari, elektr neytral, osongina solvatlanish qobiliyatiga ega bo'lgan ion assotsiatlari ham yaxshi ekstraksiyalanadi. Solvatlanish energiyasi qancha katta bo'lib, gidratlanish energiyasi qancha kichik bo'lsa, ekstraksiyalanish shuncha to'liq bo'ladi. Erituvchilarning solvatlar hosil qilish qobiliyati voderod bog'lanish hosil bo'lishi bilan bog'liq. Masalan, kovalent bog'lanishli oddiy birikmalar: J_2 , GeCl_4 , SbCl_3 , AsCl_3 , HgCl_2 , HgI_2 va boshqalar benzolda, HCl , HBr , HJ , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 singari kislotalar spirtlar, ketonlar va efirlarda, HFeCl_4 , HIn_4 , HSbCl_6 singari kompleks kislotalar – kislorodli erituvchilar bilan dielektorda yaxshi ekstraksiyalanadi. Agar ajratiladigan modda zaryadli bo'lsa, uning zaryadini neytrallash maqsadga muvofiq. Kichik zaryadli ionlar osonroq ekstraksiyalanadi. Ekstraksiya tufayli ajratiladigan modda tarkibida gidrofil gruppalar ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ va boshqa) bo'lsa, ularning gidrofobligini oshirish kerak bo'ladi. Barqaror komplekslar va katta o'ichamli zarralar yengil ekstraksiyalanadi. Yomon ekstraksiyalanadigan moddalarni ajratish uchun ularni komplekslarga bog'lash maqsadga muvofiq. Ekstraksiyalash eritmaning pH qiymatiga ko'p jihatdan bog'liq (10.1-jadval). Bu hosil bo'ladigan komplekslar va boshqa birikmalar barqarorligining pH ga bog'liqligi bilan tushuntirilishi mumkin. Moddalarni ekstraksiyalash uchun qulay va selektiv erituvchilarga *ekstragentlar* deyiladi.

10.4-§. Ekstraksion jarayonlarning turlari

Ekstraksiya jarayonlari davriy (oddiy), uzluksiz, qarama-qarshi oqimli turlarga bo'linadi. Muvozanat konstantasi (taqsimlanish koeffitsienti)

yetarli darajada katta bo'lsa va muvozanatning o'rnatilish tezligi ham katta bo'lsa, moddani bir fazadan ikkinchisiga bir bosqichli ekstraksiya davomida to'liq o'tkazish mumkin. Erituvchining yangi ulushlari bilan tez o'rnatiladigan muvozanatli sistemalar uchun *davriy ekstraksiyani* qo'llash mumkin. Bu usul tarkibiy qismlardan biri bir fazada to'liq qolgani holda, ikkinchisi fazalar orasida tarqalganda, eng samaralidir.

10.1-jadval

Ayrim metall ionlarini xelat komplekslar shaklida ekstraksiyalash

Ion	Reagent	pH	Erituvchi
Cu ²⁺	Ditizon	2	CCl ₄
Cd ²⁺	Ditizon	14	CHCl ₃
Bi ³⁺	Ditizon	9,5	CHCl ₃
Pb ²⁺	Ditizon	10	CHCl ₃
Hg ²⁺	Ditizon	2	CCl ₄
As(III)	Dietilditiokarbamat	> 2 M HCl	CHCl ₃
Sb(III)	Dietilditiokarbamat	9	CCl ₄
Al ³⁺	8-Oksixinolin	4,5-11	CHCl ₃
Ti ³⁺	8-Oksixinolin	8-9	CHCl ₃
Mn ²⁺	8-Oksixinolin	12,5	CHCl ₃
Ni ²⁺	Dimetilgliksim	7,5	CHCl ₃
Co ²⁺	α-Nitrozo-β-naftol	3-4	CHCl ₃
Cr ³⁺	Atsetilatseton	≈ 1 M H ₂ SO ₄	CHCl ₃

Davriy ekstraksiya erigan moddani to'liq ajratishni ko'zda tutadi. Selektiv ekstraksiya bir necha tarkibiy qismlarni o'zaro ajratish imkonini beradi. Agar suv fazasidagi moddani bir karra organik erituvchi bilan ekstraksiyalagandan so'ng organik faza ajratilib, unga yangi organik erituvchi ulushi qo'shilsa (qarama-qarshi oqimli ekstraksiya deb ataladigan usul), moddani ajratish samarasi ortadi. Buni avtomatlashtirish ham mumkin. Jarayonni avtomatlashtirish uchun ko'p nayli qurilmadan foydalaniladi.

**MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN
SAVOL VA MASALALAR**

1. Ikki suyuqlikning o'zaro aralashishi nimalarga bog'liq?
2. O'zaro aralashmaydigan qanday suyuqliklarni bilasiz?
3. Ekstraksiya ajratish va konsentrlashning mohiyati nimada?
4. Moddani ekstraksiya ajratishning qanday shartlarini bilasiz?
5. Nima uchun kompleks birikmalar yaxshiroq ekstraksiyalanadi?
6. Ekstraksiya konstantasi va koeffitsienti nima, ular orasida qanday o'xshashlik va farqlar bor?
7. Ekstraksiya sistemalar nima va ular qanday tanlanadi? Ekstragentlar nima?
8. Ekstraksiya jarayonlarning turlari: davriy, qarshi oqimli ekstraksiyani ta'riflang.
9. Ekstraksiya qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
10. Xloroform bilan suv fazalari orasida moddani taqsimlanish konstantasi 92. Shu moddani dastlabki konsentratsiyasi $2 \cdot 10^{-3} M$ bo'lsa, uni har biri 30 ml bo'lgan xloroform bilan uch marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?
11. Benzol bilan suv fazalari orasida moddani taqsimlanish konstantasi 96. Shu moddani dastlabki konsentratsiyasi $5,6 \cdot 10^{-3} M$ bo'lsa, uni 100 ml benzol bilan bir marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?
12. Benzol bilan suv fazalari orasida moddani taqsimlanish konstantasi 90. Shu moddani dastlabki konsentratsiyasi $6,8 \cdot 10^{-3} M$ bo'lsa, uni hajmlari 70 ml benzol bilan ikki marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?
13. Benzol bilan suv fazalari orasida moddani taqsimlanish konstantasi 86. Shu moddani dastlabki konsentratsiyasi $3,4 \cdot 10^{-3} M$ bo'lsa, uni hajmlari 40 ml benzol bilan uch marta ekstraksiyalagandan so'ng 100 ml suv qavatida necha millimol modda qoladi?

XROMATOGRAFIYA

11.1-§. Xromatografiyaning asosiy qoidalari

Xromatografiya moddalarni ajratish, konsentrlash va tahlil qilish usullaridan biri bo'lib, ularning o'zaro aralashmaydigan ikki faza (turg'un va harakatchan) orasida turlicha taqsimlanishiga asoslangan. Turg'un fazaning sirti bilan tutashganda aralashma tarkibidagi moddalar o'z adsorbilanishi va erish xususiyatlariga mos ravishda turg'un va harakatchan fazalar orasida tarqaladi. Natijada dinamik (harakatchan) muvozanat yuzaga keladi va ajratiladigan aralashma tarkibidagi molekulalar yoki bu fazada tarqalib turadi. Xromatografik sistema bo'ylab faqat turg'un fazada bo'lgan molekulalar harakatlanadi. Turli moddalar bu fazalarga turlicha munosabatda bo'ladi. Turg'un faza bilan kuchliroq ta'sirlashadigan modda xromatografik sistema bo'ylab sekin harakatlanadi.

Turli xil moddalarni ajratish uchun turg'un faza hech bo'lmaganda quyidagi to'rt xossadan biriga ega bo'lishi kerak: 1) harakatchan fazada bo'lgan moddalarni fizikaviy yuta olish; 2) harakatchan fazadagi moddalarni kimyoviy yuta olish; 3) ajratiladigan moddalarni erita olish; 4) g'ovak tuzilishga ega bo'lish va shu asosda bir moddani ikkinchisidan o'lchamlari farqi asosida ajratish.

Yutiladigan modda *sorbat*, yutadigan modda *sorbent* va ayni jarayon *sorbsiya* deb ataladi. Sorbsiya adsorbsiya (sirt yuzasida yutilish), absorbsiya (butun hajmda yutilish) tushunchalarini o'z ichiga oladi. Bundan tashqari, xemosorbsiya — kimyoviy yutilish ham muhim hisoblanadi. Yutilishga teskari bo'lgan yutilgan moddalarning sorbentdan ajralish jarayoni *desorbsiya* deyiladi. Agar turg'un faza suyuqlik bo'lsa, analiz qilinadigan modda unda erishi va u har ikkala faza orasida taqsimlanishi kerak. Bunday xromatografiya *taqsimlanish xromatografiyasi* deb yuritiladi. Turg'un faza qattiq modda bo'lib, aniqlanadigan modda unda yutilsa, bunday usul *adsorbsion xromatografiya* deyiladi.

Xromatografiya usullari quyidagilar asosida sinflanishi mumkin:

I. *Fazalarning agregat holati* bo'yicha: gaz, suyuqlik, gaz-suyuqlik xromatografiyasi.

sistemaning samaradorligi shuncha kam bo'ladi. Moddaning ushlanish vaqti nazariy tarelkalar soniga mutanosib, ya'ni:

$$\tau_R = bN,$$

bu yerda, b — mutanosiblik koeffitsienti. NTEB tushunchasi xromatografiyaning samaradorligini baholashda muhimdir. Bu nazariyadan mukammalroq bo'lgan *kinetik nazariyaga* muvofiq xromatografik sistema zonalarining yuvilishi quyidagi uch bosh sababga asosan sodir bo'ladi:

- 1) turli konsentratsiyali zonalarining sorbent qatlamida har xil tezlik bilan harakatlanishi (termodinamik tarqalish);
- 2) moddalar diffuziyasi (diffuzion tarqalish);
- 3) sorbsiya va desorbsiya jarayonlari tezliklarining har xilligi (kinetik tarqalish).

Termodinamik tarqalishda sorbsiya izotermsi (sorbentdagi modda miqdorining gaz yoki suyuqlikdagi konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik) egri chiziqli ko'rinishda bo'ladi. Bu xromatografik analizda nomaqbul bo'lgani bois, uning kuzatilmaligi uchun sharoit yaratish zarur. Buning uchun bir jinsli sorbentlardan foydalanadilar. Diffuzion tarqalishning oldini olish maqsadida kolonka sorbent bilan astoydil va ravon to'ldiriladi. Kinetik tarqalish analiz qilinadigan modda oqimining tezligi tufayli yuzaga keladi. Bunda fazalar orasida muvozanat o'rnatilmay qoladi. Muvozanatning o'rnatilishini ta'minlash uchun oqim tezligini kamaytirish talab etiladi. Bundan tashqari, sorbent mayda zarrali bo'lishi ham foydalidir. Xromatografik sistemaning selektivligi bilan NTEB qiymati orasida bevosita bog'liqlik bor. Buni 11.2-jadvaldagi qiymatlardan ko'rish mumkin.

11.2-jadval

**Samarador nazariy tarelkalar sonining
xromatografik sistemaning selektivligiga (α) ta'siri**

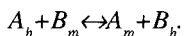
$R_s=1$		$R_s=1.5$	
α	N_{sam}	α	N_{sam}
1,01	160000	1,01	360000
1,05	6800	1,05	15700
1,10	1940	1,10	4360
1,15	940	1,15	2110
1,20	575	1,20	810

11.2-jadvaldagi qiymatlardan ko'rinishicha, α birga yaqinlashganda xromatografik sistemaning samaradorligiga talablar keskin oshadi.

11.3-§. Xromatografiyaning ayrim usullari

Kolonkali suyuqlik xromatografiyasi. Usulning klassik variantida diametri 0,5-5 *sm*, uzunligi 20-100 *sm* bo'lgan shisha naydan iborat sorbent (turg'un faza) bilan to'ldirilgan kolonkadan elyuyent (harakatchan faza) o'tkaziladi. Sorbent og'irlik kuchi ta'sirida harakatlanadi, sorbentning tezligini nayning pastki qismidagi kran yordamida boshqarish mumkin. Ajratiladigan namuna kolonkaning yuqorigi qismidan kiritiladi. Uning harakati davomida moddalar ajrala boradi. Turli vaqt oralig'ida tahlil uchun elyuyent olinadi va u biror usul yordamida tekshiriladi. Keyingi davrda asboblar takomillashib, bu usul *yuqori samarali suyuqlik xromatografiyasiga* aylandi va hozirgi vaqtda organik moddalar tahlilida asosiy usullardan biri bo'lib qoldi. Bu usulda zanglamaydigan po'latdan yasalgan, diametri 2-6 *mm*, uzunligi 10-25 *sm* va undan ko'proq bo'lgan kolonka o'lchami 3,5-10 *mkm* sorbent bilan to'ldiriladi. Detektor sifatida sezuvchanligi yuqori spektrofotometrlar ishlatiladi (ular 10^{-10} M moddani aniqlashga imkon beradi). Turg'un faza sifatida harakatchan faza bilan aralashmaydigan, mexanik va kimyoviy barqaror, yetarli selektivlik va samaradorlikka ega silikagel (silikat kislotasi $\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}$), alyuminiy oksidi va boshqalardan foydalaniladi.

Ion almashinish xromatografiyasi suyuqlik xromatografiyasining bir turi bo'lib, unda sorbent sifatida ionit ishlatiladi va ajratiladigan modda ionit tarkibidagi ion bilan almashinadi:



Ionitlar *kationit* va *anionitlarga* bo'linadi. 11.3-jadvalda ayrim ionitlarning selektivlik qatori keltirilgan.

11.3-jadval

Ayrim ionitlarning selektivligi

Kationitlar	Ion zaryadi	Ionlarning selektivlik qatori
Sulfokislotali	+1	$\text{Li}^+ < \text{H}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Ag}^+ < \text{Tl}^+$
	+2	$\text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Ra}^{2+}$
Karboksil	+1	$\text{K}^+ < \text{Cs}^+ < \text{Na}^+ < \text{Li}^+$
Fosfat kislotali	+2	$\text{Ra}^{2+} < \text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$
Neytral	+2	$\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+} < \text{H}^+$
Kislotali muhit	+1	$\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{NH}_4^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$
Ishqoriy	+2	$\text{Ba}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Mg}^{2+} < \text{Ca}^{2+}$
Anionitlar	-1	$\text{F}^- < \text{Cl}^- < \text{Br}^- < \text{I}^- < \text{OH}^- < \text{NH}_2\text{CH}_2\text{COO}^- < \text{CH}_3\text{COO}^- < \text{HCOO}^- < \text{H}_2\text{PO}_4^- < \text{HCO}_3^-$

Ionitlar harakatchan fazada erimasligi, kislotaga va asoslar (ishqorlar) ta'siriga chidamli bo'lib, yetarli darajada ionogen gruppalar va mexanik mustahkamlikka ega bo'lishi kerak. Harakatchan faza sifatida suv muhitidagi bufer eritmalar ishlatiladi. Vodород ioni konsentratsiyasi, buferning turi va ion kuchini o'zgartirish asosida sistemaning selektivligini o'zgartirish mumkin.

Gel-xromatografiyada molekullar o'lchamlarining har xilligi asosida ajratish amalga oshiriladi. Bu usul *eksklyuzion, molekulyar-elakli xromatografiya* nomi bilan ham ataladi. Turg'un faza sifatida aniq o'lchamli g'ovak zarrachalar, harakatchan faza sifatida esa suvdagi yoki organik erituvchidagi eleyuentlar ishlatiladi.

Ajratish vaqtida modda sorbentning g'ovak tirqishlarida va erituvchi orasida taqsimlanib turg'un faza orqali o'tadi. Katta o'lchamli molekullar esa sorbent tirqishlariga kirolmasdan kolonkadan o'tib ketadi. O'lchami kichik molekullar tirqishlarga kirib sekin harakatlanadi va shu tufayli ajraladi. Sorbentlar yumshoq, qattiq va yarimqattiq bo'lishi mumkin. Yumshoq sorbentlar polisaxaridlar (kraxmal, dekstrin va sellyuloza) asosida tayyorlanadi, ular bosim va katta tezlikli harakatga chidamli emas. Yarimqattiq gellar stiroil va divinilbenzolning sopolimerizatsiyasi asosida olinadi, ular yuqori bosimga chidamli bo'ladi. Qattiq gellar shisha yoki silikageldan iborat bo'lib, ularning kamchiligi gellar adsorbsion qobiliyatining yuqoriligidadir.

Yupqa qavatli xromatografiya adsorbsion va taqsimlanish xromatografiyasi turlaridan hisoblanib, unda eleyuent plastinka ustidagi yupqa qavat bo'ylab kapillarlik kuchi tufayli harakat qiladi. Eleyuent ko'tariluvchi yoki tushuvchi bo'lishi mumkin. Ajratiladigan aralashma start chizig'iga tomizilgandan keyin undagi moddalarni harakatchan faza o'zi bilan harakatlantiradi. Yomon adsorbilanuvchi modda ko'proq harakatlanadi va yaxshi yutiladigan moddalar ajraladi. Moddalarning sifat tarkibi

$$R_f = \frac{x}{y}$$

qiymat asosida aniqlanadi. Bu yerda x — moddaning start chizig'idan bosib o'tgan yo'li, modda o'rnatilgan joydan dog'gacha bo'lgan masofa; y — start chizig'idan front chizig'igacha bo'lgan masofa. Yupqa qavatli negiz sifatida shisha plastinka ustiga juda yupqa qilib bir tekis yotqizilgan adsorbent qatlami ishlatiladi; hozir sanoatda silikagel va alyuminiy oksidi qatlamli plastinkalar ishlab chiqarilmoqda. Negiz sifatida qog'oz ishlatilsa,

usul qog'oz xromatografiyasi deb yuritiladi. Bu usulda yarim miqdoriy analiz qilinishi mumkin.

Gaz xromatografiyasi usulida harakatchan faza sifatida *tashuvchi* deb ataladigan inert gaz ishlatiladi. Bu usulda aniqlanadigan modda, albatta, gaz holiga o'tkazilishi zarur. Gaz xromatografiyasi gaz-qattiq (gaz-adsorbsion) va gaz-suyuqlik xromatografiyasi usullariga bo'linadi. Gaz adsorbsion usulda turg'un faza sifatida qattiq adsorbent ishlatiladi. Gaz-suyuqlik xromatografiyasi usulida turg'un faza sifatida biror qattiq moddaga yupqa qavat bilan kiritilgan suyuqlik ishlatiladi. Gaz suyuqlik xromatografiyasi gaz-adsorbsion usul sifatida ko'proq qo'llaniladi. Kolonka diametri 3-6 mm, uzunligi 1-3 m li po'lat, mis yoki shisha naydan iborat. Issiqlik o'tkazuvchanlik, alangani ionlashtirish, elektron ushlab asosidagi detektorlar; geliy, vodorod, azot singari gazlar tashuvchi; silikagel, alyuminiy oksidi, aktivlangan ko'mir va molekulyar elaklar turg'un qattiq faza; qutblanmagan uglevodorodlar yoki siloksanlar turg'un suyuq faza sifatida ishlatiladi. Turg'un fazalarni tutuvchilar sifatida solishtirma yuzasi yetarli darajada katta bo'lgan mexanik mustahkam, bir jinsli taqsimlanishni ta'minlaydigan, kizelgur, mitti shisha sharikchalari, silikagel, teflon va boshqalar ishlatiladi.

Gaz xromatografiyasida sifat tahlili. Har qanday moddaning turg'un va harakatchan fazalar bilan o'zaro ta'siri uning individual xususiyati hisoblanadi. Xromatografiyada sifat tahlili uchun qo'llaniladigan asosiy kattalik ushlanish vaqtidir. Kolonkali gaz va suyuqlik xromatografiya usullarida ushlanish vaqti kolonkaning to'ldirilish sifati, harorat, eiyuyentning harakat tezligi, sorbentning navi va boshqa ko'p omillarga bog'liq. Shuning uchun ham ushlanish vaqtining qiymati bir kolonkadan ikkinchisiga o'tganda o'zgaradi. Nisbiy ushlanish vaqti qiymati

$$\tau_{R_{nisb}} = \frac{\tau_{R_i}}{\tau_{R_{cm}}}$$

esa kam o'zgaradi. Nisbiy ushlanish vaqti ajratiladigan modda ushlanish vaqtining standart modda ushlanish vaqtiga nisbatidir. Aniqlangan $\tau_{R_{nisb}}$ qiymat jadvaldagi qiymat bilan solishtiriladi. Agar toza moddalar asosida analiz qilinayotgan bo'lsa, tekshirishda olingan ushlanish vaqti toza moddaning shunday qiymati bilan solishtiriladi. Natijalarning yanada ishonchli bo'lishini ta'minlash uchun turli sorbentlar bilan to'ldirilgan ikkita kolonkada olingan qiymatlar solishtiriladi. Tekshiriladigan modda xromatogrammasi tushirilgandan keyin aralashmaga toza modda qo'shib, yana xromatogramma tushiriladi. Agar ushlanish vaqtlari bir xil bo'lsa,

xromatogrammaning yuzasi yoki balandligi ortadi. Bu esa tekshirilayotgan modda tarkibida qo‘shilgan standart moddaga to‘g‘ri keladigan modda borligi haqida xulosa qilishga imkon beradi.

11.4-§. Xromatografik miqdoriy analiz

Zamonaviy xromatograflarda miqdoriy analiz xromatogrammadagi cho‘qqining balandligi yoki yuzasini o‘lchashga asoslangan. Miqdoriy analiz: 1) namuna olish va uni ishlash; 2) namunani xromatografik sistemaga kiritish; 3) xromatografiyalash; 4) xromatogrammani qayd qilish; 5) xromatogrammani ishlash bosqichlaridan iborat. Birinchi bosqich barcha usullar uchun bir xil bo‘lgani holda, ikkinchi bosqich ulardan farq qiladi. Namunani kiritish uchun ishlatiladigan shpripslar aniq darajalangan bo‘lishi muhimdir. Xromatogrammani ishlashdan oldin uning yuzasi yoki balandligi o‘lchanadi. Bunda xromatogrammalar simmetrik bo‘lishi kerak. Simmetrik xromatogrammalar uchun cho‘qqining balandligidan foydalanish mumkin. Asimmetrik cho‘qqili xromatogrammalar bilan ishlaganda cho‘qqi yuzasidan foydalanish lozim. Zamonaviy xromatograflarda yuzani aniqlash uchun integratorlar qo‘llaniladi. Moddaning konsentrasiyasini aniqlash uchun mutlaq darajalash va ichki standart usullaridan foydalaniladi. *Mutlaq darajalash usulida* aniqlanadigan va standart namunalarning bir xil sharoitdagi xromatogrammalari tushiriladi. Darajalash chizmasi asosida konsentrasiya topiladi. *Ichki standart usulida* tekshiriladigan moddaning muayyan miqdoriga ma‘lum miqdor standart qo‘shilib, xromatogramma olinadi. Standartsiz va standartli namunalar xromatogrammalari asosida tekshiriladigan moddaning foiz konsentrasiyasi quyidagi formula yordamida topiladi:

$$\varphi = \frac{S_a k_a}{S_{cm} k_{cm}} \frac{m_{cm}}{m_a} \cdot 100,$$

bu yerda S_a va S_{cm} – aniqlanadigan va standart namuna xromatografik cho‘qqilarining yuzalari, mm^2 , k_a – xromatograf detektorining sezgirligini belgilaydigan tuzatish koeffitsienti.

Ichki standart usuliga uyg‘unlangan ichki normallashtirish usuli bo‘lib, uni quyidagi masalaning yechimida ko‘rib chiqamiz.

1-misol. Gaz xromatografiyasi usuli yordamida olingan qiymatlar bo‘yicha aralashma tarkibidagi gazlarning foiz tarkibini aniqlang:

Aralashma tarkibi	S_{ai}, mm^2	k_{ai}
Propan	175	0,68
Butan	203	0,68
Pentan	182	0,69
Siklogeksan	35	0,87

Yechish: Ichki normallashtirish usuli bo'yicha tarkibiy qismlarning foiz tarkibi quyidagi formula asosida hisoblanadi:

$$\varphi_i = \frac{S_{ai}k_{ai}}{\sum S_{ai}k_{ai}} \cdot 100,$$

bu yerda, S_{ai} – aniqlanadigan modda xromatografik cho'qqisining yuzasi; k_{ai} – xromatograf detektorining sezgirligini belgilaydigan tuzatish koefitsienti.

Eng avvalo, $\sum S_{i,k}$ qiymatni hisoblaymiz:

$$\sum S_{i,k} = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,85 = 412,9.$$

Endi har bir tarkibiy qismning foiz tarkibini aniqlaymiz:

$$\varphi_{\text{propan}} = (175 \cdot 0,68 / 412,9) \cdot 100 = 28,8 \%, \quad \varphi_{\text{butan}} = (203 \cdot 0,68 / 412,9) \cdot 100 = 33,43 \%, \\ \varphi_{\text{pentan}} = (182 \cdot 0,69 / 412,9) \cdot 100 = 30,41 \%, \quad \varphi_{\text{siklogeksan}} = (35 \cdot 0,85 / 412,9) \cdot 100 = 7,36 \%.$$

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. Xromatografiyaning analitik kimyodagi ahamiyatini aytib bering.
2. Turg'un va harakatchan fazalar qanday vazifalarni bajaradi? Ularga qanday talablar qo'yiladi?
3. Xromatografiya usullarining turlarini aytib bering.
4. Elyuyent, surib chiqarish, frontal xromatografiya usullari qanday usullar va ular qanday maqsadlarda ishlatiladi?
5. Gaz va suyuqlik xromatografiyasi usullarining mohiyati nimalardan iborat?
6. Moddaning ushlanish vaqti va ushlanish hajmi qanday ahamiyatga ega?
7. Xromatografik sistemaning samaradorligi qanday omillarga bog'liq?
8. Termodinamik, diffuzion va kinetik tarqalishlarning oldini qanday olish mumkin?

9. Xromatografik sistemaning selektivligi nima va uni qanday ta'minlash mumkin?
10. Xromatografik sistemaning selektivligi bilan NTEB qiymati orasida qanday bog'lanish bor?
11. Kolonkali suyuqlik xromatografiyasining mohiyati nimada?
12. Ion-almashinish xromatografiyasining mohiyatini tushuntiring.
13. Gel xromatografiyasi usuli nimaga asoslangan va qanday moddalar analizida qo'llaniladi?
14. Kolonkali va yupqa qavatli xromatografik usullarni tavsiflang, turlarini keltiring.
15. Gaz-adsorbsion va gaz-suyuqlik xromatografiyasining mohiyati nimalardan iborat?
16. Gaz xromatografiyasi usulida qo'llaniladigan mutlaq darajalash va ichki standartlar usullarining mohiyati nimada?
17. Gaz xromatografiyasi usuli yordamida olingan quyidagi qiymatlar asosida gazlar aralashmasining foiz tarkibini hisoblang:

Aralashma	I variant		II variant		III variant		IV variant	
	S	k	S	K	S	k	S	K
Propan	216	1,13	155	0,68	300	1,13	205	0,68
Butan	312	1,11	216	0,68	-	-	97	0,68
Pentan	22	1,11	198	0,69	206	1,11	-	-
Siklogeksan	34	1,08	28	0,87	18	1,08	48	0,87
Propilen	-	-	-	-	-	-	22	0,65

18. Nikelni dimetilglioksim shimdirilgan qog'ozda xromatografik aniqlash uchun uchta standart eritma tayyorlandi. Buning uchun a $NiCl_2 \times 6H_2O$ tortimi 50 ml hajmli o'lchov kolbasida eritildi. Tayyorlangan eritmadan 5,0; 10,0 va 20 ml olib, 50 ml hajmli kolbada suyultirildi. Tekshiriladigan nikel eritmasi ham 50 ml hajmli kolbada suyultirildi. $h-c_{Ni}$ koordinatalarida darajalash chizmasi tuzing va tekshiriladigan eritma tarkibidagi nikelning massasi (mg) va namunadagi massa ulushini aniqlang. Standart eritmalar xromatografik cho'qqilarining balandliklari h_1 , h_2 , h_3 va tekshiriladigan eritma - cho'qqisi balandligi h_x .

Variantlar	a_{cm}, g	A_x, g	Xromatografik cho'qqilar balandligi, mm			
			h_1	h_2	h_3	h_x
I	0,2004	0,2206	20,5	36,0	66,4	33,0
II	0,2140	0,2345	21,0	38,5	72,3	41,5
III	0,2458	0,2654	29,0	42,0	68,0	46,4
IV	0,2896	0,2168	30,0	45,0	78,0	53,6
V	0,2678	0,2686	25,5	37,5	61,3	51,2
VI	0,2290	0,2984	23,5	31,5	47,2	38,5
VII	0,1974	0,2376	20,0	35,0	65,0	53,2
VII	0,2264	0,2056	38,0	50,5	76,0	64,8
IX	0,1680	0,1594	22,5	39,0	71,5	58,9
X	0,2382	0,2276	28,5	42,3	70,0	66,3

19. Gaz xromatografiyasi usuli yordamida olingan quyidagi qiymatlar asosida gazlar aralashmasining tarkibini aniqlang:

I variant			II variant			III variant		
Gaz	S	k	Gaz	S	k	Gaz	S	K
Benzol	22,6	0,78	O-Ksilol	16,8	0,84	Benzol	65	1,00
Toluol	23,9	0,79	M-Ksilol	21,6	0,812	Geksan	32	1,11
Etilbenzol	31,5	0,82	P-Ksilol	6,8	0,812	Propilen	38	1,08
Kumol	15,8	0,84	Etilbenzol	32,6	0,82	Etanol	9	1,77

IV variant			V variant			VI variant			VII variant		
Gaz	S	k	Gaz	S	k	Gaz	S	k	Gaz	S	k
Etanol	345,7	0,64	Metan	214	1,23	Etilatsetat	314	0,8	Butan	206	1,2
CH ₃ OH	15,8	0,58	Etan	6	1,15	Etanol	17	0,6	Geksan	45	1,1

AJRATISH VA KONSENTRLASHNING CHO‘KTIRISH, ELEKTROLIZ, DISTILLATSIYA VA BOSHQA USULLARI

12.1-§. Cho‘ktirish va birgalashib cho‘kish asosida ajratish va konsentrlash

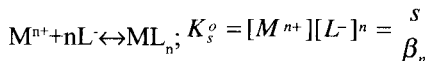
Cho‘ktirish (8-bobga ham qarang) asosida negizidagi ajratish moddalarning eruvchanliklari orasidagi farqqa asoslangan. Bunday farqlar son jihatdan eruvchanlik ko‘paytmasi qiymati bilan aniqlanadi. Biz shuni ham bilamizki, kam eriydigan qandaydir cho‘kma o‘zi bilan hali eruvchanlik ko‘paytmasi qiymati cho‘kish darajasiga yetmagan moddani ham cho‘ktirishi mumkin. Aksincha, shunday hollar ham bo‘ladiki, boshqa sharoitda cho‘kish tezligi yetarli bo‘lgan moddalarning cho‘kishi shuncha sekinlashishi mumkinki, uning yordamida ajratish imkoni bo‘lmaydi. Cho‘ktirish vaqtida amorf cho‘kmalar hosil bo‘lsa, uning koagulanishi juda sekin bo‘lganligi uchun ajratish murakkablashadi. Moddalarning eruvchanliklari har xil bo‘lishi bizga ma’lum. Ayrim moddalar kislotali muhitda, ayrimlari neytral, boshqalari ishqoriy muhitda cho‘kadi. Eritmaning *pH* qiymatini turli usullar yordamida boshqarish orqali ajratiladigan moddalarni tegishli *pH* qiymatlarida cho‘ktirish mumkin. Bunda moddalarning turli *pH* qiymatlaridagi eruvchanliklaridan foydalaniladi. 12.1-jadvalda ayrim gidroksidlarning cho‘kishiga *pH* qiymatlarining ta’siri tasvirlangan.

12.1-jadval

Ayrim gidroksidlar cho‘kishining pH qiymatiga bog‘liqligi

pH	Metall ionlari
11	Mg ²⁺
9	Ag ⁺ , Mn ²⁺ , La ³⁺ , Hg ²⁺
8	Ce ³⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Cd ²⁺ , Pt, Nd, Y
7	Sm, Fe ²⁺ , Pb
6	Zn, Be, Cu, Cr
5	Al
4	U(VI), Th
3	Sn ²⁺ , Zr, Fe ³⁺

Agar M^{n+} metall ioni L– anion bilan cho‘kma hosil qilayotgan bo‘lsa:



bu yerda, β_n — hosil bo‘lish konstantasi.

12.1-misol. Nikel dimetilglioksimatining ion kuchi 0,05 bo‘lgandagi eruvchanligi $9,7 \cdot 10^{-7}$ g, eruvchanlik ko‘paytmasi $4,3 \cdot 10^{-24}$. Shu kompleksning hosil bo‘lish konstantasini aniqlang.

Yechish: $\beta_n = s/K_s^o = 9,7 \cdot 10^{-7} / 4,3 \cdot 10^{-24} = 2,3 \cdot 10^{17}$.

Anorganik ionlar ko‘pincha gidroksidlar, sulfidlar, sulfatlar holida cho‘ktiriladi. Fosfatlar, karbonatlar va oksalatlarining selektivligi kam bo‘lganligi uchun ulardan kam foydalaniladi. Organik cho‘ktiruvchilar qatoriga neytral komplekslar hosil qiluvchi moddalarni kiritish mumkin. Bundaylar qatoriga dimetilglioksim, α -benzoinoksim, 8-oksixinolin va boshqalar kiradi. Fenilarson kislota, n-oksifenilarson kislota va n-propilarson kislota to‘rt valentli metallarni kislotali muhitda cho‘ktirishda juda selektiv cho‘ktiruvchilar hisoblanadi.

Moddalarni ajratish va konsentrlash uchun birgalashib cho‘kish ko‘p qo‘llaniladi. Birgalashib cho‘kishni amalga oshirish uchun anorganik va organik kollektorlardan foydalaniladi. *Kollektorlar* — kam eriydigan anorganik va organik birikmalar bo‘lib, ular zarur bo‘lgan moddalarni ushlab qolishi va xalaqit beruvchi mikro, shuningdek, asosiy tarkibiy qismlarni ushlamasligi kerak. Misol tariqasida mis metalidagi oz miqdordagi vismutni aniqlashni ko‘rib chiqamiz, chunki juda oz miqdor vismut ham mis o‘tkazgichining xususiyatlarini ancha yomonlashtiradi. Avvalo mis namunasi eritmaga o‘tkaziladi, so‘ng vismut ozroq mis yoki alyuminiy tuzi bilan cho‘ktiriladi. Vismut tuzlari oson gidrolizlanganligi uchun ularni ozroq mis (II) gidroksid bilan to‘liq cho‘ktirish mumkin. Aralashmaga tiomochevina qo‘shilsa, mis rangsiz barqaror kompleksga bog‘lanadi, vismut esa sariq rangli kompleks hosil qiladi. Aralashmaga kaliy yodid qo‘shilsa, vismut sariq rangli BiJ_4^- kompleks ioniga aylanadi va uni fotometrik aniqlash mumkin. Alyuminiy tuzi kollektor sifatida ishlatilganda, aralashmaga ammiakning suvdagi eritmasi qo‘shiladi, bunda eritmada ko‘k rangli mis (II) ammiakat kompleksi hosil bo‘lib, alyuminiy va vismut tuzlari gidroksidlar holida birgalashib cho‘kadi. Hosil bo‘lgan cho‘kmadagi alyuminiy vismutni tiomochevina yordamida aniqlashga xalaqit bermaydi. Biroq bunda mis ham ozroq miqdorda cho‘kishi mumkin.

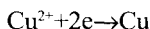
12.2-§. Elektrolitik ajratish va konsentrlash

Bu hodisa elektroliz jarayoniga asoslangan bo'lib, tekshiriladigan modda eritmasiga ikkita inert elektrod tushirilib, ular o'zgaras tok manbaiga ulanadi, elektrolitdan o'tayotgan tok elektrodalarda (yoki elektrod yaqinida) moddalarni ajratib chiqaradi. Elektroliz vaqtida ajralayotgan modda miqdori elektrolitdan o'tayotgan elektr miqdoriga mutanosib bo'ladi va u Faradey qonuniga binoan quyidagicha ifodalanadi:

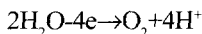
$$m = \frac{QM}{nF} = \frac{I\tau M}{nF},$$

bu yerda, m — elektrodga ajralgan modda massasi, g ; I — tok kuchi, A ; τ — elektroliz uchun sarflangan vaqt, *sek*; F — Faradey soni, 96500 *kulon*; n — reaksiyada qatnashgan elektronlar soni.

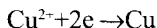
Elektrolitdan 1 kulon elektr miqdori o'tganda ajraladigan modda miqdoriga *elektr kimyoviy ekvivalent* (\mathcal{E}/F , \mathcal{E} — ajralgan modda ekvivalenti) deyiladi. Elektroliz vaqtida katodda qaytarilish, anodda esa oksidlanish jarayoni sodir bo'ladi. Masalan, CuSO_4 eritmasidagi misni ajratish qarab chiqilsa, katodda



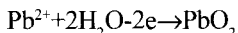
va anodda



reaksiyalar sodir bo'ladi. Eritmada H_2SO_4 yig'iladi. Agar eritmada Cu^{2+} va Pb^{2+} ionlari bo'lsa, katodda

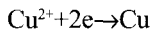


va anodda

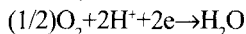


reaksiyalar kuzatiladi. Har qanday modda elektroliz qilinganda, u elektrodning muayyan potensialida ajrala boshlaydi. Bu potensialga *ajralish potentsiali* deyiladi. Odatda, potensial ionning normal oksred potentsiali va erituvchining ajralish potentsiallari asosida aniqlanadi.

Masalan,



reaksiya $E_0 = 0,34$ V potentsialda,



reaksiya esa $E_0 = 1,23$ V potentsialda sodir bo'ladi. Bundan misning nazariy ajralish potentsiali $0,34 - 1,23 = -0,89$ V ekanligi ma'lum bo'ladi. Agar tashqi kuchlanish shu qiymatdan kichik bo'lsa, bo'g'indan tok o'tmasligi kerak,

bundan katta kuchlanishda nazariy jihatdan tok kuchi bo'g'inning qarshiligi bilan belgilanadi.

Elektrolitik ajratish usuli yordamida moddalarni *selektiv ajratish* imkoniyati mavjud. Masalan, eritmada qo'rg'oshin va kadmiy bo'lsa, oldin qo'rg'oshin ($E_{Pb^{2+}/Pb} = -0,126V$), keyin kadmiy ($E_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402V$) ajraladi. Agar elektrodlarga $-0,30 \div -0,35 V$ potensial berilsa, katodda faqat qo'rg'oshin ajraladi. Odatda, hamma vaqt elektroliz potentsiali ajralish potentsialidan yuqoriroq bo'lishi kerakligi misni ajratish misolida ko'rib o'tildi. Elektrolitik ajratishning eng katta kamchiligi shundaki, bu usul yordamida aralashmadagi moddani to'liq ajratish ancha murakkab. Har qanday elektrolitik ajratish tegishli sharoitni (modda tabiati, pH , potensial, elektrod va boshqalar) talab etadi. Masalan, mis va qo'rg'oshin aralashmasi nitrat kislota muhitida ajralsa, nikel bu muhitda ajralmaydi.

Elektr kimyoviy kuchlanishlar qatorida vodoroddan oldinda turgan metall shu qatorda vodoroddan orqada turgan metallning biror birikmasi eritmasiga tushirilsa, aktiv metall (manfiy zaryadlanadi) sirtida passiv metall cho'kadi. Bu hodisaga *sementatsiya* deyiladi. Bu usul ham aralashmalarni to'liq ajratishga imkon bermaydi. Elektrolitik ajratish va konsentrlash voltamperometriya va polyarografiya (23-bob)da ham keng qo'llaniladi.

12.3-§. Distillatsion ajratish va konsentrlash

Bu usul uchuvchan moddalarni haydashga asoslangan. Ma'lumki, moddalar turli haroratda haydaladi. Suyuq moddalar gazga (bug'ga) aylanib haydalsa, ayrim qattiq moddalar suyuqlanmasdan birdaniga gazga aylanadi. Bu hodisa *sublimatsiya* deyiladi. Gaz holatiga o'tgan modda sovutilib, kondensatlanadi va ajratib olinadi. Gaz holatidagi moddalarni kondensatlashdan tashqari yuttirib ham ajratish mumkin. Ayrim hollarda, uchuvchan modda haydalib, qoldiq tekshiriladi. Agar suyuqlik aralashmasini ajratish talab etilsa, aralashmadagi har bir moddani o'z qaynash haroratida ketma-ket haydab ajratish mumkin. Buning uchun *pektifikatsion* kolonnalardan foydalaniladi. Masalan, neftni fraksiyalarga ajratish bunga misol bo'la oladi. Ayrim moddalar uchuvchan emas, bunday moddalarni ajratish uchun ularni uchuvchan holatga aylantirish talab etiladi. Masalan, borni haydab ajratish uchun uni borat kislotaning efriga $[B(OCH_3)_3]$ aylantirish kerak. Mishyak $AsCl_3$ ga, germaniy $GeCl_4$ ga, temir $FeCl_3$ ga, simob Hg ga, kremniy SiF_4 ga aylantiriladi.

Distillatsion (pektifikatsion) kolonnaning yuqori qismidagi bug'ning tarkibi ajratish samarasini belgilaydi. Pektifikatsion kolonnada maxsus to'siqlar bo'ladi. Bu to'siqlar bug'ning kolonnaning o'zida kondensatlanishini ta'minlaydi. Natijada kondensat distillyatorga qaytib tushib, yuqoriroq haroratda bug'lanadigan suyuqlik sovutgichga o'tib ketmaydi. Pektifikatsion kolonnaning eng yuqori qismidagi bug' sovutgichga o'tadi va kondensatlanadi. To'siqlar qancha ko'p bo'lsa, distillatsiya samarali boradi. Aralashma bug'lanishi va kondensatlanishining bosqichlari *nazariy tarelkalar* deyiladi. Hamma nazariy tarelkalar ham pektifikatsion kolonna bilan bog'liq emas. Dastlabki bug'lanish va kondensatlanish suyuqlik solingan idishning o'zida bo'ladi. Agar berilgan distillatsion qurilmaning samaradorligi n ga teng bo'lsa, uning nazariy tarelkalar soni $n-1$ ga tengdir.

Ko'pchilik suyuqliklarning aralashmalarini toza holda ajratish ancha qiyin, chunki ular azeotrop aralashmalar hosil qiladi. Bir xil tarkibli gaz fazasi bilan muvozanatdagi suyuqliklar aralashmasiga *azeotrop aralashma* deyiladi. Masalan, tarkibida 50 % (mol) suv bo'lgan etanolni ajratish talab etilsa, 95 % (massa bo'yicha) etanol haydab ajratilishi mumkin. 100 % li etanolni haydab ajratib bo'lmaydi, buning uchun dunyodagi barcha nazariy tarelkalar ham yetishmaydi. Odatda, azeotrop aralashma toza moddalardan pastroq haroratda qaynaydi. Toza etil spirt 78,39 °C da, uning azeotropi esa 78,17°C da qaynaydi. Bu haroratlar farqi toza spirt olish uchun yetarli emas. Agar shu aralashmaga benzol qo'shilsa, 65 °C da tarkibida massa bo'yicha 74 % benzol, 18,5 % etanol va 7,5 % suv bo'lgan azeotrop haydaladi. Shundan so'ng 68,3 °C da tarkibida 67,6 % benzol va 32,4 % etanol bo'lgan azeotrop haydaladi va haydash idishida faqat etanol qoladi. Qoldiqni 78,5 °C da haydab toza holda etanol olish mumkin (toza benzolning qaynash harorati 80,1 °C). Amalda azeotroplar barcha hollarda ham hosil bo'lavermaydi, lekin ularni hisobga olmaslik ham mumkin emas.

Birinchi suyuqlikning uchuvchanligi v_1 bo'lgan ikki suyuqlik aralashmasi olinsa, uchuvchanlik bug' bosimining shu suyuqlikning mol ulushiga (χ_1) nisbatiga teng.

$$v_1 = p_{1b} / \chi_1$$

Raul qonuniga muvofiq,

$$p_{1b} = \chi_{1P1}$$

bu yerda, r_{1-t} oza suyuqlikning bug' bosimi. Nisbiy uchuvchanlik:

$$RV = \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_{1b}\chi_2}{p_{2b}\chi_1}$$

Dalton qonuni asosida parsial bug‘ bosimlari nisbati r_{1b}/r_{2b} ni bug‘ning mol ulushlari nisbati y_1/y_2 bilan almashtirib:

$$\frac{y_1}{y_2} = RV \frac{\chi_1}{\chi_2}$$

deb yozish mumkin. Rouz Klapeyron tenglamasi asosida Truton qoidasini qo‘llab, quyidagi tenglamani keltirib chiqardi:

$$\lg RV = 8,9 \frac{T_2 - T_1}{T_2 + T_1}$$

Bu tenglama RV qiymatni suyuqliklarning qaynash haroratlari T_1 va T_2 asosida aniqlash imkonini beradi. Truton qoidasi kimyoviy o‘xshash suyuqliklarga mos kelgani uchun ushbu formula yordamida kimyoviy o‘xshash suyuqliklarning nisbiy uchuvchanligini baholash mumkin.

12.2-misol. Xlorbenzolning qaynash harorati 132 °C va brombenzolning qaynash harorati 156 °C. Shu aralashmaning nisbiy uchuvchanligini baholang va uni 140 °C dagi bug‘ bosimi nisbati (939,5 va 495,8 mm sim. ust.) bilan taqqoslang.

Yechish: $\lg RV = 8,9(429-405)/(429+405) = 0,256$. $RV = 1,80 \cdot 939,5/495,8 = 1,89$.

Qattiq moddalarni distillab ajratishda sublimatsiya usulidan foydalaniladi. Germaniyaning kam miqdorini turli obyektlardan aniqlash uchun uni oldin xlorid kislotali muhitda GeCl_4 holda distillab ajratiladi, so‘ng esa aniqlaniladi. Ammoniy tuzlarini kam miqdordagi fosfat kislotaga ishtirokida sublimatlash mumkin. Distillatsiya usuli yordamida, hatto juda yuqori haroratda suyuqlanadigan metallarni ham ajratish mumkin. Buning uchun metallar aralashmasi asta-sekin yuqori haroratgacha qizdiriladi. Bunda metallar ketma-ket qaynash haroratida bug‘lanib ajraladi. Biroq bunday ajratish ancha noqulay va ajratiladigan metallning bir qismini yo‘qotish xavfi bor.

Flotatsion ajratish moddalarning turlicha ho‘llanishiga asoslangan. Masalan, metallarning sulfidlari, oltingugurt va boshqalarning mayda zarrachalari gidrofob (suv yoqtirmas) bo‘lib, suvda ho‘llanmaydi. Agar maydalangan metall sulfidi bo‘lgan tog‘ jinsi suvga solinsa, u suvda yaxshi ho‘llanadigan silikatlardan ajraladi va suvning yuzasida qoladi. Agar ajratiluvchi moddalar kuchli detergentda (ko‘pirtiruvchi modda) havo yordamida ko‘pirtirilsa, ajratiluvchi zarrachalar ko‘pikda yig‘iladi. Flotatsiyada ajratish uchun faqat suv emas, balki turli moylar ham ishlatiladi. Ayrim moddalarni maxsus reagentlar yordamida ho‘llanmaydigan holatga aylantiriladi. Bunday reagentlarga *flotatsion reagentlar* deyiladi. Flotatsion reagentlar qatoriga turli organik kislotalar,

ularning tuzlari, suvda eruvchan ksantogenatlar (ditiokarbon kislota R-O-CS-SH qoldiqlari), ditiofosfatlar va boshqalar kiradi.

12.4-§. Qayta kristallash

To'yingan eritma yoki suyuqlanma sovuqlansa, undan cho'kma tushadi. Cho'kma kristall tuzilishli bo'lsa, bu jarayonga *kristallash* deyiladi. 8-bobda kristall cho'kmalar olishning shart-sharoitlarini keltirgan edik. Shundan kelib chiqib, kristallanishni muayyan sharoit yaratib boshqarish mumkinligini aytish mumkin. Moddalarni ajratish va konsentrlash maqsadida ishlatiladigan kristallizatsiyani boshqarishning ikki usuli mavjud bo'lib, ulardan biri *maqsadli kristallash* va ikkinchisi *zonalab suyuqlantirish* deb yuritiladi. Maqsadli kristallashda qattiq faza bilan suyuqlik orasida bitta ajralish chegarasi (kristallizatsiya) yuzaga keladi, zonalab suyuqlantirishda esa ikkita chegara (kristallizatsiya va suyuqlanish) bo'ladi. Maqsadli kristallashda bu chegara yuqoridan pastga va gorizantal yo'nalishlarda bo'lib, obyekt tarkibidagi moddalar suyuq va qattiq fazalar orasida qayta taqsimlanadi. Agar jarayon bir necha marta takrorlansa, taqsimlanish qonuniga binoan

$$D = \frac{c_{\kappa}}{c_c}$$

bo'ladi (bu yerda, c_{κ} va c_s — qattiq va suyuq fazalardagi konsentratsiyalar).

Zonalab suyuqlantirishda qiyin suyuqlanadigan nay ichidagi moddaning bir qismigina suyuqlanadi. Bu usullarning ikkalasida ham aniqlanadigan modda suyuqlikda to'planadi. Tajribalarning ko'rsatishicha, zonalab suyuqlantirish usulining atom-emission usul bilan gibridida vismut tarkibidagi 20 ga yaqin metallar kirishmasini 10^{-4} – 10^{-5} % gacha aniqlash mumkin ekan. Maqsadli kristallash ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining galogenidlarini (suyuqlanish harorati 900–1000 °C) aniqlash uchun ishlatiladi.

12.5-§. Diffuzion va boshqa usullar

Moddalarning molekulari doimo betartib harakatda bo'ladi. Gazlarning o'rtacha kinetik energiyasi gaz zarrachalarining o'rtacha tezligi (v) va molekulyar massasi (M) bilan bog'liq:

$$E = \frac{1}{2} Mv^2 = \frac{3}{2} kT,$$

bu yerda, k — Bolsman konstantasi. Bir xil haroratda barcha zarrachalarning o'rtacha kinetik energiyalari teng bo'lganligi uchun:

$$v_1 = M_2^2 \\ v_2 = M_1^2$$

Gazlar g'ovak jismdan o'tganda bosim yoki konsentratsiyalari tufayli molekulyar massalariga mos ravishda ajraladi. Bunday ajralish harorat tufayli ham bo'lishi mumkin.

Filtrlash yordamida qattiq moddalar suyuqliklar va gazlardan ajratiladi. Bu amal, ayniqsa, cho'ktirish usullarida ko'p ishlatiladi. Shuningdek, dekantatsiya, sedimentatsiya, sentrifugalash, ultrasentrifugalash, dializ va elektr dializ singari ajratish va konsentrlash usullari analizda keng qo'llaniladi. *Dekantatsiya* — cho'kma ustidagi eritmani qo'zgatmasdan to'kish usulidir. Markazdan qochma harakat yordamida ajratish *sentrifugalash* usulining asosini tashkil etadi. *Sedimentatsiya* — yirik dispers zarralarning og'irlik kuchi ta'siridan cho'kishiga asoslangan. Masalan, loyqa suvdagi tuproq jinslarining cho'kishi bunga misol bo'la oladi. Juda harakatchan mayda zarrachalarni ajratish uchun *ultrasentrifugalash*dan foydalaniladi. Membrana orqali o'tadigan zarrachalarni ularning tezliklari farqi asosida ajratish *dializ*, elektr toki qutblari ta'sirida ajratish esa *elektr dializ* usulini tashkil etadi. Bu usullar moddalarni ajratish va konsentrlashda muhim ahamiyatga ega.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. *Cho'ktirish va birgalashib cho'kish asosida ajratish va konsentrlashning mohiyatini aytib bering.*
2. *Anorganik va organik cho'ktiruvchilarning afzallik va kamchiliklari hamda ishlatilishiga doir misollar keltiring.*
3. *Cho'ktirish asosida moddalarni ajratish va konsentrlash qanday jarayonlarga asoslangan?*
4. *Nima uchun bir modda cho'kkanda ikkinchisi cho'kmaydi?*
5. *Cho'ktirish jarayoniga qanday omillar ta'sir etadi?*
6. *Kollektorlar yordamida ajratishga misollar keltiring.*
7. *Birgalashib cho'kish asosida ajratish va konsentrlashga misollar keltiring va ularni asoslang.*
8. *Elektroliz asosida ajratish va konsentrlash nimaga asoslangan?*
9. *Nima uchun moddalar o'z normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallari qiymatlarida elektrod sirtida qaytarilmaydi?*

10. Ajralish potentsiali tushunchasini izohlang.
11. Sementatsiya usulining mohiyatini aytib bering.
12. Distillatsiyaning analitik kimyodagi ahamiyatini aytib bering.
13. Pektifikatsion kolonnaning nazariy tarelkalari nima uchun ishlatiladi?
14. Azeotrop aralashmalar nima uchun toza moddalar olishga xalaqit beradi?
15. Flotatsion ajratish va konsentrlash nimaga asoslangan?
16. Flotatsion reagentlar nima maqsadda ishlatiladi?
17. Kristallizatsiya va zonalab suyuqlantirish usullarining mohiyatini tushuntiring.
18. Diffuzion usullar, filtrlash, dekantatsiya, sentrifugalash, sedimentatsiya, ultrasentrifugalash, dializ va elektrodializ usullari nimaga asoslangan?
19. I-propanolning qaynash harorati $97,4^{\circ}\text{C}$ va I-butanolning qaynash harorati $117,25^{\circ}\text{C}$. Shu aralashmaning nisbiy uchuvchanligini baholang.
20. Massasi α bo'lgan mis kuporosi namunasi nitrat kislotada muhitida platina elektrodida elektroliz qilinganda, massasi x bo'lgan mis ajralgan. Mis kuporosi tarkibidagi mis va indifferent tarkibiy qismlarning massa ulushlari aniqlansin.

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI	VII	VII
α ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), g	0,3445	0,4556	0,5667	0,6778	0,7889	0,8990	0,9001	1,1223
x , Cu, g	0,1234	0,1345	0,1456	0,1567	0,1678	0,2345	0,2567	0,3123

21. Qo'rg'oshin (II) nitrat eritmasi elektroliz qilinganda anodda massasi x bo'lgan PbO_2 ajralgan bo'lsa, dastlabki eritmaning elektroliz uchun olingan hajmidan foydalanib, uning molyar konsentratsiyasini aniqlang:

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI	VII
V , ml	15,0	30,0	45,0	60,0	75,0	90,0	105,0
X (PbO_2), g	0,1234	0,1345	0,2678	0,2890	0,2456	0,3333	0,3323

22. Hajmi V bo'lgan kadmiy sulfat eritmasidan kadmiyni tok unumi η bo'lganda to'liq ajratish uchun talab qilinadigan elektroliz vaqtini aniqlang:

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI	VII
V , ml	10	20	30	40	50	60	70
c_M (CdSO_4)	0,0890	0,9012	0,1479	0,2345	0,3456	0,4567	0,2594
η , %	89	93	95	97	99	100	100

MIQDORIY ANALIZ. GRAVIMETRIYA

13.1-§. Miqdoriy analiz

Miqdoriy analizda tekshiriladigan obyektning tarkibiga kiruvchi moddalar, elementlar, ionlar yoki namuna tarkibidagi ayrim qismlarning miqdori topiladi. Ayrim hollarda, berilgan tekshiriluvchi modda tarkibiga kiruvchi har bir element, ion yoki birikmaning miqdorini topish talab etiladi. Masalan, bronza yoki latun singari mis qotishmalari tarkibidagi mis, qalay, qo‘rg‘oshin, rux va boshqalarni aniqlash bunga misol bo‘la oladi. Ba‘zan, u yoki bu element (ion)ning umumiy miqdorini emas, balki uning har bir ko‘rinishi miqdorini aniqlash talab etiladi. Masalan, ruda analiz qilinganda, undagi oltingugurtning umumiy miqdoridan tashqari, erkin (S), sulfid (S^{2-}), pirit ($[S_2]^{2-}$) va sulfat (SO_4^{2-}) holdagi oltingugurt aniqlanadi. Agar noma‘lum modda analiz qilinayotgan bo‘lsa, avvalo, sifat analizi o‘tkaziladi, chunki miqdoriy aniqlash usulini tanlash ko‘p jihatdan analiz qilinadigan moddaning sifat tarkibiga bog‘liq. Ko‘pincha, analiz qilinadigan moddaning sifat tarkibi oldindan ma‘lum bo‘ladi, ayrim hollarda esa tarkibiy qismlarning miqdori taxminan ma‘lum bo‘ladi. Bunday hollarda sifat analizi o‘tkazishga hojat qolmaydi va analiz natijasida bir yoki bir necha tarkibiy qismning miqdori aniqlanadi.

Hozirgi davrda zamonaviy ishlab chiqarish va elektron texnika singari tarmoqlarning rivojlanishi moddalar tarkibidagi aralashmalarning eng kam miqdorini aniqlashga e‘tiborni oshirdi. Miqdoriy analiz kimyoviy jarayonlar, ishlab chiqarishda xom ashyo, oraliq va tayyor mahsulotlarni nazorat qilishning asosiy usulidir. Miqdoriy analiz fan, texnika va sanoatning rivojlanishini ta‘minlovchi asosiy qurollardan biridir. Aniqligi yuqori bo‘lgan miqdoriy aniqlash usullarining ishlab chiqarishga joriy etilishi ko‘p jihatdan atom va yarim o‘tkazgichlar texnikasi, issiqlikka chidamli qotishmalar, yuqori sifatli polimer materiallar ishlab chiqarishni ta‘minlaydi.

Bugungi kunda miqdoriy analiz turli kimyoviy, fizikaviy, fizik-kimyoviy va biologik usullar yordamida bajariladi. Bu usullar orasida fizikaviy va fizik-kimyoviy usullar muhim ahamiyatga ega. Ular moddalarning o‘lchanadigan xossalari bo‘yicha elektr kimyoviy, spektroskopik, xromatografik va boshqalarga bo‘linadi.

Elektr kimyoviy usullarda elektr kattaliklar (elektr o'tkazuvchanlik, potensial, diffuzion tok, elektr miqdori va boshqalar) o'lchanadi. Optikaviy usullarda elektr magnit nurlarining yutilishi, chiqarilishi, sindirilishi kabi xossalr tekshiriladi. Biologik usullar ta'm, hid va boshqa sezgi organlarining xususiyatlariga asoslangan.

Miqdoriy analizning kimyoviy usullari gravimetrik va titrimetrik usullarga bo'linadi. Agar gazlar analiz qilinsa *volyumometrik* analiz to'g'risida gap boradi. Gravimetriya va titrimetriya usullarining bir-biriga o'xshashlik va farqli tomonlari mavjud bo'lib, buni quyidagi qiyoslashdan ko'rishimiz mumkin:

1) Gravimetrik analiz negizida *massani aniq o'lchash* yotsa, titrimetrik analiz negizida *hajmni aniq o'lchash* yotadi.

2) Gravimetrik analizda aniqlanadigan modda yoki tarkibida aniqlanadigan modda (tarkibiy qism) bo'lgan cho'kma (namuna) massasi o'lchanadi. Titrimetrik analizda esa analiz qilinuvchi modda va u bilan reaksiyaga kirishuvchi reaktiv eritmasining hajmi o'lchanadi.

3) Gravimetrik analizda reaktivlarning taxminiy konsentratsiyali eritmaları ishlatilsa, titrimetrik analizda ularning aniq konsentratsiyali eritmaları ishlatiladi.

4) Gravimetrik analizda reaktivlar eritmaları, asosan, tekshiriladigan eritmaga ortiqcha miqdorda qo'shilsa, titrimetrik analizda qat'iy ekvivalent miqdorlarda qo'shiladi.

5) Gravimetrik analizda ekvivalentlik paytining qachon yuzaga kelishi ahamiyatga ega emas, titrimetrik analizda esa ekvivalentlik nuqtasining aniq qayd etilishi juda muhimdir.

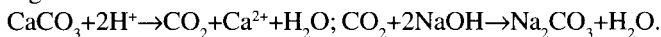
6) Gravimetrik analizda moddani cho'ktirish, dekantatsiyalash, filtrlash, cho'kmani yuvish, quritish, kuydirish, tortish amallari uchun ko'p vaqt talab etilgani holda, titrimetrik analizda bunday operatsiyalar bo'lmagani uchun analizga kam vaqt sarflanadi.

7) Gravimetrik analizning aniqligi: $10^{-2} \pm 5 \cdot 10^{-3} \%$ bo'lib, titrimetrik analizning aniqligi $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2} \%$ ni tashkil etadi.

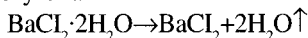
13.2-§. Gravimetrik analiz

Bu analiz tekshirilayotgan modda yoki uning tarkibiy qismlarini kimyoviy toza holda yoki muayyan birikmalar holda ajratib, ajratilgan moddaning massasini aniq o'lchashga asoslangan. Gravimetrik analiz ajratish, haydash, cho'ktirish usullariga bo'linadi. Barcha gravimetrik usullar *bevosita* va *bilvosita* holda bajariladi. *Ajratish usullari*

aniqlanuvchi tarkibiy qismni erkin holda miqdoriy jihatdan to'liq ajratib, uning massasini o'lchashga asoslangan. Masalan, qotishmadagi oltinni aniqlash talab etilsa, dastavval, qotishma zar suvida eritiladi, so'ngra eritmadagi oltin biror qaytaruvchi ta'siridan tegishli tartibda qaytariladi, natijada erkin holda ajralgan oltin cho'kadi. Cho'kma filtrlanib, suyultirilgan HCl eritmasi bilan yuvilgandan keyin quritib olinadi va uning massasi o'lchanadi. *Haydash usullarida* aniqlanadigan tarkibiy qism biror uchuvchan holatdagi moddaga aylantirib, haydaladi. Haydash uchun yuqori temperatura yoki kimyoviy ta'sirdan foydalanish mumkin. Haydash usullari bevosita va bilvosita usullarga bo'linadi. *Bevosita usullarda* aniqlanuvchi tarkibiy qism biror kimyoviy yutuvchida yuttiriladi va uning massasi tarozida bevosita tortiladi. Buning uchun kimyoviy yutuvchining aniqlanuvchi moddani yuttirishdan oldingi va keyingi massalari o'lchanadi, so'ngra massalar farqi bo'yicha aniqlanadigan moddaning miqdori aniqlanadi. Masalan, kalsiy karbonat (marmartosh, ohaktosh, bo'r) tarkibidagi karbonat angidrid yoki uglerodning miqdori aniqlanayotgan bo'lsa, avval yuttiruvchi sifatida olingan natriy ishqori eritmasining massasi o'lchanadi. So'ng unda tekshirilayotgan karbonatga kuchli kislota ta'sir ettirganda ajralgan karbonat angidrid yuttiriladi. Yuttirish tugagandan keyin hosil bo'lgan mahsulot bilan birgalikda ishqor eritmasining massasi yana o'lchanadi. Keyingi va oldingi massalar farqi asosida yutilgan karbonat angidridning massasi topiladi. So'ngra shu asosda karbonat angidrid yoki uglerodning miqdori aniqlanadi. Buni tenglamalar shaklida quyidagicha ifodalash mumkin:



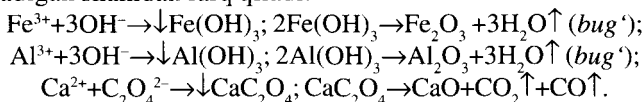
Bilvosita usullarda aniqlanuvchi moddaning miqdori u haydalgandan keyingi qoldiq moddaning miqdorini o'lchash asosida aniqlanadi. Masalan, bariy xlorid kristall gidrati tarkibidagi kristallizatsiya suvining miqdorini aniqlashni qarab chiqsak, avvalo, analiz qilinadigan kristall gidrat namunasining massasi topiladi va modda 110-125 °C da muayyan vaqt qizdiriladi. Bunda suv bug' holida quyidagi reaksiya bo'yicha



chiqib ketadi. Haydashgacha $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ning massasi bilan haydashdan keyingi BaCl_2 ning massalari farqi asosida kristallizatsiya suvi (yoki gigroskopik namlik) miqdori aniqlanadi.

Cho'ktirish usullarida aniqlanadigan modda kimyoviy reaksiyalar yordamida kam eruvchan birikma holida cho'ktiriladi. Hosil bo'lgan

choʻkma dekantatsiyalanadi, filtrlanadi, yuviladi va soʻngra quritiladi. Quritish jarayonida va, ayniqsa, kuydirish natijasida choʻkma butunlay boshqa moddaga aylanishi mumkin. Gravimetrik analizda ana shuning uchun ham choʻktiriladigan va tortiladigan shakllar tushunchalari mavjud. Tegishli reaktiv taʼsirida eritmadan choʻkmaga tushirilgan, kam eruvchan birikma *choʻktiriladigan*, analizning oxirgi natijasini olish uchun tarozida tortiladigan birikma esa *tortiladigan shakl* deb ataladi. Ayrim hollarda, tortiladigan va choʻktiriladigan shakllar oʻzaro toʻgʻri kelishi ham mumkin, masalan, BaSO₄ bunga misol boʻla oladi. Quyidagi misollarda choʻktiriladigan shakl tortiladigan shakldan farq qiladi.



Bu misollarda Fe(OH)₃, Al(OH)₃ va CaC₂O₄ choʻktiriladigan, Fe₂O₃, Al₂O₃, CaO tortiladigan (gravimetrik) shakllar hisoblanadi. Choʻktiriladigan va tortiladigan shakllar qator talablarga javob berishlari kerak.

Choʻktiriladigan shakl nihoyatda kam eriydigan va imkoni boricha yirik kristall tuzilishiga ega boʻlishi, tortiladigan shaklga mumkin qadar oson va toʻla oʻtishi kerak.

Tortiladigan shaklning tarkibi, uning kimyoviy formulasiga toʻla mos kelishi, kimyoviy jihatdan yetarli darajada barqaror boʻlishi, uning tarkibidagi aniqlanayotgan elementning miqdori mumkin qadar kam boʻlishi kerak. Tortiladigan shakl uchun qayta hisoblash (gravimetrik) omili (*F*) kattaligi mavjud boʻlib, u mumkin qadar kichik boʻlishi kerak. Masalan, temirni aniqlash uchun:

$$F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}$$

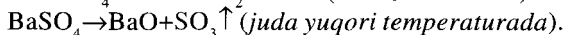
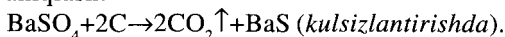
F qancha kichik boʻlsa, aniqlash xatosi shuncha kam boʻladi.

Gravimetrik analizda xatolar koʻp sonli amallarga bogʻliq. Bular qatoriga quyidagilarni kiritish mumkin: 1) tortish (namuna olish va yakuniy tortish) xatosi; 2) choʻktirish xatosi (toʻla choʻkmaslik, begona moddalarning birgalashib choʻkishi); 3) dekantatsiya xatosi (choʻkma zarrachalari bir qismining suyuqlikni toʻkish vaqtida yoʻqotilishi); 4) filtrlash xatosi (filtrning notoʻgʻri tanlanishi, voronkaga notoʻgʻri oʻrnatilishi va filtrlashning notoʻgʻri oʻtkazilishi); 5) yuvish xatosi (yuvadigan suyuqlik va u miqdorining notoʻgʻri tanlanishi); 6) quritish va kuydirish xatosi (temperaturaning zaruratdan yuqori yoki past

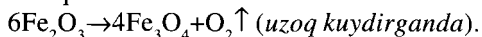
bo'lishi, filtrning kuyishi davomida moddaning filtr kuli bilan qisman uchib ketishi, cho'kma tarkibining kimyoviy o'zgarishi).

Kuydirishda sodir bo'ladigan noxush hodisalar qatoriga quyidagilarni kiritish mumkin.

SO_4^{2-} ni aniqlash:



Fe (III) ni aniqlash:



13.3-§. Cho'kmalar hosil qilish

Cho'kmalar hosil bo'lishi qator omillarga bog'liq. Tortma analiz natijalarining aniqligi va ishonchliligi hosil qilinadigan cho'kmalarning sifatiga bog'liq. Hosil bo'luvchi cho'kmaning shakli, strukturasi va tozalik darajasi cho'ktirish sharoitiga va, ayniqsa, cho'ktirishning to'laligiga bog'liq. Hosil bo'luvchi cho'kmaning strukturasi va xossalari cho'ktiriluvchi va cho'ktiruvchi moddalarning konsentratsiyalari, cho'ktirishning davomiyligi, temperatura, cho'kmaning eruvchanligi, cho'ktirish davomida eritmaning aralastirilishi, eritmaning pH qiymati va boshqalarga bog'liq.

Cho'ktirish tezligining ta'siri. Cho'ktiruvchi qo'shilganda ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasi eruvchanlik ko'paytmasidan oshganda cho'kma tusha boshlaydi. Cho'ktirishning boshida kichik o'lchamli cho'kma zarrachalari hosil bo'lib, u asta-sekin boshqa shunday mayda zarrachalar hisobiga kattalasha boradi. Sekinlik bilan cho'ktirishda zarrachalar bir-biriga nisbatan to'g'ri oriyentatsiyalanadi. Agar modda qanchalik kam eruvchan bo'lsa, cho'kma shunchalik tez tushadi. Cho'ktirish tezligi katta bo'lsa, agregatsiya tezligi ortib ketadi va bir nechta kristallanish markazlari yuzaga kelib, mayda kristallar hosil bo'ladi, ularni farqlash esa juda qiyindir. Modda juda tez cho'ktirila boshlansa, dastlabki kristallanish markazlari to'g'ri oriyentatsiyalanishga ulgurmay qoladi va, natijada, amorf cho'kmalar hosil bo'ladi. Amorf cho'kmalarni hatto rentgenostruktur analiz yordamida ham farqlash qiyin.

Konsentratsiya ta'siri. Cho'kmaning tushishi eritmaning to'yinishi bilan boshlanadi. Kurtaklarning hosil bo'lish tezligi va soni to'yinish darajasiga bog'liq bo'lib, to'yinish qancha yuqori bo'lsa, kurtaklar shuncha tez ko'payadi va, natijada, mayda kristallar hosil

bo'ladi. Cho'ktirish suyultirilgan eritmalaridan o'tkazilsa, kurtakchalar soni kam bo'ladi, natijada, kristallari yirik cho'kma tushadi.

Aralashtirish ta'siri. Aralashtirish eritmaning ma'lum joylarida konsentratsiyaning pasayishiga va eruvchanlikning ortishiga olib keladi, buning natijasida kurtakchalar soni kamayadi va kristallarning yiriklashishiga sharoit tug'iladi. Shuning uchun ham cho'ktirish eritmani aralashtirib turgan holda amalga oshiriladi.

Temperatura ta'siri. Isitish natijasida ko'pgina cho'kmalarning eruvchanligi ortadi. Eruvchanlikning ortishi tasodifan hosil bo'lgan kurtaklarning erib ketishiga olib keladi. Natijada yirik kristallarning hosil bo'lishi uchun sharoit yaratiladi. Binobarin, cho'ktirishni cho'ktiriluvchi moddaning issiq eritmasiga issiq cho'ktiruvchi qo'shish bilan olib borish kerak.

pH ta'siri. Agar cho'ktiriluvchi modda kuchli kislotaning kam eruvchan tuzi bo'lsa, u kislotalarda erimaydi. Agar u kuchsiz kislotaning tuzi bo'lsa, uning kislotalarda eruvchanligi yuqori bo'ladi. Bu holda vodorod ion konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, cho'kmaning eruvchanligi shuncha yuqori bo'ladi.

Tuz effekti ta'siri. To'la cho'kishga ortiqcha cho'ktiruvchi ishtirokida kompleks birikma, nordon tuzlar hosil bo'lishi yoki amfoterlik kabilar ta'sir etadi. Bunday hodisalar hisobiga cho'kmaning eruvchanligi ortadi. Bundan tashqari, eritmada ishtirok etuvchi har xil kuchli elektrolitlar tarkibidagi ionlar tekshiriladigan modda ionlarining aktivligini kamaytiradi, natijada, cho'kmalarning eruvchanligi ortadi. Bunga *tuz effekti* deyiladi.

Kompleks hosil bo'lishning to'la cho'kishga ta'siri. Sifat analizida topishga xalaqit beruvchi ionlar kompleksga bog'lab niqoblanadi. Miqdoriy analizda ham bu jarayondan keng foydalaniladi. Ion bilan kompleks birikma hosil qiladigan biror reagent eritmaga kiritilib, tegishli sharoit yaratilsa, kompleks hosil bo'ladi. Komplekslanuvchi ion analizga xalaqit berganda, uni kompleksga bog'lagandan so'ng aniqlanishi lozim bo'lgan ion cho'ktiriladi. Bunday qilish analizni juda osonlashtiradi. Bunda xalaqit beruvchi ionlarni ko'p vaqt va mehnat talab qiluvchi cho'ktirish yo'li bilan ajratishning hojati qolmaydi. Lekin kompleks hosil bo'lishi analizni qiyinlashtirishi ham mumkin. Bunday hodisa tekshirilayotgan eritmada aniqlanayotgan ionni kompleksga bog'lovchi moddalar yoki ionlar bo'lgan hollarda kuzatiladi. Bundan tashqari, ortiqcha miqdor cho'ktiruvchi bilan aniqlanuvchi modda kompleks birikma hosil qilishi

mumkin. Buning natijasida ham cho'ktirilayotgan birikmaning eruvchanligi ortib ketadi. Xullas, cho'ktirish jarayonida bunday hollarga e'tibor susaytirilmasligi kerak. Shuning uchun ham cho'ktirish sharoiti astoydil tanlanadi.

Cho'ktiruvchini tanlashda hosil bo'ladigan cho'kmaning eruvchanligi muhim ahamiyatga ega. Aniqlanadigan modda hosil qiladigan cho'kma oz eruvchan bo'lsa, analiz natijasi aniq bo'ladi. Shuning uchun ham cho'ktiruvchi tanlashda moddalarning eruvchanlik ko'paytmasidan keng foydalaniladi. Moddaning eruvchanlik ko'paytmasi mumkin qadar kichik bo'lgan cho'kma hosil bo'lishini ta'minlaydigan cho'ktiruvchi tanlanishi kerak. Biroq, hamma kam eruvchan moddalar ham miqdoriy analizda ishlatilavermaydi. Kam eruvchan modda bir qator yuqorida aytib o'tilgan talablarga javob bersagina, uni miqdoriy aniqlashlarda ishlatish mumkin.

Cho'ktiruvchining miqdori. Eruvchanlik ko'paytmasi qoidasiga ko'ra cho'kmaning hosil bo'lishi uchun eritmadagi ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasi jadvalda keltirilgan eruvchanlik ko'paytmasi qiymatidan yuqori bo'lishi kerak. Masalan, AgCl cho'kmasi uchun: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{s, \text{AgCl}}^o$ Suvda erimaydigan moddalar deyarli yo'q, shuning uchun ham har qanday cho'ktirish to'la bo'lmaydi. Kompleks hosil bo'lmaydigan hollarda, to'la cho'kishga erishish uchun cho'ktiruvchi biroz ortiqcha miqdorda olinadi. Cho'ktiruvchining miqdori cho'ktiriladigan moddanikiga ko'ra taxminan 1,5 baravargacha ortiq bo'lishi mumkin. Shu bilan bir qatorda cho'ktiruvchini bundan ortiqcha miqdorda olish ham foydali emas, balki zararlidir, chunki u komplekslanish va eritma ion kuchining ortishi oqibatida cho'kmaning eruvchanligini oshirib yuborishi mumkin.

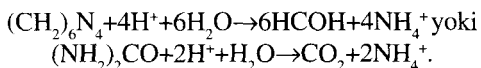
Yuvish uchun suyuqlik tanlash. Yuqorida aytib o'tilganiday, hosil qilingan cho'kma filtrlanishi va yuvilishi kerak. Yuvish natijasida cho'kmaga adsorbilangan qo'shimchalar undan ajratiladi. Shu bois yuvish uchun suyuqlik tanlash katta ahamiyatga ega. Bu suyuqlik cho'kmani eritmasligi va faqat adsorbilangan moddalarni eritishi va yuvib chiqarishi lozim. Suvda ko'pchilik moddalar eriydi, shuning uchun ham eruvchanlikni kamaytirish maqsadida unga, ko'pincha, cho'kma bilan mos ioni bo'lgan elektrolit kiritiladi. Bunday suyuqlik yuvadigan suyuqlik hisoblanadi. Yuvadigan suyuqlikni tanlashda ham cho'kmaning eruvchanligini oshiradigan moddalardan foydalanmaslik kerak.

13.4-§. Gomogen cho'ktirish

Kristall cho'kmalar hosil qilish uchun keyingi yillarda gomogen cho'ktirish (hosil bo'luvchi reagentlar) usulidan foydalanish afzalligini 8-bobda ta'kidlab o'tgan edik. Bunda cho'ktiruvchi «yashirin shaklda» eritmaga kiritilib, sekin parchalanadigan moddadan hosil bo'lishi kerak. Qo'shilgan moddaning sekin-asta parchalanishi natijasida cho'ktiruvchi hosil bo'lib, u eritmaning butun hajmida bir tekis taqsimlanadi. Cho'ktiruvchining konsentratsiyasi cho'kma hosil bo'lish jarayonida, odatda, juda kichik bo'ladi, shuning uchun ham mexanik aralashtirish talab etilmaydi va kristallizatsiya markazlari hosil bo'lish tezligi sekin bo'ladi. Bularning hammasi ayrim kristallarning o'sishiga imkon beradi. Bu vaqtda ichki adsorbsiya ta'siri kamayadi.

Hosil bo'luvchi reagentlar usulining qo'llanilishini quyidagi uch misolda qarab chiqamiz:

1. Cho'ktiriluvchi metall tuzi eritmasiga shuncha miqdor kislota qo'shilishi kerakki, bunda eritmaga qo'shilgan cho'ktiruvchi metall ioni bilan cho'kma hosil qilmasin. So'ngra eritmaga urotropin yoki mochevina qo'shib qizdirilsa, kislota bu modda ta'siridan sekin-asta birikmaga bog'lanadi. Shunday qilib, ionning cho'kishi uchun optimal sharoit yaratiladi. Bu holat tenglamalar yordamida quyidagicha ifodalanadi:

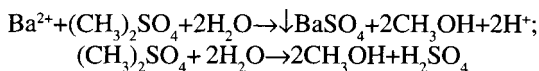


Shu yo'sinda CaC_2O_4 , alyuminiy oksixinolinat kabi cho'kmalar olinadi.

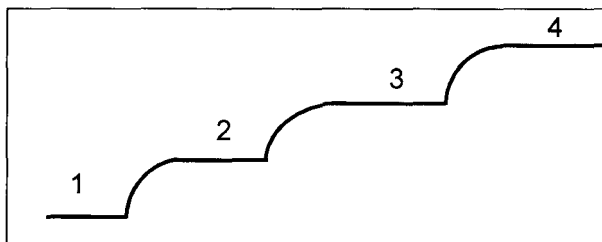
2. Cho'ktiriluvchi ion oldin barqaror kompleksga bog'lanadi, bunda cho'ktiruvchi qo'shilganda cho'kma hosil bo'lmaydi. So'ngra kompleksning sekin parchalanishi uchun sharoit yaratiladi. Masalan: bariyni EDTA-Na bilan ishqoriy muhitda komplekslab, eritmaga sulfat qo'shiladi, BaSO_4 cho'kmaga tushmaydi. Sekin-asta muhitni kislotalikka o'tkaza borib, EDTA-H hosil bo'lishini ta'minlab, Ba^{2+} ioni hosil qilinadi. Faqat shundan keyin BaSO_4 cho'kadi.

3. Cho'ktiriluvchi ion eritmasiga erkin cho'ktiruvchi emas, balki boshqa, uni hosil qiluvchi, modda qo'shiladi. Masalan, bariyni cho'ktirish uchun eritmaga $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ qo'shilsa, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ion sekin-asta SO_4^{2-} ioniga aylanadi. Biroq, cho'ktiruvchini sulfat kislota efiri shaklida kiritish keng tarqalgan. Sulfat kislotaning efirlari isitilganda sekin gidrolizlanadi. Gidroliz natijasida hosil bo'lgan sulfat ioni esa,

cho'kishni ta'minlaydi. Misol tariqasida bariyni dimetilsulfat ta'siridan cho'ktrishni qarab chiqsak, jarayon quyidagicha tasvirlanishi mumkin:



Termogravimetriya maxsus termotarozilar (derivatograflar) yordamida amalga oshiriladi. Bunda obyektning massasi temperaturaga bog'liq ravishda (13.1-chizma) o'zgaradi.



13.1-chizma. Derivatogramma (termoliz egri chizig'i)

Muayyan temperaturada obyekt tegishli massaga ega (1), temperatura ko'tarilganda, undan pastroq temperaturada haydaladigan modda chiqib ketishi natijasida uning massasi o'zgaradi (2, 3, 4). Bu o'zgarishlar egri chiziq shaklida avtomatik qayd qilinadi. Bu egri chiziq asosida obyektning tarkibi va undagi moddalar miqdori haqida ma'lumotlar olinadi. Ko'p tarqalgan tarozilardan biri Shevenar tarozisi bo'lib, u gorizontal shayinli tayanch nuqtasi markazda bo'lgan tarozidir. Shayinning bir chetida vertikal tutqichda palla joylashgan bo'lib, tutqich va palla naysimon pech ichida bo'ladi. Pechning temperaturasi ko'tariladi. Shayinning ikkinchi uchiga esa oynacha o'rnatilgan. Lampochkadan tushgan nur oynachadan qaytib aylanuvchi barabanga o'ralgan fotoqog'ozga tushadi. Shayin muvozanatda bo'lganda nur gorizontal chiziq chizadi, muvozanat buzilishi bilan temperatura ta'siridan modda tarkibi o'zgarish boshlagan paytdan boshlab chiziqning ko'rinishi o'zgaradi.

Chiziq ko'rinishining (1) o'zgarishi (chizma) modda tarkibining o'zgarishini (2), (3) va hk. ifodalaydi. Termoliz egri chizig'ini tekshirish moddaning issiqlikka bo'lgan munosabati, uning barqarorligi bilan temperatura orasidagi bog'liqlik va hk. lar haqida malumot beradi. Termogravimetriya moddalar miqdorini aniqlash maqsadida kam

qo'llaniladi. Uning analizda qo'llanilishiga misol tariqasida alyuminiy gidroksidning to'liq suvsizlantirilishiga temperatura va cho'ktiruvchi ta'sirini o'rganishni keltirish mumkin. NH_4OH yordamida cho'ktirilgan $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1000°C dan yuqorida to'liq suvsizlanadi. $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$ yoki $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ yordamida cho'ktirilgan alyuminiy gidroksid esa 420°C yaqinida suvsizlanadi.

13.5-§. Gravimetrik analiz natijalarini hisoblash

Analiz qilinadigan modda tortimini hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$a = \frac{p \cdot M_A \cdot \xi}{q \cdot M_{A_1}}$$

bu yerda, a — tortimning massasi; p va q — stexiometrik koeffitsientlar; M_A — aniqlanadigan moddaning molyar massasi; ξ — kristall cho'kma uchun 0,5 va amorf cho'kma uchun 0,1 deb olinadi; M_{A_1} — gravimetrik shaklning molyar massasi.

Cho'ktiruvchi eritmasining hajmini hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$V_B = \frac{1,5 \cdot p \cdot M_B \cdot a \cdot 100}{q \cdot M_{A_1} \cdot c \cdot \rho}$$

bu yerda, M_B — cho'ktiruvchining molyar massasi; V_B — cho'ktiruvchi eritmasining hajmi, ml; c — cho'ktiruvchi eritmasining konsentratsiyasi; ρ — cho'ktiruvchi eritmasining zichligi.

Cho'ktirish usuli yordamida aniqlash natijasini (g) hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$m_A = a_{A_1} \cdot F_B = \frac{a_{A_1} \cdot p \cdot M_A}{q \cdot M_{A_1}}$$

bu yerda, m_A — aniqlanadigan modda massasi, g; a_{A_1} — aniqlanadigan modda gravimetrik shaklining massasi, g; F_B — gravimetrik analiz omili,

$$F_B = \frac{p \cdot M_A}{q \cdot M_{A_1}}$$

Analiz natijasini foizlarda hisoblash uchun quyidagi formuladan foydalaniladi:

$$x_A = \frac{a_A \cdot F_B \cdot 100}{a} \%$$

Ajratish va haydash usullari yordamida aniqlash natijalari:

$$x = \frac{a_A \cdot 100}{a} \%,$$

bilvosita haydash usuli yordamida aniqlash natijasi:

$$x = \frac{(a - a_1)}{a} \cdot 100 \%,$$

formulalar asosida hisoblanadi (bu yerda, a_1 – aniqlanadigan uchuvchan tarkibiy qism haydalgandan keyin kuydirilgan yoki quritilgan modda massasi, g).

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. *Miqdoriy analizning qanday usullari mavjud va ular nimalarga asoslangan?*
2. *Miqdoriy analizning eng asosiy vazifalarini aytib bering.*
3. *Gravimetriya usulining mohiyati nimada?*
4. *Volyumometrik analiz nimaga asoslangan va qanday maqsadlarda qo'llaniladi?*
5. *Bevosita va bilvosita gravimetrik aniqlashlarning mohiyatini tushuntiring.*
6. *Gravimetrik cho'ktirish usuli nimaga asoslangan?*
7. *Gravimetrik haydash va ajratish usullari nimaga asoslangan?*
8. *Cho'ktiriladigan va tortiladigan shakllarga qanday talablar qo'yiladi?*
9. *Kristall cho'kmalarning gravimetriyadagi o'rni nimada?*
10. *Filtr qog'ozi, yuvadigan suyuqlik va cho'ktiruvchi nimaga asosan tanlanadi?*
11. *Termogravimetriyaning mohiyati nimada? U qayerlarda ishlatiladi?*
12. *Tarkibida 90 % magniy karbonat va 10 % karbonatsiz va kuydirilmaydigan kirishmalar bo'lgan magnezit tarkibidagi karbonat miqdorini aniqlash uchun undan qanday tortim namunasi olinishi kerak?*

13. Tarkibida taxminan 15 % namligi bo'lgan bo'r tarkibidagi CaO miqdorini aniqlash uchun qancha massa tortim olish kerak?
14. Tarkibida 25 % namligi va erimaydigan aralashmalari bo'lgan bo'rni eritish uchun 0,5 N HCl eritmasidan qancha hajmi kerak bo'ladi?
15. 1,0098 g marmarni 250 ml hajmli kolbada eritib tayyorlangan eritmaning 50 ml dan kalsiyni to'la cho'ktirish uchun qancha massa $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ olish kerak?
16. Tarkibida taxminan 70 % kumush bo'lgan qotishmaning 2 g tortimi 500 ml da eritildi. Shu eritmaning 25 ml dan kumushni to'la cho'ktirish uchun zichligi 1,018 g/ml bo'lgan HCl eritmasidan necha ml kerak bo'ladi?
17. Massasi 1,2408 g bo'lgan oltin buyum namunasi tortimi tarkibidagi oltinning massa ulushini aniqlash uchun namuna nitrat kislotada eritildi. Erimay qolgan oltinning massasi cho'kma quritib, kuydirilganidan keyin 1,0770 g keldi. Oltinning massa ulushi qanday bo'lgan?
18. Toshko'mir tarkibidagi uchuvchan moddalarni aniqlaganda quyidagi natijalar olingan: tigelning massasi: 5,2346 g; tigel bilan namuna tortimining massasi: 6,3265 g; tigelning namuna bilan uchuvchan moddalarni haydagandan keyingi massasi: 6,1096 g. Namunadagi uchuvchan moddalarning massa ulushini hisoblang.
19. Agar 0,5432 g magnitli temirtosh namunasidan 0,4216 g Fe_2O_3 olingan bo'lsa, undagi temirning massa ulushini toping.
20. Massasi 1,8768 g bo'lgan marmar namunasidagi magniy, kalsiy va temirni aniqlash vaqtida quyidagi natijalar olingan: 0,0867 g $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0,0386 g Fe_2O_3 va 1,9548 g CaSO_4 . Namunadagi magniy, kalsiy va temirning massa ulushlarini aniqlang.
21. Umumiy massasi 0,2450 g bo'lgan natriy va kaliy xloridlari aralashmasidan 0,5700 g kumush xlorid cho'kmasi olingan bo'lsa, aralashmadagi tarkibiy qismlarning massa ulushlarini aniqlang.
22. Kumush xlorid va kumush bromid aralashmasida 64,25 % kumush bor. Shu aralashmadagi brom va kumush bromidning massa ulushini toping.

TITRIMETRIYA

14.1-§. Titrimetrik analiz

Titrimetrik analiz berilgan aniqlanuvchi modda bilan bo'lgan reaksiyaga sarflangan reagentning hajmini o'lchashga asoslangan usuldir. Titrimetrik analizda titr tushunchasiga duch kelamiz. *Titr* — bir millilitr eritmadagi erigan moddaning grammlar soni:

$$T = \frac{m}{V} \text{ ga teng}$$

Tor ma'noda, titri ma'lum eritma yordamida titri noma'lum eritmaning titrini (oqibat natijada undagi modda miqdorini) aniqlash *titrlash* deyiladi. Keng ma'noda, titrlashga faqat modda miqdorini aniqlash emas, balki uning fizik-kimyoviy kattaliklarini aniqlash ham kiradi. Titrlashning mohiyati quyidagidan iborat: aniqlanuvchi A modda eritmasiga konsentratsiyasi juda aniq bo'lgan B reaktivdan oz-ozdan qo'shib boriladi. Titrlash A va B moddalarning ekvimolyar miqdorlarigacha davom ettiriladi. Aniq konsentratsiyali B reagent *standart eritma* deb ataladi. Aniqlanuvchi modda miqdoriga titrantning miqdori ekvivalent bo'lganda titrlash to'xtatiladi, mana shu paytga to'g'ri keladigan nuqta *ekvivalentlik nuqtasi* deb ataladi. Ekvivalentlik nuqtasi turli usullar yordamida aniqlanadi. Agar ekvivalentlik nuqtasi indikator rangining o'zgarishi yordamida aniqlansa, bu vaqtdagi titrlashni to'xtatish nuqtasiga *titrlashning oxirgi nuqtasi* deb aytiladi. Ekvivalentlik nuqtasida aniqlanuvchi A modda ham, titrant B ham nazariy jihatdan erkin holda bo'lmaydi. Biroq, titrimetrik analizda ishlatiladigan reaksiyalar ham ma'lum darajada qaytar bo'ladi. Binobarin, ta'sirlashuvchi moddalar ekvivalentlik nuqtasida ham amalda oxirigacha ta'sirlashmaydi. Shu bois ekvivalentlik nuqtasi titrlashning oxirgi nuqtasiga, ko'pincha, mos kelmaydi. Indikatorlar rangining o'zgarishi ham ekvivalentlik nuqtasiga aniq to'g'ri kelmaydi. Shularning hammasi ekvivalentlik nuqtasiga titrlashning oxirgi nuqtasi mos kelmasligini ko'rsatadi.

Analiz usullari. Titrlash usullari qo'llaniladigan reaksiyalar, titrlash amalini bajarish tartibi, titrlash uchun namuna olish turlari bo'yicha qator usullarga bo'linadi. Titrimetrik analiz *qo'llaniladigan reaksiyalarning turlari* bo'yicha: 1) kislota-asosli titrlash, protolitometriya (kislota-asosli reaksiyalar); 2) oksredmetriya: oksidimetriya, redoksmetriya, reduktometriya (oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari); 3) cho'ktirish usullari (cho'ktirish reaksiyalari); 4) kompleksimetriya (komplekslar hosil bo'lish reaksiyalari) usullariga bo'linadi. Titrimetrik analizda qo'llaniladigan reaksiyalarga quyidagi *talablar* qo'yiladi: 1) reaksiyaga kirishuvchi moddalar qat'iy stexiometrik nisbatda ta'sirlashishi kerak; 2) reaksiya tez va oxirigacha borishi zarur; 3) aniqlanuvchi modda tarkibida bo'lgan begona moddalar titrlashga xalaqit bermasligi kerak; 4) ekvivalentlik nuqtasi u yoki bu usul yordamida juda aniq topilishi zarur; 5) reaksiyalar imkoni boricha xona temperaturasida olib borilishi kerak; 6) titrlash davomida raqobat reaksiyalari sodir bo'lmasligi zarur.

Ekvivalentlik nuqtasini indikatorlar, rangli eritmalar rangining o'zgarishi (*vizual usullar*) va turli asboblardan (*instrumental usullar*) yordamida aniqlanadi. Quyida ekvivalentlik nuqtasini aniqlash usullari sanab o'tilgan: 1) vizual (ko'z bilan kuzatish) usullar (indikatorli va indikatorsiz); 2) konduktometriya — elektr o'tkazuvchanlikning o'zgarishi; 3) potensimetriya — elektrod potensialining o'zgarishi; 4) amperometriya — diffuzion tokning o'zgarishi; 5) fotometriya - optik zichlikning o'zgarishi; 6) radiometriya — radioaktivlikning o'zgarishi va boshqalar.

Titrimetrik analiz *bajarilish tartibiga* ko'ra quyidagilarga bo'linadi: bevosita, teskari, bilvosita va reversiv. *Bevosita titrlashda* aniqlanuvchi A moddaning eritmasi B reagent eritmasi bilan titrlanadi. *Teskari titrlashda* aniqlanuvchi A moddaning ma'lum hajmli eritmasiga aniq konsentratsiyali B reagent eritmasidan mo'l miqdor qo'shiladi va uning ortiqcha miqdori boshqa biror A' titrant bilan titrlanadi. Shu asosda aniqlanuvchi moddaning miqdori topiladi. Masalan: HCl ni aniqlash uchun unga AgNO_3 dan mo'l miqdori qo'shiladi va AgNO_3 ning qolgan qismi NH_4SCN bilan titrlanadi. *Bilvosita titrlashning* bir necha ko'rinishlari mavjud. Hosil bo'lgan C moddani titrlashda aniqlanuvchi A modda eritmasiga biror B reagent qo'shiladi, natijada yangi C' modda hosil bo'ladi. Ana shu hosil bo'lgan C moddani asosiy titrant bilan titrlab, aniqlanuvchi moddaning miqdori baholanadi. *Reversiv titrlashda* aniqlanuvchi A moddaning

eritmasi bilan standart B modda eritmasi titrlanadi. Masalan, HCl ning eritmasi bilan aniq konsentratsiyali $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ eritmasini titrlab HCl ning titri aniqlanadi. Reversiv titrlash bilan teskari titrlash tushunchalarini aralashtirmaslik kerak.

Titrimetrik analiz titrlash uchun *namuna olish tartibiga* ko'ra pipetkalash va ayrim namunalar usullariga bo'linadi. *Pipetkalash usuli* saqlanganda o'z titrini (konsentratsiyasini) o'zgartirmaydigan, barqaror moddalarning eritmalaridan namunalar olish uchun ishlatiladi. Bunda namuna ma'lum hajmli pipetka yordamida olinadi. Olingan bu namuna *aliquot qism* deb yuritiladi. *Ayrim namunalar usuli* yengil uchuvchan, tez parchalanadigan, beqaror moddalardan namuna olish uchun ishlatiladi. Bu usulda namuna olish uchun maxsus shisha pufaklardan foydalaniladi. Namuna olishdan oldin shisha pufakning massasi o'lchanadi, uning massasi shprits yordamida namuna kiritilgandan va pufakning og'zi kavsharlangandan keyin yana o'lchanadi. Massalar farqi bo'yicha namunaning massasi aniqlanadi. Bu usulda pufaklarsiz ham namuna olish mumkin. Namuna olish tekshiriladigan moddaning xususiyatlariga bog'liq.

14.2-§. Standart eritmalar tayyorlash

Titrimetrik analizda asosiy eritma sifatida *titrlangan yoki standart eritmalar* ishlatiladi. Bunday eritma *ish eritmasi* deb ham aytiladi. Standart eritmalar: birlamchi standartlar, ikkilamchi standartlar va fiksanallardan tayyorlanadi. *Birlamchi standartlar* deb: kristall tuzilishiga ega bo'lgan, muayyan kimyoviy formulaga javob beradigan; kimyoviy tarkibi formulasiga mos keladigan; tarkibida begona moddalar bo'lmagan; agar begona moddalari bo'lsa, uni begona moddalardan tozalashning yengil usuli bo'lgan; gigroskopik bo'lmagan, lekin tanlangan erituvchida yaxshi eriydigan; saqlaganda o'z titrini o'zgartirmaydigan, barqaror; ekvivalentining molyar massasi imkoni boricha katta bo'lgan moddalarga aytiladi. Modda ekvivalentining molyar massasi qancha katta bo'lsa, tortish xatosi shuncha kichik bo'ladi va ish eritmasining titri shuncha aniq bo'ladi.

Ish eritmaları birlamchi standartning aniq namunasiidan:

$$T = \frac{m}{V}, \text{ g/ml, tayyorlangan titr};$$

yoki ikkilamchi standartlardan

$$N_1V_1 = N_2V_2; N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2};$$

$$T = \frac{N\mathfrak{E}}{1000}, \text{ g/ml} — \text{o'rnatilgan, aniqlangan titr}$$

tayyorlanadi. Ish eritmasini ikkilamchi standartlar (birlamchi standartlarga qo'yiladigan talablarga javob bermaydigan moddalar) asosida tayyorlaganda, uning konsentratsiyasi taxminiy bo'ladi. Taxminiy konsentratsiyali eritmaning titri birlamchi standart eritmasi yordamida o'rnatiladi. Agar maxsus korxonalar tomonidan ishlab chiqarilgan standart namunalar — *fiksallalar* bo'lsa, ish eritmasini fiksallardan tayyorlash qulay. Buning uchun fiksanal ampulasi yaxshilab yuvilgandan so'ng ampulaning ichiga botib kirgan uchlaridan bittasi 1 l hajmli o'lchov kolbasi bo'g'ziga o'rnatilgan voronkadagi shisha «sindirgich» yordamida sindiriladi. Shisha siniqlarining mumkin qadar o'lchov kolbasiga tushib ketishining oldi olinadi. Fiksanal ichidagi modda suyuq bo'lsa, uning kolbaga oqib tushishi kutib turiladi. Shundan keyin ampulaning ichi (uning ikkinchi uchi ham sindirgich bilan sindirilgandan so'ng) distillangan suv bilan yaxshilab yuviladi.

14.3-§. Titrimetrik analiz natijalarini hisoblash

Eritmalarning konsentratsiyalari quyidagicha ifodalanadi:

1) Massa ulushli (foiz) eritmalar;

$$c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} 100 = \frac{a_1}{g} 100 \%,$$

bu yerda, m_1 — erigan modda massasi, g; m_2 — erituvchi massasi, g; g — eritma massasi, g.

2) Molyar eritmalar;

$$c_M = \frac{v}{V} = \frac{m}{MV},$$

bu yerda, v — mollar soni, V — eritma hajmi, l, M — erigan moddaning molyar massasi, g/mol.

3) Normal eritmalar;

$$c_N = N = \frac{v_N}{V} = \frac{m}{\mathfrak{E}V},$$

bu yerda, v_N — ekvivalent-mollar soni; \mathfrak{E} — erigan modda ekvivalentining molyar massasi; N — eritma normalligi.

4) Titrlangan eritmalar:

$$T = \frac{m}{V} = \frac{N\mathfrak{E}}{1000} \text{ g/ml.}$$

Hisoblash usullari. 1. Aniqlanuvchi modda miqdorini reaktivning standart (titrlangan) eritmasi normalligi orqali hisoblash. Masalan, $N_1 = \mathfrak{E}$ normallik V_1 hajmdagi HCL eritmasi normalligi c_N , hajmi V bo'lgan NaOH eritmasi bilan titrlandi, deylik. Eng avvalo, N_2 ni aniqlash kerak, buning uchun

$$N_1 V_1 = N_2 V_2$$

formuladan foydalaniladi:

$$N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2}.$$

N aniqlanganidan keyin

$$T = \frac{N\mathfrak{E}}{1000}, \text{ g/ml,}$$

formula yordamida T hisoblanadi. Shundan so'ng

$$m = TV = \frac{N\mathfrak{E}}{1000} V$$

formula asosida modda massasi m topiladi.

2) Aniqlanuvchi moddaning miqdorini reaktivning standart (titrlangan) eritmasi titri orqali hisoblash. Masalan, H_2SO_4 ning $V_{H_2SO_4}$ millilitrini titrlashga titri T_{NaOH} bo'lgan eritmasidan V_{NaOH} millilitri sarflangan. Eng avvalo, NaOH ning umumiy miqdorini topamiz:

$$m_{NaOH} = T_{NaOH} V_{NaOH}.$$

Agar $\mathfrak{E}_{H_2SO_4}$ ga \mathfrak{E}_{NaOH} to'g'ri kelsa, $m_{H_2SO_4}$ ga m_{NaOH} to'g'ri kelishi kerak, bundan aniqlanadigan kislota massasi va titri hisoblanadi:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{\mathfrak{E}_{H_2SO_4} m_{NaOH}}{\mathfrak{E}_{NaOH}} \quad \text{va} \quad T_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{V_{H_2SO_4}}.$$

Titri (T) topgandan keyin, uni eritmaning umumiy hajmiga ko'paytirib, H_2SO_4 ning umumiy miqdorini hisoblash mumkin.

3) *Aniqlanuvchi moddaning miqdorini aniqlanayotgan modda bo'yicha olinadigan titr bilan hisoblash.* Aniqlanayotgan modda bo'yicha olinadigan titr grammlar bilan ifodalanadi, uning miqdori 1 ml standart eritmadagi modda miqdoriga ekvivalent bo'ladi:

$$T_{B/A} = \frac{T_B \vartheta_A}{\vartheta_B} \text{ yoki } T_{B/A} = \frac{c_{N,B} \vartheta_A}{1000},$$

bu yerda, ϑ_B — standart modda ekvivalentining molyar massasi; $T_{B/A}$ — modda standart eritmasining 1 ml ga aniqlanuvchi moddaning necha grammi to'g'ri kelishini ko'rsatadi. ϑ_A — aniqlanuvchi modda ekvivalentining molyar massasi, T_B — standart moddaning titri, $T_{B/A}$ — aniqlanayotgan modda bo'yicha olingan titr.

$T_{B/A}$ qiymat asosida moddaning massasi:

$$m_A = T_{B/A} V_B.$$

4) *Aniqlanuvchi moddaning miqdorini tuzatish koeffitsienti yordamida hisoblash.* Tuzatish koeffitsienti (K_B) berilgan standart (titrlangan) eritma haqiqiy normalligi yoki titri uning nazariy normalligi yoki titridan necha marta katta yoki kichikligini ko'rsatadi:

$$K_B = \frac{N_{amal}}{N_{naz}} = \frac{T_{amal}}{T_{naz}}.$$

Tuzatish koeffitsienti kattaligini bila turib, aniqlanuvchi moddaning nazariy normalligini yoki titrdan foydalanib, uning umumiy miqdorini topish mumkin, chunki nazariy normallik yoki titrning tuzatish koeffitsientiga ko'paytmasi eritmaning amaldagi haqiqiy normalligi yoki titriga teng:

$$K_B N_{naz} = N_{amal}; T_{naz} K_B = T_{amal}.$$

N_{amal} yoki T_{amal} ni bilaturib, m ni aniqlash mumkin:

$$m = \frac{N_{amal} \vartheta_k}{1000} = T_{amal} V_k.$$

5) *Teskari titrlash usuli yordamida aniqlanuvchi moddaning miqdorini aniqlashda hisoblashlar yuqoridagilardan birmuncha farq qiladi.* Hisoblash quyidagi ikki usul bo'yicha bajariladi:

Birinci usul. 1) Avvalo, aniqlanuvchi modda bilan reaksiyaga kirishgan mo'l miqdor qo'shilgan reaktiv ekvivalentining mollar soni topiladi:

$$V_{B_1} = \frac{N_B V_B}{1000}.$$

2) So'ngra ortiqcha miqdor B reaktiv bilan reaksiyaga kirishgan standart eritma A' ekvivalentining mollar soni aniqlanadi:

$$V_{A_1} = \frac{N_A V_A}{1000}.$$

3) Shundan so'ng aniqlanuvchi moddaning ekv. mollar soni topiladi (u B moddaning A bilan reaksiyaga kirgan ekv. mollar soniga teng).

$$v = v_B V_{A_1}.$$

4) Nihoyat, aniqlanuvchi moddaning massasi (g) topiladi:

$$m_A = v_A \mathcal{E}_A = (v_B - v_A) \mathcal{E}_A = \frac{N_B V_B - c_{N,A} V_A}{1000} \mathcal{E}_A.$$

5) Moddaning massa ulushi quyidagicha hisoblanadi:

a) ayrim namunalarda usuli uchun:

$$x_A = \frac{N_B V_B - c_{N,A} V_A}{1000} \mathcal{E}_A \frac{100}{a}.$$

b) pipetkalash usuli uchun:

$$x_A = \frac{N_B V_B - c_{N,A} V_A}{1000} \mathcal{E}_A \frac{V_k 100}{V_a a}.$$

Ikkinchi usul bo'yicha aniqlanuvchi modda eritmasining V_A millilitriga B modda eritmasidan V_B millilitr (mo'l miqdor) qo'shilgan va reaksiyadan keyin qolgan B moddaning ortiqcha qismi standart modda A' ning $V_{A'}$ millilitri bilan titrlangan, deylik.

1) Ortiqcha miqdor B modda eritmasining A' bilan reaksiyaga kirishgan qismining hajmini topish:

$$V'_B = \frac{N_A V_A}{N_B}.$$

2) B moddaning A modda bilan reaksiyaga kirishgan qismining hajmini topish:

$$V''_B = V_B - V'_A$$

3) A modda eritmasining normalligini topish:

$$N_A = \frac{N_B V_B''}{V_A}$$

4) A modda eritmasining titrini topish:

$$T_A = \frac{N_A \Theta_A}{1000} = \frac{N_B V_B'' \Theta_A}{1000 V_A}$$

5) A moddaning grammlar sonini topish:

$$m_A = T_A V_A = \frac{N_B V_B'' \Theta_A}{1000} \cdot \frac{V_k}{V_A}$$

A moddaning massa ulushini topish:

$$x_A = \frac{N_B V_B'' \Theta_A V_k}{1000 \cdot V_a} \cdot \frac{100}{a}$$

Zarur hollarda boshqa hisoblash usullaridan ham foydalaniladi.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR:

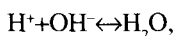
1. *Titrlash deganda nima tushuniladi? Titrlashning qanday usullarini bilasiz?*
2. *Protolitometriya, oksredmetriya, kompleksimetriya, cho'ktirish usullari bir-biridan qanday farqlanadi?*
3. *Pipetkalash, ayrim namunalar usullari qay vaqtlarda qo'llaniladi, ularning mohiyati nimalardan iborat?*
4. *Tayyorlangan va aniqlangan titr, aniqlanuvchi modda bo'yicha titr tushunchalarining mohiyatini aytib bering? Ularning formulalarini keltiring.*
5. *Birlamchi standartlarga qanday talablar qo'yiladi?*
6. *Ikkilamchi standartlar nima va ulardan standart eritmalar qanday tayyorlanadi?*
7. *Fiksanallar nima? Ular yordamida standart eritma qanday tayyorlanadi?*
8. *Titrlashning ekvivalentlik va oxirgi nuqtalari nima bilan farqlanadi?*
9. *Titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlashning qanday usullarini bilasiz?*
10. *Hajmi 15,00 ml bo'lgan $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ning 0,1 N eritmasini titrlash uchun 18,26 ml xlorid kislota sarflangan bo'lsa, kislota ning normalligi va titrini toping.*

11. Standart eritma tayyorlash uchun 2,9874 g birlamchi standart namunasi olinib, 1000 ml hajmli o'lchov kolbasida eritildi va eritmaning hajmi kolbaning chizig'iga yetkazildi. Hosil bo'lgan eritmaning titrini toping.
12. Massasi 0,01478 g $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ni titrlash uchun 23,46 ml xlorid kislota eritmasi sarflangan. Kislota eritmasining titri, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bo'yicha titri va normalligini toping.
13. 0,05 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ning ish eritmasidan 500 ml tayyorlash uchun shu moddaning kimyoviy toza nusxasidan necha gramm olish kerak?
14. Qotishmadagi kumushning miqdorini aniqlash uchun uning 2,4584 g tortimidan 200 ml eritma tayyorlandi. Shu eritmadan 25 ml alikvot qism olinib, unga 0,1 N NaCl eritmasidan 20 ml qo'shildi. Hosil bo'lgan aralashmani titrlash uchun AgNO_3 ning 0,1 N standart eritmasidan 6,56 ml sarflandi. Tekshirish uchun olingan namuna tarkibida necha foiz kumush bo'lgan?
15. 500 ml 0,1 N natriy tetraboratning eritmasini tayyorlash uchun tarkibida 98,94 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ bo'lgan moddadan necha gramm tortib olish kerak?
16. 3,8260 g massali kimyoviy toza kaliy xlorid tortimi 500 ml o'lchamli kolbada eritildi. Eritmaning titri, kaliy xlorid bo'yicha titri, xlorid bo'yicha titrini aniqlang.
17. Natriy ishqori eritmasini titrlash uchun titri 0,003872 bo'lgan xlorid kislota eritmasidan 26,86 ml sarflangan bo'lsa, ishqor eritmasida necha gramm NaOH borligini hisoblang.
18. Hajmi 1,00 l bo'lgan eritmada 2,8674 g kaliy ishqori bo'lsa, uning sulfat kislota bo'yicha titri qanday bo'ladi?
19. Natriy xlorid eritmasini titrlash uchun xlorid bo'yicha titri 0,03678 bo'lgan kumush nitrat eritmasidan 21,05 ml sarflandi. Eritmada qancha xlorid bo'lgan?
20. Hajmi 250 ml bo'lgan o'lchov kolbasida 5,08 ml xlorid va fosfat kislotalar aralashmasi eritildi. Olingan eritmaning 20 ml ni metiloranj ishtirokida titrlash uchun 0,1004 N NaOH eritmasidan 18,56 ml sarflandi. Shuncha hajmli namuna eritmasini fenoltalein ishtirokida titrlaganda 32,86 ml ishqor eritmasi sarflandi. Eritmadagi xlorid va fosfat kislotalar massalarini toping.
21. Tarkibida 19 % ammiak bo'lgan novshadilning qancha massaga 0,1200 N NaOH eritmasidan 24 ml qo'shib, ammiakni to'liq yo'qotguncha qizdirgandan so'ng, ortib qolgan ishqorni titrlash uchun 25 ml 0,1000 N HCl ketadi?

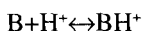
KISLOTA-ASOSLI TITRLASH

15.1-§. Kislota-asosli titrlash

Kislota-asosli titrlash (protolitometriya) usullari suvdagi eritmalarda



suvsiz eritmalarda esa



reaksiyalar bilan ifodalanadi. Bu usul kislota va asoslarning miqdorini aniqlash imkonini beradi. Kislotaning titrlangan eritmasi yordamida ishqorning miqdorini topish *atsidimetriya* (acid-kislota) va ishqorning titrlangan eritmasi yordamida kislotaning miqdorini aniqlash *alkalimetriya* (alkali-ishqor) deyiladi. Protolitometriya usullaridan foydalanib, gidrolizlanish natijasida kuchli ishqor va kislotalar hosil qiluvchi tuzlarni ham aniqlash mumkin. Bu usullarda asosiy ish eritmalari sifatida, odatda, HCl, HClO₄, HNO₃ yoki H₂SO₄ va ishqorlardan NaOH, KOH, NR₄OH (R – alkil radikal), ishqoriy metallar alkogolyatlari ishlatiladi. Bu moddalar birlamchi standartlarga qo‘yiladigan talablarga javob bermaydi. Shuning uchun ham ularning taxminiy konsentratsiyali eritmalari tayyorlanadi va, so‘ngra, bu eritmalarning konsentratsiyalari (titri) birlamchi standartlarning (Na₂B₄O₇·10H₂O yoki Na₂CO₃ va H₂C₂O₄·2H₂O) ish eritmalari yordamida aniqlanadi. Kislota-asosli titrlash usullarida titrlashning oxirgi nuqtasi (ekvivalentlik nuqtasiga yaqin bo‘ladi) turli xil indikatorlar va fizik-kimyoviy usullar yordamida topilishi mumkin.

15.2-§. Titrlash egri chiziqlari

Titrlash jarayonida eritmaning *pH* qiymati eritma hajmiga va titriga bog‘liq ravishda o‘zgaradi. Binobarin, koordinata sistemasining absissa o‘qiga titrlashning turli nuqtalaridagi (paytlaridagi) titrant hajmi (*ml*), ordinata o‘qiga esa titrlashning shu paytlariga to‘g‘ri

keladigan pH qiymatlari qo'yilib, hosil bo'lgan nuqtalar o'zaro tutashtirilsa, titrlash egri chiziqlari yuzaga keladi. *Titrlash egri chiziqlari* titrlashning turli nuqtalarida eritma pH qiymatining o'zgarishini kuzatish, titrlash jarayoniga reaksiyaga kirishayotgan moddalar konsentratsiyasi va temperaturaning ta'sirini o'rganish, titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash va indikatorni to'g'ri tanlash imkonini beradi. Faraz qilaylik, titrlash uchun 100 ml 0,1 N HCl eritmasi olingan, u 0,1 N NaOH eritmasi bilan titrlanayapti. Titrlash boshlanishiga qadar HCl 0,1 N eritmasining pH qiymati $pH = -\lg c_{HCl} = -\lg 10^{-1} = 1$ bo'ladi. 0,1 N HCl eritmasiga 50; 90; 99; 99,9 ml 0,1 N NaOH eritmasi qo'shilganda, shu eritmaning pH qiymati qanday o'zgarishini qarab chiqamiz. 50 ml 0,1 N NaOH eritmasi qo'shilganda, 50 ml HCl eritmasi neytrallanmay qolgan bo'ladi. 90 ml NaOH eritmasi qo'shilganda, 10 ml HCl eritmasi; 99 ml NaOH eritmasi qo'shilganda, 1 ml HCl eritmasi, 99,9 ml NaOH eritmasi qo'shilganda esa 0,1 ml HCl eritmasi neytrallanmay qolgan bo'ladi. Bu o'zgarishlar natijasi 15.1-jadvalda berilgan.

15.1-jadval

0,1 N HCl eritmasini 0,1 N NaOH eritmasi bilan titrlash

Qo'shilgan NaOH hajmi, ml	Qolgan HCl yoki ortgan NaOH hajmi, ml	$[H^+]$	pH	$\Delta pH/\Delta c$	pOH
0	100	10^{-1}	1	-	13
50	50	$3,3 \cdot 10^{-2}$	1,5	0,01	12,5
90	10	$5,3 \cdot 10^{-3}$	2,3	0,02	11,7
99	1	$5 \cdot 10^{-4}$	3,3	0,11	10,7
99,9	0,1	$5 \cdot 10^{-5}$	4,3	1,1	9,7
100	0	10^{-7}	7	27	7
100,1	0,1 ml NaOH	$2 \cdot 10^{-10}$	9,7	27	4,3
101	1 ml NaOH	$2 \cdot 10^{-11}$	10,7	1,1	3,3
110	10 ml NaOH	$2,1 \cdot 10^{-12}$	11,7	0,11	2,3

Ishqor eritmasini qo'shish jarayonida eritmaning hajmi ortib boradi, buning natijasida eritmadagi $[H^+]$ va pH ham o'zgaradi. Kislotaning turli nuqtalardagi konsentratsiyasini (c_{HCl}) aniqlash uchun quyidagi formuladan foydalanadilar:

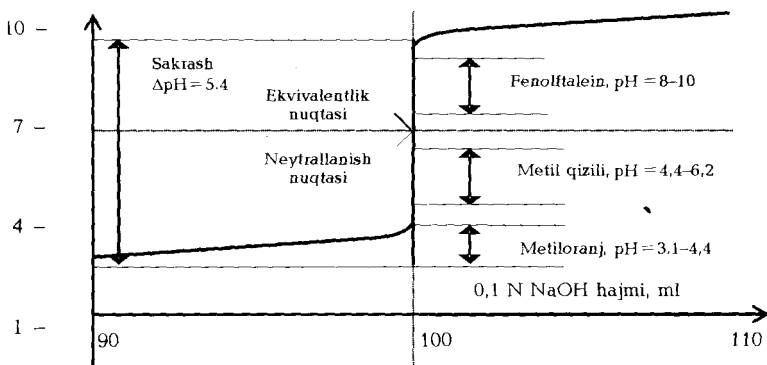
$$c_{HCl} = \frac{V_{HCl} - V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} N_{HCl}.$$

Ekivalent nuqtadan keyin esa eritmada OH^- ioni konsentratsiyasi ortib boradi, shuning uchun bu paytda c_{NaOH} aniqlanadi:

$$c_{\text{NaOH}} = \frac{V_{\text{NaOH}} - V_{\text{HCl}}}{V_{\text{NaOH}} + V_{\text{HCl}}} N_{\text{NaOH}}$$

Olingan natijalarni $pH = -\lg c_{\text{HCl}}$ va $pOH = -\lg c_{\text{NaOH}}$ formulalarga qo'yib, pH va pOH qiymatlarni hisoblash mumkin. Agar 100 ml 0,1 N HCl eritmasiga 100 ml 0,1 N NaOH eritmasi ta'sir ettirilsa, $pH = pOH = 7$ bo'ladi. Shuni ham aytish kerakki, pH 4,3 dan 7 ga yetguncha atigi 0,1 ml NaOH eritmasi sarflanadi. pH qiymati 1 dan 3,3 ga yetguncha esa 99,0 ml 0,1 N NaOH eritmasi talab qilingan edi, bu 0,1 dan 1000 marta kattadir. Agar shu eritmaga 100,1; 101,0; 110 ml 0,1 N NaOH eritmasi qo'shilsa, eritma muhiti ishqoriy bo'ladi. Bu vaqtda eritmaning pOH qiymatini hisoblash kerak bo'ladi. Buning uchun esa c_{NaOH} hisoblanadi. Olingan qiymatlar koordinata sistemasida tasvirlansa, titrlash egri chizig'i (15.1-chizma) yuzaga keladi.

Titrlash egri chizig'ining tahlili. Titrlash boshida eritmaning pH qiymati juda sekin o'zgaradi; ekvivalentlik nuqtasi yaqinida esa juda tez (keskin) va ekvivalentlik nuqtadan so'ng yana sekin o'zgaradi.



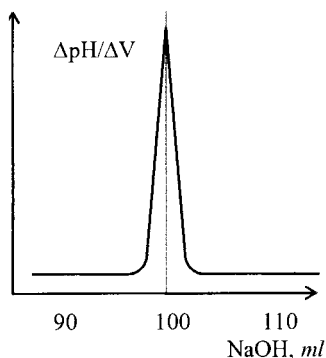
15.1-chizma. Kuchli kislotani ishqor eritmasi bilan titrlash egri chizig'i

Boshqacha qilib aytganda, titrlashning boshida millilitrlar bilan o'lchangan asos miqdori eritma pH qiymatini sekin o'zgartirsa, titrlashning ekvivalentlik nuqtasi yaqinida bir necha tomchi ham katta ahamiyatga ega bo'ladi, bu yerda eritmaning pH qiymati juda tez sakrab o'zgaradi. pH qiymatining 1 ml titrant ta'siridan qanchaga

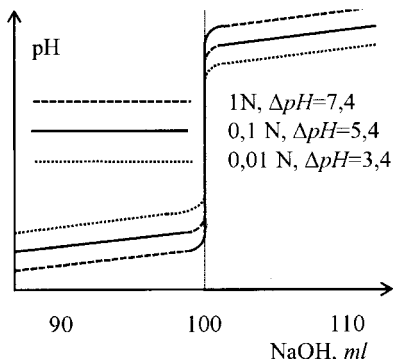
o'zgarishini $\Delta pH/\Delta V$ kattalik bilan ifodalash mumkin. ΔpH – titrlashning berilgan nuqtasida pH ning oshishidir (pH_2-pH_1 ; pH_3-pH_2 va hokazo); ΔV – shu nuqtadagi qo'shilgan titrant hajmlari farqi (V_2-V_1 ; V_3-V_2 va hokazo), ml. $\Delta pH/\Delta V$ kattalik ekvivalentlik nuqtasida o'z maksimumiga erishadi. Shuni ham aytish kerakki, $\Delta pH/\Delta V$ kattalik ekvivalentlik nuqtasi yaqinida qancha katta bo'lsa, titrlash shuncha aniq bo'ladi (15.2-chizma).

Ko'rinib turibdiki, eritmada 0,1 % titrlanmay qolgan HCl bo'lganda va 0,1 % NaOH miqdori ortiq bo'lganda pH juda tez, sakrab ko'tariladi. Bu oraliqda pH 4,3 dan 9,7 gacha o'zgaradi. Ekvivalentlik nuqtasi yaqinida pH ning ana shunday keskin o'zgarishiga pH sakrashi deyiladi. pH sakrashi qancha katta bo'lsa, titrlash natijasi shuncha aniq bo'ladi.

Titrlash egri chiziqlariga turli omillarning ta'siri. Titrlash 1 N eritmalar yordamida bajarilsa, HCl ni titrlash boshlanguncha eritmaning pH qiymati $pH = -\lg c_{HCl} = -\lg 1 = 0$ bo'ladi. Eritmaga 90 ml ishqor eritmasi qo'shilganda, uning pH qiymati 1,3 ga, 110 ml ishqor eritmasi qo'shilganda, esa 12,7 ga teng bo'ladi. Shunday qilib, pH sakrashi 1 N konsentratsiyali eritmalar uchun 7,4 ni tashkil etadi. Titrlash 0,1 N eritmalar bilan bajarilganda, pH sakrashi 5,4 ni tashkil etgan edi. Agar titrlash 0,01 N eritmalar yordamida bajarilsa, pH sakrashi 3,4 bo'ladi (15.3-chizma).



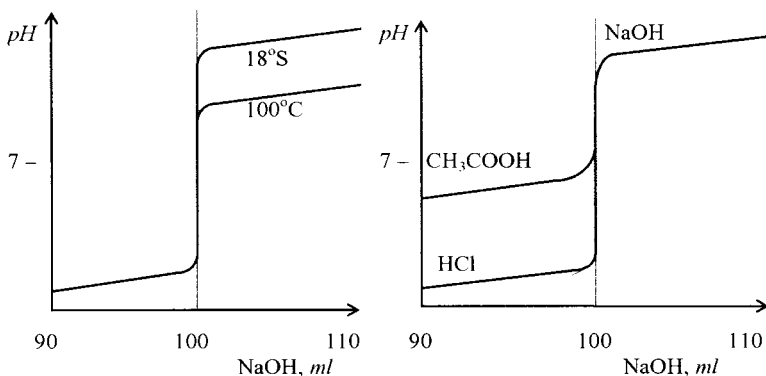
15.2-chizma. Ekvivalentlik nuqtasi yaqinida pH ning sakrab o'zgarishi



15.3-chizma. Eritma pH sakrashining konsentratsiyaga bog'liqligi

Titrlash egri chizig'iga eritmaning harorati katta ta'sir ko'rsatadi. Neytrallanish nuqtasida pH ning o'zgarishi K_w kattaligiga bog'liq bo'lib, agar $18^\circ C$ da $K_w = 10^{-14}$ (neytrallanish nuqtasida $pH=7$) bo'lsa,

100°C da $K_w \approx 10^{-12}$ bo'ladi, bu vaqtda neytrallanish nuqtasida $pH \approx 6$ ga to'g'ri keladi. Demak, titrlashning pH sakrashi 2 birlikka kamayar ekan (15.4-chizma).



15.4-chizma. 0,1 N HCl eritmasini 0,1 N NaOH eritmasi bilan turli haroratlarda titrlash egri chizig'i

15.5-chizma. Kuchli (HCl) va kuchsiz (CH_3COOH) kislotalarni titrlash egri chiziqlari

Kuchsiz kislotani ishqor eritmasi bilan titrlash. Faraz qilaylik, 100 ml 0,1 N CH_3COOH eritmasi 0,1 N natriy ishqori eritmasi bilan titrlanayotgan bo'lsin. Ma'lumki, CH_3COOH kuchsiz kislota bo'lib, uning eritmasida $[\text{H}^+]$ ni CH_3COOH ning konsentratsiyasiga teng, deb olish mumkin emas. Agar shu eritmaga 50; 90; 99; 99,8; 99,9 ml 0,1 N NaOH eritmasi qo'shilsa, eritmada erkin CH_3COOH dan tashqari natriy atsetat ham bo'ladi. Natijada bufer aralashma hosil bo'ladi. Bufer aralashmalarda pH ni

$$pH = -\lg K_{k-ta} - \lg c_{k-ta} + \lg c_{tuZ}$$

formula bilan hisoblash mumkin. Titrlashning turli nuqtalaridagi pK_{k-ta} , $\lg c_{k-ta}$ va $\lg c_{tuZ}$ qiymatlarini bu formulaga qo'yib, turli nuqtalar uchun eritmaning pH qiymatini topamiz. Hisoblangan qiymatlar 15.2-jadvalga kiritilsa, quyidagilarni ko'ramiz. Shuni ham aytish kerakki, kuchsiz kislotalarni kuchli asoslar bilan titrlashda ekvivalentlik nuqtasida muhit ishqoriy bo'ladi ($pH=7,44$), ya'ni neytrallanish nuqtasi ekvivalentlik nuqtasiga to'g'ri kelmaydi. Ekvivalentlik nuqtasida CH_3COOH ning hammasi neytrallangan bo'lib, eritmada faqat natriy atsetat bo'ladi, u suv ta'siridan gidrolizlanadi.

Ko'p negizli kislotalarni asoslar bilan titrlashda bosqichli neytrallanishni kuzatish mumkin, bunda ekvivalent nuqtalar kislotalarning negizligiga mos ravishda bir nechta bo'lishi mumkin. Agar kislota ikki negizli bo'lsa, sakrash ikkita, uch negizli bo'lsa, 3 ta va hokazo.

15.2-jadval

Kuchsiz kislotalarni titrlash natijalari

0,1 N NaOH, ml	CH ₃ COOH, ml	[H ⁺]	pH	ΔpH/ΔV
0	100	1,35·10 ⁻³	2,87	-
50	50	1,82·10 ⁻⁵	4,74	0,037
90	10	2·10 ⁻⁶	5,69	0,024
99	1	1,82·10 ⁻⁷	6,74	0,117
99,9	0,1	3,6·10 ⁻⁸	7,44	0,9
100	0	1,35·10 ⁻⁹	7,74	3
100,1	0,1 ml NaOH	10 ⁻¹⁰	8,87	11,3
101	1 ml NaOH	10 ⁻¹¹	11	3
110	10 ml NaOH	10 ⁻¹²	12	0,11

Bunda erituvchining kislota-asos shkalasi kattaligi muhim ahamiyatga ega. Masalan, H₃PO₄ uch negizli bo'lishiga qaramasdan, u suvli eritmada (suvning kislota-asos shkalasi 14 ga teng) ikkita sakrash bilan titrlanadi. Shuningdek, agar eritmada kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmalari bo'lsa, kislotalar pK_a qiymatlari orasidagi farq ≥4 bo'lsa, kislotalar tabaqalanib, oldin kuchli, keyin kuchsiz kislota titrlanadi. Bunday masalalarni suvsiz eritmalarda hal etish ancha oson bo'ladi.

Kislotalarga mos ravishda asoslarni titrlashda ham yuqorida qarab chiqilganday egri chiziqlar hosil bo'lishini ko'ramiz.

15.3-§. Indikatorlar

Indikatorlar ekvivalent nuqtani, to'g'rirog'i, titrlashning oxirgi nuqtasini topishga yordam beradi. Indikatorlar to'g'ri tanlangan bo'lsa, ekvivalentlik nuqtasi titrlashning oxirgi nuqtasi bilan mos tushishi mumkin. Indikatorlar ishlatiladigan reaksiyalarning turlariga qarab quyidagilarga bo'linadi: a) kislota-asosli; b) oksidlanish-qaytarilish (redoks); d) metalloxrom; e) adsorbsion; f) radioaktiv; g) fluoressent va boshqalar.

Bundan tashqari, qo'llanilish tartibiga ko'ra ichki va tashqi, xossalriga ko'ra qaytar va qaytmas indikatorlarga bo'linadi. *Ichki indikatorlar* bevosita eritma ichiga qo'shiladi. *Tashqi indikatorlar* esa eritmaga kiritilmaydi. Bunda bir tomchi titrlanuvchi eritma indikator yoki filtr qog'oziga (indikatorli) tomizilib, indikator bilan aralashtiriladi. *Qaytar indikatorlarga* kislota-asosli *qaytmas indikatorlarga* esa ko'pchilik oksidlanish-qaytarilish indikatorlari kiradi. Indikatorlar titrlash davomida ekvivalentlik nuqtasigacha o'z rangini o'zgartirmasa – qaytar, o'zgartirsa – qaytmas bo'ladi. Qaytmas indikatorlar tashqi indikator sifatida ishlatiladi.

Kislota-asosli indikatorlar. Kislota-asosli reaksiyalarda ko'z bilan ko'radigan o'zgarishlar, deyarli, bo'lmaydi, ya'ni, kislota-asosli titrlash davomida eritmaning rangi o'zgarmaydi. Shuning uchun ekvivalentlik nuqtasini topishda titrlanayotgan eritmaga birorta mos keladigan indikator qo'shishga to'g'ri keladi. Kislota-asosli titrlash jarayonida eritmaning pH qiymati o'zgaradi. Ekvivalentlik nuqtasida eritmaning pH qiymati muayyan kattalikka ega bo'ladi. Shuning uchun kislota-asosli titrlash usulining indikator sifatida eritmaning pH qiymati o'zgarishi bilan o'z rangini o'zgartiruvchi moddalar ishlatiladi. Bularga lakmus, metil sarig'i, fenolftalein va boshqa moddalar kiradi (15.3-jadval). Bulardan har birining rangi pH ning ma'lum bir kichik oralig'ida (*indikatorning o'zgarish sohasi, pT – titrlash ko'rsatkichi*) o'zgaradi. Bu oraliq faqat olingan indikatorning xossasiga bog'liq bo'lib, reaksiyaga kirishayotgan kislota va asosning tabiatiga bog'liq emas. Shunga ko'ra, indikatorning rangi aniq ekvivalent nuqtada (pT) o'zgarimasdan, balki undan biroz chetqoq nuqtadan boshlab o'zgara boshlaydi. Bunday chetga chiqish muayyan xatoga olib keladi. Bu xato titrlashning *indikator xatosi* deyiladi. Indikator xatosi olingan indikatorga va reaksiya uchun olingan kislota bilan asosga bog'liq. Indikator to'g'ri tanlansa, xato odatdagi analitik xatodan tashqariga chiqmaydi va uni hisobga olmasa ham bo'ladi. Masalan, metil sarig'i ishtirokida 0,1 N sirka kislota eritmasini NaOH eritmasi bilan titrlayotganda, CH_3COOH ning 15% i neytrallanishi bilan oq indikatorning pushti rangi to'q sariqqa o'tadi. Bunday titrlashda indikator xatosi juda katta (85%) bo'ladi. Sirka kislotaning 0,1 N 25 ml eritmasini titrlash uchun 0,1 N NaOH eritmasidan atigi 4 ml ga yaqini sarflanadi. Bunda titrlashni qay paytda tugatishni aniq bilish mumkin bo'lmagani uchun CH_3COOH ni metil sarig'i ishtirokida titrlab bo'lmaydi. Agar CH_3COOH fenolftalein ishtirokida titrlansa, indikator

xatosi 0,02% ni tashkil etadi. Bundan ko‘rinadiki, indikatorni to‘g‘ri tanlash katta ahamiyatga ega.

Titrlash xatolari indikatorni tanlash va uning oxirgi nuqtaga to‘g‘ri keladigan rangini aniq topish bilan bog‘liq. Oxirgi nuqtaga to‘g‘ri keladigan rang qancha aniq topilsa, xato shuncha kichik bo‘ladi. Indikator to‘g‘ri tanlangan bo‘lsa, titrlash xatosi juda kichik bo‘ladi, uni hisobga olmaslik ham mumkin. Agar indikator noto‘g‘ri tanlangan bo‘lsa, indikator xatosi sezilarli darajada katta bo‘lishi mumkin. Bunday vaqtda uni hisobga olmaslik mumkin emas. Indikatorlarning vodorod, gidroksid, kislota va ishqor xatolari mavjud. Indikatorlarning *vodorod xatosi* eritmada kuchli kislotani ishqor eritmasi bilan titrlaganda, titrlanmay qolgan yoki ishqorni kuchli kislota bilan titrlaganda, ortiqcha qo‘shiilgan H^+ ionining bo‘lishi bilan bog‘liq. Indikatorlarning *gidroksid xatosi* titrlash tugagandan keyin eritmadagi erkin OH^- ionining bo‘lishi bilan tushuntiriladi. Indikatorlarning *kislota xatosi* titrlash tugaganda, eritmada titrlanmay qolgan kuchsiz kislota molekularining bo‘lishi, indikatorlarning *ishqor xatosi* esa – eritmada titrlanmay qolgan kuchsiz asosning bo‘lishi bilan bog‘liq. Tajriba shuni ko‘rsatadi, xatoni ko‘paytirmaslik uchun juda suyultirilgan eritmalarni titrlash va titrant sifatida juda suyultirilgan eritmalardan foydalanmaslik kerak.

15.1-misol. Kuchli kislotaning 25 ml eritmasini 0,1 N ishqor eritmasi bilan titrlaganda, titrlashning oxirida eritmaning hajmi 50 ml bo‘lgan va titrlash uchun metil sarigi ($\Delta pH=3,1-4,4$) tanlangan. Titrlash $pH=pT=4$ bo‘lganda to‘xtatilgan. Titrlashning H^+ xatosini toping.

Yechish: Kislota yoki ishqor eritmasining har bir millilitri N/1000 *ekv.mol* moddaga ega. Titrlash uchun olingan kislota miqdori NV/1000 *ekv.mol*. Titrlanmay qolgan H^+ ioni konsentratsiyasi $[H^+]=10^{-4}$ mol/l, chunki $pH=4$.

$$E_{H^+(\text{chala})} = (10^{-4} \cdot 50 \cdot 100 / 1000) / (N \cdot 25 / 1000) = 0,2 \%$$

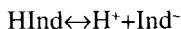
15.2-misol. 25 ml kuchli kislota eritmasini titrlash uchun 0,1 N ishqor eritmasi olingan. Titrlash oxirida eritmaning hajmi taxminan 50 ml bo‘lgan. Titrlash uchun fenolftalein ($\Delta pH=8-10$) tanlangan. Titrlash $pH=pT=9$ bo‘lganda to‘xtatilgan. Titrlashning gidroksid xatosini toping.

Yechish: $[OH^-]=10^{-14}/10^{-9}=10^{-5}$ *ekv.mol*. 50 ml eritmadagi gidroksid xatosi:

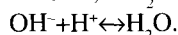
$$E_{[OH^-]_{ort}} = \frac{10^{-(14-pT)} \cdot 50 \cdot 100}{N \cdot 25 \cdot 1000} = 2 \cdot 10^{-2} \%$$

15.4-§. Indikatorlar nazariyasi

Kislota-asosli titrlash usullarida ishlatiladigan indikatorlar organik birikmalar bo‘lib, ular kuchsiz elektrolitlardir. Bu birikmalar kislota va asoslar xossalarni namoyon qiladi. O‘z protonlarini (H^+ -ionini) berish qobiliyatiga ega bo‘lgan indikatorlar *kislotali indikatorlar* deb ataladi. Agar indikatorni HInd deb olsak, uning dissotsilanishi:

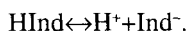


bo‘ladi. Proton biriktirish qobiliyatiga ega bo‘lgan indikatorlar *asosli indikatorlar* deb ataladi, ular OH^- , NH_2^- va sh.k. belgilanadi:

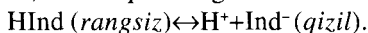


Shuning uchun ham protolitometriya usulida ishlatiladigan *indikatorlar kislota-asosli indikatorlar* deb yuritiladi. Indikatorlar rangining o‘zgarishiga sabab bo‘ladigan hodisalarni tushuntirish uchun bir necha nazariyalar taklif qilingan.

Indikatorlarning ion nazariyasi. Bu nazariya 1894-yilda V. Ostvald tomonidan elektrolitik dissotsilanish nazariyasi asosida yaratildi. Unga ko‘ra indikatorlar HInd tarzda ifodalanib, quyidagicha dissotsilanadi, deb qaraladi:



Indikatorning molekulyar holdagi rangi ion holdagisidan tubdan farq qiladi. Berilgan reaksiyada, muvozanat o‘ngga siljigan bo‘lsa, eritmaning rangi indikatorning ion holdagi rangiga to‘g‘ri keladi. Agar muvozanat chapga siljigan bo‘lsa, eritmaning rangi indikatorning molekulyar holdagi rangiga to‘g‘ri keladi. Masalan, metil sarig‘ining o‘zi eritmada nisbatan kuchli kislota ($pK_a=3,7$) bo‘lib hisoblanadi. Shuning uchun ham, u kislotali muhitda qizil (molekulyar HInd shakli rangi) va ishqoriy muhitda sariq rangga ega, chunki u ishqoriy muhitda ion (Ind^-) ko‘rinishida bo‘ladi. Fenolftalein kuchsiz kislota xossasini namoyon qiladi. Shuning uchun u kislotali va neytral eritmalarda, asosan, molekulyar holda bo‘lib, eritma rangsiz, ishqoriy muhitda esa ion holda bo‘lib, eritma qizil ranglidir:



Molekulyar va ion shakllari muayyan nisbatlarda bo‘lganda, eritmaning rangi u yoki bu ko‘rinishda, oraliq shaklda bo‘ladi. Masalan, metil sarigi indikatorni kuchli kislotali muhitda qizil rangda (molekulyar shakl), ishqoriy muhitda esa sariq rangda (ion shakl) bo‘ladi. Oraliq vaqtda esa, o‘tish vaziyatida, indikator rangi to‘q sariq-qizil oraliq‘ida bo‘ladi. Bu $pH \approx 4$ qiymatiga to‘g‘ri keladi. Shunday

qilib, *Ostvald* tavsiya qilgan indikatorlarning ion nazariyasiga muvofiq, ishlatiladigan indikator rangining o'zgarishiga sabab, ularning vodorod va gidroksid ionlari bilan ta'siridir.

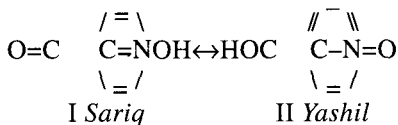
Indikatorlar rangining eritma pH qiymatiga bog'liqligi. Indikatorning elektrolitik dissotsilanish konstantasi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$K_{ind} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[HInd]}$$

K_{ind} kattalik doimiy bo'lganligi uchun eritmaga kislotaning qo'shilishi $[H^+]$ va $[HInd]$ larning ortishiga hamda $[Ind^-]$ ning kamayishiga olib keladi. Bu esa eritma rangining kuchayishiga (*metil sarigi*) sabab bo'ladi. Bunda eritmaning rangi indikatorning molekulyar shakli rangiga to'g'ri keladi. Eritmaga ishqor qo'shilganda esa, buning teskarisi bo'ladi. Shunday qilib, indikator rangining o'zgarishi eritmaning *pH* qiymatiga bog'liq ekan. Bundan tashqari, turli xil indikatorlarning rangi, shu indikator kislotasoslik xossalariga ham bog'liq. Indikatorning kislotaligi qanchalik kuchsiz bo'lsa (K_{ind} - kichik), u o'z rangini *pH* ning ancha yuqori qiymatlarida o'zgartiradi. Masalan, metil sarig'ining kislotalik konstantasi $pK=3,7$, fenolftaleinniki $pK=9,2$, shuning uchun metil sarig'i o'z rangini $pH=3,1+4,4$ da, fenolftalein esa $pH=8,0+10,0$ da o'zgartiradi.

Indikatorlarning xromofor nazariyasi. Indikatorlar rangining o'zgarishiga sabab bo'ladigan hodisalarni ion nazariyasi birmuncha tushuntirgan bo'lsa, uni xromofor nazariyasi yanada to'ldiradi.

Xromofor nazariyasiga binoan, indikator rangining o'zgarishiga sabab, molekula ichki elektron tuzilishining o'zgarishidir. Bu hodisa *benzoid-xinoid tautomeriyasi* bilan bog'langan. Bu hodisani xinon monooksimi (xinoksim) misolida ko'rib chiqaylik:



Bu bir kimyoviy birikmaning ikki xil shaklidir. Eritmada u yoki bu shakl mavjud bo'lishi mumkin, shunga qarab eritmaning rangi turlicha bo'ladi. Eritma rangining o'zgarishi eritmadagi kislota va asosning miqdoriga bog'liq. Xromofor nazariyasiga binoan, oraliq birikmalarning rangi faqatgina molekulaning xinoid strukturasi bilan emas, balki ularda *xromofor gruppalari* ($-N=N-$, $-NO_2$, $-NO$, $>C=C<$, $>C=O$) ning mavjudligi bilan bog'liq. Xromofor gruppalari mavjud bo'lgan organik birikmalar eritmalariga *auksoxrom gruppalari* deb ataluvchi gruppalarning ($-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$) kiritilishi eritma rangini chuqurlashtiradi, ya'ni kuchaytiradi. Shunday qilib, *indikatorlar rangining o'zgarishi uchun xromofor gruppalari paydo bo'lishi yoinki yo'qolishi, bir xromofor gruppaga o'rniga ikkinchisi paydo bo'lishi kerak. Agar xromofor gruppasi boshqa gruppaga aylansa, eritma rangi yo'qoladi.*

Indikatorlarning ion-xromofor nazariyasi. Indikatorlar rangining o'zgarishini ham molekulalar dissotsiatsiyasi bilan, ham molekula ichidagi qayta gruppalanish (tautomeriya) bilan tushuntiruvchi nazariyaga *indikatorlarning ion-xromofor nazariyasi* deyiladi. Hozirgi zamon tushunchalariga binoan, organik birikmalar rangining o'zgarishiga sabab, ular elektron tuzilishining, ya'ni valent bog'larni tashkil qiluvchi elektronlar siljishining va xromoforlar orasida elektron buluti zichligining o'zgarishidir. Ayni birikmaning yorug'lik to'lqinlarini yutishi, uning elektronlarining siljuvchanligiga bog'liq.

Indikatorlarning o'zgarish sohasini topish. Tajribada $[Ind]/[HInd]$ nisbat, ko'pincha, 1:10 va 10:1 bo'lganda indikator rangining sezilarli o'zgarishi aniqlangan. Fenolftalein uchun rang quyidagi hollarda o'zgaradi.

$$K_{ind.}/[H^+]=1/10 \text{ yoki } [H^+]=K_{ind.} \cdot 10, \text{ } pH=-1 \text{ va}$$

$$K_{ind.}/[H^+]=10 \text{ yoki } [H^+]=K_{ind.} \cdot 10^{-1}, \text{ } pH=1.$$

Umumiy holda, $pH=pK_{ind.} \pm 1$ bo'lganda fenolftalein o'z rangini o'zgartiradi. Ushbu formula ko'pchilik indikatorlarning o'zgarish sohasini (15.3-jadval) topishda ishlatilishi mumkin. Masalan, fenolftaleinning o'zgarish sohasi $pH=8 \div 10$.

Ayrim muhim kislota-asosli indikatorlarning o'zgarish sohasi

Indikator	O'zgarish sohasi, <i>pH</i>	Kislotali muhit	Ishqoriy muhit
Timol ko'ki	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Qizil Sariq	Sariq Ko'k
Krezol qizili	1,2 – 2,8 7,4 – 9,0	Qizil Sariq	Sariq Qirmizi-qizil
Metil sarig'i	2,9 – 4,0	Qizil	Sariq
Metil sarig'i	3,1 – 4,4	Qizil	Sariq
Bromkrezol yashili	3,8 – 5,4	Sariq	Ko'k
Metil qizili	4,2 – 6,3	Qizil	Sariq
Xlorfenol qizili	4,8 – 6,4	Sariq	Qizil
Bromtimol ko'ki	6,0 – 7,6	Sariq	Ko'k
Fenol qizili	6,4 – 8,0	Sariq	Qizil
Neytral qizili	6,8 – 8,0	Qizil	To'q sariq
Fenolftalein	8,0 – 10,0	Rangsiz	Qizil
Timolftalein	9,3 – 10,5	Rangsiz	Ko'k

**MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN
SAVOL VA MASALALAR**

1. Kislota-asosli titrlashning mohiyati nimadan iborat?
2. Protolitometrik titrlashning qanday turlarini bilasiz?
3. Atsidimetriya va alkalimetriyada qanday moddalarning eritmaları ishchi eritmalar sifatida ishlatiladi?
4. Titrlash jarayonida *pH* qiymatining o'zgarishini qanday baholash mumkin?
5. Kuchli va kuchsiz kislotalarni ishqorlar eritmaları bilan titrlash egri chiziqlari qanday hosil qilinadi?
6. Indikatorlarning ion, xromofor, ion-xromofor nazariyalarining mohiyati nimada?
7. Indikatorlarning o'zgarish sohasi qanday aniqlanadi?
8. Indikator tanlash nimaga asoslangan?
9. Titrlash xatosi nimaga bog'liq va uning qanday turlari bor?
10. 500 ml eritmada 3,2346 g Na_2CO_3 bor. Shu eritmaning titri, normalligi, HCl bo'yicha titrini toping.
11. 500 ml 0,2000 N HCl eritmasiga titri 0,00360 bo'lgan HCl eritmasi qo'shilganda, hosil bo'lgan eritmaning titri va normalligi topilsin.

12. Agar KOH ning 20 ml eritmasini titrlash uchun titri 0,002698 bo'lgan xlorid kislota eritmasidan 21,56 ml sarflangan bo'lsa, KOH eritmasining normalligi va titri qanday bo'lgan?
13. 0,15 M HCl eritmasini 0,2 M NaOH eritmasi bilan titrlash egri chizig'ini tuzing va titrlash uchun indikator tanlang. Titrlashning pH sakrashini aniqlang.
14. 1,9876 g texnik bura 100 ml hajmli kolbada eritildi va hosil bo'lgan 100 ml eritmadan 25 ml olib titrlanganda, 20,75 ml HCl ($T_{\text{HCl/NaOH}}=0,003696$) sarflandi. Olingan namunadagi $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ning massa ulushini hisoblang.
15. 200 ml hajmli o'lchov kolbasida 15 ml HCl va H_3PO_4 aralashmasi eritildi. Hosil bo'lgan eritmadan 25 ml olib metil sarigi ishtirokida titrlanganda, 0,1 M natriy gidroksid eritmasidan 14,56 ml sarflandi. Shuncha hajmli namunani fenolftalein ishtirokida titrlaganda, shu ishqor eritmasidan 26,76 ml sarflandi. Olingan aralashma tarkibidagi kislotalarning massalarini toping.
16. 0,4280 g kalsiy va bariy karbonatlari aralashmasini titrlash uchun 0,4 M xlorid kislota eritmasidan 15,00 ml sarflangan bo'lsa, aralashmadagi tarkibiy qismlarning massa ulushlarini aniqlang.
17. Tarkibida magniy bo'lgan qotishmaning 2,0248 g tortimi xlorid kislotada eritildi. Eritmadagi magniy natriy gidrofosfat ta'siridan ammoniyli bufer ishtirokida cho'ktirildi. Cho'kma 50 ml hajmli xlorid kislotada ($K=0,9986$; 0,15 M) eritildi. Ortib qolgan kislotani titrlash uchun 27,56 ml natriy ishqori eritmasi ($T=0,003879$) sarflangan bo'lsa, qotishmadagi magniyning massa ulushini toping.
18. Suvning doimiy qattiqligini aniqlash uchun olingan 100 ml suvga 25 ml natriy karbonat eritmasidan ($T_{\text{Na}_2\text{CO}_3/\text{CaO}}=0,002946$) qo'shildi. Hosil bo'lgan kalsiy va magniy karbonatlari cho'kmasi filtrlab olingandan so'ng eritmada qolgan natriy karbonatni titrlashga 19,24 ml xlorid kislota eritmasi sarflandi. Agar kislotaning 20,56 ml 20,00 ml natriy karbonatga ekvivalent bo'lsa, suvning doimiy qattiqligi qanday bo'lgan?
19. 100 ml hajmli o'lchov kolbasida $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ namunasi eritildi. Hosil bo'lgan eritmaning 20 ml ga 0,1258 N NaOH eritmasidan 45,00 ml qo'shildi va ammiakni to'lig'icha haydab yuborish uchun aralashma qizdirildi. Ishqor qoldig'i 17,98 ml xlorid

kislota eritmasida titrlandi. Agar 20,00 ml natriy ishqori 21,00 ml kislotaga ekvivalent bo'lsa, tekshirish uchun olingan namunada qancha massa ammoniy sulfat bo'lgan?

20. HCl eritmasining titrini o'rnatish uchun suvsiz, kimyoviy toza natriy karbonatdan 5,2198 g massasi 500 ml o'lchov kolbasida eritildi. Hosil qilingan natriy karbonat eritmasining 25,00 ml ni titrlash uchun kislota eritmasidan 24,68 ml sarflandi. Kislota eritmasining normalligi, titri, natriy ishqori bo'yicha titrini hisoblang.
21. 2,2436 g kaustik soda eritmasi tayyorlanib, 1,8679 N xlorid kislota eritmaning 31,35 ml bilan titrlandi. Namunadagi Na_2O ning massa ulushini toping.
22. 500 ml hajmli o'lchov kolbasida zichligi 1,19 g/ml bo'lgan xlorid kislota eritmasidan 25 ml solinib, uning hajmi kolbaning belgisiga yetkazildi. Olingan eritmaning 20,00 ml ni titrlash uchun titri 0,02186 bo'lgan natriy ishqori eritmasidan 26,36 ml sarflandi. Dastlabki kislotaning normalligi va massa ulushini aniqlang.
23. 25 ml nitrat kislota eritmasining titrini aniqlash uchun unga 0,09565 N 24,85 ml kaliy ishqori eritmasi qo'shildi. Ortiqcha miqdor ishqorni titrlash uchun 0,58 ml sulfat kislota eritmasi ($K=1,2450$, 0,05 N) sarflandi. Nitrat kislota eritmasining normalligi, titri va kaliy gidroksid bo'yicha titrini toping.
24. 7,0865 g bug'doy uni Kyeldal usuli yordamida ishlanganda, undagi azotdan hosil bo'lgan ammiak kaliy ishqori bo'yicha titri 0,02264 bo'lgan sulfat kislotaning 100,00 ml da yuttirildi. Ammiak yuttirilgandan so'ng eritmaning hajmi suv bilan 200 ml ga yetkazildi. Hosil bo'lgan eritmaning 20,00 ml ni titrlash uchun 0,1056 N kaliy ishqori eritmasidan 19,68 ml sarflandi. Undagi azotning massa ulushini hisoblang.

OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULLARI

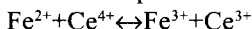
16.1-§. Oksidlanish-qaytarilish usullari

Bu usul (oksredmetriya) oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga asoslangan. Oksredmetriya usullarida ishchi eritmalari sifatida turli xil oksidlovchi va qaytaruvchilarning eritmalari ishlatiladi. Ishchi eritmalarining turlariga ko'ra oksredmetriya usullari *oksidlovchilar bilan titrlash (oksidimetriya)* va *qaytaruvchilar bilan titrlash (reduktometriya)* usullariga bo'linadi. Oksidlovchilar eritmalari bilan qaytaruvchilar, qaytaruvchilar eritmalari bilan oksidlovchilar aniqlanadi. Oksidlovchi titrantlar sifatida KMnO_4 , J_2 , KBrO_3 , H_5JO_6 , KJO_4 , KJO_3 , $(\text{NH}_4)_2[\text{Ge}(\text{NO}_3)_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, NH_4VO_3 va boshqalar, qaytaruvchi titrantlar sifatida FeSO_4 , SnCl_2 , TiCl_3 , CrSO_4 , askorbin kislota, gidroxinon, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ishlatiladi. Ko'pchilik qaytaruvchilarning eritmalari saqlash davomida oksidlanadi, shuning uchun qaytaruvchilar eritmalari bilan titrlash noqulay. Shu bois, ko'pincha, oksidlovchilarni qaytarilgan shaklga keltirib, ularning standart eritmalari bilan titrlanadi. Masalan, Fe^{3+} ioni Fe^{2+} ioniga qaytarilib, so'ngra permanganometrik yoki dixromatometrik usul yordamida aniqlanadi. Bu *taxminiy qaytarish* usullari deyiladi. Ayrim hollarda, titrant sifatida barqaror bo'lgan qaytaruvchilar ishlatiladi. Bunday titrant yordamida qaytaruvchilarni aniqlash uchun ular oldin oksidlanadi, keyin barqaror qaytaruvchilar eritmalari bilan titrlanadi. Bunday usullar *taxminiy oksidlash* usullari deb yuritiladi. Oksredmetriya usullari oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida bevosita qatnashmaydigan moddalarni ham aniqlash uchun ishlatilishi mumkin, masalan, kalsiyni aniqlashda, u mo'l oksalat kislota eritmasi ta'siridan kalsiy oksalat shakliga o'tkaziladi. So'ng ortib qolgan oksalat kislota kaliy permanganat eritmasi bilan titrlanadi.

16.2-§. Oksredmetrik titrlash egri chiziqlari

Titrlash davomida oksidlanish-qaytarilish potentsiali o'zgarib boradi. Agar shu o'zgarish hisobga olib borilsa va hosil bo'lgan

qiymatlar koordinata o'qiga qo'yilsa, titrlash egri chiziqlari yuzaga keladi. Titrlash davomida o'zgarayotgan potensial Nernst tenglamasi yordamida hisoblanadi. Misol tariqasida Fe^{2+} ionini Ce^{4+} ioni bilan



reaksiya bo'yicha titrlashni ko'rib chiqsak, titrlash davomida o'zgaradigan potensial qiymati quyidagicha hisoblanadi:

a) Ekvivalentlik nuqtasigacha eritmada faqat Fe^{3+}/Fe^{2+} jufti bo'lib, potensial

$$E_{030} = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

formula yordamida hisoblanadi, bunda reaksiya davomida $[Fe^{3+}]/[Fe^{2+}]$ nisbat ortib boradi.

b) Ekvivalentlik nuqtasida eritmada $[Ce^{3+}] = [Fe^{3+}]$ va $[Ce^{4+}] = [Fe^{2+}]$ muvozanat o'rnatiladi. Bu nuqtada

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E$$

bo'lganligi bois potensialni hisoblash uchun yuqoridagi va

$$E_3 = E_{o, Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

tenglamalar qo'shiladi, bu tenglamalardagi $E_{o, Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 V$ va $E_{o, Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,45 V$ bo'lganligi hisobga olinsa,

$$\begin{aligned} 2E &= 1,45 + 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} = \\ &= 1,45 + 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]}, \end{aligned}$$

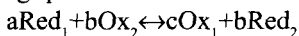
bu yerdagi

$$\lg \frac{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]} = 0$$

bo'ladi, chunki o'rnatilgan muvozanatga ko'ra

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Bundan $2E_e = 1,45 + 0,771$ kelib chiqadi. Demak, ekvivalentlik nuqtasida potensial $E_e = (1,45 + 0,771)/2 = 1,11 V$ yoki umumiy holda, ekvivalentlik nuqtasidagi potensial



reaksiya uchun

$$E_1 = \frac{bE_{o,1} + aE_{o,2}}{a + b}$$

formula yordamida hisoblanadi (bu yerda, a va b – berilgan va qabul qilingan elektronlar soni).

d) Ekvivalentlik nuqtasidan so'ng eritmada faqat Ce^{4+}/Ce^{3+} juft bo'ladi va potensial

$$E_2 = E_{o,Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059 \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

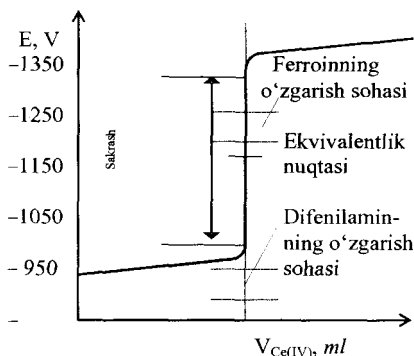
formulasi yordamida hisoblanadi. Titrash davomida hisoblangan potentsiallar 16.1-jadvalda keltirilgan.

16.1-jadval

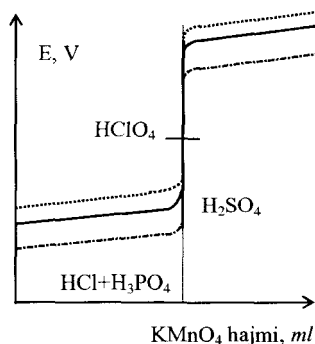
Temir (II) sulfatni Ce (IV) bilan titrlash natijalari

Ce(SO₄)₂ 0,1 N, ml	Fe²⁺ qoldig'i, %	Konsentrasiyalar nisbati	E, V	ΔE/Δs
0,001	100	0,001/100	0,476	-
0,1	99,9	0,1/99,9	0,594	1,18
1	99	1/99	0,653	0,0065
10	90	10/90	0,712	0,006
50	50	50/50	0,771	0,0015
90	10	90/10	0,83	0,0015
99	1	99/1	0,889	0,0065
99,9	0,1	99,9/0,1	0,948	0,065
100	0		1,11	1,62
100,1	0,1% Ce ⁴⁺	0,1/100	1,273	1,63
101	1 % Ce ⁴⁺	1/100	1,332	0,065
110	10% Ce ⁴⁺	10/100	1,391	0,0065

Agar jadvaldagi qiymatlar asosida ordinata o'qiga potensial, absissa o'qiga titrant hajmi qo'yilsa, titrlash egri chizig'i paydo bo'ladi (16.1-chizma). Qaytaruvchilarni oksidlovchilar bilan titrlashda potensial ko'tariladi, oksidlovchilarni qaytaruvchilar bilan titrlashda esa pasayadi.



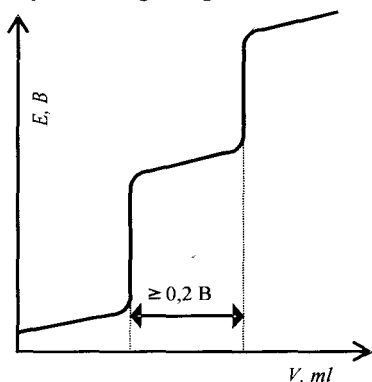
16.1-chizma. FeSO_4 ni $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ bilan titrlash egri chizig'i



16.2-chizma. FeSO_4 ni KMnO_4 bilan titrlash egri chizig'iga kislotada tabiiati ta'siri

Oksredmetrik titrlash egri chiziqlari va ulardagi sakrash protolitometrik titrlash egri chiziqlaridan farqli ravishda tarkibiy qismlarning konsentratsiyalariga bog'liq emas. Oksredmetrik titrlash egri chiziqlarining shakli tarkibiy qismlar normal potentsiallari, harorat, komplekslanish, cho'kish va eritmaning pH qiymatiga, hatto qo'llaniladigan kislotaning tabiatiga (16.2-chizma) ham bog'liq.

Agar sistemaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali katta bo'lsa, oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari oxirigacha boradi va bunday holda bevosita titrlashni qo'llash mumkin. Aks holda, bilvosita titrlashdan foydalanishga to'g'ri keladi.



16.3-chizma. Ikki moddani titrlash

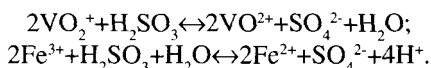
Titrlash egri chiziqlari simmetrik va nosimmetrik bo'ladi. Egri chiziqning simmetrik yoki nosimmetrik bo'lishi qaytaruvchi beradigan va oksidlovchi qabul qiladigan elektronlar soniga, oksidlovchi va qaytaruvchilarning normal oksred potentsiallari qiymatiga va boshqalarga bog'liq. Masalan, temir (II) ni seriy (IV) bilan titrlash egri chizig'i simmetrik, temir (II) ni kislotali muhitda permanganat bilan titrlash egri chizig'i esa nosimmetrikdir.

Eritmada ikki yoki undan ortiq qaytaruvchi (oksidlovchi) bo'lsa, ularning normal potentsiallari orasidagi farq $\geq 0,2$ V bo'lganda aralashmadagi tarkibiy qismlar tabaqalanib titrlanadi (16.3-chizma).

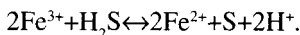
Titrlash egri chizig'ida tarkibiy qismlar soniga teng sakrashlar hosil bo'ladi. Olingan misolda aralashmada ikkita tarkibiy qism bo'lib, ularning har biriga alohida sakrash mos keladi.

16.3-§. Taxminiy qaytarish hamda oksidlash usullari

Biz yuqorida bu usullardan foydalanishni aytib o'tgan edik. Ularni qo'llaganda ham ayrim qiyinchiliklar yuzaga keladi. Masalan, aniqlanadigan moddani ma'lum oksidlanish darajasiga o'tkazish kerak bo'lsin. Qaytarishni to'la o'tkazish uchun, odatda, qaytaruvchidan ortiqcha miqdor qo'shiladi. Ortgan qaytaruvchini esa qaytarish tugagandan so'ng to'liq ajratish mumkin bo'lishi kerak. Bu esa qaytaruvchi tanlashni juda chigallashtiradi. Shu bois qaytaruvchilarning xossalarini aniq bilish talab etiladi. Binobarin, ayrim muhim qaytaruvchilarni qisqacha ko'rib chiqamiz. *Uchuvchan qaytaruvchilar* sifatida SO_2 gazi, H_2SO_3 yoki sulfit tuzlarining eritmaları ishlatilishi mumkin. Masalan, vanadiy (V) ni vanadiy (IV) gacha, Fe^{3+} ni Fe^{2+} gacha yoki boshqa moddalarni qaytarish uchun H_2SO_3 dan foydalanish mumkin:



Ortiqcha H_2SO_3 esa eritmadan qaynatish yo'li bilan parchalab, SO_2 uchirib yuboriladi. Agar eritmadan CO_2 oqimi o'tkazilsa bu jarayon tezlashadi, shu bilan birga CO_2 aniqlanuvchi moddani havo kislorodi bilan oksidlanishdan saqlaydi. Fe^{3+} ni qaytarishda goho H_2S ham ishlatiladi:



Ortiqcha H_2S eritmani qaynatganda uchib ketadi. Biroq, ko'pchilik elementlar H_2S ta'siridan cho'kma hosil qilganligi uchun bu usul chegaralangandir. Bundan tashqari, hosil bo'lgan S titrlashga birmuncha xalaqit beradi. Agar qaytaruvchi *eritmada* bo'lsa, u shunday mo'tadil bo'lishi kerakki, faqat aniqlanadigan moddanigina qaytarsin va titrant bilan ta'sirlashmasin.

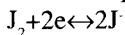
16.4-§. Ekvivalent nuqta

Oksidlanish-qaytarilish usullarida ekvivalent nuqta qator hollarda titrlanuvchi modda yoki titrant rangining titrlash davomida o'zgarishiga qarab aniqlanadi.

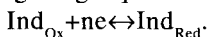
Permanganometriyada ekvivalentlik nuqtasigacha eritma rangsiz bo'ladi. Eritmada qaytaruvchi tugagandan so'ng qo'shilgan dastlabki tomchi kaliy permanganat eritmani pushti rangga bo'yaydi. Shu payt titrlash to'xtatiladi. Yod eritmasi bilan yoki yod hosil bo'lishiga asoslangan titrlashda ekvivalentlik nuqtasi kraxmal yordamida (rangsiz eritma yorqin ko'k tusga kiradi, qaytaruvchilar ta'sirida ko'k rang yo'qoladi) aniqlanadi. Titrlashning ayrim hollarida (titanometriya) ekvivalentlik nuqtasi qaytaruvchilar ishtirokida temir (III) rodanidning qonsimon qizil rangi yo'qolishi asosida aniqlanadi. Shuni ta'kidlash kerakki, rangning yo'qolishi yoki rang intensivligining kamayishi asosida oxirgi nuqtani topish aniqligi ancha past. Yuqorida keltirilgan moddalar: kraxmal, temir (III) rodanid spetsifik reaktivlar (indikatorlar) qatoriga kiradi. Biroq, ularni hamma oksidlanish-qaytarilish usullariga ham tatbiq etib bo'lmaydi. Bu moddalar rangining o'zgarishi eritmaning oksidlanish-qaytarilish potentsiali o'zgarishiga bog'liq emas. Hozirgi vaqtda o'z rangini eritmaning oksred potentsiali o'zgarishi bilan o'zgartiradigan oksred indikatorlar ko'p ishlatiladi.

Oksred (redoks) indikatorlar organik birikmalar bo'lib, ularning oksidlangan va qaytarilgan shakllari turli rangga ega. Bu moddalar eritmalarining ranglari oksidlanish-qaytarilish potentsialining tegishli qiymatlarida o'zgartiradi. Boshqacha qilib aytganda, redoks indikatorlar o'z ranglarini ma'lum pH qiymatida o'zgartiruvchi kislota-asosli indikatorlarni eslatadi. Shuni nazarda tutish kerakki, potensial titrlanuvchi eritmaning pH qiymatiga ham bog'liq bo'ladi. Shu bois ishlatilayotgan redoks-indikator o'z rangini pH ning ekvivalentlik nuqtasiga to'g'ri kelmaydigan, boshqa qiymatida o'zgartirishi ham mumkin. Eritmada ortiqcha miqdor oksidlovchining paydo bo'lishi indikatorning oksidlanishiga olib keladi, bunda uning rangi boshqa tusga o'tadi. Ortiqcha miqdor qaytaruvchi esa indikatorni qaytaradi. Oksred indikatorlar quyidagi talablarga javob berishi kerak: sezgir bo'lishi; faqat ekvivalent nuqtadagina reaksiyaga kirishishi; oksidlangan va qaytarilgan shakllarda ranglari keskin farq qilishi; ozgina qism indikator ishlatilganda ham uning rangi o'zgarishi sezilarli bo'lishi; indikator rangining o'zgarish sohasi kichik bo'lishi; ya'ni

uning rangi potensialning kichik oralig'ida o'zgarishi va u titrlash sakrashi bilan mos kelishi; indikator kislorod, uglerod (IV)-oksid va yorug'lik ta'siriga chidamli, barqaror bo'lishi lozim. Odatda, titrlashda eritmaga indikatorndan kam miqdorda (bir-ikki tomchi) qo'shiladi. Eritma potensialining o'zgarishiga qarab redoks indikatorlarning muvozanat holati o'zgaradi. Misol tariqasida,



systemasini olsak, erkin yod qo'ng'ir rangli, yodid ion esa rangsiz. Yodid ion sistemaning oksred potensialidan katta potentsialli moddalar ta'siridan yodgacha oksidlanadi, sistema oksred potensialidan kichik potentsialli moddalar ishtirokida esa yod yodid ioniga qaytariladi. Yodid-yod indikator systemasining ta'siri titrlanuvchi sistema va indikatorning oksred potentsiallari nisbatiga asoslangan. Redoks indikator rangining paydo bo'lishi yoki yo'qolishi, uning har ikkala shakli orasidagi muvozanatga bog'liq:



Bunday oksred sistema uchun:

$$E = E_{o, \text{Ind}} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]}$$

bu yerda, E — indikator sistemasi oksred potentsiali, $E_{o, \text{Ind}}$ — indikator sistemasi normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali, n — yo'qotiluvchi yoki qabul qilinuvchi elektronlar soni. Indikatorning muayyan rangli shaklini hosil qilish uchun sistema ma'lum oksred potentsialiga ega bo'lishi kerak. Indikatorning rangi va yorqinligi $[\text{Ind}_{\text{Ox}}]/[\text{Ind}_{\text{Red}}]$ nisbatga bog'liq.

Yuqoridagidan:

$$\frac{n(E - E_{o, \text{Ind}})}{0,059} = \lg \frac{[\text{Ind}_{\text{Ox}}]}{[\text{Ind}_{\text{Red}}]} = \lg K$$

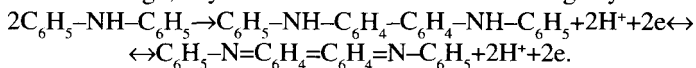
ekanligi ma'lum. Indikator rangining paydo bo'lishi oksidlanish-qaytarilish potentsialining ma'lum sohasiga bog'liq, bu soha indikatorning *o'zgarish sohasi* deyiladi. U quyidagi formula bilan hisoblanadi:

$$E = E_{o, \text{Ind}} + \frac{0,059}{n}$$

Ayrim indikatorlarning o'zgarish sohalari va ularni qo'llash sharoitlari 16.2-jadvalda keltirilgan. 16.2-jadvalda keltirilgan oksred indikatorlar orasida temir (II) bilan 1,10-fenantrolinning hosil qilgan

kompleksi – ferroin va difenilamin, ularning turli hosilalari muhim bo‘lib, oksredmetriyada keng qo‘llaniladi.

Difenilamin $pH=0$ bo‘lganda oksidlanib, oldin rangsiz difenilbenzidinga, keyin esa binafsha difenilbenzidinga aylanadi:



16.2-jadval

Ayrim oksred indikatorlarning o‘zgarish sohalari

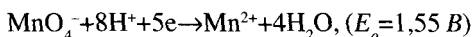
Indikator	Oksidlan-gan shakli	Qaytaril-gan shakli	O‘zgarish sohasi, V	Sharoit
Temir (II) 5-nitrozo-1,10-fenantrolinat	Och havorang	Qizil-binafsha	+1,25	1 M H ₂ SO ₄
2,3’’-Difenilamin dikarbon kislota	Ko‘k-binafsha	Rangsiz	+1,12	7–10 M H ₂ SO ₄
Temir (II) 1,10-fenantrolinat	Och havorang	Qizil	+1,11	1 M H ₂ SO ₄
Erioglyutsin A	Qizil	Sariq-yashil	+0,98	0,5 M H ₂ SO ₄
Difenilaminosul-fokislota	Qizil-binafsha	Rangsiz	+0,85	Suyultirilgan kislota
Difenilamin	Binafsha	Rangsiz	+0,76	Sulfat kislota, kons.
n-Etoksizrizoidin	Sariq	Qizil	+0,76	Suyultirilgan kislota
Metilen ko‘ki	Ko‘k	Rangsiz	+0,53	1 M kislota
Indigotetrasulfonat	Ko‘k	Rangsiz	+0,36	1 M kislota
Fenosafranin	Qizil	Rangsiz	+0,28	1 M kislota

16.5-§. Oksredmetriya usullarining sinflanishi

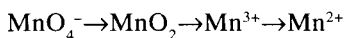
Oksidlovchi va qaytaruvchiga qarab oksredmetrik analiz bir necha usullarga bo‘linadi.

Permanganatometriyada ishchi eritma sifatida KMnO₄ ning 0,02 yoki 0,05 N (ayrim hollarda, 0,1 N) eritmaları ishlatiladi.

Titrlash kislotali, neytral va ishqoriy muhitlarda o‘tkaziladi. Kislotali muhitda titrlaganda MnO₄⁻ ion Mn²⁺ iongacha

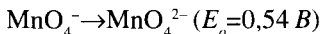


qaytariladi. Ushbu reaksiya davomida marganetsning qaytarilishi

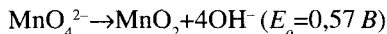


bosqichlar orqali o'tadi.

Ishqoriy muhitda oldin



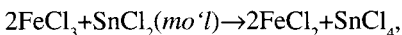
va keyin



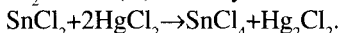
reaksiyalar sodir bo'ladi. Ekvivalentlik nuqtasigacha permanganat eritmasining rangsizlanishi kuzatilib, oxirgi nuqtada eritma permanganatning pushti rangiga bo'yaladi.

Kislotali muhitda permanganat ta'siridan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$, H_2O_2 , H_3AsO_3 , HJ , H_2SO_3 , H_2S , HNO_2 , $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, SCN^- , Fe^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Ge^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Tl^+ va boshqalar, ishqoriy muhitda formiat, yodid, yodat, sianid, rodanid va qator organik birikmalar oson oksidlanadi. Permanganat kuchli oksidlovchidir, shuning uchun eritmada xlorid ion bo'lsa, xloridning oksidlanishi tufayli xato yuzaga keladi. Shu bois bu usul tarkibida xlorid bo'lgan moddalarni aniqlashda qo'llanilmaydi (7-bobda ko'rsatilgan holatlardan tashqari). Permanganometriya usulidan oksidlovchilarni aniqlash uchun ham foydalaniladi. Bu holda oksidlovchi biror qaytaruvchi ta'sirida qaytarilgan shaklga keltirilishi kerak.

Masalan,

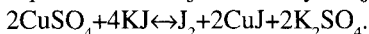


ortiqcha miqdor SnCl_2 simob (II) xlorid yordamida oksidlanadi:

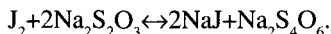


Hosil bo'lgan kalomel (Hg_2Cl_2) titrlashga deyarli ta'sir etmaydi. Dixromatni aniqlash uchun eritmaga Mor tuzi eritmasidan mo'l miqdor qo'shib, ortgan temir (II) ioni permanganat bilan titrlanadi va hk.

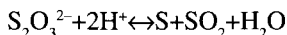
Yodometriyada ish eritmaları sifatida J_2 ning KJ dagi 0,1 N va $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ ning 0,1; 0,05 N eritmaları ishlatiladi. Yod bilan kislotali, neytral yoki kuchsiz asosli muhitlarda ham titrlash mumkin. Kuchli ishqoriy muhitda yodometrik titrlashning imkoni yo'q, chunki yod ishqor bilan ta'sirlashib, gipoyodit hosil qiladi. Yodometriyada titrlashning oxirgi nuqtasi kraxmal yordamida topiladi. Kraxmal yod bilan rangli birikma hosil qilishi ma'lum, gipoyodit bilan esa rangli birikma hosil bo'lmaydi. Bu usulda oksidlovchilarni aniqlash uchun eritmaga kaliy yodidning 10-15 % li eritmasi qo'shiladi, natijada erkin yod ajralib chiqadi:



Reaksiyada ajralib chiqqan yod natriy tiosulfatning standart eritmasi yordamida kraxmal ishtirokida titrlanadi:

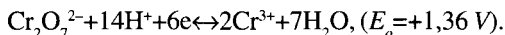


Shuning uchun ham, ko'pincha, natriy tiosulfat eritmasi ish eritma hisoblanadi. Mazkur reaksiyalarda sistemaning potentsiali pH ga bog'liq emas. Shu bois, natriy tiosulfat kuchli kislotali muhitdan to $pH=9$ bo'lgan qiymatgacha qo'llanilishi mumkin. Natriy tiosulfat eritmasi ancha barqaror (erigan kislorod uni sekin oksidlaydi) bo'lib, bu modda kuchli qaytaruvchi sanaladi. Biroq, natriy tiosulfatni kuchli mineral kislotalar



va ayrim bakteriyalar parchalaydi. Kraxmal sovuq suvda yomon eriganligi uchun uni suvda qizdirganda, kolloid eritma hosil bo'ladi. Kraxmalning sezuvchanligi uncha yuqori bo'lmasa-da, sezuvchanlikni kaliy yodid ishtirokida oshirish mumkin. Yod molekulasini kraxmaldan hosil bo'ladigan dekstrinlarning ichida «qolib ketadi» va molekuladagi yod atomlari orasidagi masofa $2,66 \text{ \AA}$ o'rniga $3,06 \text{ \AA}$ bo'ladi, oqibatda bu «yodli kraxmal» nurni $340^\circ C$ da hosil bo'ladigan yod bug'laridan ko'ra bir necha ming marta ortiq yutadi, natijada, rang paydo bo'ladi. Kraxmal ayrim oksidlovchilarni qaytarishi ham mumkin, shu bois, u titrlashning oxirida solinadi. Issiq eritmalarda kraxmalning sezuvchanligi past bo'lganligi uchun titrlash sovuq eritmalarda o'tkaziladi.

Dixromatometriya yoki xromatometriyada ish eritmasi sifatida $K_2Cr_2O_7$ ning $0,05$ va $0,1 N$ eritmaları ishlatiladi. $K_2Cr_2O_7$ 2 marta qayta kristallangandan so'ng birlamchi standart bo'la oladi. Dixromat bilan biror qaytaruvchi titrlanayotgan bo'lsa, $Cr_2O_7^{2-}$ ion xrom (III) ionigacha qaytariladi:



Bu reaksiyada hosil bo'lgan yashil (sharoitga mos ravishda binafshagacha) rangli xrom (III) ion ham, dixromat ion ham oxirgi nuqtani aniqlashga imkon bermaydi. Shuning uchun ham indikator sifatida difenilamin yoki fenilantranil kislota eritmaları ishlatiladi. Difenilamin indikatorini dixromat ta'siridan $0,76 V$ potentsialda oksidlanadi, uning oksidlanish potentsiali aniqlanadigan moddaning potentsialiga yaqin bo'lishi kerak. Shunda aniqlik yuqori bo'ladi. Xromatometriya usuli, amalda, permanganat singari keng qo'llaniladigan usuldur.

Bu usullardan tashqari serimetriya (ish eritmasi $Ce(SO_4)_2$, $0,1 N$), bromatometriya (ish eritmasi $KBrO_3$ ning $0,1 N$ eritmasi) va boshqalar ishlatiladi.

**MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN
SAVOL VA MASALALAR**

1. Oksredmetriya usullari nimaga asoslangan?
2. Oksredmetriya usullarining bir-biridan farqlarini aytib bering.
3. Oksredmetriya usullarida qanday konsentratsiyali, qaysi ish eritmalari ishlatiladi?
4. Titrlash egri chizig'ini hosil qilish uchun ekvivalentlik nuqtasigacha, ekvivalent nuqtada va undan keyin potentsiallar qanday hisoblanadi?
5. Oksidlovchilarni va qaytaruvchilarni aniqlash usullarini tushuntiring.
6. Oksredmetriyada oxirgi nuqtani qanday topish mumkin?
7. Redoks indikatorlarning o'zgarish sohasi qanday topiladi? Ular qanday tanlanadi?
8. 0,1 N FeSO_4 eritmasini 0,1 N KMnO_4 eritmasi bilan $[\text{H}^+]=1 \text{ mol/l}$ bo'lganda titrlash egri chizig'ini tuzing.
9. 0,05 N 250 ml KMnO_4 eritmasini tayyorlash uchun necha gramm toza modda kerak?
10. Temir bo'yicha titri 0,002654 bo'lgan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ eritmasidan 500 ml tayyorlash uchun necha gramm qayta kristallangan $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ kerak?
11. 25 ml titri 0,006897 bo'lgan $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ eritmasini titrlash uchun 24,35 ml KMnO_4 eritmasi sarflangan bo'lsa, uning normalligi, titri va $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ bo'yicha titrini toping.
12. Agar 0,2367 g As_2O_3 ni titrlash uchun 35 ml yod eritmasi sarflangan bo'lsa, shu eritmaning normalligi qanday bo'lgan?
13. Tarkibida 98,65 % temir bo'lgan qotishmaning 0,1246 g massasi havosiz joyda sulfat kislotada eritildi. Hosil bo'lgan eritmani titrlash uchun 0,05 N kaliy permanganat eritmasidan necha millilitr talab etiladi?
14. Massasi 1,3478 g bo'lgan texnik natriy sulfit namunasi eritilgandan so'ng unga 0,12 N yod eritmasi qo'shildi. Ortib qolgan yodni titrlash uchun 200 ml da 2,4598 g $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ bo'lgan eritmadan 36,54 ml sarflandi. Namunadagi natriy sulfitning massa ulushini toping.
15. 30 ml KJ eritmasiga KJO_3 va kislotada qo'shildi. Ajralib chiqqan yodni titrlash uchun 0,24 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ eritmasidan 32,56 ml sarflandi. Analiz uchun olingan kaliy yodid eritmasining 1 litrida necha gramm KJ bo'lgan?

16. Tarkibida qo'rg'oshin bo'lgan, massasi 3,0124 g qotishma eritilib, undagi qo'rg'oshin $PbCrO_4$ shaklida cho'ktirildi. Cho'kmaga kislota ishtirokida kaliy yodid eritmasidan mo'l qo'shilgandan keyin ajralib chiqqan yodni titrlash uchun 0,098 N $Na_2S_2O_3$ eritmasidan 8,5 ml sarflangan bo'lsa, qotishmadagi qo'rg'oshinning massa ulushini aniqlang.
17. 25,00 ml kislorod bo'yicha titri 0,0007895 bo'lgan kaliy permanganat eritmasiga kaliy yodid qo'shilganda, ajralib chiqqan yodni titrlash uchun 33,50 ml natriy tiosulfat eritmasi sarflangan bo'lsa, shu eritmaning mis bo'yicha titri toping.

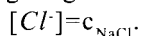
CHO'KTIRISHGA ASOSLANGAN TITRIMETRIK ANALIZ

17.1-§. Cho'ktirish reaksiyasiga asoslangan titrimetrik analiz

Bu analiz tekshiriladigan moddani kam eruvchan cho'kma shaklida cho'ktirishga asoslangan. Kumush, bariy, simob, qo'rg'oshin, rux singari metall ionlarni cho'ktirishga asoslangan reaksiyalarning ahamiyati kattaroqdir. Cho'ktirish usullarida ishlatiladigan reaksiyalar ham titrimetriyada ishlatiladigan barcha talablarga javob berishi kerak. Ulardan tashqari, hosil bo'ladigan cho'kma mumkin qadar kam eruvchan va barqaror bo'lishi talab etiladi. Cho'ktirish usullari cho'ktirish nazariyasi (8-bob)ga asoslangan. Cho'ktirish nazariyasi kam eriydigan moddalarning eruvchanligini aniqlash, kam eriydigan birikmaning eruvchanligi tufayli aniqlanadigan moddaning ekvivalentlik nuqtasi yaqinida yo'qotilishini hisoblash, titrlashning istalgan paytidagi kechishini tasavvur qila bilish, titrlash egri chizig'ini tuzish, titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun indikator tanlash, uning zaruriy konsentratsiyasini hisoblash, aniqlikka ta'sir etadigan omillarni baholash singari masalalarni hal etishda muhimdir.

17.2-§. Titrlash egri chiziqlari

Cho'ktirish usullari orasida *argentometriya* va *merkurometriya* keng qo'llanilib kelinadi. Titrlash egri chiziqlarini argentometriya usuli misolida ko'rib chiqamiz. Faraz qilaylik, 0,1 N natriy xloridning 100 ml eritmasi 0,1 N kumush nitratning standart eritmasi yordamida titrlanayotgan bo'lsin. Titrlash davomida AgCl cho'kmasi hosil bo'ladi. Titrlashning boshlanishida natriy xlorid kuchli elektrolit bo'lganligi uchun ion holda bo'ladi, ya'ni,



Agar shu hol uchun pCl qiymatini hisoblasak:

$$pCl = -\lg c_{NaCl} = -\lg 10^{-1} = 1.$$

0,1 N NaCl ning 100 ml eritmasiga 50; 90; 99; 99,9 ml 0,1 N AgNO₃ eritmasidan qo'shsak, titrlash davomida xlorid ioni konsentratsiyasining kamayishi va, demak, pCl qiymatining oshishini ko'ramiz. Titrlash davomida kuzatiladigan bu o'zgarishlarni 17.1-jadval shaklida tasvirlasak, bu qiymatning oldin sekin, ekvivalentlik nuqta yaqinida keskin o'zgarishini ko'ramiz. Titrlash davomida eritma konsentratsiyasi suyultirilish natijasida kamayadi.

Xloridning o'zgargan konsentratsiyasi

$$[Cl^-] = \frac{V_{NaCl} - V_{AgNO_3}}{V_{NaCl} + V_{AgNO_3}} c_{NaCl}$$

formula bilan topiladi.

Ekvivalentlik nuqtasida

$$[Ag^+][Cl^-] = K_s^o = 1,7 \cdot 10^{-10}$$

bo'lganligi uchun

$$pAg + pCl = 10 - \lg 1,7 = 9,77$$

$$\text{va } pAg + pCl = 4,885 \approx 4,89.$$

Ekvivalentlik nuqtasidan so'ng kumush nitratning suyultirilishi natijasida hosil bo'lgan yangi konsentratsiyasi (cho'kmaning erishi hisobga olinmaganda)

$$[Ag^+] = \frac{V_{AgNO_3} - V_{NaCl}}{V_{AgNO_3} + V_{NaCl}} c_{AgNO_3}$$

formula bilan hisoblanadi. Hisoblangan [Ag⁺] bo'yicha [Cl⁻] va pCl topiladi.

17.1-jadval

0,1 N NaCl eritmasini 0,1 N AgNO₃ eritmasi bilan titrlash

V _{AgNO₃} , ml	V _{NaCl} , ml	[Cl ⁻]	pCl	[Ag ⁺]	pAg	ΔpCl/ΔV
0	100	10 ⁻¹	1	—	—	—
50	50	5·10 ⁻²	1,3	1,7·10 ⁻⁸	7,77	0,006
90	10	10 ⁻²	2	3,4·10 ⁻⁸	7,47	0,018
99	1	10 ⁻³	3	1,7·10 ⁻⁷	6,77	0,11
99,9	0,1	10 ⁻⁴	4	1,7·10 ⁻⁶	5,77	1,1
100	0	1,3·10 ⁻⁵	4,89	1,3·10 ⁻⁵	4,89	8,87
100,1	0,1 AgNO ₃	1,7·10 ⁻⁶	5,77	10 ⁻⁴	4	8,88
101	1 AgNO ₃	1,7·10 ⁻⁷	6,77	10 ⁻⁵	3	1,1
110	10 AgNO ₃	1,7·10 ⁻⁸	7,77	10 ⁻²	2	0,11

Agar 17.1-jadvaldagi qiymatlar asosida titrlash egri chizig'i tuzilsa, uning ko'rinishi eritmadagi moddalarning konsentratsiyalariga bog'liq ravishda turli xil bo'lishi mumkin (17.1-chizma).

17.1-chizmadan ko'rinadiki, natriy xlorid eritmasini kumush nitrat eritmasi bilan titrlaganda simmetrik egri chiziq hosil bo'ladi. 1 N eritmalar ishlatilganda titrlash sakrashi 0,1 N eritmalar ishlatilganidan ko'ra katta bo'ladi. Titrlash sakrashining qiymati hosil bo'ladigan cho'kmalarning eruvchanlik ko'paytmasi qiymatlariga ham bog'liq. Eng katta sakrash eruvchanlik ko'paytmasi eng kichik bo'lgan kumush yodidga to'g'ri keladi (17.2-chizma).

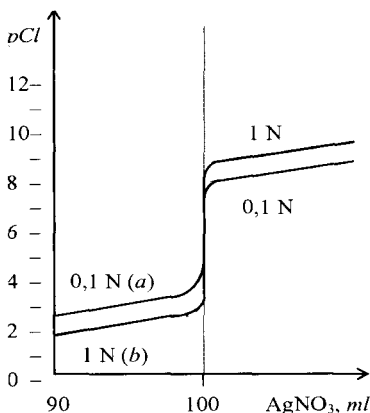
Bulardan tashqari, titrlash egri chiziqlarining shakli harorat, kompleks hosil bo'lish reaksiyalari, eritmaning ion kuchi va tuz tarkibi va boshqalarga bog'liq. Yanada aniqroq titrlash egri chizig'i olish uchun kumush xlorid cho'kmasining erishi natijasida hosil bo'lgan xlorid va kumush ion konsentratsiyalarini ham hisobga olish kerak. Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha xlorid ion

$$[Cl^-] = \frac{V_{Cl} N_{Cl} - V_{Ag} N_{Ag}}{V_{Cl} + V_{Ag}} + K_{s, AgCl}^o [Ag^+]$$

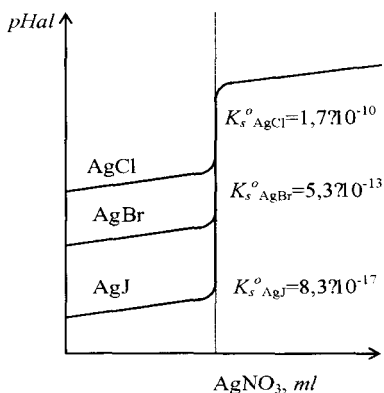
va ekvivalentlik nuqtasidan keyin kumush ion

$$[Ag^+] = \frac{V_{Ag} N_{Ag} - V_{Cl} N_{Cl}}{V_{Cl} + V_{Ag}} + K_{s, AgCl}^o [Cl^-]$$

konsentratsiyalari hisoblanadi.



17.1-chizma. Natriy xlorid eritmalarini titrlash egri chiziqlari



17.2-chizma. Titrlash sakrashiga cho'kmalar eruvchanlik ko'paytmasining ta'siri

Bu formulalarda ion kuchi hisobga olinmagan va termodinamik eruvchanlik ko'paytmasi real eruvchanlik ko'paytmasiga teng, deb olingan.

17.3-§. Cho'ktirish usullarining sinflanishi

Cho'ktirish usullari argentometriya, merkurometriya, sulfatometriya va boshqalarga bo'linadi.

Argentometriya usulida ish eritmasi sifatida AgNO_3 ning 0,1 N eritmasi ishlatiladi. Argentometriya usuli Gey-Lyussak, Mor, Folgard va Fayans usullariga bo'linadi. *Gey-Lyussak usuliga* binoan AgNO_3 bilan galogenidlar orasidagi reaksiyada titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun indikatorlar ishlatilmaydi. Bu usulda titrlashning oxirgi nuqtasi loyqa eritmaning tiniqlashishi asosida (*tiniqlashish usuli*) topilgan. Bunday tarzda oxirgi nuqtani topish noaniq va ko'p vaqtni talab etadi, chunki titrantning har bir keyingi ulushi loyqa eritma tiniqlashgandan so'ng qo'shiladi. Bu esa ancha vaqtni talab etadi. Bu usulda ikki eritmaning bir xil loyqalanishi asosida ham oxirgi nuqta topiladi. Buning uchun xlorid eritmasining bir qismiga bir tomchi kumush nitratning standart eritmasi, ikkinchisiga esa bir tomchi natriy xloridning standart eritmasi qo'shiladi, agar ikkala eritma bir xil loyqalansa, titrlash to'xtatiladi.

Mor usulida oxirgi nuqtani topish uchun indikator sifatida kaliy xromat eritmasi ishlatiladi. Galogenidlarni kumush nitrat bilan titrlash davomida ekvivalentlik nuqtasigacha tushayotgan cho'kmada o'zgarish bo'lmaydi, ekvivalentlik nuqtasiga yetgandan so'ng ortiqcha qo'shilgan bir tomchi kumush nitrat eritmasi Ag_2CrO_4 ning qizil cho'kmasi tushishiga olib keladi. Bu usul faqat xloridlar va bromidlarni aniqlash uchun qo'llaniladi, undan yodid va rodanidlarni aniqlashda kolloid sistemalar hosil bo'lganligi va oxirgi nuqtani topish qiyinligi uchun foydalanib bo'lmaydi. Masalan, xloridlarni aniqlash uchun kaliy xromatning zaruriy konsentratsiyasi quyidagicha hisoblanishi mumkin:

$$[\text{Ag}^+] = \sqrt{\frac{K_{s,\text{AgCl}}^o}{[\text{Cl}^-]}}$$

va ikkinchi tomondan

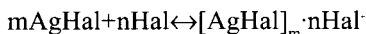
$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}^o}{[CrO_4^{2-}]}}$$

$$\text{Binobarin, } \frac{K_{s,AgCl}^o}{K_{s,Ag_2CrO_4}^o} = \frac{[Cl^-]}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-12}}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

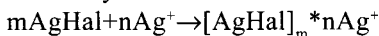
Bundan: $[CrO_4^{2-}] \approx 10^{-2} M$.

Folgard usulida asosiy reaksiya Ag^+ va SCN^- ionlari orasida sodir bo'ladi. Bu usulda oxirgi nuqtani aniqlash uchun indikator sifatida temir (III) ionlari ishlatiladi. Tarkibida kumush ionlari bo'lgan eritmaga byuretkadan tomchilab rodanidning standart eritmasi qo'shiladi. Bunda $AgSCN$ cho'kmasi hosil bo'ladi. Eritmadagi kumush ionlari tugamaguncha bu cho'kmaning hosil bo'lishi davom etadi. Ekvivalentlik nuqtasiga yetgandan so'ng temir (III) ionlari bilan SCN^- ionlari orasidagi reaksiyada $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ kompleks ionning hosil bo'lishi natijasida eritma qizil-qon rangli bo'ladi, bu rangning paydo bo'lishi oxirgi nuqtaga erishilganlikni ko'rsatadi. Bu usulda ish eritmasi sifatida ammoniy rodanid ishlatilgani uchun u *rodanometriya* deb ham ataladi. Rodanometriya galogenid ionlari, rodanid va kumushni aniqlash uchun qo'llaniladi.

Fayans usulida oxirgi nuqtani topish uchun adsorbsion indikatorlar ishlatiladi. Galogenidlarni kumush nitratning standart eritmasi bilan titrlaganda eritmada galogenidlar ortiqcha bo'lganda manfiy zaryadlangan kolloid zarracha



hosil bo'ladi. Kumushni galogenidlar bilan titrlaganda ekvivalentlik nuqtasigacha yoki galogenidlarni kumush nitrat bilan titrlaganda ekvivalentlik nuqtasidan keyin

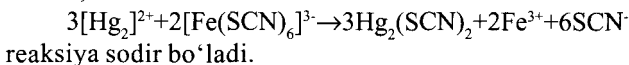


tarkibli musbat zaryadlangan zarracha hosil bo'ladi. Hosil bo'ladigan zarrachaning zaryadiga ko'ra eritmaga qo'shilgan adsorbsion indikatorlar turlicha adsorbilanadi. Masalan, xlorid ionlari kumush ionlari bilan titrlashni misol sifatida olsak, ekvivalentlik nuqtasigacha zarracha manfiy zaryadli bo'lishini yuqorida aytib o'tgan edik. Agar eritmaga indikator sifatida fluoresseini qo'shilgan bo'lsa, eritma sariq-yashil rangli bo'ladi. Bu erkin fluoresseinning rangidir, u kolloid zarrachada adsorbilanmaydi. Eritmada nihoyatda oz miqdor kumush ionlari paydo bo'lishi, kolloid zarrachaning zaryadini manfiydan musbatga o'zgartiradi, natijada, unga manfiy zaryadli Ind

adsorbilanadi va rang kumush ionining kuchli polyarizatsiyasi ta'siridan qizilga almashadi. Sirt yuzasi qancha katta bo'lsa, rang shuncha aniq ko'rinadi. Shu payt titrlashning oxirgi nuqtasiga mos keladi. Fluoressein pH ning 6,5 dan kattaroq qiymatlarida ishlatilishi mumkin. Biroq $pH \geq 10,3$ bo'lganda Ag_2O cho'kkanligi uchun uni pH ning 6,5–10,3 qiymatlarida ishlatish mumkin. Agar uning tarkibiga elektr manfiy o'rinbosarlar kiritilsa, pH ni pasaytirish ham mumkin. Masalan, tetraxlorfluoressein $pH > 4$, tetrabromfluoressein (eozin) $pH = 2$ qiymatlarda ham ishlatilishi mumkin.

Merkurometriya usulida ish eritmasi sifatida simob (I) nitratning 0,1 M eritmasi ishlatiladi. Titrlashning oxirgi nuqtasi $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ kompleksi qizil rangining yo'qolishi asosida topiladi.

Bunda,



MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. *Titrimetrik analizda qo'llaniladigan cho'ktirish reaksiyalariga misollar keltiring.*
2. *Argentometriya usulining mohiyati nimada? Unda qanday ish eritmaları ishlatiladi?*
3. *Gey-Lyussak usuli boshqa argentometrik usullardan nimasi bilan farqlanadi?*
4. *Mor usulida oxirgi nuqtani topish uchun qanday modda indikator sifatida ishlatiladi?*
5. *Mor usuli qanday moddalarni aniqlash uchun ishlatiladi?*
6. *Folgard usulida qanday ish eritmaları ishlatiladi? Bu usul qanday moddalarni aniqlashda qo'llaniladi?*
7. *Fayans usuli boshqa cho'ktirish usullaridan nimasi bilan farqlanadi?*
8. *Adsorbsion indikatorlarga qanday indikatorlar kiradi?*
9. *Adsorbsion indikatorlar rangining o'zgarishi nimaga asoslangan?*
10. *Merkurometriya usulining mohiyati nimada? Bu usulda qanday ishchi eritmasi qo'llaniladi?*
11. *Cho'ktirish usullarida titrlash egri chiziqlari qanday tuziladi?*

bu usul takomillashib, komplekslovchi moddalarning turlari ko'payib bordi va hozirgi vaqtda ularning soni talaygina. Anorganik komplekslovchi reagentlar yordamida titrlash usullarini 18.1-jadvaldan ko'rish mumkin.

18.1-jadval

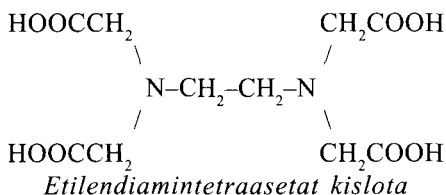
Anorganik komplekslovchi titrantlar yordamida titrlash

Titrant	Aniqlanadigan modda	Hosil bo'ladi
Hg(NO ₃) ₂	Br ⁻ , Cl ⁻ , SCN ⁻ , CN ⁻	Zaryadsiz simob (II) kompleksi
AgNO ₃	CN ⁻	[Ag(CN) ₂] ⁻
NiSO ₄	SN ⁻	[Ni(CN) ₄] ²⁻
KCN	Cu ²⁺ , Hg ²⁺ , Ni ²⁺	[Cu(CN) ₄] ²⁻ , [Hg(CN) ₄] ²⁻ , [Ni(CN) ₄] ²⁻

18.2-§. Kompleksonlar

Aminopolikarbon kislotalarning turli hosilalariga *kompleksonlar* deyiladi. Ularning eng oddiyi nitriltriatssetat kislota bo'lib, unga, *komplekson I* deyiladi.

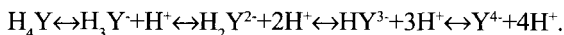
Analitik kimyoda etilendiamintetraatssetat kislota (*komplekson II*, EDTA-H) va uning natriyli tuzi (komplekson III, trilon B, EDTA), ayniqsa, keng qo'llaniladi. EDTA-H va uning natriyli tuzi polidentant ligand hisoblanadi. Komplekson II to'rt negizli kislota bo'lib, u ikkita azot atomi bilan birgalikda geksadentant liganddir.



EDTA-H ning natriyli tuzida karboksil guruhlardagi ikkita vodorod atomi natriy atomlariga almashgan.

Bulardan tashqari, boshqa komplekslonlar ham ishlatiladi. Anorganik ligandli komplekslar bir necha bosqichda, xelatlar esa amalda bir bosqichda hosil bo'ladi. EDTA-H va uning tuzlari

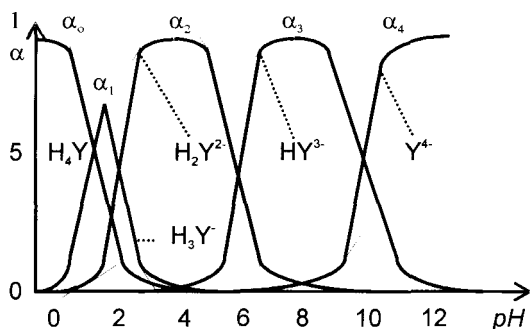
formularini H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} shakllarda yozish mumkin, chunki kislotaga to'rt bosqichda dissotsilanadi:



Bu shakllar har birining nisbiy miqdori pH ga bog'liq bo'lib, bu bog'liqlikni α qiymat sifatida quyidagicha tasvirlash mumkin:

$$\alpha_0 = \frac{[H_4Y]}{c}; \alpha_1 = \frac{[H_3Y^-]}{c}; \alpha_2 = \frac{[H_2Y^{2-}]}{c}$$

va hokazo (bu yerda, c — muvozanatdagi barcha shakllarning umumiy konsentratsiyasi). Demak, α qiymat har bir shaklning molyar ulushi sifatida qaralishi mumkin. Uni 18.1-chizmadan ko'rish mumkin.



18.1-chizma. EDTA eritmasi tarkibining pH qiymatiga bog'liqligi

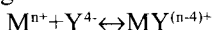
18.1-chizmadan ko'rinadiki, α qiymat eritmaning pH qiymatiga nisbatan juda sezgirdir. Eritmada $pH=3+6$ bo'lgan qiymatlarda, asosan, H_2Y^{2-} , $pH=6+10$ bo'lgan qiymatlarda esa HY^{3-} va faqat pH ning 10 dan katta qiymatlaridagina Y^{4-} bo'ladi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, EDTA ishtirokida hosil bo'ladigan komplekslar pH ga bog'liq bo'ladi. EDTA metallar ionlari bilan 1:1 nisbatda ta'sirlashadi, hosil bo'lgan komplekslar juda barqarordir (18.2-jadval).

EDTA molekulasida bir necha donor guruhlar mavjud, u simmetrik tuzilishli komplekslar hosil qiladi.

Metall ionlarining EDTA bilan hosil qilgan komplekslarining barqarorligi (T=293 K, $\mu=0,1$)

Kation	Barqarorlik konstantasi, $-\lg\beta$	Kation	Barqarorlik konstantasi, $-\lg\beta$
Ag ⁺	7,32	Cd ²⁺	16,46
Ba ²⁺	7,76	Zn ²⁺	16,50
Sr ²⁺	8,63	Pb ²⁺	18,04
Mg ²⁺	8,69	Ni ²⁺	18,62
Ca ²⁺	10,70	Cu ²⁺	18,80
Mn ²⁺	13,79	Hg ²⁺	21,80
Fe ²⁺	14,33	Th ⁴⁺	23,20
Al ³⁺	16,13	Fe ³⁺	25,10
Co ²⁺	16,31	V ³⁺	25,90

18.2-jadvalda keltirilgan konstantalar

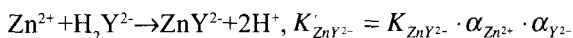


muvozanatni aks ettiradi.

18.3-§. Kompleksimetrik titrlash egri chiziqlari

Kompleksimetrik titrlash davomida eritmadagi ionlarning konsentrasiyalari o'zgaradi. Agar o'zgarayotgan konsentrasiyalar o'lchab borilsa va koordinata sistemasida aks ettirilsa, titrlash egri chizig'i hosil bo'ladi. Kompleks hosil qilish reaksiyalari eritmaning *pH* qiymatiga bog'liq bo'lganligi uchun *pH* hisobga olinishi zarur, chunki *pH* komplekslarning barqarorligiga katta ta'sir ko'rsatadi (18.2-jadval).

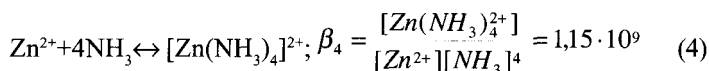
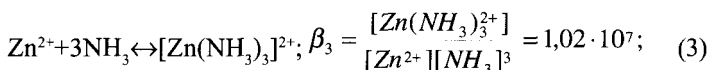
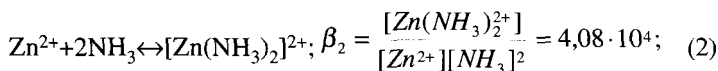
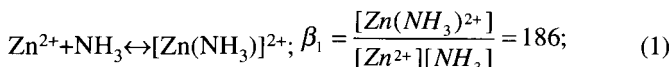
Agar quyidagi komplekslanish reaksiyasi qarab chiqilsa:



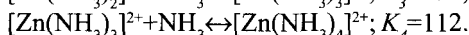
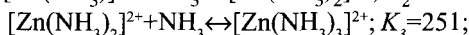
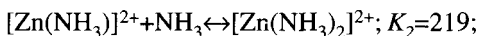
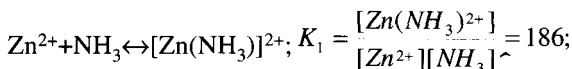
bo'lib, bunda, eng avvalo, $\alpha_{Zn^{2+}}$ va $\alpha_{Y^{2-}}$ qiymatlar hisoblanishi kerak.

Agar 50 ml 0,001N Zn(NO₃)₂ eritmasi 0,1 N Na₂H₂Y²⁻ eritmasi bilan titrlanayotgan bo'lsa va bufer eritma (ammiak va ammoniy xlorid) tarkibiy qismlari konsentrasiyalari mos ravishda 0,1 N bo'lsa, rux ioni konsentrasiyasi 100 marta titrantdan suyultirilganroq bo'lganligi uchun erkin ammiakning konsentrasiyasi [Zn(NH₃)₄]²⁺ hosil bo'lishiga qaramasdan amalda o'zgarmas, deb qabul qilinishi mumkin.

Kompleks ionlar bo'lgan sistemalardagi muvozanatni ifodalash uchun hosil bo'lishning umumiy konstantalari (β) dan foydalanish mumkin. Masalan, rux-ammiak sistemasida:



Bosqichli hosil bo'lish bo'yicha konstanta (K):



Bular orasida quyidagicha bog'liqlik bor:

$$\beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} \cdot$$

Agar tenglamalarning har ikkala tomonini

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} \cdot [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} \text{ ga}$$

ko'paytirsak va tegishli o'zgartishlar kiritsak: $\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ ekanligini ko'ramiz. Shunga ko'ra β va K orasidagi bog'liqlikni quyidagicha yozish mumkin:

$$K_1 = \beta_1, K_1 K_2 = \beta_2, K_1 K_2 K_3 = \beta_3 \text{ va } K_1 K_2 K_3 K_4 = \beta_4.$$

Ammiakli eritmada rux tutgan barcha zarrachalarning umumiy konsentratsiyasi:

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

bo'ladi.

Agar bu tenglamani (1) — (4) tenglamalarni hisobga olib yozsak:

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + \beta_1 [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + \beta_2 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + \beta_3 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + \beta_4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

hosil bo'ladi.

Bu formulalar asosida kompleksning dissosialanish darajasini hisoblash mumkin:

$$\alpha_{Zn} = \frac{[Zn^{2+}]}{c_{Zn}} = \frac{[Zn^{2+}]}{[Zn^{2+}](1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4)} =$$

$$= \frac{1}{1 + \beta_1[NH_3] + \beta_2[NH_3]^2 + \beta_3[NH_3]^3 + \beta_4[NH_3]^4}.$$

Ushbu tenglamaga tegishli son qiymatlari qo‘yilsa, $\alpha_{Zn} = 7,94 \cdot 10^{-6}$ kelib chiqadi. Shu yo‘sinda $c_{ЭДТА}$ topiladi.

$$c_{ЭДТА} = [H_6Y^{2-}] + [H_5Y^-] + [H_4Y] + [H_3Y^-] + [H_2Y^{2-}] + [HY^{3-}] + [Y^{4-}]$$

$$\text{va } \alpha_{Y^{4-}} = \frac{[Y^{4-}]}{c_{ЭДТА}}.$$

Yuqorida keltirilgan $c_{ЭДТА}$ formuladagi hamma shakllar konsentratsiyalarini $[H^+]$ orqali ifodalasak va son qiymatlarini qo‘ysak: $\alpha = 2,57 \cdot 10^{-24} / 2,86 \cdot 10^{-23} = 8,99 \cdot 10^{-2}$ kelib chiqadi. Bu hisoblashlar asosida kompleksning barqarorlik konstantasi baholanadi. Kompleksonometrik titrlashda ham protolitometriyadagi singari titrlash egri chizig‘ini hosil qilish mumkin. Buning uchun metall ionining konsentratsiyasi o‘zgarishi pMe qiymatlarda hisoblanadi. Masalan, ruxni EDTA bilan titrlashni qarab chiqsak, ekvivalentlik nuqtasigacha pZn cho‘ktirishdagiday hisoblanadi. Ekvivalentlik nuqtasida esa pZn ni topish uchun rux bilan EDTA kompleksi hosil qilish real konstantasidan foydalaniladi:

$$K' = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_{Zn} \cdot c_{ЭДТА}} = 2,25 \cdot 10^{10}.$$

Kompleksning konsentratsiyasi $1 \cdot 10^{-3}$ bo‘lganligi uchun

$$[ZnY^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3} - c_{Zn} \text{ va } c_{Zn} = c_{ЭДТА} \text{ yoki } K' = \frac{1 \cdot 10^{-3} - c_{Zn}}{c_{Zn}^2} = 2,25 \cdot 10^{10}.$$

Bu tenglamani yechish uchun kompleks juda barqaror ekanligi hisobga olinib, ayirmadagi c_{Zn} ni tashlab yuborish mumkin. U holda, $c_{Zn}^2 = 4,45 \cdot 10^{-14}$, $[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn} \cdot c_{Zn} = 1,68 \cdot 10^{-12}$. Bundan $pZn = 11,78$.

Ekvivalentlik nuqtasidan keyin agar eritmaga 0,51 ml EDTA qo‘shilgan bo‘lsa, 0,01 ml undan ortiq bo‘lib, eritmada $(0,01 \pm 0,1) \cdot 10^{-3}$ M EDTA bo‘ladi. Demak, bog‘lanmagan EDTA ning umumiy konsentratsiyasi

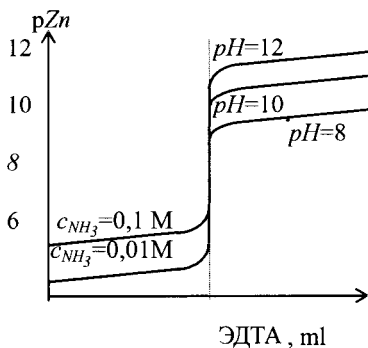
$$c_{\text{ЭДТА}} = 2 \cdot 10^{-5} \text{ M va } K' = \frac{[\text{ZnY}^{2-}]}{c_{\text{Zn}} \cdot c_{\text{ЭДТА}}} = 2,25 \cdot 10^{10}$$

tenglamaga bu qiymat qo'yilsa, $c_{\text{Zn}} = 2,22 \cdot 10^{-9} \text{ M}$; $[\text{Zn}^{2+}] = 1,76 \cdot 10^{-14} \text{ M}$ kelib chiqadi va $p\text{Zn} = 13,75$ bo'ladi. Boshqa nuqtalar ham shunday hisoblanadi. Hisoblangan qiymatlar asosida titrlash egri chizigi tuziladi (18.2-chizma). Kompleksonometrik titrlash egri chiziqlari eritmaning $p\text{H}$ qiymati, ammiakning konsentratsiyasi (18.2-chizma) va komplekslarning barqarorlik konstantalariga bog'liq (18.3-chizma). Kompleksonometrik titrlash egri chiziqlari haroratga, konsentratsiyaga, eritmaning ion kuchiga ham bog'liq.

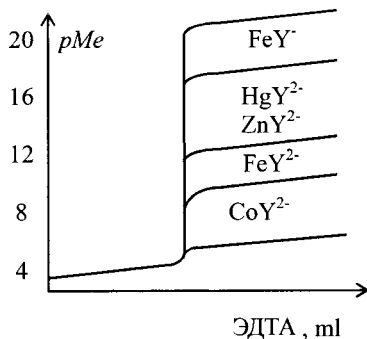
18.4-§. Kompleksonometrik titrlashning oxirgi nuqtasi

Bu nuqtani topish uchun *metalloxrom indikatorlar* deb ataladigan, organik bo'yoqlar oilasiga mansub moddalar ishlatiladi. Bu indikatorlar yorqinligi yuqori rang hosil qilganligi uchun $10^{-6} \div 10^{-7} \text{ M}$ konsentratsiyagacha o'z rangini saqlaydi. Bunday indikatorlarga erioxrom qora T, mureksid, kalmagit, ksilen sarig'i va boshqalar kiradi. Bular orasida erioxrom qora T keng qo'llaniladi. Ayrim metalloxrom indikatorlar, shu jumladan, erioxrom protolitik xususiyatga ega. Kislotali va ishqoriy muhitlarda indikator

$\text{H}_2\text{Ind}^-(\text{qizil}) \leftrightarrow \text{HInd}^2(\text{ko 'k}) + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ind}^3(\text{sariq}) + 2\text{H}^+$
reaksiyada qatnashadi.



18.2-chizma. 0,001 M Zn^{2+} ni 0,001 M EDTA bilan titrlash egri chizig'i



18.3-chizma. 0,01 M kationlarni titrlash egri chizig'i ($p\text{H}=6$)

Ko'pchilik metallarning erioxrom bilan hosil qilgan komplekslari qizil rangli, shuning uchun titrlashni $pH > 7$ qiymatlarda o'tkazish kerak. Metalloxrom indikatorlar metall ioni bilan birikib kompleks hosil qiladi. Bu kompleksning shartli barqarorlik konstantasi:

$$\beta' = \frac{[MInd]}{[M]c_{Ind}} \text{ ga teng.}$$

Bundan:

$$pM = \lg \beta' + \lg \frac{c_{Ind}}{[MInd]}$$

hosil bo'ladi.

Ushbu tenglamadagi $c_{Ind}/[MInd]$ nisbat taxminan 1:10 va 10:1 bo'lganda indikator rangining o'zgarishi hisobga olinsa, $pM = \lg \beta' \pm 1$. Ushbu formula yordamida indikatorning o'zgarish sohasi hisoblanishi mumkin. EDTA bilan titrlaganda hosil bo'ladigan kompleks birikma esa bu kompleksdan taxminan 10 marta barqarorroq kompleks hosil qilishi kerak. Shunda EDTA metalloxrom indikatorni siqib chiqaradi va oxirgi nuqtani aniqlash imkoniyati bo'ladi. Erioxrom qora T eritmalarda tez parchalanib ketadi, shuning uchun uni titrlash oldidan eritmaga qattiq holda kiritadilar. Indikatorning konsentratsiyasi kam bo'lishi kerak, buni ta'minlash uchun u mayda kristallar holdidagi natriy xlorid bilan 1:100 nisbatda aralashiriladi. Shu aralashmadan 2-3 kristali oxirgi nuqtani aniqlash uchun yetarlidir.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Komplekslanish usullarning mohiyatini va turlarini aytib bering.
2. Merkurimetriya usullari nimaga asoslangan? Usulning ish eritmasi va oxirgi nuqtani topish usuli qanday?
3. Ftorometriya usuli nimaga asoslangan? Usulda qanday ish eritmasi ishlatiladi?
4. Kompleksonometriya usuli boshqa kompleksimetrik usullardan nima bilan farq qiladi?
5. Kompleksonlar nima, ularning qanday turlarini bilasiz?
6. EDTA qanday shakllarda bo'ladi va uning shakllari nimaga bog'liq?

7. Kompleksonlar asosidagi komplekslarning o'ziga xos qanday tomonlarini bilasiz?
8. Kompleksimetrik titrlash egri chiziqlari qanday tuziladi?
9. Komplekslarning barqarorligi bilan titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi orasida qanday bog'lanish bor?
10. Muhit kompleksometrik titrlash egri chiziqlariga qanday ta'sir ko'rsatadi?
11. Kompleksonometriyada titrlashning oxirgi nuqtasi qanday topiladi?
12. Metalloxrom indikatorlarning ishlatilishi nimaga asoslangan?
13. 250 ml 0,05 N eritma tayyorlash uchun necha gramm trilon B kerak?
14. Trilon B eritmasining titrini o'rnatish uchun kimyoviy toza, quritilgan CaCO_3 dan 1,2356 g olindi, namuna 250 ml hajmi o'lchov kolbasida eritildi. Shu eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun trilon B eritmasidan 24,67 ml sarflandi. Trilon B eritmasining normalligi va kalsiy bo'yicha titrini toping.
15. Massasi 1,5438 g bo'lgan MgSO_4 ni 500 ml li kolbada eritib tayyorlangan eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun trilon B eritmasidan 20,56 ml sarflangan bo'lsa, trilon B eritmasining normalligi, titri, magniy bo'yicha titrini aniqlang.
16. 1,1124 g po'lat namunasi eritilgandan so'ng uning tarkibidagi nikel dimetilglioksim bilan cho'ktirildi va cho'kma xlorid kislotada eritildi. Eritmaning hajmi 50 ml ga yetkazilib, uning 20 ml ni titrlash uchun 0,1 M trilon B eritmasidan 6,45 ml sarflangan bo'lsa, po'lat tarkibidagi nikelning massa ulushini toping.
17. Agar 50 ml eritmaga 25 ml 0,012 M trilon B qo'shgandan so'ng trilon B ning ortib qolgan qismini titrlash uchun 0,0098 M magniy sulfat eritmasidan 14,56 ml sarflangan bo'lsa, shu eritmada necha mg simob bo'lgan?
18. 3,3456 g shisha tortimi tegishli ishlovlardan so'ng eritmaga o'tkazildi. So'ngra eritmaning hajmi 100 ml ga yetkazilib, hosil bo'lgan eritmaning 25 ml ni titrlash uchun 8,93 ml trilon B sarflandi. Shisha namunasida necha foiz temir bo'lganligini aniqlang.
19. Tarkibida 25 % Al_2O_3 bo'lgan silikat namunasidan qancha olganda, tegishli ishlovlardan so'ng uning tarkibidagi

alyuminiyni titrlash uchun 0,1 M trilon B eritmasidan 14,56 ml sarflanadi?

20. *Suvning umumiy qattiqligini aniqlash uchun uning 50,00 ml ni tegishli sharoitda titrlaganda 26,14 ml, shunday suvning 25,00 ml ni mureksidli aralashma ishtirokida (indikator) titrlaganda 9,95 ml trilon B ($K=0,9986$, 0,01 N) eritmasi sarflandi. Suvning magniyli qattiqligini mg/l va mg-ekv/l qiymatlarida ifodalab, toping.*
21. *Kalsiy sulfat eritmasining 25,00 ml ni erioxrom qora T indikator ishtirokida ko'k ranggacha titrlash uchun 10,05 ml 0,05 N trilon B sarflangan bo'lsa, eritmaning normalligi, titri va kalsiy bo'yicha titrini hisoblang.*
22. *Tarkibida kalsiy va magniy bo'lgan mineralning 2,2348 g tortimi 250 ml hajmli o'lchov kolbasida eritildi. Shu eritmaning 25 ml ni titrlash uchun trilon B ($C_N=0,04986$ N) ishchi eritmasidan 10,86 ml sarflandi. Kalsiyni ajratgandan so'ng tekshiriladigan eritmaning 50,00 ml ni titrlash uchun trilon B ning ishchi eritmasidan 11,68 ml sarflandi. Mineral tarkibidagi kalsiy va magniyning massa ulushlarini aniqlang.*
23. *1,2348 g massali texnik bariy xlorid digidratini namunasi 100,00 ml da eritildi. Shu eritmaning 25,00 ml ni titrlash uchun 18,74 ml trilon B ($T=0,01955$) eritmasi sarflandi. Namunadagi bariy xlorid digidratining massa ulushini toping.*

REAKSIYALAR TEZLIGINING KIMYOVIY ANALIZDAGI O'RNI

19.1-§. Reaksiyalar tezligi

Kimyoda reaksiyalar tezligini bilish muhim ahamiyatga ega. Analitik kimyoda ishlatiladigan reaksiyalarda reaksiyalar tezligi yetarli darajada yuqori bo'lishi kerak. Chunki sekin boradigan reaksiyalar analizning vaqtini cho'zadi, aniqlikni kamaytiradi. Shu bilan birgalikda ayrim hollarda bu reaksiyalardan ham analizda foydalanish mumkin. Har qanday reaksiyaning tezligi vaqt birligida ta'sirlashgan moddalar miqdorlari bilan o'lchanadi.

Agar $A+B \leftrightarrow C+D$ reaksiya ko'rib chiqilayotgan bo'lsa, uning tezligi

$$v = \frac{dx}{d\tau} = k[A][B],$$

bu yerda, x — A yoki B moddalarning τ vaqt davomida reaksiyaga kirgan miqdori; k — reaksiyaning tezlik konstantasi. Konsentratsiyaning oshishi eritmadagi tarkibiy qismlarning o'zaro to'qnashuvlari sonining ko'payishiga va demak, ta'sirlashuvning ortishiga olib keladi. Agar ta'sirlashuvchi moddalar konsentratsiyalarini 1 mol/l deb qabul qilsak,

$$v = \frac{dx}{d\tau} = k$$

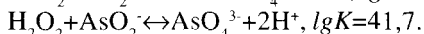
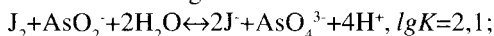
bo'ladi, ya'ni tezlik konstantasi vaqt birligida ta'sirlashuvchi moddalar miqdoriga teng. Biz reaksiyalar tezligining juda tez yoki nihoyatda sekin bo'lishi mumkinligini ko'plab misollardan bilamiz. Agar 10 sekund davomida moddaning yarmisi ta'sirlashishga ulgursa, bunday reaksiyalar *tez reaksiyalar*, qolganlari esa *sekin reaksiyalar* deb ataladi. Tez reaksiyaga misol sifatida $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ reaksiyani keltirish mumkin. Sekin reaksiyalarga juda sekin reaksiyalar ham kiradi. Masalan, kaliy permanganat bilan suv orasidagi reaksiyada kislorod

ajralib chiqishi kerak, lekin bu reaksiya shunchalik sekinki, kaliy permanganatning eritmasi uzoq vaqt saqlanganda ham o'z tarkibini o'zgartirmaydi.

Reaksiyalarning tezligini baholash uchun, ularning muvozanat konstantalaridan foydalaniladi. Biroq, muvozanat konstantasi qiymati hamma vaqt ham reaksiya tezligini aniq baholay olmaydi. Agar arsenit ionni oksidlash uchun yod va vodorod peroksid singari oksidlovchilardan foydalansak, yod arsenitni tez oksidlagani holda, vodorod peroksid ta'siridan oksidlanish juda sekin bo'lganini ko'ramiz. Vaholanki, bu reaksiyalarning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallari bo'yicha

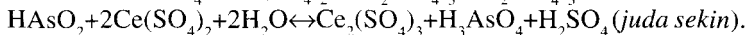
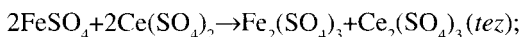
$$\lg K = \frac{(E_{o,1} - E_{o,2})n}{0,059}$$

formula yordamida hisoblangan konstantalari mos ravishda:



Konstantalar bo'yicha ikkinchi reaksiya tez bo'lishi kerak, aslini olganda esa u juda sekin sodir bo'ladi.

Moddalar reaksiyalari tezliklarining har xilligidan foydalanib, bir moddani boshqasi ishtirokida topish va aniqlash mumkin. Bunga misol sifatida temir (II) ionni arsenit ion ishtirokida serimetrik titrlashni keltiramiz:



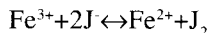
Tez kechadigan birinchi reaksiya davomida ikkinchi reaksiya sodir bo'lmaydi. Agar aralashmadagi arsenitni ham aniqlash kerak bo'lsa, aralashmaga temirni titrlab bo'lgandan so'ng OsO_4 qo'shiladi, bunda OsO_4 katalizatori ta'siridan ikkinchi reaksiya ham tezlashadi va arsenit aniqlanishi uchun sharoit yaratiladi.

Reaksiyalarning tezliklarini ta'sirlashuvchi moddalar konsentratsiyalari, harorat, bosim, katalizator va boshqalarni o'zgartirish asosida boshqarish mumkin. Konsentratsiyani ko'tarish tezlikning oshishiga olib keladi. Harorat bilan reaksiya tezligi orasidagi bog'liqlikni Arrenius tenglamasidan ko'rish mumkin:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$$

bu yerda, k – reaksiyaning tezlik konstantasi; E – aktivlanish energiyasi.

Energiyasi E qiymatga teng zarrachalar *aktiv zarrachalar* deb ataladi. E qiymat zarrachaning ta'sirlashishi uchun zarur bo'lgan eng minimal energiyani ko'rsatadi. Vant-Goff qoidasiga ko'ra, haroratning har $10\text{ }^{\circ}\text{C}$ ga ko'tarilishi reaksiya tezligini o'rtacha 2-4 marta oshiradi. Oksalat ionning permanganat ta'siridan oksidlanish reaksiyasi sovuq eritmalarda juda sekin bo'lgani holda, $80\text{--}90\text{ }^{\circ}\text{C}$ da ancha tezlashadi. Hosil bo'lgan dastlabki marganets (II) ion ushbu reaksiyaga avtokatalitik ta'sir ko'rsatishini biz yuqorida aytib o'tgan edik. Haroratning ko'tarilishi zarrachalarning to'qnashuvlari sonini ko'paytirib, ularning ta'sirlashish ehtimolini orttiradi. Reaksiyalarning tezligi erituvchining tabiatiga ham bog'liq. Erituvchilar dielektrik o'tkazuvchanligi qiymati organik erituvchilarda suvdan ko'ra kichik, shuning uchun ham bunday erituvchilarda reaksiyalar tezroq bo'ladi. Reaksiyalar tezligiga vodorod ionlari ta'sirini



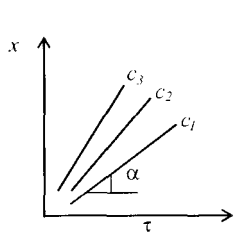
reaksiya misolida ko'rish mumkin. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ va $\text{J}_2/2\text{J}^{-}$ sistemalarning potentsiallari vodorod ioniga bevosita bog'liq emas, lekin ular orasidagi reaksiya tezligi vodorod ion konsentratsiyasining oshishi bilan sezilarli darajada ortadi.

19.2-§. Kinetik analiz

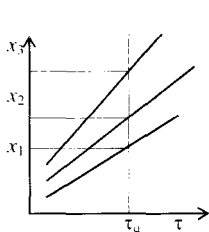
Kinetik analizni aniqlashda katalitik va nokatalitik usullardan foydalaniladi. *Katalitik kinetik usullar* katalizator ta'siridan reaksiya tezligining ortishini o'rganishga asoslangan. Bu usullarda, ko'pincha, katalizatorning konsentratsiyasi aniqlanadi. Katalizatorning konsentratsiyasi ta'sirlashuvchi moddalar orasidagi reaksiyaning tezligi bilan bog'liq. Odatda, katalizator yoki ta'sirlashuvchi moddalarning konsentratsiyalarini aniqlash uchun sekin boradigan reaksiyalardan foydalaniladi. Oksidlanish-qaytarilish va boshqa reaksiyalar bunga misol bo'ladi. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida d -metallar katalizator sifatida ko'proq ishlatiladi. Bu metallarning komplekslanishga va oksidlanish darajasini o'zgartirishga moyilligi yuqori. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida d -metallning oksidlangan shakli qaytaruvchi bilan ta'sirlashadi, hosil bo'lgan bu shakl oksidlovchi ta'siridan darhol oksidlanadi va katalizator dastlabki holiga qaytadi. Katalitik reaksiyalarning sezuvchanligi juda yuqori. Masalan, katalitik usullar yordamida 10^{-10} g kobalt, vanadiy, reniy, 10^{-5} *mg* yodni aniqlash mumkin. Ayrim katalitik reaksiyalarning selektivligi

ham yuqori. Masalan, temir (III) ning tiosulfat ta'siridan qaytarilish reaksiyasi mis (II) ionlari ta'siridan juda tezlashib ketadi, bu reaksiya misni boshqa ionlar ishtirokida aniqlash imkonini beradi. Shuni ta'kidlash o'rinliki, ko'pchilik katalitik reaksiyalarning selektivligi past.

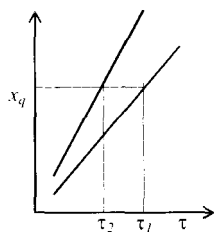
Reaksiyalar tezligini o'lchashning qator usullari mavjud. Bu usullar qatoriga tangenslar, qayd qilingan vaqt va qayd qilingan konsentratsiya usullari (19.1÷19.3-chizmalar) va boshqalar kiradi.



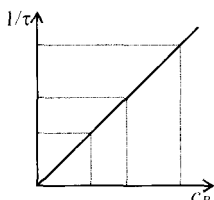
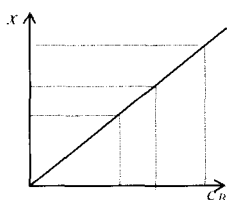
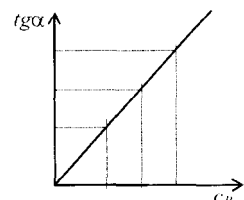
19.1-chizma.
Tangenslar usuli
bo'yicha aniqlash



19.2-chizma.
Qayd qilingan
vaqt usuli



19.3-chizma.
Qayd qilingan
konsentratsiya usuli



Kinetik chiziqlar *burchagining tangensi* ($tg\alpha$) reaksiyaning tezligini ifodalaydi va aniqlanadigan moddaning konsentratsiyasi bilan bog'liq. *Qayd qilingan vaqt usulida* muayyan bir xil vaqt davomida aniqlanadigan moddaning har xil miqdori bo'lgan namunalardagi konsentratsiyalari topiladi. Reaksiyani to'xtatish uchun muayyan juda qisqa vaqt orasida aralashmani keskin sovutish, muhitini o'zgartirish, ingibitor qo'shish va boshqa usullardan foydalaniladi.

Qayd qilingan konsentratsiya usulida reaksiya muayyan konsentratsiyali modda hosil bo'lguncha davom ettiriladi. Tekshiriladigan moddalardan birining konsentratsiyasi indikator

reaksiyasi natijasida kamayayotgan bo'lsa, uning muayyan qiymatigacha reaksiya davom ettiriladi. Moddalarning konsentratsiyalari darajalash chizmalari asosida topiladi. Konsentratsiya o'rnida unga mutanosib bo'lgan istalgan qiymat olinishi ham mumkin. Bu usullar orasida eng anig'i tangenslar usulidir. Qayd qilingan vaqt va qayd qilingan konsentratsiya usullari esa sodda, lekin aniqligi past. Reaksiyalarning boshlang'ich tezligini o'lchash usuli ham mavjud bo'lib, unda boshlang'ich tezlik

$$\frac{dx(\mathcal{R})}{d\tau} = K\alpha[\mathcal{R}]_0([B]_0 - x),$$

formula asosida (bu yerda, R — katalizator, B — ta'sirlashuvchi modda) aniqlanadi. Aytib o'tilgan usullardan tashqari qator boshqa usullar ham mavjud, ular bilan maxsus adabiyotlar orqali tanishish mumkin. *Nokatalitik kinetik usullar* kinetik usullardan ko'ra selektiv, biroq ularning sezuvchanligi katalitik usullar selektivligidan olti tartibga past. Agar kinetik usullarning sezuvchanligi 10^{-12} – 10^{-10} M bo'lsa, nokatalitik usullarniki 10^{-6} – 10^{-4} M.

Fermentativ kinetik usullar – biologik katalizatorlar hisoblangan, oqsil tabiatli fermentlar ta'sirida tezlashadigan reaksiyalarga asoslangan. Bu reaksiyalarning selektivligi va sezuvchanligi nihoyatda yuqori bo'lib, ayrim olingan bitta modda boshqa ko'plab moddalar ishtirokida aniqlanishi mumkin. Masalan, glukoza oksidazasi β -D-glukozani hatto α -D-glukoza ishtirokida ham glukon kislotagacha oksidlaydi. Bu sharoitda α -D-glukozaning atigi 0,6 % miqdori oksidlanishi mumkin. Qolgan ko'plab uglevodlar bu reaksiyaga xalaqit bermaydi. Ayrim fermentlar faqat bitta optik izomergagina selektiv ta'sir etadi.

Fermentativ kataliz faqat fermentlar katalizatorlik qiladigan moddalar (*substratlar*) va fermentlarni aniqlashda ishlatilib qolmasdan, balki aktivatorlar va ingibitorlarni aniqlashda ham qo'llaniladi. Fermentning konsentratsiyasi doimiy bo'lganda, past konsentratsiyali substrat bilan reaksiya tezligi orasida chiziqli bog'lanish mavjud. Bunday holda qayd qilingan vaqt usulidan foydalanish qulay. Substratning yuqori konsentratsiyalarida fermentning konsentratsiyasi bilan reaksiya tezligi orasida bog'liqlik yo'q. Biroq substratning konsentratsiyasi doimiy bo'lsa, fermentning konsentratsiyasi bilan reaksiya tezligi orasida (konsentratsiyaning keng oraliqlarida) chiziqli bog'lanish mavjud. Agar fermentning ham,

substratning ham konsentratsiyalari o'zgaras bo'lsa, fermentativ reaksiyalar yordamida aktivatorlar va ingibitorlarning juda kam miqdorlarini ham aniqlash mumkin. Bunda to'g'ri chiziqli bog'lanish konsentratsiyaning muayyan chegarasigacha saqlanadi.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Analitik reaksiyalarning tezligi qanday bo'lishi kerak?
2. Tez va sekin reaksiyalar qanday maqsadlarda ishlatiladi?
3. Reaksiyaning tezlik konstantasi nimani ifodalaydi?
4. Reaksiyalar tezligi qanday omillarga bog'liq?
5. Katalitik va nokatalitik kinetik usullarning o'zaro farqini aytib bering.
6. Kinetik usullarning qo'llanilish sohaslarini tushuntiring.
7. Miqdoriy kinetik usullarning mohiyati nimada?
8. Reaksiyaning dastlabki tezligi, tangenslar, qayd qilingan vaqt va qayd qilingan konsentratsiya usullari nimalarga asoslangan? Usullar orasida qaysi usul eng sodda, qaysi biri eng aniq?
9. Volframni tangenslar usulining differensial ko'rinishi yordamida aniqlash uchun uning katalizatorligida sodir bo'ladigan yodidni vodorod peroksid bilan oksidlash reaksiyasidan foydalanildi. Hajmi 50 ml bo'l ravishdagi optik zichligi (A) o'lchandi.
10. Jadvaldagi qiymatlar asosida $A - \tau$ va $\text{tg}\alpha - c_w$ chizmalarini tuzing va volframning tekshiriladigan eritmada massasini toping.

τ , min	Optik zichlik, A					
	Standart eritmalar, ml			Tekshiriladigan eritmalar		
	3,00	5,00	8,00	I	II	III
2,0	0,065	0,115	0,180	0,085	0,102	0,145
2,5	0,077	0,140	0,220	0,102	0,124	0,180
3,0	0,093	0,166	0,262	0,125	0,145	0,210
3,5	0,106	0,192	0,302	0,140	0,170	0,245
4,0	0,120	0,220	0,340	0,156	0,195	0,280
4,5	0,136	0,246	0,380	0,176	0,220	0,310
5,0	0,150	0,275	0,420	0,196	0,245	0,345
5,5	0,165	0,300	0,455	0,214	0,266	0,375
6,0	0,178	0,327	0,490	0,230	0,291	0,413
6,5	0,195	0,355	0,530	0,250	0,315	0,445
7,0	0,210	0,380	0,560	0,268	0,342	0,465
7,5	0,225	0,410	0,602	0,288	0,367	0,490

ELEKTR KIMYOVIY ANALIZ USULLARI

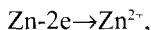
20.1-§. Elektr kimyoviy analiz usullari

Kimyoviy analizning bu usuli elektrodlar ustida yoki elektrodlar oralig'ida sodir bo'layotgan jarayonlarga asoslangan. Bunda sistemaning qator kattaliklari (potensial, tok kuchi, elektr miqdori, qarshilik, sig'im, elektr o'tkazuvchanlik yoki dielektrik xossalari) o'zgaradi. Bu kattaliklar aniqlanadigan moddalarning eritmadagi konsentratsiyalariga mos bo'lganligi yoki ularning o'ziga xos xususiyatlari bilan belgilanganligi uchun ular yordamida o'sha moddalarning tabiati va miqdorini aniqlash mumkin. O'lchanadigan mazkur qiymatlarning ko'p sonli umumlashmalari mavjud, biroq ular analiz usullarini to'liq ifodalab berolmaydi va shuning uchun ham usullarni sinflashda qator chigalliklar uchraydi. Bizningcha, barcha elektr kimyoviy analiz usullarida elektr zanjiri asosiy o'rinda turganligini hisobga olib, usullar sinflanishining asosiga elektrodlarda bo'ladigan jarayonlarni qo'yish maqsadga muvofiqdir. Shu asosda barcha elektr kimyoviy usullarni uch gruppaga bo'lish mumkin: 1) elektrod reaksiyalariga asoslangan elektr kimyoviy usullar (potensiometriya, voltamperometriya: polyarografiya, amperometriya, inversion voltamperometriya, xronoamperometriya, xronopotensiometriya va boshqa voltamperometrik usullar, kulonometriya, elektr gravimetriya); 2) elektrod reaksiyalari bilan aloqador bo'lmagan elektr kimyoviy usullar (past va yuqori chastotali konduktometriya, dielkometriya); 3) qo'sh elektr qavatning o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan usullar (tenzometriya, elektr sorbsion analiz).

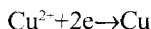
20.2-§. Elektr kimyoviy zanjir

Elektrolitik jarayon elektronlar tashilishining geterogen reaksiyasi sifatida qaraladi. Elektronlar eritma – elektrod chegarasida tashiladi. Bunday geterogen sistemadagi reaksiyaning tezligi quyidagi bosqichlarning tezligi bilan belgilanadi: 1) reaksiyaga kirishuvchi moddaning qattiq sirtga tomon diffuziyasi; 2) reaksiyaga kirishadigan moddaning elektrod sirtiga yutilishi;

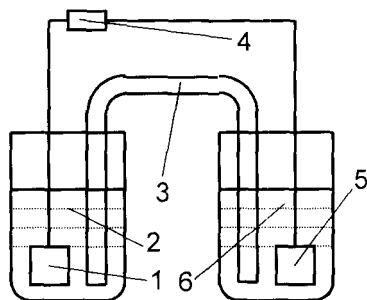
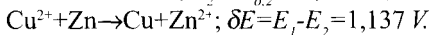
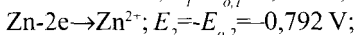
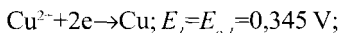
3) sirt yuzasida elektronlarning tashilishi; 4) moddalarning sirt yuzasidagi va suyuq fazadagi harakati; 5) reaksiya mahsulotlarining sirt yuzasidagi diffuziyasi va hokazolar. Bu jarayonlarning hammasi elektrolitik bo'g'in (yacheyka)da kuzatiladi. Elektrolitik bo'g'in ikki xil bo'lib, ulardan biri galvanik element, ya'ni ichki kuchlanishga ega bo'lgan bo'g'indir. Galvanik element tarkibiga kiruvchi kimyoviy moddalar orasida sodir bo'ladigan reaksiyalar natijasida elektr toki paydo bo'ladi. Masalan, rux nitrat va mis sulfatdan iborat bo'lgan o'zaro tuz ko'prigi orqali tutashtirilgan rux nitrat eritmasiga rux, mis sulfat eritmasiga mis plastinka tushirilsa (20.1-chizma), rux metall oksidlanib,



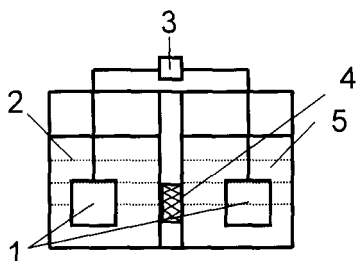
eritmadagi mis ioni qaytariladi:



Ruxning oksidlanishi *anod*, mis ionining qaytarilishi esa *katod jarayoni* deb yuritiladi. Bu reaksiyalar natijasida zanjirda tok paydo bo'ladi. Tokning paydo bo'lishi tegishli jarayonlarni ta'minlaydigan oksidlanish-qaytarilish juftlari normal oksred potentsiallarining turlichaligi bilan tushuntiriladi, ya'ni:



20.1-chizma. Galvanik element:
1-rux elektrodu; 2-rux tuzi eritmasi;
3-tuz ko'prigi; 4-galvanometr;
5-mis elektrodu; 6-mis tuzi eritmasi



20.2-chizma. Konsentratsion element: 1-platina elektrodleri; 2-0,1 M HCl; 3-galvanometr; 4-g'ovak shisha; 5-0,01 M HCl

Bundan tashqari, turli konsentratsiyali bir xil tabiatga ega moddalarning o'zaro yarim o'tkazgich to'siq bilan tutashtirilgan eritmalari orasida ham potentsiallar ayirmasi yuzaga keladi (20.2-chizma). Masalan,

yarim o'tkazgich g'ovak to'siq bilan ajratilgan idishning bir qismiga 0,1 M va ikkinchi qismiga 0,01 M HCl eritmalari solingan bo'lsa, konsentratsiya yuqori bo'lgan eritmadan kichik konsentratsiyali eritmaga diffuziya natijasida H⁺ va Cl⁻ ionlari o'ta boshlaydi. H⁺ ionining harakatchanligi ($\lambda_0=349,8$) Cl⁻ ioninikiga ($\lambda_0=76,3$) nisbatan bir necha baravar katta bo'lganligi uchun H⁺ ioni Cl⁻ ioniga ko'ra tezroq harakatlanadi. Buning oqibatida 0,01 M eritmaga ko'proq vodorod ioni o'tganligi uchun bu eritma musbat, 0,1 M eritmada xlorid ion ko'proq bo'lganligi uchun manfiy zaryadlanadi. Elektrostatik kuch ta'siridan H⁺ ionining diffuziyasi sekinlashib, xlorid ioniniki tezlashadi va turg'un holat qaror topadi. Turg'un holatda bu eritmalar orasida doimiy potentsiallar farqi kuzatiladi. Bunday galvanik element konsentratsion element, sodir bo'lgan hodisa esa *konsentratsion qutblanish (polarizatsiya)* deyiladi. Konsentratsion qutblanish elektrod sirtida qaytarilish (oksidlanish) reaksiyasi tezligining katta bo'lishi natijasida elektrod yaqinidagi qaytariluvchi (oksidlanuvchi) moddalar konsentratsiyasining eritmadagi konsentratsiyasiga nisbatan farqlanishi natijasida ham yuzaga keladi.

Elektr kimyoviy bo'g'inning ikkinchi turi (sxemalari tegishli boblarda keltirilgan) yordamida eritmada sodir bo'ladigan kimyoviy reaksiya natijasida yuzaga keladigan o'zgarishlarni qayd qilish va o'lchash uchun eritmaga kamida ikkita elektrod tushiriladi. Ulardan biri indikator (ishchi, qutblangan) va ikkinchisi taqqoslash (potensial solishtiriladigan, qutblanmagan, yordamchi) elektrodlardir. Indikator elektrod sifatida qattiq yoki suyuq metall elektrod, grafit yoxud ion selektiv elektrod, oksid elektrod va boshqalar ishlatiladi. Taqqoslash elektrod sifatida normal vodorod, to'yingan kalomel, kumush xloridli, talliy xloridli, merkur-yodid va boshqa elektrodlar, shuningdek, sirt yuzasi katta bo'lgan turli xil metall elektrodlar ishlatiladi.

Elektrodlar, bulardan tashqari, birinchi, ikkinchi va uchinchi tur elektrodlariga bo'linadi. *Birinchi tur elektrod*larning potentsiali elektrod reaksiyasida ishtirok etgan elementning turli oksidlanish darajalaridagi shakllari aktivligiga bog'liq bo'ladi. Bunday elektrod uchun misol tariqasida, o'z tuzi eritmasiga yoki suyuqlanmasiga tushirilgan metallni ko'rsatish mumkin. Masalan, kumush nitrat eritmasiga tushirilgan kumush elektrod bunga misol bo'la oladi. Kumush elektrodning potentsiali:

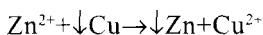
$$E_{Ag} = E_{o,Ag} + \theta \lg a_{Ag^+} \quad (\theta=0,059)$$

formula bilan ifodalanadi. Birinchi tur elektrodlar tuz ko'prigi yordamida tutashgan holda taqqoslash elektrod bilan birgalikda kationlarni aniqlash

uchun ishlatiladi. Metall ionli elektrodlar kationlarga nisbatan qaytar elektrodlar jumlasiga kiradi. *Ikkinchi tur elektrodlar* deb, potentsiali anionlarning aktivligi bilan belgilanadigan elektrodga aytiladi. Ikkinchi tur elektrodlar ikki xil bo'ladi: 1) o'zining kam eruvchan tuzi bilan qoplangan, tarkibida boshqa metallning shu kam eruvchan tuz bilan bir ismli anioni bo'lgan metall elektrod. Bunga misol qilib, kumush xloridli ($Ag/AgCl, KCl$), kalomel ($Hg/Hg_2Cl_2, KCl$) va boshqa taqqoslash elektrodlarini keltirish mumkin; 2) gaz elektrodlar: xlor – xlorid ($Pt, Cl_2/HCl$), kislorod ($Pt, O_2/KOH$) va boshqalar. Ikkinchi tur elektrodlarning birinchi toifasiga kiruvchilari taqqoslash elektrodleri sifatida va tahliliy kimyoda anionlarni aniqlash uchun, ikkinchi toifasiga kiradiganlari esa erigan gazlarning konsentratsiyasini aniqlash uchun ishlatiladi. Bir xil anionga ega bo'lgan, ikki kationdan biriga nisbatan qaytar elektrodlar *uchinchi tur elektrodlar* deb ataladi. Bunga simobning simob va kalsiy oksalatidagi elektrodini misol qilib keltirish mumkin. Uning potentsiali ikkinchi metall ionining aktivligi bilan belgilanadi. Masalan,

$$E = E_o + \frac{\theta}{n} \lg a_{Ca^{2+}}$$

Uchinchi tur elektrodlarning qaytarlik darajasi yuqori va ular elektrod metaliga nisbatan begona bo'lgan kationlarni aniqlash uchun indikator elektrod sifatida ishlatiladi. Elektrolitik bo'g'indan tok o'tganda quyidagi hodisalar kuzatiladi: 1) modda konsentratsiyasi bir yoki har ikkala elektrod sirti chegarasida o'zgaradi; 2) bo'g'inning qarshiligiga muvofiq ravishda kuchlanish pasayadi; 3) bo'g'inning tabiatiga elektronlarning tashilish jarayonlari kinetikasi ta'sir ko'rsatadi. Agar yuqorida keltirilgan rux-mis galvanik elementi olinib, unga tashqi elektr manbaining qarama-qarshi qutblari ulansa va tashqi manbaining kuchlanishi galvanik elementning kuchlanishiga teng bo'lsa, zanjirdan tok o'tmaydi. Agar tashqi manbaining kuchlanishi elementning kuchlanishidan katta bo'lsa, element elektrolitik bo'g'in vazifasini bajaradi va unda



reaksiya sodir bo'ladi.

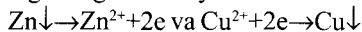
Agar rux nitrat va mis sulfat eritmaning umumiy hajmida bir xil taqsimlangan bo'lsa, elementdan o'tadigan tok $E_{tash} - E_{el}$ ayirmasi bilan chiziqli bog'lanishga ega bo'ladi (E_{tash} – tashqi kuchlanish; E_{el} – galvanik elementning elektr yurituvchi kuchi). Bu vaqtda galvanik element qarshilik vazifasini bajaradi va tok kuchi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$I = \frac{E_{tash} - E_{el}}{R},$$

bu yerda, R – elementning umumiy qarshiligi, Om . Ushbu ifodani $E_{tash} - E_{el} = IR$ shaklda yozish mumkin. Galvanik element elektrolitik bo‘g‘in vazifasini bajarishi uchun E_{tash} qiymat E_{el} qiymatdan IR miqdor qadar katta bo‘lishi kerak. IR qiymat *kuchlanishning pasayishi* deb yuritiladi. Kuchlanishning pasayishi asosida tekshirish uchun usul tanlash masalasi hal etiladi. Masalan, R qiymat katta bo‘lsa, tok kuchining o‘zgarishi sezilarli bo‘lmaydi va tekshirish uchun potensimetriya usulini tanlash mumkin; voltamperometrik usullardan esa foydalanish mumkin emas. Voltamperometrik usullardan foydalanish uchun eritmaning qarshiligini kamaytirish va tokning migratsiya natijasida o‘tishini ta‘minlash kerak, buning uchun eritmaga *fon elektroliti* deb ataladigan befarq (inert, indifferent) elektrolit eritmasi qo‘shish kerak bo‘ladi. Fon elektroliti elektroliz sharoitida oksidlanish va qaytarilish jarayonlarida qatnashmasligi kerak. Fon elektrolitini tanlash uchun sodir bo‘ladigan elektrod jarayonining katod yoki anod sohasiga mansubligi hisobga olinadi. Agar elektrod reaksiyasi anod sohasiga mansub bo‘lsa, fon elektroliti sifatida, asosan, ishqoriy metallarning sulfat, nitrat, perxlorat singari oksidlanmaydigan tuzlari olinadi va hokazo.

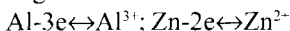
20.3-§. Elektr kimyoviy reaksiyalar

Elektr kimyoviy analiz usullari elektr kimyoviy reaksiyalarni tekshirishga asoslangan. Elektr kimyoviy reaksiya deganda, ikkita elektr o‘tkazuvchan tutash fazaning ayrim qismlaridan ionlar yoki elektronlarning fazalar chegarasidan o‘tishi natijasida tok hosil bo‘lishi bilan bog‘liq bo‘lgan geterogen reaksiya tushuniladi. Yuqorida keltirilgan

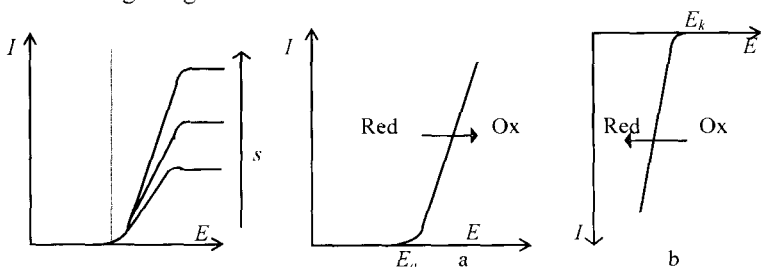


reaksiyalar elektr kimyoviy reaksiyalarga misol bo‘la oladi. Birinchi reaksiya natijasida hosil bo‘ladigan tok *anod toki*, ikkinchi reaksiya natijasida hosil bo‘ladigan tok esa *katod toki* deyiladi. Anod erib, musbat zaryadlangan metall ionlarini hosil qiladi. Anodda manfiy zaryadlangan ionlar eritmadan metallga o‘tishi mumkin. Katodda jarayonlar teskari yo‘nalishda sodir bo‘ladi. Elektr kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo‘luvchi anod va katod toklar *Faradey toklari* deb nomlanadi. Tajribalarning ko‘rsatishicha, tok kuchi qiymati elektrodning sirt yuzasiga mutanosib bo‘ladi (20.3-chizma).

Tok kuchi qiymatining elektrod sirt yuzasiga nisbati *tok zichligini* ko'rsatadi. Tokning zichligi elektrod jarayonining tezligi bilan belgilanadi. Elektrod sifatida olingan bir metallni boshqa metall bilan almashtirganda elektrod reaksiyasining tezligi juda keskin o'zgarishi, shu bilan birgalikda sistemalarning qaytarligi ham o'zgarishi mumkin. Shuni unutmaslik kerakki, bir o'lchash davomida elektroliz tufayli elektrodning materiali ham, uning sirt yuzasi ham o'zgarishi mumkin. Elektrod sirt yuzasining o'zgarishi elektrod tayyorlangan metallning oksidlanishi



va uning sirtiga cho'kma tushishi bilan izohlanishi mumkin.



20.3-chizma.

20.4a-chizma.

20.4b-chizma.

Elektrod sirt yuzasining tok kuchi qiymatiga ta'siri Anod reaksiyasining voltamper egri chizig'i Katod reaksiyasining voltamper egri chizig'i

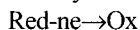
Bundan tashqari, moddalarning elektrod sirtiga adsorbilanishi, katod sirtida kationlarning qaytarilishi oqibatida ham elektrodning sirti va hatto materiali o'zgarishi mumkin. Masalan, platina sirtida misning qaytarilishi tufayli platina elektrodining sirt yuzasi kamaya boradi, mis uning sirtini to'liq qoplasa, elektrod materiali batamom platinadan misga aylanib qoladi.

20.4-§. Elektr kimyoviy muvozanat

Elektr kimyoviy reaksiyalar qaytar va qaytmas reaksiyalarga bo'linadi. Qaytar va qaytmas elektr kimyoviy reaksiyalarni turlicha talqin qilish mumkin. Nernst tenglamasi tatbiq etiladigan jarayonlarda almashinish tokining zichligi yuqori bo'lsa, bunday reaksiyalar *qaytar elektr kimyoviy reaksiyalar*, deb qaralishi mumkin. Bunday zanjirdan tok o'tganda hosil bo'ladigan elektrod potensialini Nernst tenglamasi bilan hisoblash mumkin bo'lishi kerak. Lekin bu vaqtda elektrodlar yaqinidagi moddalarning konsentratsiya (aktivlik) qiymatlarini e'tiborga olish lozim.

Elektrodlar sirtida elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'lganligi uchun elektrod potentsiali eritmadagi umumiy konsentratsiyaga to'g'ri kelmaydi. Bu hol esa konsentratsion polarizatsiyani qaytmaslik mezonini sifatida qarash mumkin emasligini ko'rsatadi.

Voltamper egri chiziqlari. Voltamper (polarizatsiya) egri chiziqlari elektr kimyoviy analiz usullarida muhim ahamiyatga ega. Ular elektr kimyoviy reaksiyalarning qaytar yoki qaytmasligi, tezligi va sodir bo'lish sharoitlari, moddalarning sifat va miqdor tarkibi, reaksiyalarning muvozanat holati va shu kabilarni o'rganish maqsadida keng qo'llaniladi. Voltamper egri chiziqlari elektr kimyoviy analizda muhim ahamiyatga ega ekanligini e'tiborga olib, quyida ularni qarab chiqamiz. Eritmada oksidlovchi va qaytaruvchi bor va unga faqat bitta inert metall (masalan, platina) elektrodi tushirilgan, deb faraz qilaylik. Agar eritmada qaytaruvchi mavjud deb qarasaq, anodda (musbat zaryadlangan elektrod)



reaksiya sodir bo'ladi. Anodning potentsiali (E_A) uzluksiz oshirilganda, ma'lum qiymatga yetgandan keyin tok kuchining keskin ortishi kuzatiladi. Agar shu o'zgarishning chizmasini tuzsak, voltamper $\{I=f(E)$, tok kuchi – potentsial, polarizatsiya} egri chizig'i hosil bo'ladi (20.4, a-chizma). Bu egri chiziqda E_A potentsialdan boshlab tok kuchi sezilarli darajada o'zgarib boshlaydi va muayyan qiymatdan keyin keskin ortadi. Katod (manfiy zaryadlangan elektrod) reaksiyasi uchun tok kuchi qarama-qarshi tomonga qarab o'zgaradi (20.4, b-chizma). Tok kuchining qiymati vaqt birligida qaytaruvchidan elektrodga va elektroddan oksidlovchiga o'tadigan elektronlar soniga mutanosib bo'ladi. Bu mutanosiblik sodir bo'layotgan reaksiyaning tezligini belgilaydi. Berilgan kuchlanishda tok kuchi qiymati qanchalik katta bo'lsa, reaksiyaning tezligi ham shuncha katta bo'ladi.

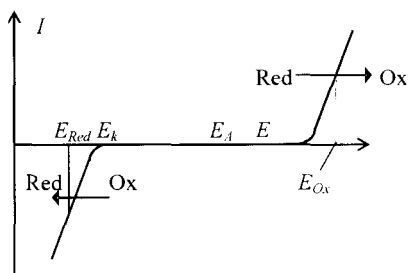
Aslini olganda, eritmaga bir elektrod tushirilganda elektroliz sodir bo'lmaydi. Elektroliz sodir bo'lishi uchun eritmaga kamida ikkita elektrod (anod va katod) tushirilgan bo'lishi kerak. Agar eritmaga ikkita indifferent (beparq) metall elektrodi (anod va katod) tushirilgan bo'lib, eritmada oksidlovchi-qaytaruvchi jufti mavjud bo'lsa, anod va katod sohalari uchun tuzilgan egri chiziqlar birlashtirilganda, sistemaning oksidlanish-qaytarilish egri chizig'i (20.5-chizma) hosil bo'ladi. 20.5-chizmadan ko'rindiki, muayyan potentsialda faqat oksidlanish, yoki faqat qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi. Chizmadagi $E_K - E_A$ sohaga mos keladigan potentsial *muvozanat potentsialiga* (E_{mux}) to'g'ri keladi. Bunday egri chiziq bilan ifodalangan sistema *qaytmas sistema* deyiladi. Qaytmas

sistemalarda qaytaruvchini sezilarli tezlik bilan oksidlash uchun yetarli bo'lgan potensial E_A qiymatdan ancha katta bo'lgan E_{Ox} qiymatga to'g'ri keladi. Shunday sistemalar ham borki, ularda muvozanatni siljitish uchun potensialni E_{muv} qiymatdan salgina oshirish yoki kamaytirish yetarlidir. Bunday sistemalar *qaytar sistemalar* deb yuritiladi. Ularning voltamper egri chiziqlari 20.6-chizmadagi singari bo'ladi.

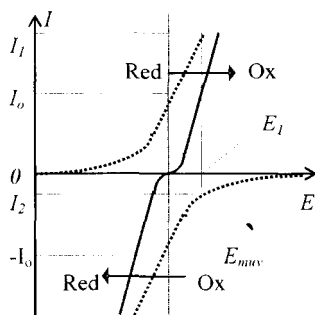
20.6-chizmadan ko'rinadiki, E_1 potensialda qaytaruvchining oksidlanishi I_1 tezlik bilan sodir bo'ladi. Shu bilan birga ushbu potensialda oksidlovchi I_2 tezlik bilan qaytariladi. Muvozanat potensialida tok kuchlari yig'indisi nolga teng bo'ladi:

$$I = I_1 + I_2 = 0.$$

20.6-chizmadagi uzluksiz chiziq yig'indi tokni, uzilgan chiziqlar esa, har bir elektrod sirtida sodir bo'ladigan jarayonlarni ifodalaydi. Muvozanat potensialida eritmaning tarkibi o'zgarmaydi, ya'ni qaytaruvchining oksidlanish tezligi oksidlovchining qaytarilish tezligiga teng, chunki bu potensialda har bir jarayonga to'g'ri keladigan tok kuchlari qiymatlari ($I_o = -I_o$) o'zaro tengdir.



20.5-chizma. Qaytmas sistemaning voltamper egri chizig'i

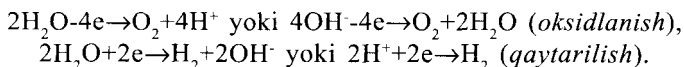


20.6-chizma. Qaytar sistemaning voltamper egri chizig'i

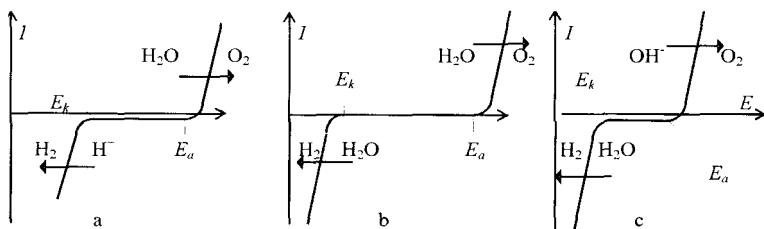
Yuqoridagilardan shu ravshan bo'ladiki, muvozanatni siljitish uchun tashqaridan tegishli miqdor potensial berish kerak bo'ladi, bunda tegishli polarizatsiya kuzatiladi, bu polarizatsiyaga *kinetik polarizatsiya* deyiladi.

Voltamper egri chiziqlarining turli omillarga bog'liqligi. Voltamper egri chiziqlari tekshiriladigan moddaning tabiatidan tashqari erituvchi va fon elektrolitining tabiati, uning konsentratsiyasi, elektrod materiali, sirt yuzasi, elektrodning harakatlanishi, kimyoviy reaksiyalar, adsorbsiya va haroratga bog'liq. Biz yuqorida tekshiriladigan *moddaning tabiati*

elektrod jarayonlariga qanday ta'sir etishini, moddaning tabiatiga ko'ra voltamper egri chiziqlarining qanday bo'lishini ko'rib o'tdik. Erituvchi molekulari ham elektrod sirtida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida qatnashishi mumkin. Erituvchi sifatida suv olinsa, uning oksidlanish-qaytarilish tenglamalarini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Bu reaksiyalarga to'g'ri keladigan voltamper egri chiziqlari 20.7-chizmada turli xil muhitlar uchun keltirilgan. 20.7-chizmadan ko'rinishicha, suv va suv ionlarining oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga muhit katta ta'sir ko'rsatadi. Agar suv o'rnida boshqa erituvchi olinsa, uning oksidlanish va qaytarilish sohalari (E_K va E_A) kengayishi yoki torayishi mumkin. Elektr kimyoviy tekshirish uchun erituvchi tanlaganda, aniqlanadigan moddaning oksidlanish-qaytarilish sohalariga to'g'ri keladigan polarizatsiya egri chiziqlari erituvchining tegishli egri chiziqlari orasida joylashishi zarurligi e'tiborga olinishi kerak. Biz yuqorida elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligini oshirish (qarshiligini kamaytirish) maqsadida turli indifferent elektrolitlardan (fon elektrolitlari) qo'shilishini aytib o'tgan edik.



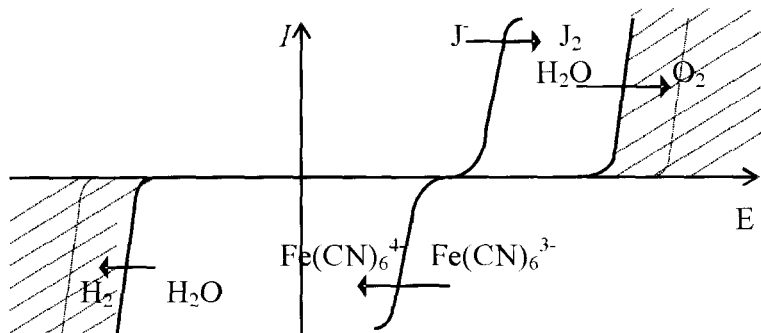
20.7-chizma. Suvning turli muhitlardagi voltamper egri chiziqlari:

a — kislotali muhit; b — neytral muhit; d — ishqoriy muhit

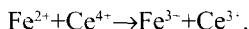
Fon elektrolitlari ham potensialning muayyan qiymatlarida elektrod reaksiyalarida qatnashadi. Fon elektrolitining oksidlanish-qaytarilish sohalari, uning tarkibiga kiruvchi kation va anionlarning tabiatiga bog'liq. Fon elektroliti uchun tanlanadigan modda potensialning keng sohalarida oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga uchramasligi kerak. Boshqacha qilib aytganda, fon elektrolitining oksidlanish-qaytarilish potentsiallari sohasi erituvchi va aniqlanadigan moddaning shunday sohalari potentsiallaridan kengroq bo'lishi kerak. Buni 20.8-chizmadan ko'rish mumkin.

20.8-chizmadagi punktir chiziqlar fon elektrolitining oksidlanishi va qaytarilish egri chiziqlarini ko'rsatadi. Bu chiziqlar erituvchi sifatida tanlangan suvning polarizatsiya egri chiziqlaridan chetda joylashgan. Demak, fon elektroliti aniqlanadigan modda, hatto erituvchi oksidlanganda yoki qaytarilganda ham elektrod reaksiyalariga uchramaydi.

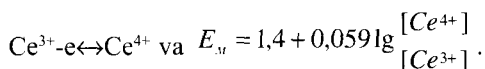
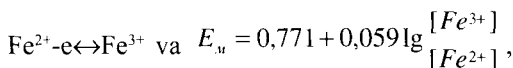
Voltamper egri chizig'ining kimyoviy reaksiyalar natijasida o'zgarishini temir (II) ionining seriy (IV) ioni ta'siridan oksidlanishi misolida ko'rib chiqamiz:



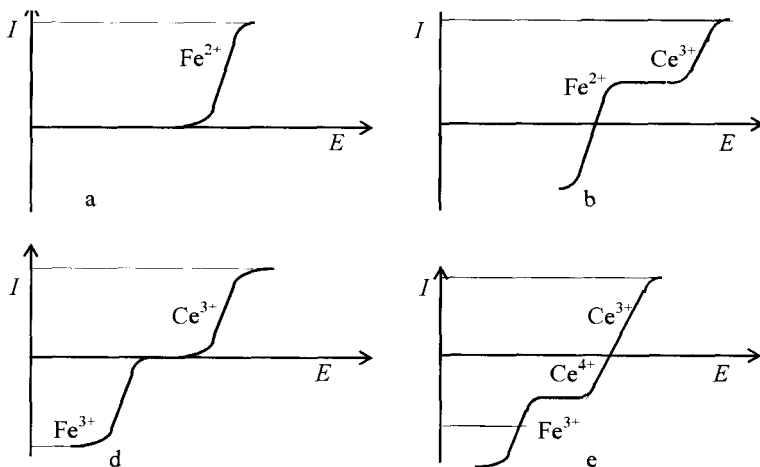
20.8-chizma. Suvning oksidlanishi va qaytarilishi tufayli yuzaga keluvchi voltamper tekshirish sohalarining chegaralari



Bu yerda, sodir bo'ladigan elektr kimyoviy reaksiyalar quyidagi oksidlanish-qaytarilish sistemalariga to'g'ri keladi:

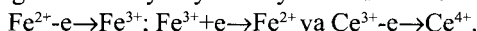


Eritmaga Ce^{4+} qo'shilishiga qadar chizmada Fe^{2+} ionining oksidlanish egri chizig'i kuzatiladi (20.9-chizma, a).



20.9-chizma. Kimyoviy reaksiyalarda natijasida voltamper egri chiziqlarining o'zgarishi

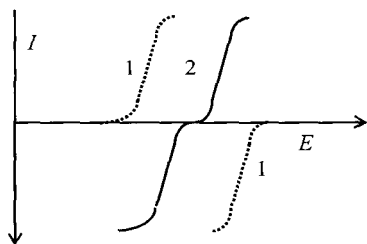
Eritmaga biroz miqdor Ce^{4+} ionlari qo'shilishi bilan, yuqoridagi reaksiyaga binoan, Fe^{2+} ionining eritmadagi konsentratsiyasi shuncha kamayadi, eritmada Fe^{3+} va Ce^{3+} ionlari paydo bo'ladi (20.9-chizma, b). Bunda quyidagi elektr kimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi:



Mazkur kimyoviy reaksiyalarning ekvivalentlik nuqtasida tegishli miqdordagi Fe^{3+} va Ce^{3+} ionlariga bo'ladi (20.9-chizma, d). Agar eritmaga Ce^{4+} ionidan ortiqcha miqdorda qo'shilsa, voltamper egri chizig'ining shakli o'zgaradi (20.9 chizma, e).

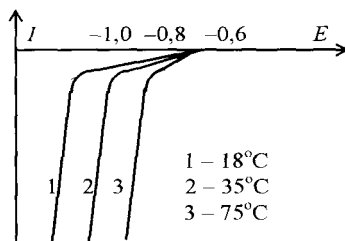
Voltamper egri chiziqlarining shakli elektrod tayyorlangan materialga, uning sirt yuzasi va holatiga bog'liq. *Elektrod materialining* birini ikkinchisi bilan almashtirganda elektr kimyoviy reaksiyaning tezligi sezilarli darajada o'zgaradi. Bir elektrod sirtida qaytar bo'lgan sistema, ikkinchisi sirtida qaytmas bo'lishi mumkin. *Elektrod sirt yuzasining* oshishi tok kuchining ko'tarilishiga olib keladi. Buni 20.3-chizmada ko'rgan edik. *Elektrod sirtining holati* ham reaksiyalar tezligiga ta'sir ko'rsatadi. Elektrodning sirti qancha notekis bo'lsa, uning sirt yuzasi shuncha katta bo'ladi.

Tajribalarning ko'rsatishicha, sayqallangan elektroddan sirti yupqa platina kukuni qavati bilan qoplangan elektrodga o'tganda (20.10-chizma) elektr kimyoviy reaksiyaning tezligi ancha ortadi.



20.10-chizma.

Elektrod sirt yuzasi holatining voltamper egri chiziqlariga ta'siri: 1-sayqallangan elektrod; 2-platina kukuni bilan qoplangan elektrod



20.11-chizma.

Sianidli eritmalarida mis (I) ionining qaytarilishiga haroratning ta'siri

Elektrodning sirt yuzasi elektroliz davomida, masalan, alyuminiy elektrodning oksidlanishi ($\text{Al}-3\text{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) tufayli o'zgarishi mumkin. Elektrodning sirt yuzasi cho'kma tushishi, boshqa metallning cho'kishi va moddaning adsorbilanishi natijasida ham o'zgarishi mumkin. Temperaturaning oshishi barcha jarayonlarni, jumladan, elektr kimyoviy reaksiyalarni va diffuziyani tezlashtiradi. Temperatura bir daraja ortganda diffuziya koeffitsienti 1-4 % ko'tariladi.

Qaytar sistemalarda yarim to'lqin potentsiali ($E_{1/2}$) ham E_o kabi o'zgaradi, chunki u RT/nF qiymatga bog'liq. Qaytmas sistemalarda esa bunday o'zgarish yanada sezilarli bo'ladi. Yuqori haroratda qaytmas sistemalar qaytar sistemalarga o'tadi yoki ularga yaqinlashadi. Buni 20.11-chizmada keltirilgan mis (I) ionining sianid muhitida qaytarilishi misolida ko'rish mumkin. Chizmadan ko'rinishicha, 18 °C haroratda qaytmas bo'lgan sistemaning qaytarligi 35 °C da ancha oshgan bo'lsa, 75 °C da u amalda deyarli qaytar sistemaga aylangan.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. Elektr kimyoviy analiz usullari nimaga asoslangan va ular qanday sinflanadi?
2. Elektrod reaksiyalariga asoslangan va asoslanmagan elektr kimyoviy usullarga qaysi elektr kimyoviy usullar kiradi?
3. Geterogen sistemadagi elektr kimyoviy reaksiyalar tezligi qanday bosqichlarning tezligi bilan belgilanadi?
4. Galvanik va konsentratsion elementlarda kuchlanishning paydo bo'lishini izohlang.

5. *Fon elektroliti nima, u qanday tanlanadi, uning tabiati va konsentratsiyasi elektr kimyoviy jarayonga qanday ta'sir ko'rsatadi?*
6. *Indikator, ishchi yoki qutblangan elektrodning vazifalari va turlarini izohlang.*
7. *Taqqoslash, qutblanmaydigan yoki yordamchi elektrodning asosiy vazifalari nima?*
8. *Birinchi, ikkinchi va uchinchi tur elektrod, uning sxemasi va potensialining ifodalanishini tushuntiring. Ular orasidagi o'xshashlik hamda farqlarni ko'rsating.*
9. *Kuchlanishning pasayishi nima va u asosida qanday qilib tekshirish uchun usul tanlanadi?*
10. *Anod va katod reaksiyalari o'zaro qanday farqlanadi va ularning chizmalari qanday tasvirlanadi?*
11. *Tokning zichligi va elektrodning sirt yuzasi orasida qanday bog'lanish borligini aytib bering.*
12. *Elektr kimyoviy muvozanat nima va uni qanday siljitish mumkin?*
13. *Qaytar va qaytmas elektr kimyoviy reaksiyalar va sistemalar qanday farqlanadi?*
14. *Voltamper egri chiziqlari nimani tasvirlaydi va undan qanday amaliy xulosalar qilish mumkin?*
15. *Muvozanat potensialida tok kuchi qiymati nimaga teng bo'ladi? Buning sababi nima?*
16. *Kinetik polarizatsiyaning muvozanatni siljitishdagi ahamiyati qanday?*
17. *Elektr kimyoviy tekshirishlarga erituvchining tabiati qanday ta'sir ko'rsatadi?*
18. *Voltamper egri chizig'ida erituvchini qanday tasvirlash mumkin? Uning potenciallari sohasi qanday bo'lishi kerak?*
19. *Fon elektrolitining voltamper egri chizig'i qanday sohada joylashishi kerak?*
20. *Voltamper egri chiziqlariga kimyoviy reaksiyalar qanday ta'sir ko'rsatadi?*
21. *Elektr kimyoviy tekshirishlar uchun elektrod materiali qanday tanlanadi?*
22. *Elektrod sirt yuzasi va sirtining holati voltamper egri chizig'iga qanday ta'sir ko'rsatadi?*
23. *Voltamperometrik tekshirishlar uchun qanday elektrodni tanlash kerak?*
24. *Haroratning oshishi va sistemaning qaytarligi orasida qanday bog'lanish bor?*

POTENSIOMETRIYA

21.1-§. Voltametriya

Potensiometriya usuli voltametriya usulining xususiy holidir. Voltametriya usuli tok kuchi doimiy bo'lganda potensialni o'lchashga asoslangan. Voltametriyada $E=f(c)_i$ (bu yerda, E — elektrod potentsiali; c — konsentratsiya; i — tok kuchi) funksiya o'rganiladi. Potensiometriyada esa $E=f(c)_{i=0}$ funksiya o'rganiladi, ya'ni potensiometriyada elektrodlarga tok berilmaydi ($i=0$). Agar elektrodga kichik qiymatli tok kuchi berilsa, bu usul *voltametriya* (IYUPAK) yoki *tok ishtirokidagi potensiometriya* deb yuritiladi. Agar elektrodlardan biri qutblansa, bu usul *bitta qutblangan elektrodli voltametriya* deyiladi. Qutblanish katod toki (–) yoki anod toki (+) bo'yicha bo'lishi mumkin. Agar taqqoslash elektrod o'rnida ham qutblangan elektrod ishlatilsa, bu usul *ikkita qutblangan elektrodli voltametriya* deb ataladi. Voltametriya usuli qaytmas oksred juftlarni tekshirish uchun qulay usul hisoblanadi. Tok ta'siridan yetarlicha qaytar bo'lmagan juftlarning qaytarligi ortadi. Bu usul, ayniqsa, titrimetrik analizda muhim ahamiyatga ega. Qaytmas juftlarni voltametrik titrlaganda, potensial sakrashi potensiometrik titrlashdagiga qaraganda ancha katta bo'ladi. Bu usul adabiyotlarda *bitta yoki ikkita qutblangan elektrodli potensiometrik titrlash* deb ham yuritiladi.

21.2-§. Potensiometriya

Potensiometriya usuli tekshiriladigan eritmaning elektrod potensialini o'lchashga asoslangan. Nernst tenglamasiga

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln a_M$$

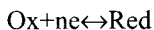
binoan elektrod potentsiali potensialni belgilovchi M moddaning aktivligiga bog'liq bo'lganligi uchun elektrod potensialini o'lchash yordamida M moddaning aktivligi (konsentratsiyasi) aniqlanishi

mumkin. Elektrod potentsiali bilan aktivlik orasidagi ushbu bogliqlik bo'yicha turli sistemalardagi muvozanat jarayonlarini aniqlash mumkin. Agar kimyoviy reaksiya davomida elektrod potentsiali o'zgarsa, bu o'zgarish yordamida eritmadagi modda konsentratsiyasining o'zgarishini va titrlashning oxirgi nuqtasini topish mumkin. Potensiometrik analiz sanoatning turli sohalarini kimyoviy-tahliliy nazorat qilishda va moddalarning miqdorini aniqlashda keng qo'llaniladi. Potensiometriya usuli o'tgan asrdan ma'lum bo'lsa-da, u Zyorensen *pH* haqidagi tushunchani fanga kiritgandan (1909-y.) so'ng tez rivojlanib ketdi. Potensiometrik analiz *bevosita* va *bilvosita* usullarga bo'linadi. Bevosita potensiometriya usulida potentsialni belgilovchi moddaning aktivligi elektrod potentsialini aniqlash asosida topiladi. Bu usul ionlarning aktivligini to'g'ridan-to'g'ri aniqlashga imkon beradigan yagona usul hisoblanadi. U quyidagi turlarga bo'linadi: *pH-metriya* — eritmalarining *pH* qiymati, kislota va asoslarning (protolitlarning) kislota-asosli konstantalari, protolitik xususiyatga ega bo'lgan kompleks birikmalarning barqarorlik konstantalari va shu kabilarni aniqlashga imkon beradi. *Ionometriya* — *pH*-metriyaning rivojlanishi natijasida mustaqil usul sifatida shakllangan zamonaviy usullardan biri. Bu usulda indikator elektrodi vazifasini turli xil ion selektiv elektrodlar bajaradi. *Oksredmetriya* — oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari va oksred juftlarning potentsiallarini tekshirishga asoslangan usul bo'lib, uning yordamida oksred juftlarning standart va real potentsiallari, ular yordamida esa turli xil konstantalar hamda kinetik kattaliklar aniqlanadi. Bevosita potensiometrik usullar kimyoviy va elektr kimyoviy reaksiyada qatnashuvchi elektronlar soni, kimyoviy reaksiyalarning stexiometrik va aktivlik koeffitsientlari kabilarni aniqlash imkonini beradi. Bilvosita potensiometriya usuli qisqa tarzda potensiometrik titrlash deb yuritilsa-da, aslida titrlashning oxirgi nuqtasini potensiometrik aniqlash deb qaralmog'i lozim (IYUPAK). Potensiometrik titrlash usullari kislota-asosli (protolitometrik), oksidlanish-qaytarilish (oksredmetrik), komplekslanish va cho'ktirish reaksiyalari asosida moddalarni aniqlash va tekshirish uchun keng qo'llaniladi. Shu negizda moddalarning konsentratsiyasigina emas, balki ularning turli xil konstantalarini ham aniqlash mumkin.

Potensiometrik va boshqa asbobli (*instrumental*) titrlash usullarining vizual usullarga ko'ra bir qator afzalliklari mavjud: 1) titrlashdagi

subyektiv xatolar deyarli yo'qoladi; 2) aniqlashning sezuvchanligi ancha yuqori bo'ladi; 3) loyqa va rangli eritmalar ham osongina titrlanadi; 4) muayyan sharoit yaratilganda eritmada bo'lgan bir necha modda aralashmasi tabaqalab titrlanadi; 5) titrlash jarayoni osongina avtomatlashtiriladi. Titrlashning oxirgi nuqtasi yaqinida elektr kimyoviy indikator reaksiyalarining biri ikkinchisi bilan almashinadi, buning natijasida sistemaning potentsiali keskin sakrash bilan o'zgaradi.

Elektrod jarayonlarining mexanizmi. Potensiometriyada tekshiriladigan eritmalar tushirilgan elektrodning potentsiallari o'lchanadi. 1889-yilda V.Nernst elektrod potentsialining eritmada moddalar konsentratsiyasiga bog'liqligining termodinamik mohiyatini isbotladi. Hozirgi davrda elektrod potentsiali deganda, taqqoslash (asosan, vodorod) elektrodu bilan istalgan oksidlanish-qaytarilish yoki boshqa reaksiyaga mos elektrod orasida yuzaga keladigan elektr yurituvchi kuch (e.y.u.k.) tushuniladi. Shu negizda elektrodning quyidagi asosiy turlari haqida gapirish mumkin: 1) elektron almashinuvchi elektrodlar; 2) elektron-ion almashinuvchi elektrodlar; 3) ion almashinuvchi elektrodlar. Agar biror oksidlanish-qaytarilish jufti mavjud bo'lgan eritmaga inert (indifferent) metall elektrodu tushirilgan bo'lsa, shu metall sirtida muayyan tezlik bilan sistemadagi oksidlangan va qaytarilgan moddalar orasida elektronlar almashinuvi



kuzatiladi. Bu reaksiya natijasida qaytaruvchining bir qismi metallga elektron berib oksidlanadi, oksidlovchining bir qismi esa elektron qabul qilib qaytariladi. Bu har ikkala reaksiya metall — eritma fazalari chegarasida bir vaqtda sodir bo'ladi. Dastavval, elektronlarning qaytaruvchidan elektrodga yoki elektrodan oksidlovchiga o'tishi mavjud Ox/Red juftidagi moddalarning konsentratsiyasiga muvofiq ravishda u yoki bu tomonga yo'nalgan bo'ladi. Bu jarayonlar natijasida elektrod — eritma chegarasida ortiqcha manfiy yoki musbat zaryad kuzatiladi. Ushbu zaryad oksred juftning teng miqdordagi qarshi zaryadlangan qismlarini o'ziga tortadi. Bu *qo'sh elektr qavatning* hosil bo'lishiga olib keladi. Elektronlarning tashilish tezliklari tenglashgan paytda sistemada harakatchan (dinamik) muvozanat o'rnatiladi. Elektrodning shu paytdagi potentsiali *muvozanatdagi elektrod potentsiali* (E_m) deyiladi; bu potentsial sistema tarkibiy qismlarining elektrod oldi qavatlardagi aktivliklari (a_{Ox} va a_{Red}) nisbatiga bog'liq bo'lib, Nernst tenglamasi yordamida quyidagicha ifodalanadi:

$$E_M = E_{o,Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{o,Ox}}{a_{o,Red}}$$

bu yerda, $E_{o,Ox/Red}$ — oksidlanish-qaytarilish juftining normal potentsiali, V ; R — gaz doimiysi; T — absolyut harorat, K ; n — reaksiyada ishtirok etuvchi elektronlar soni; F — Faradey soni. Bu holda elektrolitik bo'g'indagi elektrodga tok berilmaydi, eritmadagi bir xil, biroq qarama-qarshi zaryadlangan ionlarning tortilish va itarilish kuchlari elektr kimyoviy reaksiyaning davom etishiga to'sqinlik qiladi. Shuning uchun ham elektrod oldi qavatdagi oksred juft oksidlangan va qaytarilgan shakllarining miqdori eritmadagidan juda kam farq qiladi. Buni hisobga olib, Nernst tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$E_M = E_{o,Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

Agar natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tilsa va tegishli ifodalalar o'rniga son qiymatlar qo'yib hisoblansa:

$$E_M = E_{o,Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$$

hosil bo'ladi (bu yerda, $25^\circ C$ da $\theta=0,059$). Aktivliklar o'rniga eritmaning ion kuchi va eritmadagi ionlarning o'zaro ta'sirini aks ettiruvchi aktivlik koeffitsientlari ($a_{Ox}=f_{Ox}[Ox]$; $a_{Red}=f_{Red}[Red]$, f_{Ox} , f_{Red} — aktivlik koeffitsientlari) qo'yilsa, tenglama

$$E_M = E_{o,Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

ko'rinishga keladi. Agar moddalarning analiz uchun yetarli konsentratsiyalarini ifodalovchi kattaliklarga ($[Ox]=\gamma_{Ox}c_{Ox}$; $[Red]=\gamma_{Red}c_{Red}$) o'tilsa, u holda:

$$E_M = E_{o,Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}$$

(bu yerda, γ_{Ox} va γ_{Red} — tarkibiy qismlarning eritmadagi mol ulushlari) hosil bo'ladi. Bundan

$$E_{r,Ox/Red} = \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}}$$

deb olinsa:

$$E_M = E_{r,Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{C_{Ox}}{C_{Red}},$$

bu yerda, $E_{r,Ox/Red}$ — oksred juftning real potentsiali (faqatgina berilgan sharoitda doimiy, boshqa sharoitlarda o'zga qiymatlarga ega). Har qanday oksred juftning normal va real potentsiallari orasidagi farq f va γ qiymatlarga bog'liq, bu qiymatlar esa eritmaning ion kuchi, komplekslanish, gidratlanish, assotsiatsiya va dissotsiatsiya singari omillarga bog'liq. Shuning uchun ham analitik maqsadlarda normal potentsialdan ko'ra real potentsial muhim bo'lib, u kimyoviy reaksiyaning yo'nalishi va elektrodning tabiatini aniq tavsirlaydi.

Reaksiyada ishtirok etuvchi moddalar sifatida oksidlovchi, qaytaruvchi, vodorod va boshqa ionlar, erituvchi molekulari, metall, metall oksidi, kam eruvchan birikma, gazlar va boshqalar bo'lishi mumkin. Shuni ham aytish kerakki, aktivligi doimiy bo'lgan qattiq faza, gazlar va erituvchi molekulari Nernst tenglamasiga kirmaydi. Elektrodning elektron olish va berish jarayonlari tezliklari o'zaro mutanosib bo'ladi. Elektronlarning almashinish tezligi qancha katta bo'lsa, elektrodlarda barqaror potentsial shuncha tez qaror topadi. Elektrod jarayonlarining tezligi katta bo'lgan oksred juftlar *qaytar juftlar* deyiladi. Bunday juftlar uchun potentsial muvozanat holatidagiga nisbatan salgina o'zgartirilsa, elektrod jarayonining tezligi keskin o'zgaradi. Elektrod jarayonlarining tezligi kichik bo'lgan oksred juftlar *qaytmas juftlar* deb yuritiladi. Qaytmas sistemalarda muvozanat potentsiali sekin qaror topadi va u boshqa omillarga bog'liq bo'lganligi uchun barqaror bo'lmaydi. Bunday sistemalarda reaksiyaning tezligini oshirish uchun potentsialni muvozanat holatidagiga nisbatan ancha qiymatga ko'tarish talab etiladi. Eritmada oksidlanish-qaytarilishga moyil (elektr aktiv) bo'lgan moddalar bo'lmasa ham elektrod muayyan potentsialga intiladi. Masalan, elektr aktiv bo'lmagan natriy perxlorat eritmasida yuzaga keladigan potentsial oz miqdordagi turli xil qo'shimchalar (erigan kislorod, erituvchi molekularlarining razryadi, boshqa moddalar) orasida almashinuvchi elektronlar soniga bog'liq bo'ladi. Bu omillar o'zgaruvchan bo'lganligi uchun elektrodning potentsiali ham beqaror bo'ladi va u sekinlik bilan qaror topadi. Bu potentsialga eritmani aralashtirish tezligi hamda elektrodning materiali, sirt yuzasining holati va kattaligi, uning eritmada joylashtirilishi ta'sir ko'rsatadi. Shunday sharoitda yuzaga

keladigan potensial — *aralash potensial* deyiladi. Qaytmas sistemalarda elektrod jarayonlarining tezligi kichik bo'lganligi uchun bu omillar tez seziladi. Aralash potensial eritmada qaytar oksred juft moddalaridan biri ko'p, ikkinchisi esa nihoyatda kam miqdorda (masalan, 10^{-5} M va undan kam) bo'lganida ham kuzatiladi. Nernst tenglamasiga ko'ra, eritmada oksred juftning tarkibiy hismlaridan birortasi ishtirok etmasa, elektrodning potentsiali $\pm\infty$ qiymatga ega bo'lishi kerak. Biroq amalda potentsialning qandaydir aniq qiymati kuzatiladiki, u keltirilgan formulalar yordamida izohlanmaydi, uni faqat tajribada aniqlash mumkin. Eritmadagi moddalar orasida tegishli reaksiyalar sodir bo'lib, natijada eritmada kam miqdorda bo'lsa-da, oksred juft hosil bo'ladi va muayyan muvozanat qaror topadi. Oqibatda potentsialning cheklangan muvozanatdagi qiymatiga siljishi kuzatiladi. Yuzaga keladigan aralash potentsialning bu turiga *to'yingan potensial* deyiladi. To'yingan potentsial potensiometrik titrlashda ekvivalentlik nuqtasi yaqinida yuzaga keladi, uni o'lchashga urinish esa behudadir.

Potensiometriyada ishlatiladigan elektrodlar indikator va taqqoslash elektrodlariga, ular esa birinchi, ikkinchi va uchinchi tur elektrodarga bo'linadi.

Indikator elektrodlar tekshiriladigan eritmaning elektrod potentsialini o'lchash uchun xizmat qiladi. Elektrod — eritma sirti chegarasida sodir bo'ladigan elektr kimyoviy jarayonning mexanizmiga ko'ra indikator elektrodleri quyidagilarga bo'linadi: 1) oksidlanish-qaytarilish (oksled) elektrodleri; bunday elektrodleri elektronlar almashinishi kuzatiladi; 2) birinchi, ikkinchi va uchinchi tur metall va metallmas elektrodleri; bunday elektrodleri elektron almashinish kuzatiladi; 3) ion selektiv membranali elektrodleri; bunday elektrodleri ion almashinishi sodir bo'ladi. Elektrodleri agregat holatlariga ko'ra qattiq (platina, kumush, grafit va boshqa), suyuq (simob) va gaz (vodorod, xlor) elektrodleri bo'linadi. Bulardan tashqari elektrodleri aktiv (kumush, mis va boshqa) va befarq (inert: platina, grafit va boshqa) elektrodleri bo'linadi. Qo'llaniladigan reaksiyalarning turlariga ko'ra u yoki bu turdagi elektrodleri ishlatiladi.

Ion selektiv membranali elektrodleri hozirgi analitik kimyoda ko'p ishlatiladi. Bunday elektrodleri membrananing tabiatiga ko'ra qattiq va suyuq membranali elektrodleri bo'lish mumkin. Qattiq membranali elektrodleri ko'p sonli shisha elektrodleri (H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} va boshqa ionleri aniqlashga mo'ljallangan) va qattiq ionit

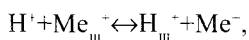
membranali elektrodlar kiradi. Suyuq ionit membranali elektrodlar suyuq membranali elektrodlargacha kiradi. Ion selektiv elektrodning barchasi ham o'xshash tuzilishga ega. Shisha elektrodlar qattiq va suyuq membranali elektrodlar qatorida oraliq holatni egallaydi. Shisha elektrodlarda shisha membrana vodorod yoki boshqa ionning turli xil konsentratsiyali ichki eritmasini bir-biridan ajratib turadi. Bu vaqtda elektrod sirtida potensial yuzaga keladi. Elektrodning sharsimon qismi maxsus tarkibli shisha bo'lib, uning tarkibi elektrodning qaysi ionni aniqlashga mo'ljallanganligiga bog'liq. Tekshirishlarning ko'rsatishicha, shisha to'rsimon kremniy-kislorod zanjiridan iborat bo'lib, oradagi bo'sh joylar ishqoriy metallarning kationlari bilan band (21.1-chizma). Bo'sh joylardagi kationlar to'ring tuzilishini buzmasdan qaytar ravishda almashinish reaksiyasiga kirisha oladi. Vodorod selektiv shisha elektrod eritmaga tushirilganda, shisha tarkibidagi ishqoriy metall kationlari bilan eritmadagi vodorod ioni orasida almashinish reaksiyasi sodir bo'ladi. Bunda admashingan metall va vodorod ioni orasidagi muvozanat bilan bir qatorda $H^+ \leftrightarrow H_{III}^+$ muvozanat ham o'rnatiladi. Ushbu muvozanatni hisobga olib, shisha elektrod uchun

$$E_{III} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H_{III}^+}}$$

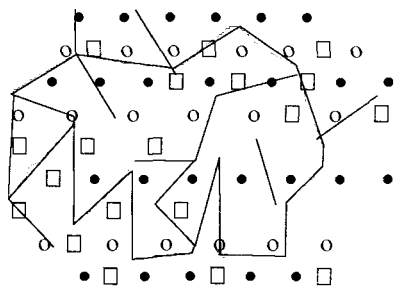
tenglamani yozish mumkin yoki $n=1$ bo'lganligi uchun doimiy qiymatlarni hisobga olgan holda natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tilsa:

$$E_{III} = E_o + \theta \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H_{III}^+}}$$

(bu yerda, a_{H^+} — vodorod ionining eritmadagi aktivligi) hosil bo'ladi. Aslida almashinish reaksiyasida shisha tarkibidagi ishqoriy metall ioni qisman vodorodga almashadi va eritmaga o'tadi:

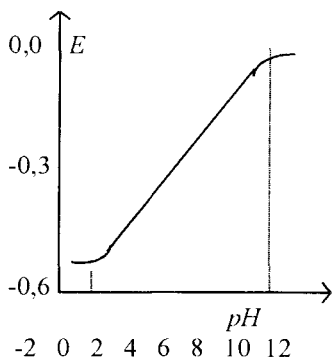


bu yerda, Me^+ — shisha tarkibiga kiruvchi ishqoriy metall ioni (Li^+ , Na^+ , K^+).



21.1-chizma. Shishaning tuzilishi:

- — kremniy; o — kislorod;
- — kation



21.2-chizma. Shisha elektrod potensialining pH ga bog'liqligi

Ushbu reaksiya tenglamasi uchun almashinish konstantasi

$$K_{al} = \frac{a_{H^+} a_{Me^+, ul}}{a_{Me^+} a_{H^+, ul}}$$

bo'ladi. Almashinish konstantasi shishaning xossalari va haroratga bog'liq, u, odatda, ko'pchilik ishlatiladigan elektrodlar uchun $10^{-1} \div 10^{-15}$ ga teng. Berilgan nav shisha uchun vodorod va ishqoriy metall ionlari aktivliklari yig'indisi $a_{H^+, ul} + a_{Me^+, ul} = a$ doimiy bo'lganligi uchun almashinish konstantasi:

$$K_{al} = \frac{a_{H^+} (a - a_{H^+, ul})}{a_{H^+} a_{Me^+, ul}}$$

bo'ladi. Bundan:

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+, ul}} = (a_{H^+} + K_{al} a_{Me^+, ul}) a$$

hosil bo'ladi. Bu qiymatni

$$E_{.M} = E_o + \theta \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+, ul}}$$

tenglamaga qo'ysak:

$$E_M = E_{o,u} + \theta \lg(a_{H^+} + K_{a1} a_{Me^+,u}) a,$$

a doimiy bo'lganligi uchun $\theta \lg a$ ni $E_{r,sh}$ ga qo'shib yuborsak, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$E_M = E_{r,u} + \theta \lg(a_{H^+} + K_{a1} a_{Me^+,u}),$$

bu yerda, $E_{r,u} = E_{o,u} + \theta \lg a$. Shisha elektrodning potentsiali E_M umumiy holda vodorod va ishqoriy metall ionlarining aktivligiga bog'liq.

Kislotali muhitda $a_{H^+} \gg K_{a1} a_{Me^+,u}$ bo'lganligi, neytral va kuchsiz ishqoriy ($pH=10-12$) muhitlarda K_{a1} kichik bo'lganligi uchun

$E_M = E_{r,u} + \theta \lg(a_{H^+} + K_{a1} a_{Me^+,u})$ tenglama $E_M = E_{r,u} + \theta \lg a_{H^+} = E_o - \theta pH$ ko'rinishga keladi. Kislotali va kuchsiz ishqoriy muhitlarda vodorod selektiv shisha elektrodning potentsiali faqat vodorod ioniga bog'liq bo'ladi. Bunday muhitlarda ushbu elektrod pH ni o'lchash uchun indikator elektrod sifatida ishlatilishi mumkin. Ishqoriy muhitda $a_{H^+} \ll K_{a1} a_{Me^+,u}$ bo'ladi. Shuning uchun

$$E_M = E_{r,u} + \theta \lg(a_{H^+} + K_{a1} a_{Me^+,u}) \text{ ni}$$

$$E_M = E_{r,u} + \theta \lg(a_{H^+} + K_{a1} a_{Me^+,u}) \text{ yoki } E_{r,u} = E_M + \theta \lg a_{Me^+,u}$$

shaklda yozish mumkin, bu yerda, $E_{r,u} = E_{r,M} + \theta \lg K_{a1}$. Oxirgi tenglamadan ma'lum bo'lishicha, ishqoriy muhitda vodorod selektiv elektrodning potentsiali ishqoriy metall ionining aktivligiga bog'liq va, binobarin, uni tegishli ishqoriy metall ionining aktivligini aniqlash uchun ishlatish mumkin. Shisha elektrodi potentsialining pH ga bog'liqligi 21.2-chizmada keltirilgan bo'lib, u pastki va yuqorigi chegaralarga ega. Odatda, shisha elektrodning sharsimon qismiga kumush xloridli elektrod joylashtiriladi va u 0,1 M HCl (yoki tegishli boshqa elektrolit) bilan to'ldiriladi. Bu tekshiriladigan eritmaga tushiriladigan yarim elementni tashkil etadi. Shisha elektrodning potentsiali shisha membrananing har ikkala tomonidagi eritmalar potentsiallarining ayirmasiga teng. Odatda, ichki eritmaning potentsiali doimiy bo'lganligi uchun bu ayirma elektrod tushirilgan eritmaning potentsialiga teng bo'ladi. Potentsialni o'lchash uchun shisha elektrod

elektr kimyoviy zanjirga ulanadi. Bu zanjirni quyidagicha ifodalash mumkin:

Ag, AgCl, HCl (0,1 M), shisha (*tekshir. eritma*), KCl (*to'yingan*), AgCl, Ag.

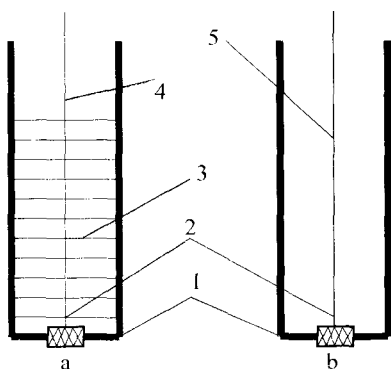
Qattiq membranali elektrodlar turli ion o'tkazish xususiyatiga ega bo'lgan birikmalar (kristall, monokristall va boshqalar)dan iborat. Membrana orqali zaryadlarning tashilishida kristall panjaradagi eng kichik radius va zaryadga ega bo'lgan ion qatnashadi. Bunda bo'shagan o'rinlar, odatda, o'lchami, shakl va zaryadining taqsimlanishiga ko'ra muayyan iongagina to'g'ri keladi, shuning uchun ham ularni tegishli harakatchan ionlar egallashi mumkin. Eritmadagi boshqa ionlar kristall panjarada harakatlana olmaganligi uchun zaryadning tashilishida qatnasha olmaydi. Bunday elektrodlarda aniqlanadigan iondan boshqa barcha ionlarning harakati cheklanadi. Bu hol elektrodning selektivligini ta'minlaydi. Shuni ta'kidlash joizki, elektrodning ion funksiyasi begona ionlarning kristal panjara sirtidagi kimyoviy almashinish reaksiyalariga bog'liq bo'ladi. Qattiq membranali elektrodlar gomogen va geterogen elektrodga bo'linadi. *Gomogen elektrod*larda membrana sifatida uy haroratida ion o'tkazish xususiyatiga ega bo'lgan kristall moddalarning yupqa plastinkalari ishlatiladi. Ular kimyoviy jihatdan barqaror, kam eruvchan va mexanik jihatdan mustahkam bo'lishi kerak. *Geterogen elektrod*lar uchun membrana tayyorlashda unga zaruriy mexanik mustahkamlik beradigan mayda dispers kristallar va befarq bog'lovchi materiallar ishlatiladi. Qattiq membranali elektrodning sxematik tuzilishi 21.3-chizmada keltirilgan.

Ichki taqqoslash yarim elementi bo'lmagan elektrodga (21.3-chizma, b) harorat va bosim ta'sir etmaydi, ichki eritma va qattiq yuza orasida chegara bo'lmaganligi tufayli u ancha barqaror ishlaydi. Ichki taqqoslash yarim elementi bo'lgan elektrodga (21.3-chizma, a) harorat va bosim ta'sir etadi, shuning uchun u beqaror bo'ladi. Membranali elektrodning funksiyasi uning potensialini belgilovchi asosiy ionga nisbatan qaytar ekanligini ifodalaydi. Turli omillarga bog'liq bo'lgan holda bu funktsiya aniqlanadigan moddaning muayyan konsentratsiyalari orasidagina haqlidir. Masalan, ftorid selektiv LaF₃ membranali elektrodning darajalash chizig'i 21.4-chizmada keltirilgan. Elektrodning ftorid funksiyasi taxminan ftoridning to'yingan eritmasidan to 10⁻⁶ mol/l

konsentratsiyasigacha saqlanadi. Ftoridning bundan kichik konsentratsiyalarida to'g'ri chiziqli bog'lanishdan chetga chiqish kuzatiladi, chunki bunda LaF_3 ning eruvchanligi ortadi.

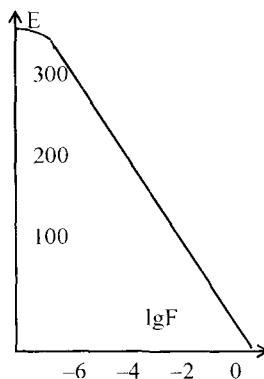
Ftorid selektiv elektrodning potentsiali quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$E_{F^-} = \text{const} - \theta \lg a_{F^-}.$$



21.3-chizma. Qattiq membranali taqqoslash elektrodi (a) va taqqoslash elektrodi bo'lmagan (b) ion selektiv elektrodning tuzilishi:

1-idish; 2-qattiq membrana;
3-ichki eritma; 4-ichki taqqoslash elektrodi; 5-metall o'tkazgich

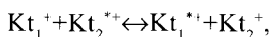


21.4-chizma. Ftorid selektiv elektrodning darajalash chizmasi

Agar eritmada ftorid ionlari bo'lmasa, bu elektrod lantan (III) ionini aniqlash uchun ham ishlatilishi mumkin: $E_{La^{3+}} = \text{const} + \theta \lg a_{La^{3+}}$.

Kumush sulfid asosida yasalgan membrana ishlatilsa, S^{2-} ionini aniqlash mumkin. Kumush sulfid cho'kmasi eruvchanlik ko'paytmasining ($K_{s,Ag_2S}^0 = 6 \cdot 10^{-50}$) kichikligi, uning oksidlovchi va qaytaruvchilar ta'siriga nisbatan barqarorligini ta'minlaydi. Bu esa kumush sulfidning elektrod yasash uchun eng yaxshi material ekanligini ko'rsatadi. Elektrodning selektivligi uning begona ionlarga nisbatan qay darajada qaytarilgiga va elektrod funksiyasiga bog'liq.

Agar tekshiriladigan eritmada ikki xil kation (Kt_1^+ va Kt_2^+) bo'lsa va ular ion almashinishda ishtirok etsa:



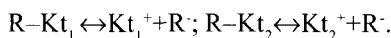
bu tenglama uchun muvozanat konstantasi:

$$K_{Kt_1^+ - Kt_2^+} = \frac{a_{Kt_1^{*+}} a_{Kt_2^+}}{a_{Kt_1^+} a_{Kt_2^{*+}}},$$

bu yerda, Kt_1^{*+} va Kt_2^{*+} — membranadagi kationlar. Agar ionlarning harakatchanligi $\lambda_{Kt_1^+}^o$ va $\lambda_{Kt_2^+}^o$ bo'lsa, elektrodning *selektivlik koeffitsienti* quyidagi formula yordamida aniqlanadi:

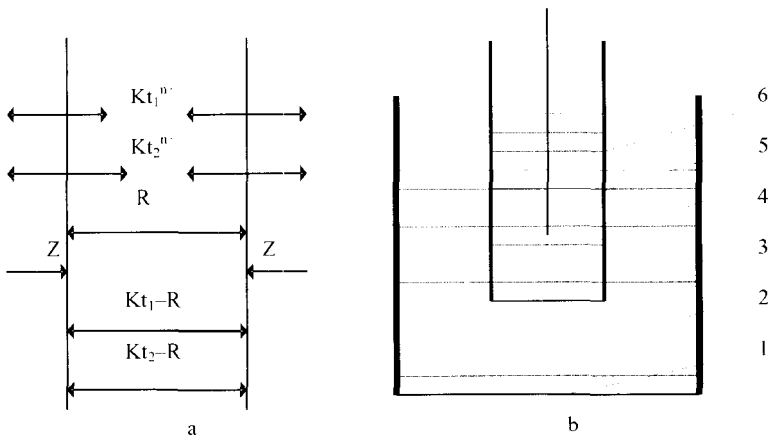
$$K_{Kt_1^+ / Kt_2^+}^o = \frac{\lambda_{Kt_1^+}^o}{\lambda_{Kt_2^+}^o} K_{Kt_1^+ - Kt_2^+}.$$

Selektivlik koeffitsienti qattiq membranali elektrodning asosiy ko'rsatkichi hisoblanadi. $K_{Kt_1^+ / Kt_2^+}^o$ qiymat qanchalik kichik bo'lsa, elektrodning selektivligi shuncha yuqori bo'ladi. Suyuq membranali elektrodlar suv bilan aralashmaydigan suyuq fazali organik moddalar bo'lib, ular o'z tarkibiga harakatchan ionlar va ionogen birikmalarni oladi. Suyuq membranalar qattiq membranalardan farqli ravishda harakatchan ionogen guruhlariga ega. Suyuq membrananing ishlash tartibi 21.5, a-chizmada tasvirlangan. Bir zaryadli Kt_1^+ va Kt_2^+ kationlar membrana-eritma chegarasi orqali erkin o'ta oladi, organik radikal R esa membranadan o'ta olmaydi. Shuning uchun eritmadagi Z^- anionlar eritmadan membranaga amalda o'tolmaydi. $R-Kt_1^+$ va $R-Kt_2^+$ lar (2.02.5-chizma, a) ionit membranani tashkil etuvchi birikmalar bo'lib, ular quyidagicha dissotsilanadi:



Teskari jarayon — assotsilanish kuchsiz bo'lsa, membrana potentsiali quyidagicha bo'ladi:

$$E_{MeM} = E_o + \theta \lg(a_{Kt_1^+} + \frac{\lambda_{Kt_2^+}^o D_{Kt_2^+}}{\lambda_{Kt_1^+}^o D_{Kt_1^+}} a_{Kt_2^+}),$$



21.5-chizma. Suyuq ionit membranada sodir bo'ladigan jarayonlar (a) va suyuq membranali elektrodning (b) tuzilishi:

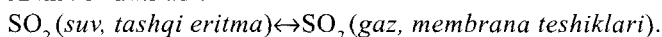
1-selluloza membranasi; 2-suyuq organik ionit; 3-shisha nay; 4-agar-agaridagi elektrolit eritmasi; 5-kumush xloridli elektrod; 6-yordamchi elektrodning idishi

bu yerda, Dkt_1^- va $Dkt_2^- - Kt_1^+$ va Kt_2^- ionlarning suv fazasi bilan organik erituvchi fazasi orasidagi taqsimlanish koeffitsientlari. Bu tenglamadan selektivlikning taqsimlanish koeffitsientlari nisbati va ionlarning harakatchanligiga bog'liqligi ko'rinib turibdi. Selektivlik faqat to'liq dissotsilanish davridagina erituvchiga bog'liq bo'lib, erigan moddaning tabiatiga bog'liq emas. Suyuq membranali elektrodning sxemasi 21.5, b-chizmada keltirilgan bo'lib, unda membrana vazifasini bajaradigan ionit (2) shisha nayga (3) joylashgan, uning pastki qismi selluloza qavati (1) bilan berkitilgan. Ichki taqqoslash elektrodni pag'asimon elektrolit eritmasi (4) bilan to'ldirilgan nay (6) bo'lib, unga kumush xlorid bilan qoplangan kumush simi (6) tushirilgan. Dializ qavati bilan yordamchi elektrod orasidagi bo'shliqni to'ldiruvchi organik suyuqlik elektrodning ichki membranasi hisoblanadi. Membrananing potentsiali eritmaning tarkibiga, potentsialning o'rnatilish vaqti va elektrodning ichki qarshiligi va organik faza qavatining qalinligiga bog'liq. Suyuq membranali elektrodlar qattiq membranali elektrodga qaraganda qator afzalliklarga ega: 1) ularning almashinish tezligi yuqori; 2) muvozanat tez qaror topadi; 3) elektr aktiv moddaning konsentratsiyasi va tabiatini keng oraliqda o'zgartirish mumkin. Bulardan tashqari plyonkasimon

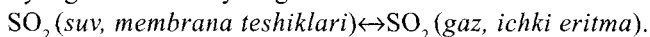
membranali elektrodlar ham mavjud bo'lib, ularni ishlatish suyuq membranali elektrodga ko'ra qulay. Bunday elektrodning ishlab chiqarilishi suyuq membranali elektrodning tuzilishini takomillashtirdi. Endilikda suyuq membranali elektrodni tayyorlash uchun suyuq ionit befarq (indifferent) asosga o'rnatiladi.

Ferment elektrodlar fermentativ reaksiyalarda qatnashuvchi moddalarning konsentratsiyasini aniqlash uchun ishlatiladi. Ferment elektrodga maxsus tashuvchiga yoki sezgir elementga ega ferment qavati joylashgan bo'ladi. Ferment qavati elektrod sirti bilan kovalent bog'lanish asosida ulanadi yoki u polimer to'riga kiritiladi. Fermentlar asosida ishlaydigan ionometriya usulining selektivligi yuqori bo'lib, u fermentlarning tegishli reaksiyalari va turli moddalarga nisbatan selektivligiga bog'liq. Har bir ferment faqat bir xil reaksiya turigagina katalizatorlik qila olgani uchun ferment elektrodning yaratilishi turli xil biologik jarayonlarni o'rganish uchun katta imkoniyatlar yaratdi. Hozirgi vaqtda ayrim hayvonlarning to'qimalari asosida ferment elektrodlar yaratish yo'lga qo'yilgan.

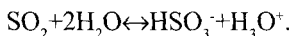
Gaz sezgir elektrodlar egilgan naydagi taqqoslash elektrod, gidrofob membrana va elektrolit eritmasidan iborat bo'ladi. Nayning bir uchiga yupqa gaz o'tkazgich membrana biriktiriladi, u ichki elektrolitni tekshiriladigan eritmada ajratib turadi. Bu membrana suvni o'ziga yuqtirmaydigan, yupqa va juda mayda g'ovakliklardan iborat bo'lganligi uchun undan suv va elektrolit o'tolmaydi, uning teshiklari havo yoki boshqa gazlar bilan to'lgan bo'ladi. Bu elektrod tarkibida aniqlanadigan gaz (masalan, SO₂) bo'lgan tekshiriladigan eritmaga tushirilsa, gaz membrananing teshiklariga o'tadi. Bunda quyidagi muvozanat o'rnatiladi:



Teshiklar juda ko'p bo'lganligi uchun muvozanat juda tez qaror topadi. Teshiklardagi SO₂ ichki eritma bilan tutashgan bo'lganligi uchun yangi muvozanat yuzaga keladi:



Bu o'z navbatida pH o'zgarishiga olib keladigan yangi muvozanat o'rnatilishiga sabab bo'ladi:



pH qiymatining o'zgarishini kuzatish uchun eritmaga vodorod selektiv shisha elektrod tushiriladi. Agar barcha jarayonlarni yig'indi shaklida ifodalamoqchi bo'lsak, quyidagi muvozanat tenglamasini yoza olamiz:

SO_2 (*suv, tashqi eritma*)+ $2H_2O \leftrightarrow HSO_3^- + H_3O^+$ (*ichki eritma*).
 Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi:

$$K = \frac{[H_3O^+][HSO_3^-]}{[SO_{2(suv)tash}]}$$

bo'ladi. Agar ichki elektrolit tarkibidagi HSO_3^- konsentratsiyasini ko'tarsak, u SO_2 ning membrana teshikchalariga kirishi natijasida o'zgarmaydi va

$$K_{suv} = \frac{K}{[HSO_3^-]} = \frac{[H_3O^+]}{[SO_{2(suv)tash}]}$$

bo'ladi. Buni quyidagicha yozish mumkin:

$$a_{H^+} = [H_3O^+] = K_{um}[SO_{2(suv)tash}],$$

bu yerda, a_{H^+} — ichki eritmadagi vodorod ioni aktivligi. Elektrod sistemasining potensialini

$$-\lg a_{H^+} = \frac{E - K'}{\theta} n$$

tarzda ifodalash mumkin (K' — indikator va taqqoslash elektrodlariga bog'liq bo'lgan konstanta). Biz vodorod selektiv elektrodni qarab chiqayotganimiz uchun $n=1$ va

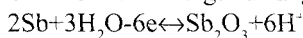
$$-\lg [SO_{2(suv)tash}] = pSO_2 = \frac{E - K'}{\theta} + \lg K_{um} = \frac{E - K''}{\theta}$$

Shunday qilib, potensialni o'lchash asosida SO_2 ning konsentratsiyasini aniqlash mumkin.

Metall, oksid va boshqa elektrodlar. Metall elektrodlar sifatida platina, oltin, kumush kabi metallarning plastinkalari, simlari, to'rlari, o'zak va silindrsimon tayoqchalari ishlatiladi. Metall elektrodleri, asosan, oksred juftlarning potentsiallarini o'lchash uchun qo'llaniladi. Elektron almashinuvchi elektrod sifatida keyingi yillarda metall elektrodlardan tashqari grafit elektrod ham ishlatilmoqda. Bu elektrodleri ishlatish jarayonida ularning sirti turli xil cho'kmalar bilan qoplanadi, bundan tashqari boshqa moddalar adsorbilanishi ham mumkin. Shuning uchun elektrodleri vaqti-vaqti bilan tozalab turilishi kerak. Ishlatilgan platina va oltin elektrodleri tozalash uchun ular oldin suyultrilgan (1:1) HNO_3 va so'ngra konsentrlangan HCl eritmasida navbatma-navbat qizdiriladi. Shuni unutmashlik kerakki, elektrodleri bir kislota eritmasidan ikkinchisiga o'tkazganda ularni suv

bilan astoydil yuvish kerak, aks holda elektrod kislotalar aralashmasida erib ketadi. Issiq elektrodni sovuq suv bilan yuvish yoki sovuq elektrodni kislotalarning issiq eritmalariga tushirish mumkin emas, chunki bunda elektrodning sirti darz ketadi (uni oddiy ko'z bilan ko'rish qiyin), ayniqsa, metall bilan shishaning tutashgan joyidan darz ketishi juda xavflidir. Kumush elektrodni tozalash uchun uni juda qisqa muddatga bir necha KNO_3 kristallari solingan nitrat kislota eritmasiga botirib olish kerak. Kumushning sirtida gaz pufakchalari hosil bo'la boshlashi bilanoq (bu metallning erish belgisi) elektrodni kislotadan chiqarib olib, suv bilan yaxshilab yuvish kerak. Agar kumush elektrod galogenlarni yoki boshqa cho'kma hosil qiladigan birikmalarni aniqlash uchun ishlatilgan bo'lsa, hosil bo'lgan cho'kmaning bir qismi elektrodga zich yopishgan bo'lishi va suv bilan yuvilmasligi mumkin. Shuning uchun bunday elektrodni kislota bilan ishlashdan oldin ammiak, sianid yoki tiosulfatning (cho'kma qaysi birida yaxshi erisa) konsentrlangan eritmasi bilan chayish kerak. Surma, volfram, grafit va shu singari elektrodning sirtini nozik jilvir qog'oz bilan tozalab, suv bilan yuvish kerak. Elektrodlar ozgina xlorid kislota qo'shilgan suvda saqlanishi va suv esa almashtirib turilishi kerak. Hamma tur elektrodlar ishlatilishidan oldin, albatta, distillangan suv bilan yuviladi; agar ular suvsiz eritmalarda ishlatiladigan bo'lsa, eritmaga tushirishdan oldin quritilishi kerak.

Surma elektrod vodorod ionining konsentratsiyasini aniqlash uchun ko'p ishlatiladi. Unda surma metalli Sb_2O_3 ning yupqa qavati bilan qoplangan. Bu elektrodni eritmaga tushirganda



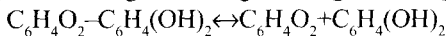
elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi. Elektrodning potentsiali

$$E = E_{o, \text{Sb}_2\text{O}_3, 6\text{H}^+ / 2\text{Sb}, 3\text{H}_2\text{O}} + \theta \lg a_{\text{H}^+}$$

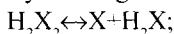
tenglama bilan ifodalanadi. Elektrod potentsiali bilan orasida muayyan bog'liqlik kuzatilsa-da, birinchidan, θ kattalik qat'iy termodinamik qiymatga to'g'ri kelmaydi va doimiy emas, ya'ni, $E-pH$ bog'lanish egri chizig'ining burchagi pH ning turli sohalarida har xil qiymatga ega. Ikkinchidan, E_o qiymat elektrod sifatida olingan surmaning tozaligi va elektrod tayyorlash usuliga, oz miqdorda bo'lsa-da, kirishmalarning mavjudligiga bog'liq. Shuning uchun ham turli xil surma elektrodleri uchun E_o qiymati turlichadir. Bundan tashqari ayni elektrod uchun bir xil pH ga ega bo'lgan eritmada θ va E_o qiymatlari aralashtirish tezligiga, elektrodni eritmaga tushirish chuqurligiga qarab vaqt birligida o'zgaradi. Kuchli kislotali va ishqoriy

muhitlarda surma elektrodining pH ni ko'rsatishi metallning oksidlanishi va oksid qavatining erishi natijasida ancha xato bo'ladi. Shuning uchun ham bu elektrod bevosita potensimetriyada ancha cheklangan holda qo'llaniladi, biroq u potensimetrik titrlashda ko'proq ishlatiladi.

Xingidron elektrod suvda kam eriydigan va suvga tushirilganda ekvimolekulyar miqdorda xiron va gidroxinonga parchalangan xingidronning ishlatilishiga asoslangan. Xingidronning parchalanishi



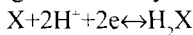
tarzda tasvirlanishi mumkin yoki xingidron H_2X_2 shaklda belgilansa:



uning parchalanish konstantasi

$$K = \frac{a_X a_{H_2X}}{a_{H_2X_2}}$$

bo'ladi. Agar xingidronning to'yingan eritmasiga platina yoki oltin elektrod tushirilsa, quyidagi elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



va elektrodning potentsiali

$$E_x = E_{o.X.2H^+/H_2X} + \frac{\theta}{2} \lg \frac{a_X}{a_{H_2X}} + \theta \lg a_{H^+}$$

bo'ladi. Agar $a_X = a_{H_2X}$ va $\frac{\theta}{2} \lg \frac{a_X}{a_{H_2X}} = 0$ ekanligi hisobga olinsa,

elektrod potentsiali uchun

$$E_x = E_{o.X.2H^+/H_2X} + \theta \lg a_{H^+}$$

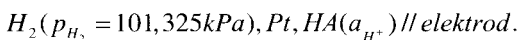
($E_{o.X.2H^+/H_2X} = 0,6994B$) tenglamani yozish mumkin. Ushbu tenglamadan ko'rinishicha, elektrod potentsiali a_{H^+} ning funksiyasi bo'lib, bu elektrod bevosita potensimetriyada pH ni o'lchashdan tashqari potensimetrik kislota-asosli titrlashda ham qo'llanilishi mumkin. Xingidron elektrodi juda qulay bo'lsa-da, uni oksidlovchi va qaytaruvchilar ishtirokida ishlatib bo'lmaydi, chunki bu holda $\frac{a_X}{a_{H_2X}}$

nisbatning o'zgarishi tufayli potensial pH dan boshqa qiymatlarga ham bog'liq bo'ladi. Bundan tashqari gidroxinon ishqoriy muhitda havo kislorodi ta'sirida oksidlanadi, natijada, uning ko'rsatishi xato bo'ladi. Shuning uchun ham amalda xingidron elektrodini kislotalarni titrlash uchun ishlatish mumkin.

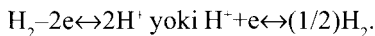
Taqqoslash elektrodleri sifatida elektrod potentsialini o'lchash uchun mo'ljallangan qaytar elektrodlar ishlatiladi. Bu elektrodlar

quyidagi talablarga javob berishi kerak: 1) potensialni belgilovchi elektrodning ichki reaksiyasi termodinamik qaytar bo'lishi; 2) elektrodning qutblanuvchanligi kam bo'lishi, ya'ni undan tok o'tganda o'z potensialini nihoyatda kam o'zgartirishi; 3) elektrod uzoq vaqt saqlanganda va turli xil sharoitlarda ham o'z potensialini o'zgartirmasligi shart.

Vodorod elektrodining potentsiali shartli ravishda istalgan haroratda ham nolga teng deb olingan, uning sxemasini quyidagicha yozish mumkin:



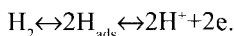
Vodorod elektrodi platinaga mayda dispers platina kukuni qavati qoplangan elektrod bo'lib, uning yuzasidan 101,325 kPa bosimda vodorod gazi o'tkazilib turiladi. Bunda platina sirtida quyidagi elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



Vodorod elektrodining potentsiali

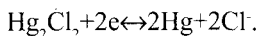
$$E = E_o + \theta \lg(a_x / \sqrt{P_{H_2}}) \text{ va } E_o = 0 \text{ formula bilan ifodalanadi.}$$

Metall sirtida adsorbilangan vodorodning oraliq reaksiyasi tufayli quyidagi muvozanat qaror topadi:



Bu reaksiya maxsus tayyorlangan Pt, Pd, Ni metallari sirtidagina qaytar bo'lib, boshqa metallar sirtida qaytar emas. Vodorod elektrodining potentsiali quyidagi hollarda doimiy bo'ladi: 1) tozaligi yuqori bo'lgan vodorod va elektrolit qo'llanilganda; 2) elektrod tekshiriladigan eritmaga muayyan chuqurlikkacha botirilganda; 3) elektrodga juda oz miqdorda tok berilganda. Vodorod elektrodini nitrat, xlorat, permanganat, manganat, temir (III) singari oksidlovchilar va qaytarilishi mumkin bo'lgan to'yinmagan organik birikmalar, alkaloidlar va shu singari moddalar ishtirok etganda ishlatib bo'lmaydi.

Kalomel elektrod nihoyatda ko'p qo'llaniladigan, qaytarlik darajasi yuqori va qayta takrorlanuvchan natijalar beradigan elektroddir. Unda sodir bo'ladigan elektrod reaksiyasi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:



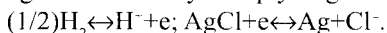
Elektrod tarkibiga simob va kalomel (Hg_2Cl_2) dan tashqari kaliy xloridning turli konsentratsiyali eritmaları ham kiradi. Kaliy xloridning

konsentratsiyasiga ko'ra, elektrod uch xil bo'ladi. 1. To'yingan kalomel elektrod — kaliy xloridning to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan, uning elektrod potentsiali $+0,2488 \text{ V}$ ($t=25^\circ\text{C}$). Bu elektrod potentsialining doimiylik darajasi va harorat koeffitsienti ancha yuqori. 2. Normal kalomel elektrodi — kaliy xloridning 1 N eritmasi bilan to'ldirilgan. Uning potentsiali $+0,2828 \text{ V}$ ($t=25^\circ\text{C}$). Bu elektrod potentsialining doimiylik darajasi pastroq bo'ladi. 3. Detsinormallik kalomel elektrodi — 0,1 N kaliy xlorid eritmasi bilan to'ldirilgan, uning potentsiali $+0,3365 \text{ V}$ ($t=25^\circ\text{C}$).

Kumush xloridli elektrod potentsiometriyada juda ko'p ishlatiladigan elektrod. Bu elektrodning potentsiali $+0,2224 \text{ V}$ ($t=25^\circ\text{C}$), uning doimiylik darajasi yuqori, elektrodning o'lchami kichik, suvda va suvsiz eritmalarda ham ishlatilishi mumkin. Elektrod, ko'pincha kumush va platina simiga elektrolitik cho'ktirilgan kumush yoki kumush xlorid asosida tayyorlanadi. Eng ko'p tarqalgan zanjir:



Potensialni belgilovchi reaksiyalar quyidagilardan iborat:



21.1-misol. Tarkibida xingidron bo'lgan eritmaga platina elektrodi tushirilganda 18°C haroratda uning potentsiali to'yingan kalomel elektrodiga nisbatan $+218 \text{ mV}$ ni tashkil etgan. 20°C da xingidron elektrodining standart potentsiali $+703 \text{ mV}$ bo'lsa, eritmaning pH qiymati qanday bo'ladi? 20°C da to'yingan kalomel elektrodining standart potentsiali $+247 \text{ mV}$.

Yechish: $pH = [703 - (247 + 218)] / 58 = 4,1$. Haroratga tuzatish kiritilsa:

$$pH = \{ [702,7 + 0,74(20 - 18)] - [247 - 0,65(20 - 18) - 218] \} / [58,1 - 0,2(20 - 18)] = 4,17$$

21.2-misol. Agar shisha elektrodi pH qiymati 4 ga teng bo'lgan eritmaga tushirilgan bo'lsa, uning kaliy xlorid to'yingan eritmasi bilan to'ldirilgan kumush xloridli elektrodga nisbatan potentsiali qanday bo'ladi? 20°C haroratda shisha elektrodining standart potentsiali $+358 \text{ mV}$ va kumush xloridli (to'yingan KCl) elektrodning standart potentsiali $+201 \text{ mV}$.

$$\text{Yechish: } E = E_{sh} - E_{Ag} = 358 - 58,1 \cdot 4 - 201 = -76,4 \text{ mV}$$

21.3-§. Bevosita potentsiometriya

Bu potentsiometriya oksidlanish-qaytarilish potentsialini, vodorod va boshqa ionlar aktivligini (ionometriya), turli xil fizik-kimyoviy konstantalarni aniqlash uchun ishlatiladi. Bevosita potentsiometriyada o'lchanadigan potentsial taqqoslash (E_j) va indikator (E_i) elektrodleri hamda «suyuq birikma» (E_c) potentsiallaridan tashkil topadi:

$$E = E_t - E_t - E_c$$

E_c potensial ikki xil konsentratsiyali suyuqliklar chegarasida har xil zaryadli ionlarning (kation va anion) turli tezliklarda tarqalishi tufayli yuzaga keladi. Indikator elektrodining potentsiali tekshiriladigan Me^{n+} ionning potentsiali orqali Nernst tenglamasi yordamida

$$E_x = const + \frac{\theta}{n} \lg a_{Me^{n+}}$$

ifodalanadi. Bu ikki tenglamani birgalikda yechsak:

$$pMe = -\lg a_{Me^{n+}} = E - \frac{E_m - E_c - const}{\theta} n$$

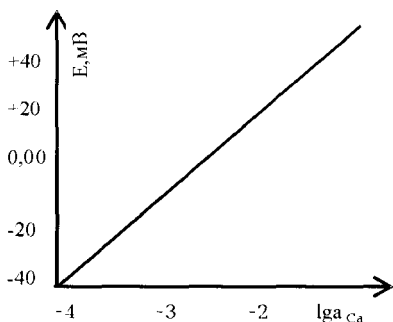
hosil bo'ladi. Ayrim elektrodlar uchun $const$ indikator elektrodining standart potensialiga teng, membranali elektrodlar uchun bu qiymat asimetriya potentsiali bilan belgilanadi. Membranani yasashda ichki va tashqi sirtlarning farqli bo'lishi va elektrod sirtining mexanik va kimyoviy ta'sirlar natijasida o'zgarishi tufayli asimmetrik potensial yuzaga keladi. Asimmetrik potensialning ta'sirini yo'qotish uchun elektrodni doimiy ravishda bufer eritma yordamida darajalab turish zarur.

Ionometriya potentsiometrik tahlilning istiqbolli usullaridan biri bo'lib, uning asosiy vazifasi turli kation va anionlar uchun selektiv — qaytar elektrod yaratish, ularni qo'llash va o'rganishdan iboratdir. Qadimdan ma'lum bo'lgan pH -metriya ionometriyaning bir turidir. Kation va anionlarni aniqlashga qarab, ionometriya usuli kationometriya va anionometriyaga bo'linadi. Hozir 100 dan ortiq ion va moddaga selektiv bo'lgan elektrodlar mavjud. Sanoat korxonolari ko'plab ionomerlar ishlab chiqarmoqda. Ularning qo'llanilish sohalari ham kengayib bormoqda.

Miqdoriy usullar. Bevosita potentsiometriyada darajalash chizmasi, qo'shimchalar va boshqa usullar ishlatiladi.

Darajalash chizmasi usulida elektrod potensialining tekshiriladigan ion aktivligiga bog'liqligi chizmasi (21.6-chizma) tuziladi. Bunda ion aktivligining logarifmik funksiyasi olinadi. Darajalash chizmasini tuzishda standart va tekshiriladigan eritmalarining ion tarkibi bir xil bo'lishini ta'minlash zarur. Bu qiyin bo'lganligi uchun, odatda, suyultirilgan eritmalar bilan ishlash yaxshi natijalar beradi. Shu bois, standart eritma ham, tekshiriladigan eritma ham suyultirilgan bo'lishi kerak. Shunday qilinsa, tekshiriladigan eritmadagi elektrolitning salbiy ta'siri sezilmaydi. Bunda tuzilgan darajalash chizmasi konsentratsion birliklardagi natijalarni beradi.

Standart qo‘shimchalar usulida tekshiriladigan eritmaga tegishli miqdorda standart eritma qo‘shishdan oldin va keyin elektrod potentsiali o‘lchanadi. Qo‘shilgan standart eritma tekshiriladigan eritmaning ion kuchi va, binobarin, aktivlik koeffitsientini o‘zgartirmaydi, deb faraz qilinadi.



21.6-chizma. Kalsiy selektiv elektrod potentsialining eritmadagi kalsiy ioni aktivligiga bog‘liqligi

Agar tekshiriladigan eritmaga standart eritma qo‘shishdan oldingi potentsial E_1 , keyingisi E_2 bo‘lsa, aniqlanadigan bir zaryadli ion uchun

$$-\lg c_x f = \frac{K - K'}{\theta},$$

ni yozish mumkin (bu yerda, $K' = E_m - E_u - E_j$; $c_x f = a_{Me^{n+}}$; c_x — aniqlanadigan ionning konsentratsiyasi). Agar C_{cm} bo‘lgan V_{cm} qism standart eritma V_x hajmli aniqlanadigan modda eritmasiga qo‘shilsa, uning potentsiali:

$$E = -\lg \frac{c_x V_x + c_{cm} V_{cm}}{V_x + V_{cm}}, \quad f = \frac{E_2 - K'}{\theta}.$$

Bu ikkala oxirgi tenglamani birgalikda yechsak:

$$c_x = \frac{c_{cm} V_{cm}}{V_x + V_{cm}} 10^{-(E_1 - E_2) - \theta} - \frac{V_x}{V_x + V_{cm}}$$

hosil bo‘ladi. Bu formula analiz qilinadigan moddaning konsentratsiyasini aniqlash uchun xizmat qiladi.

21.4-§. Potensiometrik titrlash

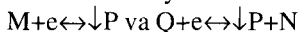
Turli xil titrlash usullarida titrlash jarayonida o‘zgaradigan potentsialni qayd qilish orqali oxirgi nuqta topiladi. Agar titrlash jarayonida



reaksiya sodir bo'lsa, reaksiya davomida potensialni belgilovchi moddaning konsentratsiyasi o'zgaradi. Nernst tenglamasiga ko'ra, reaksiya davomida modda konsentratsiyasining o'zgarishi elektrod potensialining o'zgarishiga olib keladi. Potensiometriyada titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun ekvivalentlik nuqtasigacha sodir bo'layotgan indikator reaksiyasi shu nuqtadan keyin ikkinchi indikator reaksiyasiga almashishi kerak. Natijada oxirgi nuqta atrofida indikator elektrodining potentsiali keskin o'zgaradi. Buning uchun ekvivalentlik nuqtasigacha va undan keyin sodir bo'ladigan indikator reaksiyasiga kirishadigan oksred juftlarning normal (to'g'rirog'i, real) potentsiallari bir-biridan yetarli darajada farq qilishi kerak. Bu, o'z navbatida, kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasiga bog'liq. Umumiy holda, elektr kimyoviy indikator reaksiyasini quyidagi misol yordamida ko'rib chiqamiz:



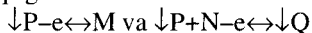
bu yerda, M va N moddalar elektrodda qaytarilishi mumkin bo'lgan moddalar. Ularning indikator reaksiyalari



tenglamalar bilan, potentsiallari esa

$$E_M = E_{o,M/P} + \theta \lg a_M \text{ (A) va } E_Q = E_{o,Q/P,N} - \theta \lg a_N \text{ (B)}$$

ifodalanadi, bu yerda, P elektrodning materiali. P modda N moddaning ishtirokida yoki yo'qligida ham oksidlanishi mumkin:



Potensial ekvivalentlik nuqtasigacha (A) tenglamaga, undan keyin esa (B) tenglamaga javob beradi, demak, tegishli reaksiyalar ekvivalentlik nuqtasigacha va undan keyingi indikator reaksiyalariga to'g'ri keladi. P modda (elektrod materiali) N modda ishtirokida u bo'lmaganidagiga ko'ra oson oksidlanadi, chunki bunda M moddaning oksidlanish mahsuloti reaksiyada qatnashmaydi. Shuning uchun $M/P \downarrow$ oksred juftning potentsiali $Q/P \downarrow$ juftning potensialiga ko'ra katta bo'ladi. Agar M moddaning dastlabki aktivligi $a_M=1$ deb olinsa, u 99,9 % titrlanganda eritmada $a=10^{-3}$ M modda qoladi, binobarin, ushbu nuqtada potensial

$$E_M = E_{o,M/P} + \theta \lg 10^{-3}$$

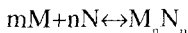
bo'ladi. Agar ekvivalentlik nuqtasidan keyin eritmada N moddaning miqdori shuncha ($a_N=10^{-3}$ M) ortsa, bu nuqtadagi potensial

$$E_a = E_{o,Q/P,N} - \theta \lg 10^{-3}$$

bo'lati. Bu ikkala nuqta orasidagi potentsialning sakrashi ushbu qiymatlarning ayirmasi bilan ifodalanadi:

$$\Delta E = E_M - E_Q = (E_{o,MP} - E_{o,MP,N}) - 6\theta = \delta E_o - 6\theta.$$

Ushbu tenglamadan ko'rinishicha, eritmaning bir xil titrlanish darajasida va reaksiyaga kirishuvchi moddalarning bir xil boshlang'ich aktivliklarida potentsial sakrashi indikator reaksiyasiga kirishadigan moddalar normal potentsiallarining farqiga bog'liq. Agar titrlash reaksiyasini

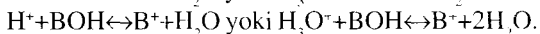
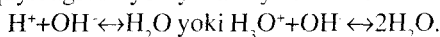


tenglama bilan ifodalasak, potentsial sakrashi quyidagicha ifodalanadi:

$$\delta E = E_o - 3\theta(m+n)/mn. \quad (C)$$

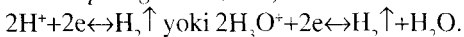
Agar $m \neq n$ bo'lsa titrlash jarayonida potentsial asimmetrik o'zgaradi va ekvivalentlik nuqtasi sakrashning o'rtasiga to'g'ri kelmaydi.

Kislota-asosli titrlash. Erituvchi sifatida suv ishlatilsa, kislota-asosli titrlash quyidagi kimyoviy reaksiyalar bilan ifodalanishi mumkin:



Titrlashning oxirgi nuqtasini (t.o.n.) aniqlash uchun potentsial qiymati eritmadagi vodorod ionlari aktivligining funksiyasi bo'lgan elektrodlar ishlatiladi. Agar kuchli kislota ishqor eritmasi bilan titrlash jarayonida vodorod elektrodining potentsialini kuzatsak, quyidagi elektr kimyoviy indikator reaksiyalar va potentsiallarni keltirish mumkin:

Ekvivalentlik nuqtasigacha (e.n.):



$$E_1 = E_{o,H^+/H_2} + \theta \lg a_{H^+}; (E_{o,H^+/H_2 \uparrow} = 0).$$

Ekvivalentlik nuqtasidan keyin: $2H_2O + 2e \leftrightarrow H_2 + 2OH^-$,

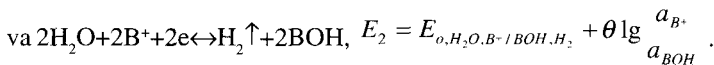
$$E_2 = E_{o,H_2O/OH^-} - \theta \lg a_{OH^-}, \quad a_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{a_{H^+}}$$

bo'lganligi uchun oxirgi tenglamani quyidagicha yozish mumkin:

$$E_2 = E_{o,H_2O/OH^-,H_2 \uparrow} - \theta \lg K_{H_2O} + \theta \lg a_{H^+}.$$

Kuchsiz kislota va asoslarni titrlaganda elektr kimyoviy indikator reaksiyalari va ularning potentsiallari quyidagicha bo'lati:

$$\text{E.n. gacha: } 2HA + 2e \leftrightarrow H_2 \uparrow + 2A^-, \quad E_1 = E_{o,HA/A^-,H_2} + \theta \lg \frac{a_{HA}}{a_A}$$



Potensialning bu ikki oxirgi tenglamalarida

$$\frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} = \frac{a_{\text{H}^+}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} \quad \text{va} \quad \frac{a_{\text{B}}}{a_{\text{BOH}}} = \frac{a_{\text{BOH}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}}$$

qiymatlar asosida zaruriy o'zgartirishlar qilsak:

$$E_1 = E_{\text{o},\text{HA}/\text{A}^-, \text{H}_2 \uparrow} - \theta \lg K_{\text{HA}} + \theta \lg a_{\text{H}^+} \quad \text{va}$$

$$E_2 = E_{\text{o},\text{H}_2\text{O},\text{B}^+/\text{BOH},\text{H}_2 \uparrow} + \theta \lg \frac{K_{\text{BOH}}}{K_{\text{H}_2\text{O}}} + \theta \lg a_{\text{H}^+}$$

$$\text{ya'ni } E_{\text{o},\text{HA}/\text{A}^-, \text{H}_2 \uparrow} = \theta \lg K_{\text{HA}}; \quad E_{\text{o},\text{H}_2\text{O},\text{B}^+/\text{BOH},\text{H}_2 \uparrow} = \theta \lg \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}}}$$

ekanligi hisobga olinsa, mazkur tenglamalar quyidagicha yoziladi:

$$E_1 = \theta \lg K_{\text{HA}} + \theta \lg \frac{a_{\text{HA}}}{a_{\text{A}^-}} \quad \text{va} \quad E_2 = \theta \lg \frac{K_{\text{H}_2\text{O}}}{K_{\text{BOH}}} + \theta \lg \frac{a_{\text{B}^+}}{a_{\text{BOH}}}$$

Ekvivalentlik nuqtasidan keyin titrant kuchli asos bo'lganida, potensialning o'zgarishi kuchsiz kislotalar uchun

$$E_2 = E_{\text{o},\text{H}_2\text{O},\text{B}^+/\text{BOH},\text{H}_2 \uparrow} + \theta \lg K_{\text{H}_2\text{O}} + \theta \lg a_{\text{H}^+},$$

kuchli kislota bo'lganida, kuchsiz asoslarni titrlash uchun

$$E_2 = E_{\text{o},\text{H}_2\text{O}/\text{OH}^-} - \theta \lg a_{\text{OH}^-}$$

tenglama bilan ifodalanadi. Demak, potensialning sakrashi e.n.gacha E_M va undan keyin mos ravishda $\theta \lg K_{\text{HA}}$ va $\theta \lg(K_{\text{H}_2\text{O}}/K_{\text{BOH}})$ qiymatlarning farqi bilan tushuntiriladi.

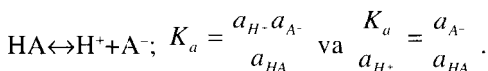
Kuchli kislota yoki kuchli asoslarning aralashmasini suvli eritmalarda tabaqalab titrlash imkoniyati yo'q, chunki suv ularning kuchini tenglashtirish xususiyatiga ega. Biroq kuchli kislotani kuchsiz kislota ishtirokida ishqor eritmasi bilan titrlash, ayrim hollarda ular aralashmasini tabaqalab titrlash ham mumkin. Bunda yo'l qo'yiladigan xato kuchsiz kislotaning dissotsialanish konstantasiga (K_{HA}) bog'liq bo'ladi. Shuning uchun ham kuchli kislotani berilgan xato bilan aniqlash uchun titrlash davomida pH ning o'zgarishini quyidagi tenglamalar yordamida kuzatish kerak:

$$\text{E.n.gacha } K_{HA} = \frac{(a_{H^+} + a_x)a_x}{a_{H^+} - a_x}$$

$$\text{E.n.dan keyin: } K_{HA} = \frac{a_{H^+} + a_x}{a_{HA} - (a_{A^-} + a_x)}$$

bu yerda, a_{H^+} va $(a_{A^-} + a_x)$ — mos ravishda kuchli va kuchsiz kislota anionlarini titrlashning har bir nuqtasiga to'g'ri keladigan muvozanatdagi aktivliklari, a_{HA} — kuchsiz kislolaning dastlabki muvozanatdagi aktivligi a_x — titrlashning har bir nuqtasida ionlashish natijasida hosil bo'lgan HA ning muvozanatdagi aktivligi. Potensiometr usul kuchsiz kislota va asoslarning aralashmasini yoki ko'p negizli kislota yoki asoslarni $K/K_2 > 10^{-4}$ bo'lganda (K — tegishli dissotsiatsiya konstantalari) $\sim 1\%$ xato bilan aniqlash imkonini beradi. Suvsiz yoki aralash erituvchilarni ishlatib murakkab tarkibli kislota (yoki asoslar) aralashmalarini titrlash mumkin. Bunda suvsiz erituvchilarning quyidagi xossalardan foydalaniladi: 1) kislota va asoslarning dissotsilanish darajasini o'zgartirish; 2) kislota va asoslarni ionlashgan holatdan ionlashmagan holatga va aksincha o'tkazish; 3) erigan moddaning kislota-asosli xossalarini o'zgartirish.

Erigan moddaning kislota-asosli xossalariga erituvchi ta'sir ko'rsatadi. Uni aniqlash usullaridan biri yarimtitrlanish potentsiali ($E'_{1/2}$) usuli hisoblanadi. Bu usul yordamida kislotalarning (asoslar) nisbiy kislotali (asosli) konstantalarini aniqlash mumkin:



Agar $a_{A^-} = a_{HA}$ bo'lsa, ya'ni yarimtitrlanish nuqtasida $K_a = a_{H^+}$ yoki $pK_a = pH$ (suvdagi eritmalarda) bo'ladi. Kislotaning yarimtitrlanish nuqtasiga to'g'ri kelgan potensial $E'_{1/2}$ pK_a ning funksiyasi ekanligi ravshan, bu qiymat uning nisbiy kuchini ifodalaydi. Yarimtitrlanishning mutlaq potensial qiymatlari turli xil omillarga bog'liq bo'lganligi uchun kislotaning $E'_{1/2}$ qiymatini biror standart moddaning $E'_{1/2}$ qiymatiga ko'ra o'lchaydilar. Bunday standartlar sifatida benzoat kislota va difenilguanidin qabul qilingan. Tekshiriladigan protolitning nisbiy potensial qiymati har ikkala protolit yarimtitrlanish potentsiallari farqiga teng:

$$\Delta E'_{1/2} = E'_{i,1/2} - E'_{s,1/2}$$

Agar tekshiriladigan elektrolit sifatida HA kislota olingan bo'lsa,

$$pK_{HA} = pSH_2 - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}},$$

bu yerda, pSH_2 — SH_2^+ (lioniy) ionining ko'rsatkichi (sodda qilib olganda pH). Bu tenglamani o'lchangan potentsiallarni hisobga olgan holda quyidagicha yozish mumkin:

$$pK_a = E_{SH_2} / \theta - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} + \frac{E_j}{\theta},$$

bu yerda, E_{SH_2} — lioniy ionining a_{SH_2} aktivligida o'lchangan potentsiali; E — eritma-taqqoslash elektrodi (yarim elementi) chegarasidagi diffuzion-fazaviy potentsial. Standartga nisbatan

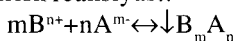
$$pK_{HA} - pK_{cm} = \frac{E_{s,1/2} - E_{cm,1/2}}{\theta} - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} + \lg \frac{[A^-]_{cm}}{[HA]_{cm}} + \lg \frac{f_{A^-,cm}}{f_{HA,cm}}$$

Alohida erituvchida

$$pK_{HA} = \frac{\delta E_{1/2}}{\theta} - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} + const.$$

Bir protolitdan ikkinchisiga o'tganda bir xil birikmalar oilasida $E_{1/2} - f(pK_a)$ bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'lib, uning qiyaligi qancha katta bo'lsa, erituvchining tabaqalash xususiyati shuncha yuqori bo'ladi.

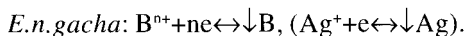
Cho'ktirish reaksiyasi asosida titrlash. Cho'ktirish reaksiyasida ham titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlashda potentsiometrik titrlash ishlatiladi. Agar cho'ktirish reaksiyasi:



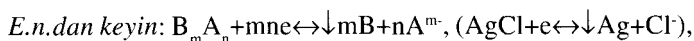
shaklida ifodalansa, eruvchanlik ko'paytmasi qiymati

$$K_{s, B_m A_n}^o = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$$

bo'ladi. Agar indikator elektrodi sifatida aniqlanadigan kationga to'g'ri keladigan metall ishlatilsa (masalan, Ag — elektrodi), elektr kimyoviy reaksiyani va uning potentsialini quyidagicha ifodalash mumkin:



$$E_1 = E_{o, B^{n+}/B} + \frac{\theta}{n} \lg [B^{n+}], (E_1 = E_{o, Ag^+/Ag} + \theta \lg [Ag^+]).$$

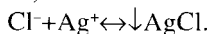


$$E_2 = E_{o, B_n A_n / A^{m-}, B^-} + \frac{\theta}{m} \lg[A^{m-}], \quad (E_2 = E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} - \theta \lg[Cl^-])$$

bu yerda,

$$E_{o, B_n A_n / A^{m-}, B^-} = E_{o, B^{n+} / B} + (\theta/n) \lg K_{s, B_n A_n}^o, \quad (E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} = E_{o, Ag} + \theta \lg K_{s, AgCl}^o).$$

Agar $E_{o, B_n A_n / A^{m-}, B^-}$ va $E_{o, B^{n+} / B}$ qiymatlar orasidagi farq katta bo'lsa, t.o.n.da kuzatiladigan sakrash potentsiali ham katta bo'ladi. Shu yo'sinda anionlarni potensial belgilovchi kation eritmasi bilan titrlab aniqlash mumkin. Bunga misol tariqasida xloridni Ag^+ bilan titrlashni (kumush elektrodi ishtirokida) keltirish mumkin:



Kuzatiladigan elektr kimyoviy reaksiya:

$$E.n.gacha: \downarrow AgCl + e \leftrightarrow \downarrow Ag + Cl^- \quad \text{va} \quad E_1 = E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} - \theta \lg[Cl^-]$$

$$E.n.dan keyin: Ag^+ + e \leftrightarrow \downarrow Ag, \quad E_2 = E_{o, Ag} + \theta \lg[Ag^+],$$

bu yerda,

$$E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} = E_{o, Ag} + \theta \lg K_{s, AgCl}^o$$

bo'lib, $E_{o, AgCl/Cl^-, Ag}$ kattalik $E_{o, Ag} + \theta \lg K_{s, AgCl}^o$ dan $\theta \lg K_{s, AgCl}^o$ qiymatga kattadir. Agar 0,1 M xlorid eritmasini aniqlashda titrlanish darajasi 99,9% bo'lsa, uning eritmasida 10^{-4} M Cl^- qoladi, demak,

$$E_1 = E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} - \theta \lg 10^{-4} = E_{o, Ag} + \theta \lg K_{s, AgCl}^o - \theta \lg 10^{-4}.$$

E.n. dan keyin qo'shilgan Ag^+ eritmasining konsentratsiyasi 10^{-4} M bo'lsa:

$$E_2 = E_{o, Ag} + \theta \lg 10^{-4}; \quad E_{o, Ag} + \theta \lg 10^{-4} = 0,800 \text{ V}$$

bo'ladi.

Bu ikkita nuqta orasidagi potentsiallar farqi

$$\delta E = E_2 - E_1 = -\theta \lg K_{s, AgCl}^o + \theta \lg 10^{-8}, \quad K_{s, AgCl}^o = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

bo'lganligi uchun

$$\delta E = E_2 - E_1 = 0,590 - 0,472 = 0,118 \text{ B}$$

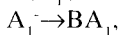
bo'ladi.

Bu yerda, δE titrant hajmining 0,2 millilitriga to'g'ri kelganligi uchun $0,118 \text{ V}/0,2 \text{ ml} = 590 \text{ mV/ml}$ bo'ladi. Aralashmalarni cho'ktirish asosida ketma-ket tabaqalab aniqlash ayrim ionlarning bir necha modda bilan cho'kma hosil qilishiga asoslangan. Bunda agar B^+ ion A_1^- , A_2^- , A_3^- ionlar bilan cho'kma hosil qilsa, ularning eruvchanlik ko'paytmalari:

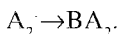
$$K_{s, BA_1}^o = [B^+][A_1^-]; \quad K_{s, BA_2}^o = [B^+][A_2^-]; \quad K_{s, BA_3}^o = [B^+][A_3^-]$$

bo'ladi.

Agar $K_{s,BA_1}^o < K_{s,BA_2}^o < K_{s,BA_3}^o$ bo'lsa, eng avvalo, eng kam eriydigan cho'kma hosil qiladigan anion (A_1^-) reaksiyaga kirishadi, ya'ni



so'ngra



Eritma hosil bo'ladigan cho'kmalarga mos moddalar bilan to'yingandan keyin, quyidagi tenglamalarni yozish mumkin:

$$[B^{+}] = \frac{K_{s,BA_1}^o}{[A_1^-]} = \frac{K_{s,BA_2}^o}{[A_2^-]} = \frac{K_{s,BA_3}^o}{[A_3^-]}.$$

Bundan $\frac{K_{s,BA_1}^o}{[A_1^-]} = \frac{K_{s,BA_2}^o}{[A_2^-]}$; $\frac{K_{s,BA_2}^o}{[A_2^-]} = \frac{K_{s,BA_3}^o}{[A_3^-]}$.

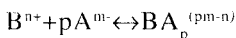
Agar titrlash $\pm 0,1\%$ xato bilan o'tkazilsa, yaxshiroq eriydigan moddaning cho'kmasi, oldingi ionning eng kamida 99,9% titrlanganidan keyin boshlanishi kerak. A_1^- , A_2^- , A_3^- moddalarning boshlang'ich konsentratsiyalari c_1 , c_2 , c_3 va $c_1 = c_2 = c_3$ bo'lsa, A_2^- anion [A_1^-] $< 10^{-3} \cdot c_1$, A_3^- anion esa [A_2^-] $< 10^3 \cdot c_2$ bo'lganda cho'kishi kerak.

Bu qiymatlarni yuqoridagi tenglamalarga qo'yib

$$\frac{K_{s,BA_1}^o}{c_2} = c_1 \cdot 10^{-3}; \quad \frac{K_{s,BA_2}^o}{c_3} = c_2 \cdot 10^{-3}; \quad \dots \approx 10^{-3}$$

ketma-ket cho'kayotgan ionlar cho'kmalarining K_s^o qiymatlari bir-biridan 1000 marta farq qilishi kerakligini ko'ramiz.

Kompleksimetrik titrlash. Agar kompleks hosil bo'lish reaksiyasining tenglamasi



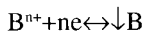
shaklida ifodalansa, kompleksning barqarorlik konstantasi:

$$\beta = \frac{[BA_p^{(pm-n)}]}{[B^{n+}][A^{m-}]^p}$$

bo'ladi.

Ko'pincha potensialni belgilovchi modda sifatida kompleks hosil qiluvchi kation qatnashadi, bu holda indikator elektrodi sifatida shu kationga to'g'ri keladigan metall ishlatiladi. Bu kationni ligandning standart eritmasi bilan titrlash jarayonida quyidagi elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:

E.n. gacha:

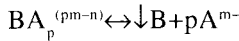


va uning potentsiali

$$E = E_{o, B^{n+}/B} + \theta \lg [B^{n+}]$$

tenglama yordamida ifodalanadi.

E.n. dan keyin:



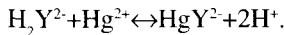
va uning potentsiali

$$E_2 = E_o + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[B_p^{pm-n}]}{[A^{m-}]^p},$$

bu yerda,

$$E_o = E_{o, B^{n+}/B \downarrow} - \frac{\theta}{n} \lg \beta.$$

Ushbu tenglamadan ko‘rinishicha, β qancha katta bo‘lsa, $E_{o, B^{n+}/B \downarrow}$ va E_o qiymatlar bir-biridan shuncha katta farq qiladi va potensial sakrashi katta bo‘ladi. Ko‘pchilik anorganik kationlarni aniqlashda titrant sifatida etilendiamintetrasirka kislota yoki uning natriyli tuzi (EDTA — Na), sianidlar va boshqalar ishlatiladi. EDTA — Na (H_2Y^{2-}) ion ko‘pchilik kationlar bilan barqaror komplekslar hosil qiladi, masalan:

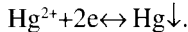


Bu tenglama uchun muvozanat konstantasi quyidagicha ifodalanadi:

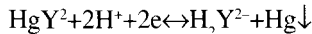
$$K = \frac{[HgY^{2-}][H^+]^2}{[Hg^{2+}][H_2Y^{2-}]} = K_1.$$

Agar Hg^{2+} ionini EDTA — Na eritmasi bilan titrlasak, indikator elektrodi sifatidagi simob:

E.n. gacha — birinchi tur elektrod vazifasini o‘taydi, ya’ni:



E.n. dan keyin — ikkinchi tur elektrod vazifasini bajaradi:



va potentsial:

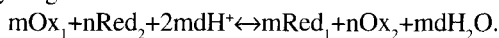
$$E_2 = E_o + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[HgY^{2-}][H^+]^2}{[H_2Y^{2-}]}$$

bu yerda,

$$E_o = E_{o, Hg^{2+}/Hg} + \frac{\theta}{n} \lg K_1$$

ya'ni, $E_{o, Hg^{2+}/Hg}$ kattalik E_o dan $\frac{\theta}{n} \lg K_1$ qiymat qadar kattadir. Shuning uchun ham EDTA — Na ishtirokida Hg elektrodning oksidlanishi yengil bo'ladi.

Oksredmetrik titrlash. Oksidlovchini (Ox_1) qaytaruvchining (Red_2) (yoki teskarisi) standart eritmasi bilan titrlash tenglamasi quyidagicha tasvirlanishi mumkin:

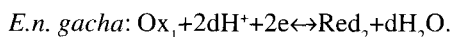


Bu reaksiyaning muvozanat konstantasi:

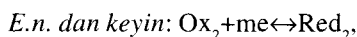
$$K = \frac{[Red_1]^m [Ox_2]^n}{[Ox_1]^m [Red_2]^n [H^+]^{2md}}$$

bo'ladi.

Indikator reaksiyalari va ularga to'g'ri keladigan potentsiallar mos ravishda:



$$E_1 = E_{o, Ox_1, H^+/Red_1} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[Ox_1][H^+]^{2d}}{[Red_1]}$$



$$E_2 = E_{o, Ox_2/Red_2} + \frac{\theta}{m} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

bo'ladi.

K dan ravshanki, titrlashning har bir nuqtasida indikator elektrodning potentsiali E_1 va E_2 tenglamalarga to'g'ri kelib, $E_1 = E_2$ bo'lishi kerak. Bu holda qiymatlarni tenglamaga qo'yib quyidagini olamiz:

$$E_{o, Ox_1, H^+/Red_1} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[Ox_1][H^+]^{2d}}{[Red_1]} = E_{o, Ox_2/Red_2} + \frac{\theta}{m} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}$$

Bu tenglamaning har ikkala tomonini mn qiymatga ko'paytirib:

$$mnE_{o, Ox_1, H^+/Red_1} + \theta \lg \frac{[Ox_1]^m [H^+]^{2dm}}{[Red_1]^m} = mnE_{o, Ox_2/Red_2} + \theta \lg \frac{[Ox_2]^n}{[Red_2]^n} \quad (D)$$

tenglamani olishimiz mumkin.

Potentsiallar farqi $\delta E = E_{o, Ox_1, H^+/Red_1} - E_{o, Ox_2/Red_2}$ bo'lganligi uchun (D) ni hisobga olib,

$$\delta E = \frac{\theta}{mn} \lg \frac{[Red_1]^m [Ox_2]^n}{[Ox_1]^m [Red_2]^n [H^+]^{2dm}} = \frac{\theta}{mn} \lg K$$

tenglamani hosil qilamiz. Demak, oksred reaksiyaning muvozanat konstantasi qancha katta bo'lsa, t.o.n. dagi potensialning sakrashi shuncha katta bo'ladi.

Ekvivalentlik nuqtasining potensialini quyidagi tenglama bilan hisoblash mumkin:

$$E_{j.m.} = nE_{o.Ox_1/H^-/Red_1} + \frac{mE_{o.Ox_2/Red_2}}{m+n}$$

Amalda bu qiymat muvozanatdagi potensialga emas, balki aralash potensialga to'g'ri keladi. Titrlashning boshqa nuqtalaridagi potensialni E_1 va E_2 qiymatlar uchun yuqorida tuzilgan tenglamalar yordamida hisoblash mumkin. Oksredmetrik usulda ionlarning aralashmalarini tabaqalab titrlash uchun titrlanadigan moddalar qaytar oksred juftlarga mansub bo'lishi va ularning normal (to'g'rirog'i, real) potentsiallari o'zaro yetarli darajada (kamida 0,36 V) farq qilishi kerak.

21.5-§. Potensiometriyada titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash

Titrlash jarayonida pH , pB , pA yoki elektrod potentsiali o'zgarsa, shu o'zgarish asosida titrlashning oxirgi nuqtasi topiladi. Potensiometriyada titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun, *hisoblash usullari, chizma usullar, ekvivalentlik nuqtasi potentsialigacha titrlash va boshqa usullardan foydalaniladi.*

Hisoblash usullarida titrlanadigan modda eritmasiga tegishli titrant eritmasidan teng, lekin, nisbatan yirik hajmlarda (odatda, 1 ml) qo'shiladi va titrantning t.o.n. sohasiga to'g'ri keladigan taxminiy hajmi aniqlanadi. Buning uchun titrlashda titrantning har bir qo'shilgan hajmi va unga to'g'ri keladigan potentsial qiymatidan tashqari, har ikki yaqin nuqta orasidagi potentsiallar farqi ham qayd qilinadi. δE eng katta bo'lgan soha ekvivalentlik nuqtasi joylashgan sohadir. Bunday titrlash *taqribiy titrlash* deyiladi. Taqribiy titrlashdan keyin titrlanadigan eritmadan mo'l miqdorda olib, titrant sakrash sohasigacha ko'proq, sakrash sohasida esa tomchilab qo'shiladi (*aniq titrlash*). Tomchilab titrlashda ham titrlash davomida δE qiymat qayd qilinadi. Eng katta δE qiymat yordamida titrantning t.o.n.ga to'g'ri kelgan hajmi aniqlanadi. Buni 21.1-jadvaldan ko'rish mumkin. Jadvaldan ko'rinadiki, taqribiy titrlashda sakrash 150 mV, aniq titrlashda esa 112 mV ni tashkil etadi.

Aniq titrlashda aniqlashning tugashi bilanoq byuretkadan sarflangan titrantning hajmi (V_2) yozib olinadi. Titrlash uchun sarflangan titrantning hajmi quyidagicha topiladi:

$$V_{m.o.n.} = V_2 + \left(m + \frac{n}{2}\right) \frac{V_2 - V_1}{a},$$

bu yerda, m — potensial sakrashigacha qo‘shilgan tomchilarning soni (misolda, 6); n — δE sakrashga olib kelgan titrant eritmasining tomchilari soni (misolda, 2); V_1 — aniq titrlashda titrantning sakrashgacha millilitrlab qo‘shilgan umumiy hajmi (misolda 4 ml ga to‘g‘ri keladi); V_2 — titrlash uchun sarflangan titrantning umumiy hajmi, ml; a — tomchilarning umumiy soni (misolda, 12).

21.1-jadval

Hisoblash usulida titrlash natijalari

Taqrribiy titrlash			Aniq titrlash		
Titrant hajmi, ml	O‘lchangan e.yu.k, mV	δE , mV	Titrant hajmi, ml	O‘lchangan e.yu.k, mV	δE , mV
1	420		4	390	
2	417	3	2 tomchi	388	2
3	410	7	4 tomchi	382	6
4	390	20	6 tomchi	376	6
5	240	150	8 tomchi	264	112
6	220	20	10 tomchi	248	16
7	213	7	12 tomchi	244	4

Titrlashning ikkita nuqtasi asosida oxirgi nuqtani topishning ikkita usuli ma’lum.

Kavanagning tabaqalash usulida titrlanadigan (A) modda eritmasidan V_o (ml) olingan bo‘lib, A ning miqdori M molyar titrantning v_o (ml) eritmasiga ekvivalent bo‘lsa, aniqlanadigan moddaning dastlabki konsentratsiyasi ($c_{o,A}$):

$$c_{o,A} = \frac{v_o M}{V_o} \quad (Q)$$

bo‘ladi. Bunda, M va V_o ma’lum bo‘lganligi uchun maqsad v_o ni aniqlashga qaratiladi. Agar A modda potensialni belgilasa, muvozanat potentsiali:

$$E_M = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg a_{o,A} = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg f_{o,A} \gamma_{o,A} c_{o,A}$$

bo'ladi.

(Q) tenglamadan $c_{o,A}$ ning qiymatini oxirgi tenglamaga qo'ysak,

$$E_M = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{o,A} \gamma_{o,A} V_o}{V_o}$$

hosil bo'ladi.

Agar o'lchangan birinchi e.yu.k.ning qiymati v ml titrantga to'g'ri kelsa va $(1/2)v < v < V_o$ bo'lsa, reaksiyaga kirishmagan A moddaning miqdoriga ekvivalent titrantning hajmi $v_o - v = v_1$ bo'ladi. Binobarin, birinchi e.yu.k.ni o'lchash paytida $E_1 > E_{e.s.}$ bo'lsa,

$$E_1' = E_1 - E_{\gamma.c.} = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{1,A} \gamma_{1,A} v_1 M}{V_o - v} - E_{\gamma.c.} \text{ kelib chiqadi.}$$

Titrandan ozgina qo'shimcha (δv) hajm kiritilsa, aniqlanadigan A moddaning reaksiyaga kirmay qolgan miqdori $(v_1 - \delta v)M$ qiymatga ekvivalent bo'ladi. Bu ikkinchi nuqtadagi e.yu.k.ning qiymatini beradi:

$$E_2' = E_2 - E_{\gamma.c.} = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{2,A} \gamma_{2,A} (v_1 - \delta v) M}{V_o + v + \delta v} - E_{\gamma.c.}$$

Ikkala o'lchangan e.yu.k.lar farqi:

$$E' = E_1' - E_2' = E_1 - E_2 = \delta E = \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{1,A} \gamma_{1,A} v_1 (V_o + v + \delta v)}{f_{2,A} \gamma_{2,A} (v_1 - \delta v) (V_o + v)}$$

Agar $\delta v \ll V_o + v$ bo'lsa, $(V_o + v + \delta v) \approx (V_o + v)$ va $f_{1,A} \alpha_{1,A} \approx f_{2,A} \alpha_{2,A}$ bo'ladi. U holda oxirgi tenglama quyidagicha yozilishi mumkin:

$$\delta E = \frac{\theta}{n} \lg \frac{v}{v_1 - \delta v} \text{ yoki } v_1 = \frac{\delta v}{1 - 10^{\frac{n\delta E}{v}}}$$

Bundan foydalanib, quyidagi yakuniy tenglamani yozish mumkin:

$$v = v + v_1 = v + \frac{\delta v}{1 - 10^{\frac{n\delta E}{v}}}$$

Demak, v_o ni aniq topish uchun E_1 va E_2 qiymatlar aniq o'lchangan bo'lishi va $\delta E \geq 10 \text{ mV}$ bo'lishi, ya'ni o'lchash ekvivalentlik nuqtasiga imkoni boricha yaqin bo'lishi kerak, lekin har ikkala nuqta uchun ham u e.n. dan oldinroq bo'lishi lozim. Bundan tashqari xato kam bo'lishi uchun V_o qiymat $v + \delta v$ qiymatdan ancha katta bo'lishi kerak. Shuning uchun ham bu usul suyultirilgan eritmalarda keng qo'llaniladi.

Ekvivalentlik nuqtasiga yaqin ikki nuqtadagi potensial qiymatlarini o'lchashga asoslangan usul. O'lchangan qiymatlar

ekvivalentlik nuqtasiga to'g'ri kelsa, titrantning hajmi quyidagi formula yordamida topiladi:

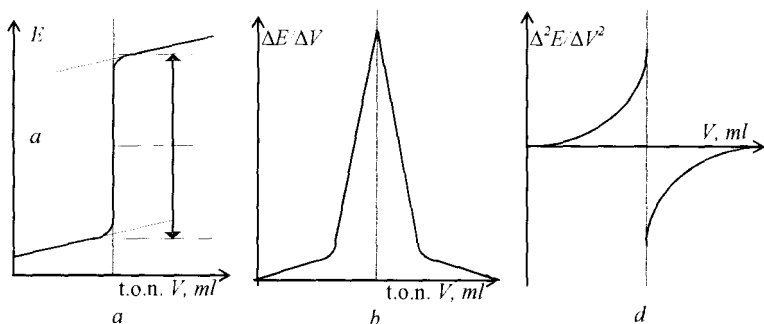
$$V_{\text{t.o.n.}} = V_2 \pm \frac{V_2 - V_1}{\frac{V_0 + V_1}{V + V_1} 10^{\frac{\delta E}{V} - 1}},$$

bu yerda, δE — titrlashning ikki nuqtasiga to'g'ri keladigan potentsiallar farqi, $E > 0$ yoki $\delta E = |E_1 - E_2|$ shaklida olinadi. V_1 va V_2 — titrlashning ushbu ikki nuqtasiga to'g'ri keladigan titrantning hajmlari, ml. Qolgan belgilar yuqoridagilarga muvofiq keladi.

Musbat ishora ekvivalentlikdan oldingi nuqtalar olinganda, manfiy ishora esa undan keyingi nuqtalar olinganda ishlatiladi.

Chizma usullar. Titrlash oxirgi nuqtasini aniqlashning chizma usullari integral (to'liq), differensial (farqli), ikkinchi tartibli hosila, egri chiziqlarni to'g'rilash (Gran) va boshqa usullarga bo'linadi.

Integral usulida e.yu.k.ning titrant hajmiga bog'liqlik chizmasi tuziladi. Bu chizma asosida titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun urinmalar o'tkaziladi. Odatda, urinma egri chiziqning to'g'ri chizikli sohalaridan o'tkaziladi. O'tkazilgan urinmalar asosida kesishish nuqtalarining absissa o'qiga perpendikulyar bo'lgan balandligi topiladi. Bu balandlik teng ikkiga bo'linadi (a nuqta) va a nuqtadan titrlash egri chizig'i bilan kesishguncha absissa o'qiga parallel o'tkaziladi. Shu parallelning titrlash egri chizig'i bilan kesishish nuqtasidan esa absissa o'qiga perpendikular tushiriladi. Ushbu perpendikularning absissa o'qi bilan kesishish nuqtasi t.o.n. siga to'g'ri keladi (21.7-chizma, a).



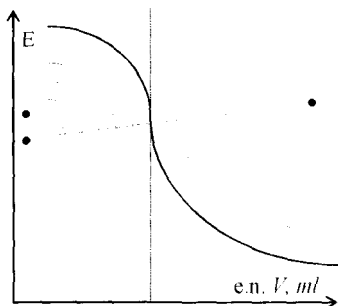
21.7-chizma. Potensiometrik titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi:
a-integral; b-differensial; d-ikkinchi tartibli hosila

Agar titrlash egri chizig'i simmetrik bo'lmasa, egri chiziqning egilish sohalariga yoylar o'tkaziladi va yoylarning markazlari topiladi, markazlarni tutashtiruvchi to'g'ri chiziqning titrlash egri chizig'i bilan kesishish nuqtasi t.o.n. sig'a taxminan mos keladi (21.8-chizma).

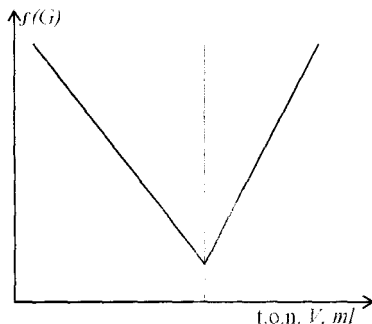
Differensial usul t.o.n. ni topishning ancha sodda va aniq usulidir, bunda $\delta E/\delta V$ nisbatning qo'shilgan titrant hajmiga bog'liqligi chizmasi tuziladi (21.7.b-chizma). Egri chiziq cho'qqisimon bo'lib, cho'qqidan absissa o'qiga tushirilgan perpendikulyar titrantning t.o.n. ga to'g'ri kelgan hajmini ko'rsatadi.

Ikkinchi tartibli hosila olish usulida $\delta^2 E/\delta V^2$ ning V ga bog'liqlik chizmasi tuziladi. Bu chizmada egri chiziq absissa o'qining har ikkala tomonida joylashadi (21.7, c-chizma). Egri chiziqning uchlarini tutashtirganda absissa o'qi bilan chiziqning kesishish nuqtasi t.o.n. ga to'g'ri keladi.

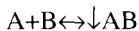
Granning egri chiziqni to'g'rilash usuli titrlash egri chizig'ini to'g'ri chiziqqa aylantirish yordamida t.o.n. ni aniqlashga imkon beradi. Ikki to'g'ri chiziqning kesishish nuqtasi t.o.n. ga to'g'ri keladi (21.9-chizma). Buni cho'ktirish usuli misolida qarab chiqamiz. Soddalik uchun eritmaning ion kuchini hisobga olmaymiz ($\mu=0$).



21.8-chizma. Konsentrik yoylar usuli yordamida titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash



21.9-chizma. To'g'ri chiziqqa aylantirilgan titrlash egri chizig'ining ko'rinishi



cho'ktirish reaksiyasida titrlashning istalgan nuqtasi uchun

$$c_A = 10^{-E/\theta} = c_A^o (V_o + V) - c_B V_o - V,$$

bu yerda, c_A^o — titrlanadigan eritmaning dastlabki konsentratsiyasi; c_B — titrant eritmasining konsentratsiyasi; c_A — titrlanadigan

moddaning V ml titrant qo‘shilgandan keyingi konsentratsiyasi; E — titrlash bo‘g‘inining har bir nuqtadagi potentsiali. Ekvivalentlik nuqtasi uchun quyidagi ifodani yozish mumkin:

$$c_A^o V_o = c_B V_{\text{y.l.}}$$

Bu tenglamadagi c_A^o ning qiymatini yuqoridagi tenglamaga qo‘yib, tegishli o‘zgartirish kiritsak:

$$c_A = 10^{\frac{E}{\theta}} = c_B (V_{\text{y.l.}} - V)(V_o + V) \text{ yoki } \frac{V_o + V}{c_B} 10^{\frac{E}{\theta}} = V_{\text{y.l.}} - V$$

bo‘ladi. Tenglamaning chap tomoni $V_{\text{y.l.}} = V$ bo‘lganda G bilan belgilanadi va Gran funksiyasi deyiladi. Gran funksiyasining qiymati e.n. gacha

$$G_1 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{\frac{E}{\theta}}$$

va undan keyin:

$$G_2 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{\frac{E}{\theta}}$$

formular bilan hisoblanadi. Gran funksiyasi bir negizli kuchli kislotani ishqor eritmasi bilan titrlashda quyidagicha hisoblanadi:

Ekvivalentlik nuqtasigacha

$$G_1 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{-pH},$$

e.n. dan keyin esa

$$G_1 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{pH}.$$

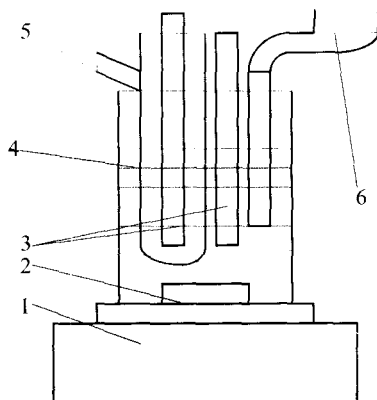
Agar eritmaning ion kuchi va erituvchining avtoprotoliz jarayoni e‘tiborga olinsa, Gran funksiyasi e.n. gacha quyidagi tenglama yordamida hisoblanadi:

$$G_1 = (V_o + V) 10^{-pH} - \frac{K_s 10^{-pH}}{c_B f_{\pm}}$$

bu yerda, f_{\pm} — kuchli kislotaning o‘rtacha aktivlik koeffitsienti; K_s — erituvchining avtoprotoliz konstantasi.

21.6-§. Differensial titrlash

Agar elektrolitik bo'g'inga ikkita indikator elektrodi (taqqoslash elektrodi mutlaqo ishlatilmaydi) tushirilib, undagi eritma titrlansa, bu usulga *differensial titrlash* deyiladi. Indikator elektrodlaridan biri (2) tubida taxminan 1 mm diametrga ega bo'lgan teshikli probirkaga (4) joylashtiriladi (21.10-chizma). Bu elektrod bilan eritmaning asosiy qismi orasidagi tutashish ushbu teshik orqali bo'ladi. Probirkadagi elektrodni o'rab olgan eritmaning tarkibi titrant qo'shilgan asosiy eritmaga ko'ra sekin o'zgaradi. Eritmalar tarkibidagi farq tufayli indikator elektrodleri orasida potensiallar farqi yuzaga keladi. Potensial o'lchangandan keyin eritma har gal astoydil aralastiriladi. Buning uchun probirkadagi eritma siqib chiqariladi va eritmaning yangi qismi probirkaga kiritiladi. Natijada δE yana nolga tenglashadi. Agar probirkaga kiritiladigan eritmaning hajmi kichik (1-5 ml) bo'lsa, moddaning reaksiyaga kirishmay qolgan qismi hisobiga yuzaga keladigan xato juda kichik bo'ladi.



21.10-chizma. Potensiometrik differensial titrlash uchun qurilma.
1-magnitli aralastirgich; 2-magnitli aralastirgich o'zagi; 3-indikator elektrodleri; 4-tubida teshigi bo'lgan so'rg'ichli probirka; 5-so'rg'ich; 6-byuretka

Ekvivalentlik nuqtasi potensialigacha titrlash usulida titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun e.n. ga to'g'ri keladigan potensialni ($E_{e.n.}$) bilish kerak. Ekvivalentlik nuqtasiga to'g'ri keladigan potensial tajriba orqali yoki jadvallardagi termodinamik qiymatlar asosida hisoblab topiladi.

Kislota-asosli reaksiyalar yordamida kuchli kislotalarni ishqorlar bilan (yoki aksincha) titrlashda hisoblash asosida $E_{e.n.}$ ni topish e.n. da

$$[H^+] = \sqrt{H_2O} \quad \text{va} \quad pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O}$$

ekanligiga asoslanadi. Bunda vodorod elektrodining potentsiali:

$$E = \frac{\theta}{2} pK_{H_2O}$$

bo'ladi. Kuchsiz bir negizli kislotalarni (HA) titrlashda hisoblashlar quyidagicha bo'ladi:

$$[H^+]_{\gamma.H.} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_{HA}}{c_{A^-}}}; \quad pH_{\gamma.H.} = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \lg c_{A^-}$$

$$\text{va} \quad E_{\gamma.H.} = -\frac{\theta}{2} pK_{H_2O} - \frac{\theta}{2} pK_{HA} + \frac{\theta}{2} \lg c_{A^-}.$$

Cho'ktirish reaksiyalarida $B_m A_n$ cho'kma uchun eruvchanlik ko'paytmasi: $K_{s, B_m A_n}^o = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$

$$\text{va e.n. da} \quad [B^{n+}] = \frac{m}{n} [A^{m-}]; \quad [A^{m-}] = \frac{n}{m} [B^{n+}].$$

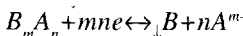
Bularni eruvchanlik ko'paytmasiga qo'ysak:

$$K_{s, B_m A_n}^o = [B^{n+}]^m \left(\frac{n}{m} [B^{n+}] \right)^n = [A^{m-}]^n \left(\frac{m}{n} [A^{m-}] \right)^m$$

$$[B^{n+}]_{\gamma.H.} = \sqrt[m+n]{\left(\frac{n}{m} \right)^n K_{s, B_m A_n}^o} \quad \text{va} \quad [A^{m-}]_{\gamma.H.} = \sqrt[m+n]{\left(\frac{m}{n} \right)^m K_{s, B_m A_n}^o}.$$

Demak, $B^{n+} + ne \leftrightarrow \downarrow B$ elektr kimyoviy reaksiya uchun

$$E_m = E_{o, B^{n+}/B} + \frac{\theta}{n} \lg [B^{n+}] \quad \text{va} \quad E_{\gamma.H.} = E_{o, B^{n+}/B} + \frac{\theta}{n} \lg \sqrt[m+n]{\left(\frac{m}{n} \right)^m K_{s, B_m A_n}^o}$$



elektr kimyoviy reaksiya uchun

$$E_m = E_{o, B_m A_n / A^{m-}. B \downarrow} - \frac{\theta}{m} \lg [A^{m-}] \quad \text{va}$$

$$E_{\gamma.H.} = E_{o, B_m A_n / A^{m-}. B \downarrow} - \frac{\theta}{n} \lg \sqrt[m+n]{\left(\frac{n}{m} \right)^m K_{s, B_m A_n}^o}.$$

Bu usullardan tashqari t.o.n. ni aniqlash uchun konsentratsion zanjirdagi tabaqalash, nolgacha titrlash, Kavanagning mutlaq titrlash va boshqa bir qator usullar mavjud. Bu usullar bilan tanishish uchun maxsus adabiyotlarga murojaat etish mumkin.

22.3-misol. 25,0 ml sirka kislota eritmasini 0,01 N KOH eritmasi bilan titrlaganda quyidagi natijalar olindi:

V, ml	15,0	16,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	20,0
pH	5,4	5,6	5,85	6,1	6,5	9,7	10,3	10,7
$\Delta pH/\Delta V$	0,2	0,25	0,44	0,8	6,4	1,2	0,4	

Eritmadagi sirka kislotaning massasini toping.

Yechish: Titrlash natijalaridan ko'rinishicha oxirgi nuqta 18,0 va 18,5 ml hajmlar oralig'iga to'g'ri keladi. Titrantning oxirgi nuqtaga to'g'ri keladigan hajmini hisoblaymiz: $V_{KOH}=18+(0,5/2)[(6,4-0,8)/(6,4-1,2)]=18,27 \text{ ml}$.

$$m_{CH_3COOH}=0,01 \cdot 18,27 \cdot 60 \cdot 25/25 \cdot 1000=0,01096 \text{ g}=10,96 \text{ mg}.$$

22.4-misol. Tarkibida VO_4^{3-} va $FeSO_4$ bo'lgan 20,0 ml eritma 0,05 N $KMnO_4$ eritmasi bilan titrlaganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa, eritmadagi VO^{2+} va Fe^{2+} konsentratsiyalarini toping:

V, ml	0	3,0	3,5	4,0	4,5	5,0	13,0	13,5	14,0	14,5	15,0	15,5	16,0
E, mV	400	470	490	520	600	710	800	810	830	900	1110	1130	1140
$\Delta E/\Delta V$	23	40	60	340	40	11	20	40	140	220	40	20	

Yechish. Eritma tarkibida ikkita modda ikki sakrash bilan titrlanadi. Birinchi sakrash Fe^{2+} va ikkinchi sakrash VO^{2+} titrlanishiga to'g'ri keladi. Birinchi ekvivalentlik nuqtasi: $V_1=4+(0,5/2)[(340-60)/(340-40)]=4,23 \text{ ml}$. $N_{Fe}=4,23 \cdot 0,05/20=0,0106 \text{ N}$. Ikkinchi ekvivalentlik nuqtasi: $V_2=14,5+(0,5/2)[(220-140)/(220-40)]=14,51$.

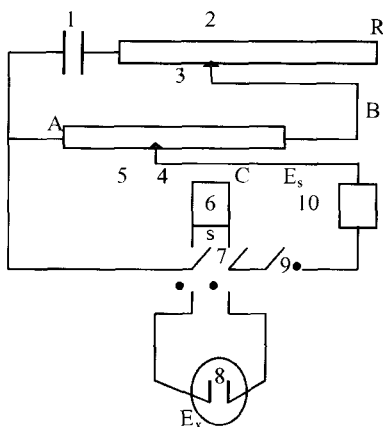
$$N_{VO}=[(14,51-4,23) \cdot 0,05]/20=0,0257 \text{ N}.$$

Avtomatik titrlash. Keyingi yillarda sanoat turli xil avtomatik titratorlar ishlab chiqarmoqda. Avtomatik titratorlar ko'p sonli tahlillarni amalga oshirishda juda qulay bo'lib, ular titrlashda aniq va xolisona natijalar olish imkonini beradi. Bundan tashqari mazkur usul qo'llanilganda tahlil uchun kam vaqt talab qilinadi. Avtomatik titrlashning ikki ko'rinishi mavjud. Birinchi ko'rinishida, yuqorida aytilganiday, ekvivalentlik nuqtasiga to'g'ri keladigan potensialning qiymati ma'lum bo'lsa, ushbu potensialgacha maxsus avtomatik

titrlash qurilmalari yordamida titrlash mumkin. Ikkinchi ko‘rinishida, titrlash egri chizig‘i $E-V$, $\delta E/\delta V-V$ yoki $\delta^2 E/\delta V^2-V$ masshtablarda avtomatik ravishda o‘ziyozar potentsiometr (KSP-4 va boshqa) yordamida chiziladi. Odatda, titrlash uchun sarflangan vaqt (sek) o‘lchanadi. Ushbu vaqt bo‘yicha titrantning titrlash uchun sarflangan hajmi topiladi. Buning uchun vaqt birligida byuretkadan beriladigan titrantning hajmi bir xil bo‘lishi kerak. Bunday talabga javob beradigan byuretkani yasash mumkin. Hozirgi vaqtda turli xil titrant dozatorlari sanoatda ishlab chiqarilmoqda.

21.7-§. Potentsiometriyada ishlatiladigan asbob va uskunalar

Potensialni o‘lchash. Elektr yurituvchi kuchni o‘lchash uchun o‘zgarmas tokda ishlaydigan voltmetrdan foydalanib bo‘lmaydi, chunki u ko‘p tok talab etadi. Potensialni aniq o‘lchash uchun Poggendorfning kompensatsion usuli keng qo‘llaniladi. Asbobning eng sodda sxemasi 21.11-chizmada keltirilgan. Sxemada taxminan 2,0 V kuchlanishga ega akkumulyator yoki batareya (1) kuchlanishni taqsimlovchi potentsiometrning uchlariga ulangan. Potentsiometrning AC qismi qarshiligi



21.11-chizma. Potensialni kompensatsion o‘lchash asbobining tuzilishi:

1-akkumulyator; 2-o‘zgaruvchan qarshilik; 3,4-sirg‘anchiq tutashma;
5-potentsiometr; 6-Vestonning normal elementi; 7, 9-kalit; 8-elektrolitik bo‘g‘in; 10-galvanometr

$$R_{AC} = kAC,$$

bu yerda, k — mutanosiblik koeffitsienti. Tokni o'lchash uchun zanjirga sezgir galvanometr ulanadi. Kalit (9) zanjirni qisqa muddatga ulashda, ikki qutbli (C) kalit (7) esa zanjirga normal element (6) yoki bo'g'inni (8) ulashda ishlatiladi. AB potensiometr orqali uzluksiz o'tayotgan tok (I) A va B nuqtalar orasida kuchlanishning pasayishiga olib keladi, shuning uchun ham Om qonuni bo'yicha

$$E_{AB} = IR_{AB}$$

A va C nuqtalar orasidan o'tayotgan tokning qiymati ham I ga teng bo'lib, bu nuqtalar orasidagi kuchlanishning pasayishi

$$E_{AC} = IR_{AC}$$

ga teng. Potensiometr bo'ylab qarshilik chiziqli o'zgarganligi uchun:

$$E_{AB} = IR_{AB} = kIAB, E_{AC} = IR_{AC} = kAC.$$

Bu tenglamalar birgalikda yechilsa, tegishli o'zgartishlardan keyin

$$E_{AC} = \frac{AC}{AB} E_{AB}$$

hosil bo'ladi. Agar E_{AC} qiymat E_x yoki E_s qiymatdan katta bo'lsa, kalit ulanganda elektronlar bo'g'in orqali o'ngdan chapga tomon harakatlanadi. Agar E_{AC} qiymat E_x yoki E_s qiymatdan kichik bo'lsa, elektronlarning harakat yo'nalishi o'zgaradi. Agar E_{AC} qiymat E_x yoki E_s qiymatga aniq teng bo'lsa, zanjirdan tok o'tmaydi, galvanometr nolni ko'rsatadi, bu vaqtda tok faqat AB potensiometr orqali o'tadi.

Agar oxirgi tenglama bo'g'in yoki normal element zanjiri uchun qo'llanilsa:

$$E_x = E_{AC} = \frac{AC_x}{AB} E_{AB}; E_s = E_{AC_s} = \frac{AC_s}{AB} E_{AB}$$

bo'ladi. Bu ikki tenglama o'zaro bo'linib, tegishli o'zgartishlar kiritilsa:

$$E_x = \frac{AC_x}{AC_s} E_s$$

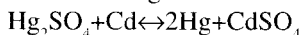
hosil bo'ladi.

Shunday qilib, har bir chiziqli kesimni o'lchab va normal elementning e.yu.k.ni bilgan holda E_x ni topish mumkin. Veston elementi AB potensiometr shkalasining ko'rsatishini nazorat qilish uchun ishlatiladi. Buning uchun, avvalo, zanjirga Veston elementi ulanib, AC ning standart elementning potensialiga to'g'ri keladigan qismi olinadi. Sababi: zanjirdan tok o'tmasligi kerak. Galvanometrning ko'rsatishi nolga kelguncha AC_s tanlanadi. So'ngra C kalit (7) bo'g'inga ulanadi. R yordamida AB bo'ylab

potensial shunday tanlanadiki, unda galvanometr nolni ko'rsatishi kerak. Tokka sozlangan potensiometrda AC_x va E_x son jihatdan teng bo'ladi va, demak, keyingi tenglamaga ko'ra AC_x va E_x ham o'zaro teng bo'ladi. Batareya o'rnida normal elementni ishlatish ham mumkin, lekin bunda normal elementning potensiali o'zgaradi, ya'ni u uzluksiz kamayadi. Shuning uchun ham manba sifatida batareya (akkumulyator) ishlatish zarur. Potensiometr yordamida potensialni o'lchash galvanometrning sezgirligi va bo'g'in bilan galvanometrning umumiy qarshiligiga bog'liq. Agar ushbu qarshilik 10^3 Om bo'lsa, sezuvchanligi 10^{-6} A bo'lgan galvanometr yordamida $10^{-6} \cdot 10^3 = 10^{-3} \text{ V} = 1 \text{ mV}$, sezuvchanligi 10^{-7} A bo'lgan galvanometr yordamida esa $0,1 \text{ mV}$ potensialni o'lchash mumkin. Analitik kimyoda potensialni bunday aniqlik bilan o'lchash talab etilmaydi. Shuning uchun ham, potensialni o'lchash uchun elektron kuchaytirgich, katta qarshilikka ega elektrodlar ishlatishga mo'ljallangan *pH*-metrlar ishlatiladi.

Vestonning normal elementi. Kompensatsion potensiometrlarda ishlatiladigan Vestonning normal elementi sxematik ravishda quyidagicha yoziladi:

$\text{Cd}(\text{Hg})/\text{CdSO}_4 \cdot 8/3\text{H}_2\text{O}$ (*to'yingan*), Hg_2SO_4 (*to'yingan*)/ Hg ,
 bu yerda, $\text{Cd}(\text{Hg})$ — kadmiyning simobdagi (12%) eritmasi (amalgamasi). Sistemadan tok o'tganda



reaksiya sodir bo'ladi. 25°C Veston normal elementining potensiali $1,0183 \text{ V}$ ga teng. Shuni unutmaslik kerakki, Veston elementining potensiali o'zgarimasligi uchun kalit juda qisqa muddatga ulanishi kerak. Normal element tarkibidagi to'yingan eritmalar o'rnida to'yinmagan eritmalar ishlatilishi ham mumkin.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. *Voltometriya usuli va uning turlarini aytib bering.*
2. *Potensiometriya usuli nimaga asoslangan? Unda qanday bog'liqlik o'rganiladi?*
3. *Bevosita potensiometriya usuli nimaga asoslangan? U qayerlarda qo'llaniladi?*
4. *pH-metriya usuli qachon va kim tomonidan birinchi marta ishlab chiqilgan? Bu usulda qanday elektrodlar sistemasi ishlatiladi?*
5. *Ionometriya usuli nimaga asoslangan? Uning qanday turlari bor? Bu usulda qanaqa elektrodlar ishlatiladi?*

6. Redoksmetriya usulida qanday elektrodlar sistemasidan foydalaniladi?
7. Elektrod jarayonlari mexanizm bo'yicha qanday turlarga bo'linadi?
8. Elektrod potentsiali qanday paydo bo'ladi? U qanday tenglama bilan ifodalanadi?
9. Potensiometriyada qanday elektrodlar ishlatiladi? Indikator elektrodlarining qanday turlari bor? Ion selektiv elektrodning membranalar bo'yicha qanday turlari bor?
10. Qattiq va suyuq membranali elektrodlar haqida nimalarni bilasiz? Shisha elektrodning ishlash tartibi qanday? Ion selektiv elektrodning selektivlik koeffitsienti nima? U qanday ifodalanadi?
11. Metall va oksid elektrodning turlari va ishlash tamoyillarini aytib bering.
12. Surma va xingidron elektrodleri qanday tamoyil va reaksiyalarga asoslangan?
13. Taqqoslash elektrodleri qanday ishlaydi? Nima uchun vodorod, kalomel va kumush xloridli va boshqa taqqoslash elektrodlerining potentsiali o'zgarmaydi?
14. Ionometriya usuli qayerlarda qo'llaniladi? Bevosita potensiometriyada miqdoriy aniqlashlar nimaga asoslangan?
15. Kislota-asosli, cho'ktirish reaksiyasi asosida, kompleksimetrik va oksredmetik titrlash usullarida potentsialning o'zgarishi qanday tushuntiriladi?
16. Titrlashning oxirgi nuqtasini hisoblash usuli yordamida topishning mohiyati nimada va qanday turlari bor?
17. Oxirgi nuqtani topishning chizma usullari (integral, differensial, ikkinchi tartibli hosila va Gran usullari) nimalarga asoslangan? Ularning ko'rinishlari qanday? Egri chiziqlarni tuzish tamoyillarini keltiring.
18. Potensiometriyada ishlatiladigan asosiy asbob va jihozlarni sanab bering. Vestonning normal elementi qanday tamoyilga asoslangan?
19. Eritmaning pH qiymati 5,3 (20°C), shisha elektrodning shu haroratdagi standart potentsiali +358 mV va kumush xloridli elektrodning standart potentsiali (to'yingan KCl) +201 mV ekanligi ma'lum bo'lsa, shisha elektrodning potentsialini hisoblang.

20. Shisha elektrodning kumush xloridli elektrodga nisbatan 20 °C dagi potentsiali -146 mV. Agar shisha elektrodining kumush xloridli elektrodga nisbatan $pH=3,48$ bo'lgandagi potentsiali -30 mV bo'lsa, tekshiriladigan eritmaning pH qiymatini hisoblang.

21. Tarkibida KH_2PO_4 bo'lgan H_3PO_4 eritmasining 25,00 ml ni 0,1000 N NaOH bilan titrlaganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa, eritmadagi fosfat kislotasi va kaliy digidrofosfatning massalarini toping:

V, ml	5	6	6,5	7	7,5	8	10	12	14	14,5	15	15,5	16	17
pH	3	3,3	3,6	4,3	5,8	6,1	6,7	7,2	7,8	8,1	8,6	9,5	9,8	10,3
$\Delta pH/\Delta V$	0,3	0,6	1,4	3	0,6	0,3	0,25	0,3	0,6	1,0	1,8	0,6	0,5	

22. Hajmi 25,00 ml bo'lgan natriy ishqori va natriy karbonat eritmasi xlorid kislotaning 0,1000 N eritmasi bilan titrlanganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa, eritmadagi natriy ishqori va sodaning massalarini toping:

V, ml	13	14	14,5	15	15,5	16	19	20	20,5	21	21,5
pH	9,3	8,9	8,6	7,9	7	6,7	5,8	5,2	3,9	3	2,7
$\Delta pH/\Delta V$	0,4	0,6	1,4	1,8	0,6	0,3	0,6	2,6	1,8	0,6	

23. Massasi 1,2348 g bo'lgan qotishmadagi temirni aniqlash uchun u temir (II) ga aylantirildi va 1,0000 N $Ce(SO_4)_2$ eritmasi bilan titrlanganda quyidagi natijalar olindi:

$V_{Ce(SO_4)_2}$, ml	2	10	18	19,8	20	20,2	22
E, mV	712	771	830	889	1110	1332	1391

24. Massasi 1,2108 g bo'lgan qotishmadagi titanni aniqlash uchun u TiO^{2+} shakliga o'tkazilgan va 0,1000 N $CrCl_2$ bilan titrlandi: $TiO^{2+} + Cr^{2+} + 2H^+ \rightarrow Ti^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$. Quyidagi natijalarga asoslanib, qotishmadagi titanning massa ulushini toping:

V_{CrCl_2} , ml	2	10	18	19,8	20	20,2	22
E, mV	159	100	41	-18	-155	-292	-350

KULONOMETRIYA

M.Faradeyning elektrolit eritmasidan tok o'tganda ajralib chiqqan modda miqdorining sarflangan elektr miqdoriga (kulon) bog'liqligi haqidagi yaratgan qonunlari kulonometriya usulining asosini tashkil etdi. Kulonometriya usuli standartlar talab qilmaydigan mutlaq usuldir. Bu usulda asboblarni darajalash uchun standart namunalari talab qilinmaydi. Kulonometrik titrlashni amalga oshirish uchun ham boshqa usullardagi singari standart eritmalarga zarurat yo'q. Agar potensial nazorat qilib turilsa, usulning selektivlik darajasi yuqori bo'ladi. Bu usulning aniqligi ham quyidagi shartlar bajarilganda nihoyatda kattadir: 1) elektrolizga sarflangan tokning samaradorligi 100 % ni tashkil etishi yoki u qat'iy aniq bo'lishi kerak; 2) elektr miqdorini baholashning aniq usuli bo'lishi kerak; 3) elektr kimyoviy yoki kimyoviy reaksiyaning tugash lahzasini to'g'ri topish imkoni bo'lishi zarur. Kulonometriya usulining sezuvchanligi ham boshqa usullarga nisbatan ancha yuqori. Hozirgi zamon texnikasi yordamida kulonometriya usulini oson avtomatlashtirish mumkin. Kulonometriya usulining mutlaqligi uning faqatgina modda massasini aniqlash uchun emas, balki turli fazalardagi (qattiq, suyuq, gaz) reaksiyalarning stexiometriyasi va kinetikasini tekshirish, elektr kimyoviy jarayonlarda hosil bo'ladigan moddalarning tabiatini aniqlash, kam eruvchan moddalar va kompleks birikmalarning tarkibini, metallar korroziyasi singarilarni o'rganish kabi maqsadlarda qo'llanilishini ham ta'minlaydi.

22.1-§. Kulonometrik analiz usulining mohiyati

Kulonometrik analiz usuli yuqorida aytilganidek, elektrod sirtida oksidlanadigan yoki qaytariladigan elektr aktiv moddaning massasi (m) bilan elektr miqdori (Q) orasidagi bog'lanishni ifodalovchi Faradeyning birlashgan qonunlariga asoslangan:

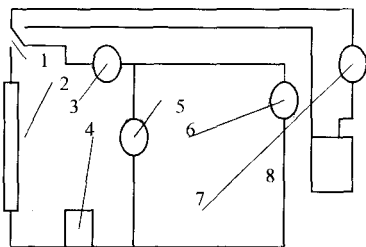
$$m = \frac{I\tau M}{nF} \text{ yoki } m = \frac{I\tau \mathcal{E}}{F} ,$$

bu yerda, M — oksidlanadigan (qaytariladigan) elektr aktiv moddaning molyar massasi, g; n — moddaning oksidlanishi yoki qaytarilishida ishtirok etadigan elektronlar soni; F — Faradey soni, 96483 Kl; m — elektroaktiv moddaning massasi, g; Q — elektr miqdori, Kl,

$$Q=I\tau,$$

bu yerda, I — tok kuchi, A yoki mA; τ — vaqt, sek. Elektrolizda elektrolitik bo'g'inga muayyan kuchlanish (potensial) yoki tok kuchi beriladi. Shunga ko'ra kulonometrik tahlil usullari *potensiostatik* yoki *amperostatik* (galvanostatik) usullarga bo'linadi. Potensiostatik kulonometriyada ishchi elektrodning potentsiali tahlil jarayonida nazorat qilinadi (doimiy saqlanadi yoki biror qonuniyat bo'yicha o'zgartirib turiladi). Galvanostatik kulonometriyada elektroliz davrida ishchi elektrodi va eritmadan o'tuvchi tok kuchi o'zgarmas saqlanadi.

Kulonometriyaning har ikkala ko'rinishi ham bevosita va bilvosita usullarga bo'linadi. Potensiostatik kulonometriya o'z navbatida bevosita potensiostatik kulonometriya, elektr gravimetriya, ichki elektroliz va potensiostatik kulonometrik titrlash usullariga bo'linadi. Bevosita potensiostatik kulonometriyada ishchi elektrodiga potensial maxsus potensiostat yoki boshqa kuchlanish manbaidan tegishli nazorat qilinadigan aniqlikda beriladi. Potensiostatik kulonometriya qurilmasining sxemasi quyidagi 22.1-chizmada keltirilgan.



22.1-chizma. Potensiostatik kulonometriya usuli qurilmasining tuzilishi:

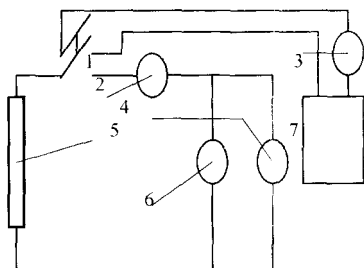
- 1-kalit; 2-potensiostat;
- 3 -ampermetr; 4-integrator;
- 5-voltmer; 6-elektrolitik bo'g'in;
- 7-o'zgaruvchan elektr manbai;
- 8-taymer

Bo'g'indagi (6) elektrodlardan birining potentsiali tok o'zgarishiga qaramasdan doimiy turadi, chunki uning sirti katta bo'lganligi uchun bu elektrod qutblanmaydi. Ikkinchi elektrodning potentsiali nazorat qilinadi va uning qiymati voltmetr (5) yordamida o'lchanadi. Elektroliz tahlil qilinadigan moddaning to'liq oksidlanishi yoki qaytarilishigacha davom ettiriladi. Tokning qiymati ampermetr (3) va elektr miqdori kulonometr yoki integrator (4) yordamida o'lchanadi. Elektroliz uchun sarflangan vaqt taymer yordamida o'lchanadi. Moddaning miqdori Faradey qonuni tenglamasi asosida hisoblanadi.

Elektr gravimetriya va ichki elektroliz (22.6 va 22.7 bandlar) usullarida tok ham, kuchlanish ham nazorat qilinmaydi. Shuning uchun ham ular kulonometriyaning tok va kuchlanish nazorat qilinmaydigan usullari deb qaraladi.

Potensiostatik tartibda kulonometrik titrlash cheklangan darajada qo'llaniladi. Bu usulning gazlarni avtomatik aniqlash maqsadida ishlatiladigan ko'rinishi mavjud bo'lib, unda hosil (generatsiya) qilinadigan titrant vaqt birligida gaz oqimidagi aniqlanadigan modda bilan reaksiyaga kirishsa, o'lchanadigan tok shu moddaning konsentratsiyasiga mos bo'ladi. Muvozanat davrida reaksiyaga kirishuvchi moddalarning massalari o'zaro ekvivalent miqdorda bo'lishi kerak.

Galvanostatik kulonometriya usuli bevosita galvanostatik kulonometriya, inversion (substexiometrik) kulonometriya, galvanostatik kulonometrik titrlash va elektr gravimetriya usullariga bo'linadi. Bevosita galvanostatik kulonometriyada ishchi elektrodga o'zgarmas tok galvanostat (G) yordamida beriladi (22.2-chizma). Galvanostat bo'g'inga beriladigan tok kuchi qiymatini yuqori aniqlik bilan o'zgarmas qiymatda saqlay olishi kerak. Tokning qiymati o'zgarmas holda saqlansa, elektr miqdorini hisoblash aniqligi yuqori bo'ladi. Agar buning imkoni bo'lmasa, elektr miqdori kulonometrlar yoki integratorlar yordamida aniqlanadi. Inversion galvanostatik kulonometriyada tahlil qilinadigan modda (metall) elektrod sirtida qaytariladi (cho'ktiriladi). So'ngra anod tokida elektroliz qilinib, uning salmog'i elektr miqdori yordamida bevosita hisoblanadi (bevosita kulonometriya).



22.2-chizma. Galvanostatik kulonometriya usuli qurilmasining tuzilishi:

- 1-kalit; 2- ampermetr;
- 3-o'zgaruvchan tok manbai;
- 4-elektrolitik bo'g'in; 5-galvanostat;
- 6- voltmetr; 7-taymer

Kulonometrik titrlashda titrant elektroliz natijasida hosil qilinadi. Bu usulda moddaning miqdorini aniqlash uchun titrant hosil qilishda sarflangan elektr miqdori qiymatidan foydalaniladi. Moddaning massasi

$$m = \frac{I\tau M}{nF}$$

tenglama yordamida hisoblanadi. Agar titrant aniqlash o'tkazilayotgan eritmaning bevosita o'zida hosil qilinsa, usul *ichki generatsiyali kulonometrik titrlash* deb, boshqa idishda hosil qilinib, aniqlanadigan modda eritmasiga kiritilsa, usul *tashqi generatsiyali kulonometrik titrlash* deb yuritiladi. Kulonometrik titrlashda oxirgi nuqta turli xil usullar (potensiometriya, amperometriya, biamperometriya, fotometriya va hk.) yordamida aniqlanadi.

Hozirda kulonometriyaning yangi usullari ishlab chiqilgan. Bular jumlasiga, differensial kulonometriya, substexiometrik (inversion) kulonometriya, xronokulonometriya, kulonopotensiografiya va boshqalarni kiritish mumkin. Bu usullar tahlil uchun kam vaqt talab etadi, ularning aniqlik darajasi ancha yuqoridir.

22.2-§. Kulonometrik tahlil usulining nazariy asoslari

Kulonometrik tahlil usuli M.Faradeyning elektroliz qonunlariga asoslanganligi uchun unga elektrolitik bo'g'inda sodir bo'ladigan elektroliz hodisalari xosdir. Elektroliz sodir bo'lishi uchun elektrodlarga muayyan potensial yoki o'zgarmas tok beriladi. Elektrodlarga berilgan potensial eritmadagi moddani elektrolizga uchratadi va oqibatda zanjirda tok yuzaga keladi. Bu tokni o'lchash asosida moddaning miqdorini aniqlash mumkin. Yuqorida qayd qilinganiday, kulonometrik tahlil o'tkazishda quyidagi shart bajarilishi lozim: 1) elektroliz sharoitida faqat tekshiriladigan moddaning elektr kimyoviy reaksiyasi sodir bo'lishi, ya'ni sarflangan tok kuchi to'lig'icha aniqlanadigan modda elektroliziga sarflanishi kerak. Bu vaqtda generatsiya tokining samaradorligi 100 % yoki qat'iy aniq bo'lishi kerak. Buni nazorat qilish uchun eritmadagi barcha moddalarning voltamper egri chiziqlari o'rganiladi. Generatsiya tokining samaradorligi voltamper egri chiziqlari asosida

$$\frac{I_{\text{c}} - I_{\text{f}}}{I_{\text{c}}}$$

ifoda yordamida baholanadi; 2) elektr kimyoviy (bevosita usul) va kimyoviy (kulonometrik titrlash) reaksiyalarning tugash (oxirgi nuqta) lahzasi yetarli aniqlik bilan topilishi shart; 3) elektr kimyoviy reaksiyaga kirgan aniqlanadigan moddaning massasini topish uchun elektr miqdorini aniqlash usuli mavjud bo'lishi kerak. Buning uchun turli xil kulonometr, elektron integrator va boshqa asboblari ishlatiladi.

Elektrolizni 100 % li tok samaradorligida o'tkazish uchun eritmaga elektroliz sharoitida elektr aktiv bo'lgan modda qo'shiladi. Bu modda befarq (inert, indifferent) elektrolitdan iborat bo'lib, u *fon elektroliti* deb yuritiladi. Fon elektroliti eritmaning qarshiligini imkon boricha kamaytirishi kerak. Elektroliz eritmalardan o'tkazilganda erituvchi (suv, suvsiz erituvchilar) ham elektroliz sharoitida befarq bo'lishi kerak. Odatda, erituvchining konsentratsiyasi unda erigan moddaning konsentratsiyasidan beqiyos katta bo'lganligi uchun uning elektrodlarda parchalanishi erigan moddalarning parchalanishini cheklaydi. Shuning uchun ham elektrodلarga erituvchining parchalanish potentsiallari orasidagi kuchlanishgina beriladi. Bu kuchlanish aniqlanadigan moddaning to'liq oksidlanishi yoki qaytarilishi uchun yetarli bo'lishi kerak. Shuni ham aytilish kerakki, elektrod sirtida sodir bo'ladigan elektr kimyoviy reaksiya tanlangan elektrodning tabiati va uning sirt yuzasiga ham bog'liq.

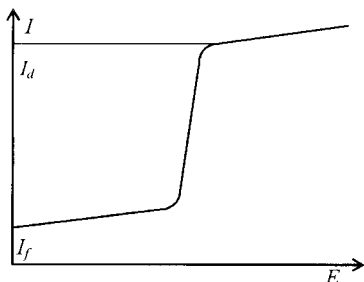
Bevosita potentsiostatik kulonometriya. Eritmalarda elektrolizning sodir bo'lishi uchun elektrodلarga potentsiostatdan beriladigan kuchlanish bo'g'indagi anod va katod hodisalari natijasida paydo bo'ladigan elektr yurituvchi kuchdan katta bo'lishi kerak, ya'ni

$$U > e.yu.k. = E_a - E_k.$$

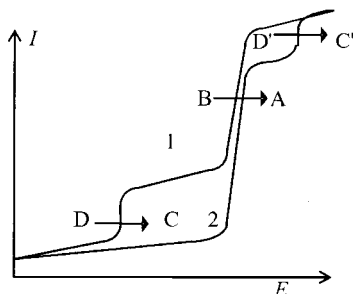
Elektroliz tokining samaradorligi tekshiriladigan modda tarkibida bo'ladigan turli xil kirishmalarning katod va anodda bevosita ishtirok etishi bilan bog'liq. Ularning elektrod reaksiyalariga uchrashi natijasida tokning samaradorligi kamayadi. Erituvchi molekullari ham katod va anod hodisalarida ishtirok etishi mumkin. Bu ham tokning samaradorligini kamaytiradi. Tokning samaradorligi 100 % bo'lishi uchun tekshiriladigan eritmada aniqlanadigan moddaning oksidlanish yoki qaytarilish potentsialida oksidlanadigan yoki qaytariladigan begona elektr aktiv moddalar bo'lmasligi kerak. Shuning uchun ham ishchi elektrodning potentsialini tanlash uchun tekshiriladigan eritmada mavjud bo'lgan barcha moddalarning voltamper egri chiziqlari alohida tushirilishi kerak (22.3-chizma).

Agar voltamper egri chiziqlari yordamida elektroliz sharoitida xalaqit beruvchi elektr aktiv bo'lgan kirishma borligi (22.4-chizma) aniqlangan bo'lsa, uni tekshiriladigan moddani elektroliz qilishdan oldin yo'qotish kerak. Buning uchun turli xil kimyoviy, fizik kimyoviy va elektr kimyoviy usullardan foydalanish mumkin. Kimyoviy usullar qatoriga cho'ktirish, kompleks birikmalar shaklida niqoblash kiradi. Ekstraksiya ajratish uchun kirishma u yoki bu erituvchi yordamida ekstraksiya qilinadi. Kimyoviy

va ekstraksiyon usullarning xavfli tomoni ham mavjud bo'lib, kimyoviy moddalar (cho'ktiruvchi, kompleks hosil qiluvchi, ekstragent) bilan birgalikda yangi kirishmalarning kiritilishi ham mumkin.



22.3-chizma.
Voltamper egri chizig'i



22.4-chizma. Tekshiriladigan (B) va begona (D, D') moddalarning voltamper egri chiziqlari.
1-begona modda tekshiriladigan moddadan oldin oksidlanadi (qaytariladi); 2-begona modda tekshiriladigan moddadan keyin oksidlanadi (qaytariladi)

Shuning uchun ham imkoni boricha ajratish uchun elektr kimyoviy usullardan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Bundan tashqari, xalaqit beruvchi moddalarning ta'sirini yo'qotishda elektroliz sharoitini o'zgartirish yaxshi natijalar beradi. Bu maqsadda ishchi elektrodning tabiati, eritmaning pH qiymati va boshqalar o'zgartirilishi mumkin.

Agar tekshiriladigan moddaning voltamper egri chizig'i begona, xalaqit beruvchi kirishmaning voltamper egri chizig'idan yetarlicha uzoq musbat sohada joylashgan bo'lsa (22.4-chizma, 1), oldin xalaqit beruvchi moddani elektroliz qilib (moddaning diffuzion toki sohasiga to'g'ri keladigan potensialda), uni eritmadan yo'qotish (boshqa oksidlanish darajasiga o'tkazib) va so'ngra tekshiriladigan moddani elektroliz qilish mumkin. Begona moddaning voltamper egri chizig'i tekshiriladigan moddadan keyin joylashgan bo'lsa, begona modda tekshiriladigan moddani aniqlash davomida tokning samaradorligiga ta'sir ko'rsatmaydi (22.4-chizma, 2). Agar tok samaradorligining 100 % bo'lishini ta'minlashning iloji bo'lmasa, uni voltamper egri chiziqlari yordamida baholash mumkin. Buning uchun tegishli konsentratsiyali eritma uchun $(I_s - I_f)/I_s$ qiymatdan foydalaniladi.

Elektr kimyoviy va kimyoviy reaksiyaning tugash payti.

Aniqlanadigan modda konsentratsiyasining kamayishi elektroliz tokining kamayishiga mos bo'ladi. Shuning uchun ham modda konsentratsiyasining va elektroliz tokining vaqt birligida (100 % li samaradorlikda) o'zgarishi ishchi elektrodning doimiy potensialida birinchi tartibli reaksiyaning kinetik tenglamasi yordamida ifodalanadi:

$$I_{\tau} = I_0 e^{-k\tau},$$

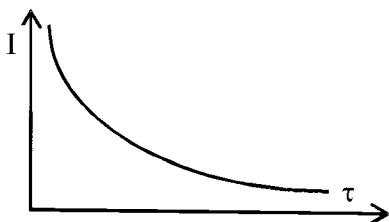
bu yerda, I_{τ} – τ vaqtga to'g'ri keladigan elektroliz toki, A ; I_0 – $\tau=0$ bo'lgan davrdagi elektroliz toki, A ; τ – elektroliz vaqti, sek; k – mutanosiblik koeffitsienti (Ds/V); D – diffuziya koeffitsienti (diffuzion qavatning qalinligi δ ga bog'liq); s – elektrodning sirt yuzasi; V – tekshiriladigan eritmaning hajmi, ml. Har bir tajriba uchun D qiymat nisbatan doimiy bo'ladi, shuning uchun ham k , asosan, s/V ga bog'liq bo'ladi. Bu nisbat qancha katta bo'lsa, k qiymat ham shuncha katta bo'ladi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, elektrod reaksiyasining tezligini oshirish uchun elektrod sirt yuzasini oshirish va eritmaning hajmini kamaytirish kerak. Eritmani aralashtirish ham yaxshi samara beradi, chunki aralashtirish natijasida δ qiymat kamayadi va moddaning diffuzion qavatga tashilishi ortadi.

$$I_{\tau} = I_0 e^{-k\tau}$$

tenglamaga ko'ra nazariy jihatdan tokning qiymati elektroliz cheksiz davom ettirilganda fon (qoldiq) tokiga intiladi. Shuning uchun ham elektrolizni tok o'zgarmay qolgan vaqtda tugagan, deb hisoblash mumkin. Buni amalga oshirish uchun fon elektrolitining voltamper egri chizig'i tuziladi va fon tokining qiymati baholanadi. So'ngra tekshiriladigan moddaning berilgan fon eritmasidagi elektroliz reaksiyasi o'rganiladi. Agar elektroliz toki fon toki qiymatidan farq qilsa, elektroliz jarayoni tok doimiy qiymatga erishguncha davom ettiriladi. Bundan tashqari, elektrolizni tugatish uchun elektroliz tokining dastlabki tok qiymatiga nisbatan yuz yoki ming marta kamayishi ham asos qilib olinishi mumkin. Dastlabki elektroliz tokining aniq baholanishi murakkab. Biz uni hisobga olishimiz zarur. Reaksiya tugashini maxsus indikator yordamida aniqlash mumkin. Indikator tekshiriladigan depolyarizator uchun xos bo'lishi va shu bilan birgalikda elektr aktiv bo'lmashligi kerak. Ko'pchilik indikatorlarning elektr aktivligi va aksariyat hollarda elektrod sirtida adsorbilanuvchi organik moddalar ekanligi hisobga olinsa, ular qo'llanilishining cheklanganligi o'z-o'zidan ma'lum bo'ladi. Elektr kimyoviy reaksiyaning tugashini turli xil elektr kimyoviy usullar, jumladan, potensimetrik usul yordamida ham aniqlash mumkin. Elektr kimyoviy

reaksiyaning tugash davrida *aralash to'yingan potensial* paydo bo'lishi natijasida indikator elektrodining potentsiali keskin o'zgaradi. Ishchi elektrod potentsialini taqqoslash elektrod potentsialiga ko'ra kuzatish yordamida ham elektr kimyoviy reaksiyaning tugash paytini aniqlash mumkin. Kimyoviy reaksiyalarning tugash paytini aniqlash uchun vizual usullardan ham foydalaniladi.

Elektr miqdori. Potensiostatik kulonometriyada elektrolitik bo'g'indan vaqt birligida o'zgarmas tok o'tganligi uchun (22.5-chizma) elektrolizga sarflangan elektr miqdorini turli xil kulonometr, tok integratorlari yoki hisoblash usullari yordamida aniqlash talab etiladi, chunki moddaning miqdori elektr miqdori yordamida topiladi. Kulonometrik tahlilning aniqligi elektr miqdorini topish aniqligiga bog'liq bo'lganligi uchun bu qiymatni imkoni boricha aniq topish zarur. Usulning u yoki bu ko'rinishini yoinki asbobni tanlash tahlilning talab qilingan aniqligigagina bog'liq bo'lib qolmasdan, balki tokning qiymati va sistemaning qarshiligiga ham bog'liq. Elektr miqdorini aniqlashning bir qator usullari mavjud bo'lib, ular tok kuchi – vaqt bog'liqligini (22.5-chizma) tekshirishga asoslangan.



22.5-chizma. Potensiostatik kulonometriyada elektroliz toki qiymatining vaqt birligida o'zgarishi

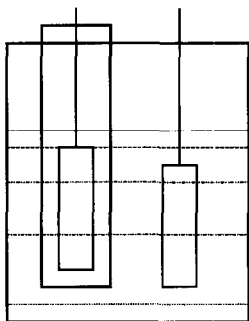
Agar tok kuchi qiymati vaqt birligida o'zgarmas bo'lsa, elektr miqdori nazorat qilingan qiymatlar asosida $Q=I\tau$ tenglama yordamida aniqlanadi. Ko'pincha, eritma qarshiligining elektroliz jarayonida oz bo'lsa-da, o'zgarishi natijasida tok kuchi vaqt birligida kamayadi. Bunday holda elektr miqdorini topish uchun kulonometrlar yoki integratorlardan foydalaniladi

$I\tau$ bog'lanish to'g'ri chizqli bo'lganligi uchun tokni qo'shib borish usuli ham tavsiya qilingan. Hozirda turli xil avtomatik o'ziyozar asboblari $I\tau$ bog'lanishni 0,1 % aniqlik bilan qayd qiladi. Tokni $10^{-5}\div 10^{-1}$ A va zaryadni $10^{-3}\div 10^3$ Kl kattalikda 3 % aniqlik bilan yozadigan ikki koordinatali elektron o'ziyozarlar ham mavjud. Elektron integrator qurilmalari imkoniyat boricha kichik vaqt ($\Delta\tau$) oralig'ida elektr miqdorini hisoblab boradi va elektroliz davomida yig'indi Q qiymatni beradi.

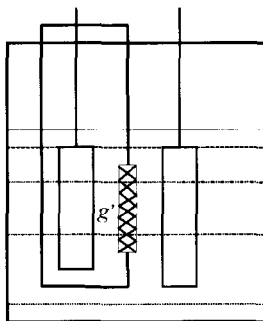
Elektr kimyoviy kulonometrlar o'z mohiyati bilan elektrolitik bo'g'in bo'lib, 100% li tok samaradorligiga ega sistema uchun katod yoki anod jarayoni, yoki har ikkala jarayon natijasida hosil bo'lgan moddaning miqdorini o'lchashga asoslangan. Ajralib chiqqan moddaning miqdorini o'lchash bo'yicha elektr kimyoviy kulonometrlar quyidagilarga bo'linadi: titratsion, gaz, kolorimetrik, elektr gravimetrik, kulonometrik va boshqalar. Elektr gravimetrik kulonometrlarga mis, kumush va kumush galogenid kulonometrlari kiradi. Ularning tuzilishi oddiy bo'lib, o'lchash aniqligi elektrod sirtiga cho'kadigan moddaning zichligi (sifati), analitik tarozining aniqligi va sezgirligiga bog'liq. Misol tariqasida mis kulonometrining ishlash tartibini ko'rib chiqamiz. Elektrolitik bo'g'inga (22.6-chizma) 1 M CuSO_4 , 1 M K_2SO_4 , 0,1 M H_2SO_4 solinadi. Elektroliz natijasida platina katodi sirtida zich mis metalli qavati hosil bo'ladi. Anod sifatida mis plastinkasi ishlatiladi. Elektroliz tugashi bilan platina elektrodni yuvib, quritiladi. Kichik elektr miqdorini topishda kulonometrning aniqlik darajasi biroz pastlik qiladi, chunki cho'kkan mis eritmadagi Cu^{2+} bilan qisman reaksiyaga kirishib, Cu^+ ni hosil qiladi. Katod g'ovak idishga joylashtirilgan bo'ladi, bu cho'kma kristallarini bexosdan yo'qolishdan saqlaydi. Titratsion kulonometrda elektroliz davrida eruvchan mahsulotlar hosil bo'ladi, ular so'ngra biror standart eritma yordamida titrlanadi. Bunday kulonometrlarda quyidagi reaksiyalarga o'xshash reaksiyalardan foydalanish mumkin:

a) $2\text{I}^- - 2\text{e} \leftrightarrow \text{I}_2$ (ajralgan yod tiosulfat bilan titrlanadi);

b) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Hosil bo'lgan Fe^{2+} MnO_4^- yoki $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ yordamida titrlanadi. Titratsion kulonometrlardan faqat katta elektr miqdorini o'lchash uchun foydalanish mumkin.

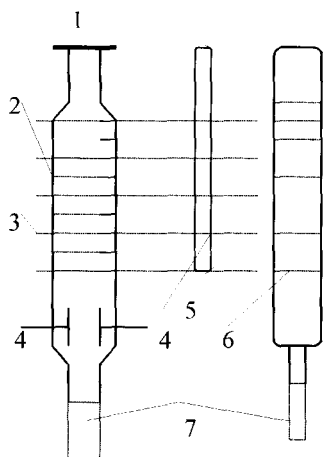


22.6-chizma. Elektr gravimetrik kulonometrning tuzilishi



22.7-chizma. Titratsion kulonometrning tuzilishi

Aniqlash xatosi standart eritma titrining qanchalik to'g'ri o'rnatilganligi va titrant eritmasining qanchalik aniq o'lchanishiga bog'liq. Titratsion kulonometrning sxemasi 22.7-chizmada keltirilgan. Anion va kationlar o'zaro kimyoviy ta'sirlashmasligini ta'minlash uchun ular g'ovak to'siq (g') yordamida ajratilgan. Titrlash ichki idishning bevosita o'zida elektroliz tugaganidan keyin o'tkaziladi. *Gaz kulonometr*larida elektroliz natijasida ajralgan gazning hajmi o'lchanadi. 22.8-chizmada suv kulonometrining sxemasi keltirilgan. Suvning elektroliz natijasida parchalanishi tufayli 1-idishda vodorod va kislorod yig'ila borib, elektrolitni rezina nay orqali 2-idishga siqib chiqaradi. Elektrolizer harorati $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ aniqlik bilan nazorat qilib turiladigan suvli termostatga joylashtirilgan. Normal sharoitda ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ va $101,325\text{ kPa}$) 1 Kl elektr miqdori nazariy jihatdan $0,1721\text{ ml}$ vodorod va kislorod aralashmasiga teng. Gazning erishi tufayli elektr miqdorini aniqlash xatosini kamaytirish uchun tekshirish boshlanishidan oldin $5\text{--}10\text{ min}$ davomida elektroliz oldi hodisasi o'tkaziladi va elektrolit gaz bilan to'yintiriladi. Bunda suvning bug' bosimi ham e'tiborga olinishi kerak. Elektr miqdori katta bo'lganda gaz kulonometri bergan natija anodda vodorod peroksid hosil bo'lishi tufayli asl qiymatidan kam bo'ladi. *Kolorimetrik kulonometr*lar $0,01\text{--}10\text{ Kl}$ kattalikka ega bo'lgan kichik elektr miqdorlarini aniqlashda ham yaxshi natijalar beradi. Bu usulda elektr kimyoviy reaksiya natijasida eritma rangining o'zgarishidan foydalaniladi. Eritmaning optik zichligi kolorimetrlar (fotometrlar) yordamida o'lchanadi. Bu usul juda sezuvchan bo'lsa-da, uning aniqlik darajasi yetarli emas.



22.8-chizma.

Gaz kulonometrining tuzilishi:

- 1-kran; 2-elektrolitik bo'g'in;
- 3-termostat; 5-termometr;
- 6-byuretkas; 7-tutash shlang

Kulonometrik kulonometrlar 100 % li tok samaradorligida platina elektrodi sirtida biror metallni uning tuzi konsentrlangan eritmasidan qaytarishga asoslangan. Asosiy reaksiya tugagandan keyin metall anod tokida galvanostatik usulda eritiladi. Erish jarayonining davomiyligi (vaqti) elektr xronometr, sekundomer yoki taymer yordamida o'lchanadi. Jarayonning tugashi anod potensialining taqqoslash elektrodi potensialiga nisbatan keskin sakrashi asosida topiladi. Bu holda, odatda, mis kulonometri ishlatiladi. Usul $0,01 \pm 100$ Kl elektr miqdorini yetarli aniqlik bilan topish imkonini beradi. Kimyoviy kulonometrlar $Q > 10$

Kl qiymatni 0,1 %, elektron integrator $1 \pm 0,1$ % aniqlik bilan topishga yordam beradi.

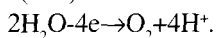
22.3-§. Galvanostatik kulonometriya

Galvanostatik kulonometriyada elektroliz uchun elektrod(larga) o'zgarimas, nazorat qilib turiladigan tok beriladi. Quyida bevosita galvanostatik kulonometriya va kulonometrik titrlash usullarini ko'rib chiqamiz.

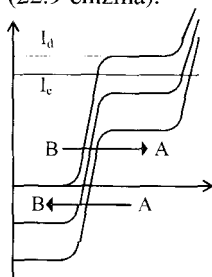
Bevosita galvanostatik kulonometriya usuli elektrod sirtida cho'ktiriladigan metallar. ularning oksidlari va tuzlarini aniqlashda ishlatiladi. Bu usulda asosiy shartlar: tokning 100 % li samaradorligini ta'minlash va elektr kimyoviy reaksiyaning tugash paytini baholashdir. Bevosita galvanostatik kulonometriyada elektroliz tokini tanlash muhim ahamiyatga ega bo'lib, bunday maqsadda tekshiriladigan moddalarning voltamper egri chiziqlari o'rganiladi. Odatda, elektroliz toki to'yingan diffuzion tokdan kichik bo'lganda, tokning samaradorligi 100 % bo'lishini ta'minlash oson bo'ladi. Shuni unutmaslik kerakki, elektroliz toki diffuzion tokdan kam bo'lsa, elektrolizga eritmada bo'lgan boshqa moddalar (shu jumladan, erituvchi) ham uchraydi va tokning samaradorligi kamayadi. Shuning uchun ham elektroliz tokining qiymati imkoni boricha kichik bo'lishi kerak. Galvanostatik kulonometriya usulining selektivligi potentsiostatik kulonometriya usuliga ko'ra kamdir. Agar eritmada A/B oksred juftning tarkibiy qismlaridan biri bo'lsa, anod reaksiyasi



natijasida $I_e > I_d$ bo'ladi. B moddaning oksidlanishi davomida bir vaqtning o'zida erituvchi (suv) ham oksidlanadi:

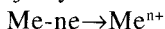


B moddaning konsentratsiyasi kamayishi bilan unga to'g'ri keluvchi I_d ham kamayadi va suvning oksidlanish ulushi ortadi. Eritmada B modda tugagandan keyin barcha tok suvning oksidlanishiga sarflanadi. Elektroliz boshlangandan biroz vaqt o'tgandan keyin $I_e < I_d$ bo'lganda ham shunday holat takrorlanadi (22.9-chizma).



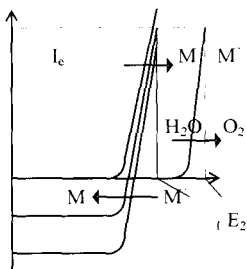
22.9-chizma. Bevosita galvanostatik kulonometriyada modda konsentratsiyasining o'zgarishi bilan voltamper egri chiziqlarining o'zgarishi

Diffuzion tok I_d qiymati elektroliz toki I_e qiymatiga tenglashmaguncha elektr kimyoviy reaksiyada faqat V modda qatnashadi. Eritmada B moddaning tugashi bilanoq, yuqorida ta'kidlanganiday, erituvchi (suv) oksidlana boshlaydi. Shuning uchun ham zaruriy reaksiyaga 100 % li generatsiya tokini ta'minlash imkoniyati yo'q. Bundan elektr miqdorini aniq topish imkoniyati yo'qligi ko'rinadi. Bularning hammasi katod hodisasi uchun ham xosdir. Binobarin, eritmadagi aniqlanadigan moddaning miqdorini bevosita galvanostatik usul yordamida to'liq aniqlash mumkin emas. Agar aniqlanadigan modda qattiq holda elektrod (masalan, metall) sirtida bo'lsa, jarayon soddalashadi. Elektrod sirtidagi qattiq modda to'yingan diffuzion tok hosil qilmaydi. Shuning uchun ham, bo'g'indan tok o'tganda anodda cho'ktirilgan metall to'lig'icha erib bo'lmagunicha oksidlanish jarayoni

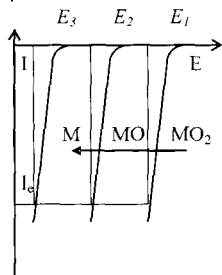


davom etaveradi, so'ngra doimiy saqlab turilgan tok ta'siridan ikkinchi qattiq faza (agar elektrod sirtida bo'lsa) oksidlana boshlaydi. Agar elektrod elektr aktiv metaldan (masalan, kumush) tayyorlangan bo'lsa, uning o'zi oksidlanadi va, aksincha, elektrod elektr aktiv bo'lmasa, eritmada mavjud bo'lgan qaytaruvchilardan qaysi birining elektr musbatligi kattaroq bo'lsa, o'sha qaytaruvchi yoki erituvchi (suv) oksidlanadi. Nernst tenglamasiga ko'ra, metallning oksidlanishi natijasida uning eritmadagi konsentratsiyasi ortadi. Natijada potensial ozroq bo'lsa-da, o'zgaradi (22.10-chizma). Lekin bu vaqtda elektrodda boshqa elektr

kimyoviy reaksiya boshlanib, potensial keskin o'zgaradi. Potensialning keskin o'zgarish darajasi har ikkala redoks juftlar normal potentsiallarining farqiga ($E_{o,1} - E_{o,2}$) bog'liq. Ushbu xulosa, normal potentsiallari o'zaro farq qiladigan elektrod sirtida bo'lgan bir necha moddani tabaqalab aniqlash imkonini beradi. Tabaqalab titrlash uchun potentsiallar farqi 0,3 V atrofida bo'lishi kerak. Agar elektronlar soni (n) kam bo'lsa, u 0,3 V dan ozroq bo'lishi ham mumkin. Binobarin, elektr kimyoviy reaksiyaning tugash paytini topish uchun potensialning keskin o'zgarishidan foydalaniladi. Elektroliz uchun ketgan vaqt (τ) va o'zgarmas saqlangan elektroliz tokining qiymatini (I_e) bilgan holda, elektroliz uchun sarflangan elektr miqdorini va uning yordamida moddaning konsentratsiyasini topish mumkin. Ushbu xulosalar metallarning oksidlari va tuzlarini aniqlash uchun ham o'rindir (22.11-chizma).



22.10-chizma. Bevosita galvanostatik kulonometriyada ishchi elektrod sirtida elektr aktiv metallni aniqlashda voltamper egri chiziqklarining o'zgarishi

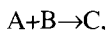


22.11-chizma. Bevosita galvanostatik kulonometriyada elektr aktiv metall oksidining (MO_2) ketma-ket qaytarilishida volt-amper egri chizig'ining o'zgarishi

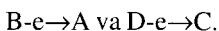
Galvanostatik kulonometrik titrlash. Kulonometrik titrlashda elektrodga beriladigan tok doimiy kattalikda saqlanishi kerak. Buni ta'minlash uchun tekshiriladigan elektr aktiv bo'lmagan modda eritmasiga biror boshqa elektr aktiv moddadan yetarli miqdorda qo'shiladi. Elektroliz davomida oraliq modda hosil bo'lishi kerak, ya'ni,

$$C + e \rightarrow B.$$

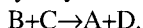
Bunda generatsiya tokining samaradorligi 100 % bo'lishi kerak. Aniqlanadigan (A) modda bilan oraliq modda (B) orasidagi kimyoviy reaksiya natijasida C modda hosil bo'lsa:



sarflanadigan elektr miqdori, A moddaning miqdoriga ekvivalent bo'ladi. Agar aniqlanadigan B modda elektr aktiv bo'lsa, uning eritmasiga ikkinchi elektr aktiv D modda qo'shiladi. Berilgan sharoitda anod tokining qiymati I_a B moddaning I_a qiymatidan katta bo'lsa, elektrod reaksiyasida bir vaqtning o'zida har ikki modda (B va D) ham qatnashadi va quyidagi mahsulotlar hosil bo'ladi:



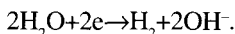
C modda A modda bilan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga kirishsa, eritmada ushbu kimyoviy reaksiya ham kuzatiladi:



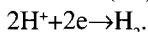
Agar uchala reaksiya tenglamalarining yig'indisi olinsa, bu yig'indi tenglama $B-e \rightarrow A$ tenglamaga mos kelib, elektr kimyoviy reaksiyada D modda qatnashmaganday bo'lib ko'rinadi. Aslida esa B moddaning bir qismigina elektrodga oksidlanib, qolgan qismi elektr kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'lgan C modda ta'siridan oksidlanadi. Demak, sarflangan elektr miqdori amalda B moddaning miqdoriga ekvivalentdir. Binobarin, ushbu elektr miqdori qiymati bo'yicha tekshiriladigan moddaning miqdorini aniqlash mumkin.

22.4-§. Kislota-asosli kulonometrik titrlash

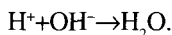
Kuchli kislota titrlanayotgan bo'lsa, titrant katod jarayonida hosil qilinadi:



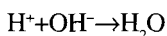
Katod hodisasi natijasida kislota (H^+) ham qaytariladi:



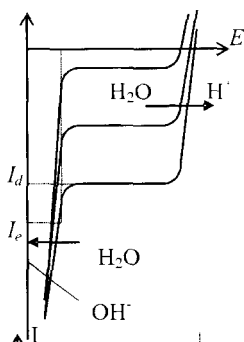
Hosil bo'lgan OH^- ion kislotalaning H^+ ioni bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi:



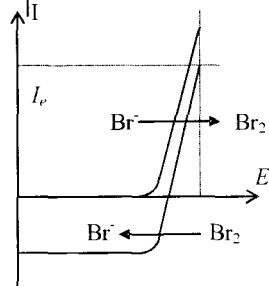
Bu hodisani 22.12-chizmadagi voltamper egri chiziqlari yordamida ifodalash mumkin.



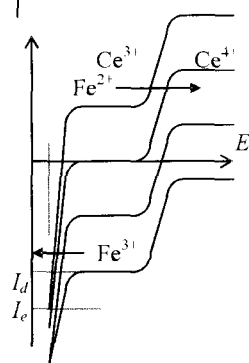
kimyoviy reaksiyaning tugashidan keyin hosil bo'ladigan OH^- ionini biror indikator, pH -metr yoki boshqa usul yordamida aniqlash mumkin. Erigan SO_2 tahlil natijasini o'zgartirmasligi uchun uni titrlash oldidan yo'qotish kerak. Kuchsiz kislotalarni titrlaganda ham shunga o'xshash reaksiyalar sodir bo'ladi. Bu holda elektr kimyoviy reaksiyalar quyidagicha tasvirlanadi:



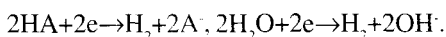
22.12-chizma. Kislota-asosli titrlash jarayonida voltamper egri chizig'ining o'zgarishi



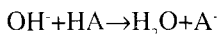
22.13-chizma. Br_2/Br^- jufti voltamper egri chizig'ining fenolni titrlash jarayonida o'zgarishi



22.14-chizma. Seriy (IV) ionini elektr generatsiya qilingan temir (II) ionini yordamida titrlash jarayonida voltamper egri chizig'ining o'zgarishi



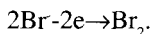
Kimyoviy reaksiya



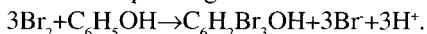
shaklida yozilishi mumkin.

Pt anodida H^+ ionini generatsiya $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ qilib, asoslarni titrlash mumkin.

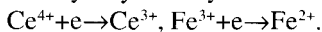
Oksredmetrik kulonometrik titrlash. Agar aniqlanadigan modda elektr aktiv bo'lmasa, elektrolitlardan (bromidlar) titrant (brom) generatsiya qilinadi:



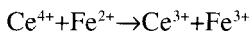
Hosil bo'lgan brom aniqlanadigan fenol bilan reaksiyaga kirishadi:



Fenol berilgan sharoitda elektr aktiv bo'lmaganligi uchun elektrodda faqat bromidning oksidlanish reaksiyasi sodir bo'ladi (22.13-chizma). Agar elektr aktiv Ce^{4+} ni aniqlash kerak bo'lsa, eritmaga yetarli darajada Fe^{3+} tuzi qo'shiladi. Pt katodida $I_e > I_d$ bo'lganda quyidagi ikkita elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:

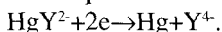


Kimyoviy reaksiya esa



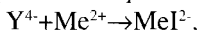
holida ifodalanadi. Bunda yuqorida aytilganiday, elektr miqdorining barchasi, Ce^{4+} ni qaytarishga sarflanganday bo'ladi. Yordamchi Fe^{3+} reagentning miqdori esa ekvivalentlik nuqtasigacha ichki kimyoviy reaksiya hisobiga o'zgarishsiz qoladi (22.14-chizma). Ekvivalentlik nuqtasidan keyin Fe^{2+} ionining paydo bo'lishi redoks potensialning keskin tushishiga olib keladi, buni potensiometr, amperometrik yoki boshqa usul yordamida aniqlash mumkin.

Kompleksimetrik kulonometrik titrlash. Agar biror metall ioni EDTANa bilan titrlansa, uni aniqlash uchun zarur bo'lgan titrant (Y^{4-}) simob (II) ionining EDTANa bilan hosil qilgan kompleksining elektr kimyoviy qaytarilishidan hosil qilinadi:

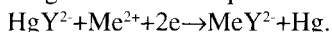


Hosil bo'lgan Y^{4-} ion aniqlanadigan metall ioni bilan reaksiyaga kirishadi. Bunda ikkala metall ionlari bilan EDTANa orasidagi komplekslarning barqarorligi hisobga olinadi. Agar aniqlanadigan metall ioni EDTA bilan HgY^{2-} ga ko'ra beqaror kompleks hosil qilsa, u HgY^{2-} dan ko'ra musbatroq potensialda qaytariladi.

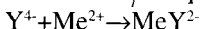
Elektr kimyoviy generatsiya qilingan EDTA ioni metall ioni bilan reaksiyaga kirishib, kompleks hosil qiladi:



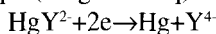
Agar oxirgi ikki tenglamani hadlab qo'shsak:



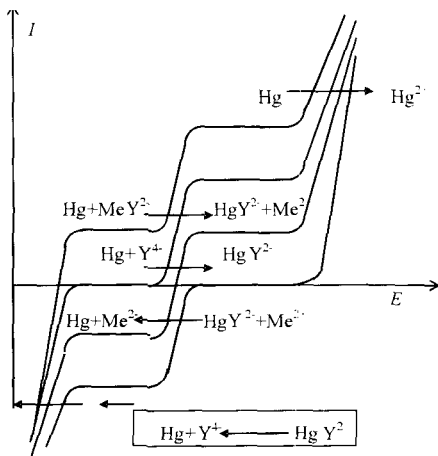
Titrlashning borishidagi voltamper egri chiziqlarining o'zgarishi 22.15-chizmada keltirilgan. Birinchi I_1 to'lqin (1-egri chiziq)



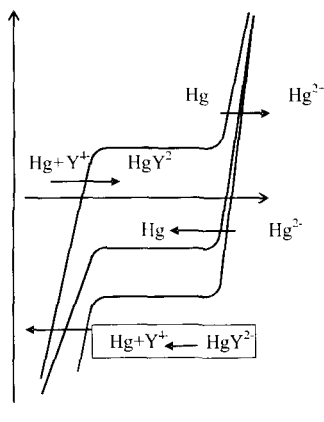
reaksiyaga mos ravishda elektrodda bevosita MeY^{2-} hosil bo'lishini ko'rsatadi. Ikkinchi to'lqin (2-egri chiziq)



reaksiya bo'yicha HgY^{2-} ning elektr kimyoviy qaytarilib, Y^+ ni hosil qilishiga to'g'ri keladi.

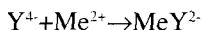


22.15-chizma. Beqaror kompleks birikma hosil bo'lganida voltamper egri chizig'ining o'zgarishi

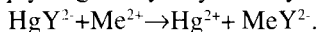


22.16-chizma. Barqaror kompleks hosil bo'lganida voltamper egri chizig'ining o'zgarishi

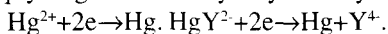
Hosil bo'lgan Y^+ ionini



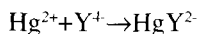
tenglama bo'yicha metall ionini bilan reaksiyaga kirishadi. Agar aniqlanadigan metall ionini (Me^{2+}) Y^+ bilan HgY^{2-} ga ko'ra barqarorroq kompleks hosil qilsa, u HgY^{2-} ga qaraganda manfiyroq potensialda qaytariladi. Aniqlanadigan Me^{2+} ion eritmasiga mo'l miqdordagi HgY^{2-} qo'shilishi bilan quyidagi kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



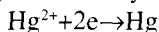
Katodda esa quyidagi elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladi:



Kimyoviy reaksiya



shaklida ifodalanadi. Oxirgi uch reaksiya tenglamalarining yig'indisi



tenglamaga to'g'ri keladi. Shuning uchun ham Me^{2+} ionining miqdorini Hg^{2+} ionning konsentratsiyasi bo'yicha baholash mumkin. Elektroliz jarayonida Hg^{2+} ning kamayishini 22.16-chizmadagi 1, 2, 3-egri chiziqlar

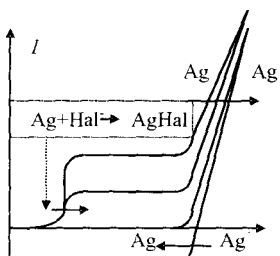
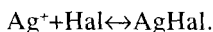
bilan tushuntirish mumkin. 4-egri chiziq (22.15-chizma) esa HgY^{2-} ning ortiqcha miqdoriga to'g'ri keladi.

Cho'ktirish reaksiyasi asosida titrlashda cho'ktiruvchi generatsiya qilinadi. Agar galogenidlarni aniqlash talab etilsa, ishchi elektrod sifatida kumush elektrodini ishlatish qulaydir.

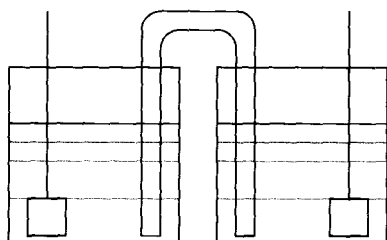
Galogenidlar ishtirokida kumush elektrod (ular bo'lmagandagiga ko'ra) kichikroq potensialda oksidlanadi. Bu vaqtda diffuzion to'yingan tokning qiymati galogenidning konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi. Elektroliz tokining qiymati diffuzion tokdan katta bo'lsa, quyidagi elektr kimyoviy reaksiyalar sodir bo'ladi:



Hosil bo'lgan Ag ioni eritmadagi galogenid bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi:

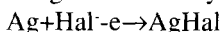


22.17-chizma. Galogenidlarni elektr generatsiya qilingan Ag^+ bilan titrlashda voltamper egri chizig'ining o'zgarishi

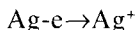


22.18-chizma. Ikki kamerali kulonometrik bo'g'inning tuzilishi

Eritmadagi galogenidning konsentratsiyasi kamayishi bilan



reaksiyaning ulushi kamayib, $Ag - e \rightarrow Ag^+$ reaksiyaning ulushi ortadi (22.17-chizma). Galogenid titrlanib bo'lgandan keyin Ag ionining konsentratsiyasi eritmada orta boradi, bu potensialning keskin o'zgarishiga olib keladi.



reaksiyaga sarflangan elektr miqdori galogenidning miqdoriga ekvivalent (oxirgi nuqttagacha) bo'lganligi uchun galogenidning miqdorini oxirgi nuqttagacha sarflangan elektr miqdori yordamida aniqlash mumkin.

22.5-§. Kulonometrik asbob va qurilmalar

Kulonometriyada ikkita indikator elektrodi ishlatilib, zaruriy elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'lgan elektrod *generator* (odatda, *ishchi*) *elektrodi*, ikkinchisi esa *yordamchi elektrod* deb yuritiladi. Potensiostatik kulonometriyada taqqoslash elektrodi ham ishlatiladi. Generator elektrodi uchun asosiy material sifatida platina, oltin, kumush, simob, grafitdan foydalaniladi.

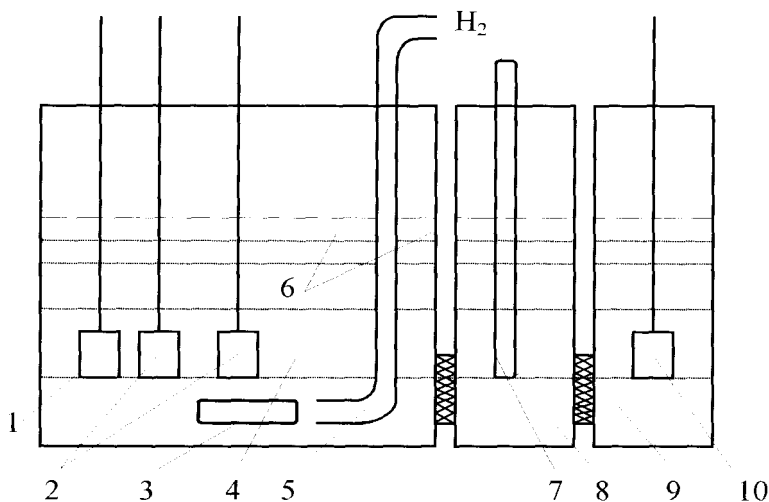
Har bir elektrodni tanlash kuzatiladigan asosiy hodisalar, tahlilning maqsadi, ishlash sharoiti va boshqalarga bog'liq. Elektrodning shakli yaproq, tayoqcha, burama sim, to'r va boshqa ko'rinishlarga ega bo'lishi mumkin. Grafit elektrodining shakli ko'pincha silindrsimon bo'ladi.

Simob elektrodining sirti katta bo'lishi uchun simob bo'g'in tubiga quyiladi (elektrod idish tubidagi nodir metall yordamida zanjirga ulanadi). Yordamchi elektrodlar sifatida, odatda, platinadan tayyorlangan elektrodlar ishlatiladi.

Elektrolitik bo'g'in: 1) zich berkilishi; 2) haroratni nazorat qilishga yaroqli bo'lishi; 3) eritmani aralastirish mumkin bo'lishi; 4) elektrodlar, magnitli yoki mexanik aralastirgich hamda elektrolitik kalit qulay joylashishi; 5) anolit (anod sohasi eritmasi) va katolit (katod sohasi eritmasi) bir-biridan ajratilgan bo'lishi; 6) erigan gazlarni eritmadan yo'qotish mumkin bo'lishi kerak.

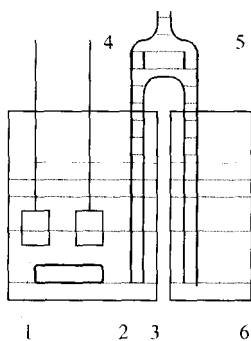
Biroq, barcha talablarning ham har doim bajarilishi shart emas. Masalan, haroratni nazorat qilish uchun yaroqli bo'g'in faqat uy haroratidan boshqa sharoitda ishlashga to'g'ri kelganda talab etiladi. Zich berkitiladigan va gazlarni yo'qotish imkonini beradigan bo'g'in esa elektroliz qilinadigan eritmada SO_2 , CO , H_2S , NH_3 erigan holda bo'lganda yoki gazlar atmosfera havosidan tekshiriladigan eritmaga so'rilishi mumkin bo'lganda ishlatiladi. Odatda, erigan gazlarni yo'qotish uchun turli inert gazlardan, jumladan, kisloroddan tozalangan azot yoki geliy ishlatiladi. Kulonometrik bo'g'in ikki yoki uch bo'limdan iborat bo'lishi mumkin. Har bir bo'lim elektrolitik kalit yoki g'ovak yarim o'tkazgich sirt bilan o'zaro tutashtirilgan bo'ladi. Ayrim kulonometrik bo'g'inlarning sxemalari 22.18, 22.19 va 22.20-chizmalarda keltirilgan.

Elektr gravimetriya kulonometriyaning ancha oddiy turi bo'lib, unda cho'ktirish reaksiyasining 100 % samaradorlikka ega bo'lishi shart emas. Chunki bunda tok o'lchanmasdan, balki doimiy potensial yoki doimiy tokda elektrod sirtiga cho'kkan metallning massasi o'lchanadi.



22.19-chizma. Uch kamerali kulonometrik titrlash bo'g'ini:

1-ishchi elektrod; 2-indikator elektrodleri; 3-magnitli aralashtirgich o'zagi; 4-ishchi kamera; 5- inert gaz yuborish nayi; 6-membrana; 7-termometr; 8-oraliq kamera; 9-yordamchi kamera; 10-yordamchi elektrod

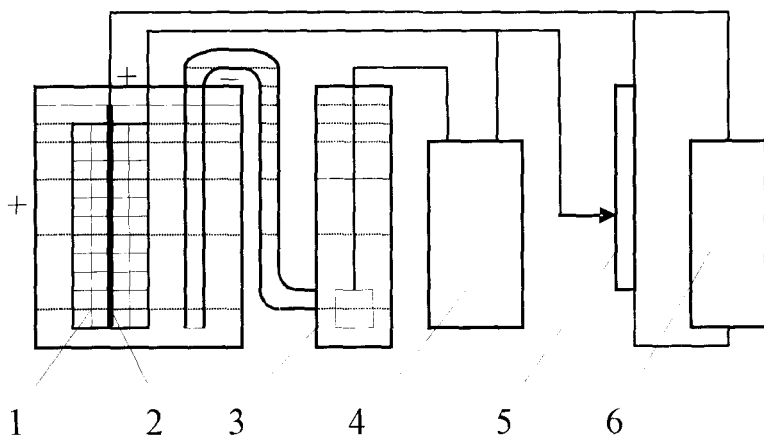


22.20-chizma. Titrantni tashqi generatsiya qilish usuli bilan titrlash bo'g'inining tuzilishi:

1-indikator elektrodleri; 2-magnitli aralashtirgich o'zagi; 3-ishchi kamera; 4-ishchi elektrod; 5-yordamchi elektrod; 6-yordamchi kamera

Agar o'zgarmas tokdan foydalanilsa, tahlil ancha tezlashadi. Aniqlash vaqtida metallning elektrod sirtiga cho'kishi bilan birgalikda elektrodda boshqa elektr kimyoviy cho'kma hosil qilmaydigan reaksiyalarning sodir bo'lishi tahlilga xalaqit bermaydi, chunki eritmadagi yoki gaz holdagi moddalar elektrodning massasiga ta'sir ko'rsatmaydi. Ba'zi hollarda, eritmadagi ayrim ionlarni katodda

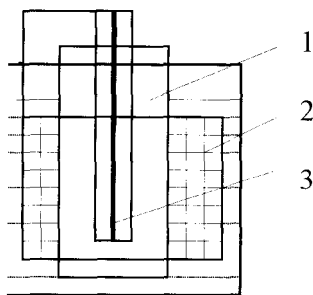
cho'kishdan saqlash uchun tahlilga xalaqit bermaydigan, biroq potensialni doimiy ushlab turishga imkon beradigan modda qo'shiladi. Masalan, qo'rg'oshinni PbO_2 holida anodda cho'ktirish uchun qo'rg'oshinning katodda cho'kishini bartaraf qilish kerak. Buning uchun eritmaga mo'l miqdor mis (II) tuzidan qo'shiladi. Bu vaqtda katodning potentsiali misning qaytarilish reaksiyasi hisobiga doimiy ($E_{Cu^{2+}} = +0,34 V$, $E_{Pb^{2+}} = -0,13 V$) saqlanadi. Natijada qo'rg'oshinning katodda $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$ cho'kishining oldi olinadi, chunki mis (II) ion oldin qaytariladi. Mis (II) ionning konsentratsiyasi katta bo'lganligi uchun Pb^{2+} ning qaytarilishiga yo'l qo'ymaydi. Agar kumushni mis ishtirokida katodda qaytarish talab etilsa, potentsiostatik tartibda ishlashga to'g'ri keladi. Agar eritmada faqat bitta metall ioni bo'lsa, elektrolizni o'tkazish uchun tokning yoki kuchlanishning qiymatini nazorat qilish talab etilmaydi. Biroq, ionlar aralashmasi, masalan, Ag^+ va Cu^{2+} tahlil qilinsa, har bir ionni uning muayyan normal potensialida elektroliz qilish talab etiladi.



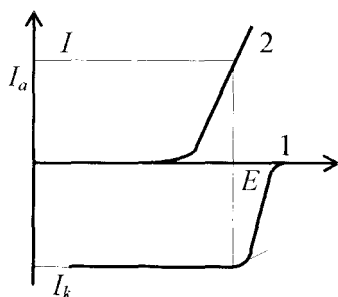
22.21-chizma. Platina elektrodida elektroliz qilish asbobining tuzilishi:

- 1-platina anodi; 2-platina to'ri (katod); 3-normal kalomel elektrodi;
4-potensiometr; 5-reoxord; 6-tok manbai

Ichki elektroliz. Agar elektrolitik bo'g'inning har ikkala, turli xil tabiatga ega bo'lgan metallardan tayyorlangan elektrodleri o'zaro tutashtirilgan bo'lsa, ulardan birida oksidlanish, ikkinchisida esa qaytarilish jarayonlari sodir bo'ladi.

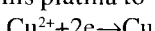


22.22-chizma. Ichki elektroliz asbobining tuzilishi:
1-g'ovak membrana; 2-platina to'ri (silindr); 3-rux elektrodi

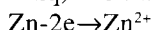


22.23-chizma. Misni rux anodi yordamida aniqlashda sodir bo'ladigan elektrod reaksiyalarining voltamper egri chiziqlari

Elektrodlardan birining oksidlanishi va eritmadagi ionlardan birining qaytarilishi natijasida galvanik element hosil bo'ladi. Masalan, misning miqdorini ichki elektroliz usulida aniqlash uchun elektrodlar sifatida platina (befarq metall) to'ri va rux (aktiv metall) elektrodlaridan foydalanish mumkin (22.22-chizma). Agar elektrodlarni tekshiriladigan mis (II) eritmasiga tushirib o'zaro tutashtirsak, har ikkala elektrod bir xil potensialga ega bo'lib, mis platina to'rida



tenglama bo'yicha (1-egri chiziq) cho'kadi, rux esa



tenglama bo'yicha (2-egri chiziq) eritmaga o'tadi (22.23-chizma).

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Kulonometriya usuli nimaga asoslangan? Uning aniqligi va sezuvchanligi qanday? Kulonometrik aniqlashlarda elektr miqdorining qanday ahamiyati bor?
2. Elektr kimyoviy va kimyoviy reaksiyaning tugash paytini qanday aniqlash mumkin? Analiz uchun ularning ahamiyatini aytib bering.
3. Potensiostatik va galvanostatik kulonometriya usullarining qo'llanilishini asoslang.

4. *Bevosita kulonometriya usuli qanday maqsadda qo'llaniladi? Unda modda miqdori qanday hisoblanadi?*
5. *Kulonometrik titrlash boshqa asbobli titrlash usullaridan nimasi bilan farq qiladi?*
6. *Elektr aktiv va elektr aktiv bo'lmagan moddalarni titrlash uchun titrant qanday generatsiya qilinadi?*
7. *Ichki elektroliz usuli boshqa usullardan nimasi bilan farqlanadi?*
8. *Plutoniyl (IV)ni plutoniyl (III) gacha qaytarish uchun to'yingan kalomel elektrodiga nisbatan 0,47 V kuchlanish bilan elektroliz qilinganda to'la qaytarish uchun 520 Kl elektr miqdori sarflangan. Eritmada qancha plutoniyl bo'lgan?*
9. *Sulfat kislotasi eritmasida dixromat ionini elektr generatsiya qilingan temir (II) bilan titrlash 20,0 mA tok kuchi qiymatida 265 sek davom etgan. Eritmada qancha xrom bo'lgan?*
10. *8-oksixinolin kalii bromiddan elektr generatsiya qilingan brom bilan sulfat kislotali muhitda 6,0 mA tok kuchida titrlangan. 1 mol oksixinolinni oksidlash uchun 4 mg-ekv brom sarflansa, qancha (mg) oksixinolin borligini toping:*

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elektroliz vaqti, sek	60	77	86,5	92,6	100,6	112,5	123,4	136,8

11. *Ce⁴⁺ ni 0,1 N temir (III) ishtirokida sulfat kislotali eritmada elektr generatsiya qilingan temir (II) bilan titrlash 32,6 mA tokda 3,6 min davom etgan. Eritmada qancha seriy (IV) bo'lgan?*
12. *Tarkibida uran (IV) bo'lgan eritmani sulfat kislotali muhitda 5,0 mA tokda elektr generatsiya qilingan seriy (IV) ionini bilan titrlanganda titrlashning oxirgi nuqtasi amperometrik usulda aniqlandi. Elektroliz uchun sarflangan vaqt asosida eritmadagi uran miqdorini hisoblang:*

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Elektroliz vaqti, sek	160	178	108	132	106	115	134	138

13. *Atsetonitril eritmasida sirka kislotani aniqlash uchun suvning katod sohasidagi elektrolizi natijasida hosil bo'ladigan OH⁻ ionidan foydalanildi. Titrlashning oxirgi nuqtasi potensiometr usul yordamida topildi. Agar elektroliz tokining qiymati 28,0*

mA bo'lsa, elektroliz uchun sarflangan vaqt va eritmaning hajmlari bo'yicha kislolaning konsentratsiyasini toping:

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI	VII
τ, s	110	97	68	45	75	125	100
V, ml	45	50	55	60	80	100	120

14. Kalsiy simob (II) etilendiamintetraatsetatdan elektrogeneratsiya qilingan EDTA ion bilan 4 mA tok kuchi qiymatida titrlandi. Oxirgi nuqta potensiomertik usulda topildi. Agar elektrolizda ishtirok etgan elektronlar soni 2 ta ekanligi ma'lum bo'lsa, elektroliz uchun sarflangan vaqt asosida eritmadagi kalsiyning massasini toping:

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI	VII
τ, sek	50	55	60	65	70	75	80

15. Tarkibida temir (III) bo'lgan alyuminiy qotishmasi namunasining a tortimi eritildi va uning tarkibidagi temir (III) ioni elektr generatsiya qilingan qalay (II) ioni bilan 5,0 A tok kuchida kulonometrik titrlandi. Elektrolitik titrlash vaqti τ taymer yordamida o'lchandi. Quyidagi qiymatlar asosida temirning qotishmadagi massa ulushini aniqlang:

Variantlar	I	II	III	IV	V
a, g	0,6789	1,0012	1,2267	1,2345	1,4567
τ, sek	79	105	120	115	108

16. Alyuminiy kirishmasi bo'lgan surma namunasi tortimi a eritildi va uning tarkibidagi alyuminiy oksixinolinat shaklida ajratildi. Cho'kma tozalangandan so'ng kislotada eritildi va kaliy bromidni elektr generatsiya qilib olingan brom bilan 8,0 A tok kuchida τ vaqt davomida titrlandi. Namuna tarkibidagi alyuminiyning massa ulushini quyidagilar asosida aniqlang:

Variantlar	I	II	III	IV	V
a, g	0,4567	0,5678	0,6789	0,7890	1,0012
τ, sek	67	99	101	115	118

VOLTAMPEROMETRIYA

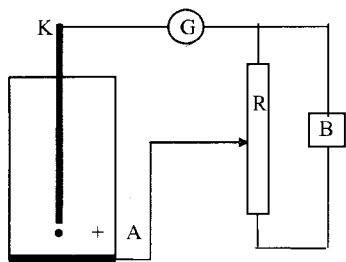
23.1-§. Voltamperometriya usullari

Bu usul yordamida voltamper egri chiziqlari elektrod reaksiyalari bilan moddalar konsentratsiyalarining bog‘liqligi o‘rganiladi. Bunda ish elektrodi sifatida simob va boshqa metall hamda grafit kabi mikroelektrodlar ishlatiladi. Ish elektrodi sifatida tomchilaydigan simob ishlatiladigan usul *polyarografiya* deb ataladi. Bu usul 1922-yilda chex olimi Ya.Geyrovskiy tomonidan kashf etilgan. Voltamperometriyaning yana bir ko‘rinishi — amperometrik titrlash ham Ya.Geyrovskiy tomonidan 1927-yilda taklif etilgan. XX asrning 50-yillardan boshlab voltamperometriyaning bir qator yangi usullari paydo bo‘ldi. Kvadrat to‘lqinli polyarografiya, inversion polyarografiya, impuls polyarografiya, vektor polyarografiya, ikkinchi garmonikadagi polyarografiya shular jumlasidandir. Bu usullarning paydo bo‘lishi fan, texnika va sanoatning ehtiyojlari bilan bog‘liq. Voltamperometriya usullari moddalarni sifat va miqdor jihatdan tekshirish, ularning tuzilishi (strukturasi) va reaksiyalari mexanizmini o‘rganish, turli xil fizik-kimyoviy konstantalarini (dissotsiatsiya, barqarorlik va sh.k.) aniqlash uchun qo‘llaniladi. Bu usullar selektiv usullar qatoriga kiradi. Har bir usul tegishli sezuvchanlik va aniqlikka ega. Hozirda bu usulning qator yangi yo‘nalishlari vujudga kelgan. Shunday bo‘lsada, voltamperometriya usullari orasida *polyarografiya* va *amperometrik titrlash* muhim o‘rin tutadi.

23.2-§. Polyarografiya

Polyarografik tahlil usulida tomchilaydigan simob elektrodi sirtida tekshiriladigan moddaning qaytarilishi natijasida yuzaga keladigan tokning elektrodga berilgan potensialga bog‘liqligi o‘rganiladi. Bu bog‘liqlik polyarograf yordamida tekshiriladi (23.1-chizma). Tashqi tok manbai (V) va reostat (R) orqali tomchilaydigan simob elektrodi (K) va yordamchi elektrodan (A) iborat galvanik zanjirga $+0,3 \div -2,0$ V

oralig'idagi istalgan kuchlanishni berish mumkin. Bunda zanjirdan tok o'tadi, u sezgir galvanometr (G) yordamida o'lchanadi. Moddaning voltamper egri chizig'ini hosil qilish uchun kuchlanishni sekin-asta o'zgartirish va har bir kuchlanish qiymatiga to'g'ri kelgan tok kuchini yozib borish kerak. Tekshiriladigan modda eritmasi oson qutblanuvchi kichik yuzaga ega bo'lgan mikroelektrod va katta yuzali qutblanmaydigan elektrodlardan iborat polyarografik bo'g'inga solinadi. Tahliliy elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladigan mikroelektrod befarq metall — simob tomchisidan iborat.



23.1-chizma.

Polyarografik qurilmaning tuzilishi:

A-idish tubidagi simob anodi;
K-tomchilaydigan simob katodi;
OR-reoxord; *G*-galvanometr; *V*-tok manbai

Simob tomchisi og'irlik kuchi ta'siridan diametri taxminan 0,03 mm bo'lgan kapillyardan oqib tushadi, bunda diametri 0,5÷1,0 mm bo'lgan tomchilar har 2÷6 sek da uzluksiz tomadi. Kapillyar simob solingan idishga shlang orqali ulanadi. Tomish tezligi idishning balandligini o'zgartirish asosida boshqariladi.

Ko'zda tutilgan maqsadga ko'ra mikroelektrod katod yoki, ayrim hollarda, anod vazifasini bajarishi mumkin. Buning uchun tok manbaining tegishli qutbi tomchilaydigan elektrodga ulanadi. Polyarografik bo'g'indagi taqqoslash elektrodining sirt yuzasi mikroelektrodning sirt yuzasiga ko'ra beqiyos katta bo'lganligi uchun u qutblanmaydi. Shuning uchun ham uning sirtida elektrod reaksiyalari sodir bo'lmaydi. Ko'pincha taqqoslash elektrodi sifatida to'yingan kalomel elektrodi ishlatiladi. Idish tubiga quyilgan simob ham qutblanmaydigan elektrod vazifasini o'taydi. Bulardan tashqari merkur-yodid, kumush xloridli va boshqa taqqoslash elektrodleri ham qutblanmaydigan elektrod sifatida ishlatiladi. Elektrodlerga berilgan kuchlanish U , ularni qutblaydi va elektrolitdan tokning o'tishini ta'minlaydi:

$$U = E_a - E_k + IR_x,$$

bu yerda, I — tok kuchi, A : R — qarshilik, Om ; E_a va E_k — anod va katod potentsiallari. Agar eritmaning qarshiligini kamaytirsak, IR_x qiymat juda kichik bo'lib, u hatto nolga yaqinlashishi ham mumkin. Qarshilikni

kamaytirish uchun eritmaga biror befarq elektrolit (fon) qo‘shiladi. Elektroliz davrida kuchlanishning o‘zgarishiga qaramasdan anodning potentsiali amalda o‘zgarmaydi, chunki taxminan 10^{-5} A tok sirt yuzasi katta bo‘lgan elektrodda nihoyatda kichik zichlikka ega bo‘lgan tokni hosil qiladi. Shuning uchun ham uning polarizatsiyasi, odatda, kichik bo‘ladi. Binobarin, sirti katta elektrod potentsialining o‘zgarishini hisobga olmaslik ham mumkin. U holda mikroelektrodning (katod) potentsiali bo‘g‘inga berilgan kuchlanish bilan makroelektrod (anod) potentsiallari farqiga teng:

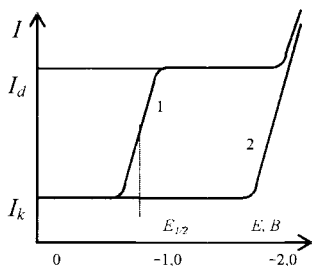
$$-E_k = U - E_a.$$

Bu tenglamadagi E_a juda kichik va doimiy bo‘lganligi uchun $-E_k = U$ bo‘ladi. Agar anodning sirt yuzasi juda kichik (mikroelektrod) bo‘lsa,

$$E_a = U + E_k$$

bo‘ladi.

Polyarogrammalar. Polyarogramma tok kuchi-potensial bog‘liqligining chizma tasviri bo‘lib, u 23.2-chizmada ifodalangan. Shuni ta’kidlash lozimki, polyarografiyada mikroelektrod ko‘pincha katod vazifasini o‘tasa-da, qulaylik uchun voltamper egri chizig‘i musbat sohada chiziladi. Tekshiriladigan modda polyarogrammasidagi keskin ko‘tarilish (1) *polyarografik to‘lqin* deyiladi. U tekshiriladigan moddaning qaytarilishiga to‘g‘ri keladi.



23.2-chizma.

Polyarogrammalar

1-tekshirilgan modda; 2-fon

23.2-chizmadagi $-2,0$ V yaqinida tokning keskin o‘zgarishi fon elektrolitining elektr kimyoviy qaytarilishi bilan bog‘liq, chunki fon elektroliti va erituvchi hamma potentsiallarda ham befarq bo‘lolmaydi. Odatda, befarq fon elektrolitining konsentratsiyasi tekshiriladigan moddaning konsentratsiyasiga qaraganda juda katta bo‘ladi. Polyarogrammarni qarab chiqish shuni ko‘rsatadiki, hatto fon elektroliti tarkibida tekshiriladigan modda bo‘lmasa ham, bo‘g‘indan ma’lum miqdor kichik qiymatli tok o‘tadi. Bu tokka *qoldiq tok* deyiladi. Elektr aktiv modda (depolyarizator) polyarogrammasida qoldiq tokka nisbatan kuzatiladigan tokning ko‘tarilishiga ($I_d - I_q$) to‘g‘ri keladigan

potensial *ajralish potentsiali* deyiladi. Depolyarizator polyarogrammasida tok keskin oshgandan keyin kuchlanishga bog'liq bo'lmay qoladi, u amalda o'zgarmas bo'lib, *to'yingan tok* deb ataladi. Depolyarizatorning mikroelektrod sirtiga kelish tezligi cheklanganligi natijasida to'yingan tok yuzaga keladi. U boshqa omillar nazorat qilinganda faqat depolyarizatorning konsentratsiyasiga bog'liq, shuning uchun unga *to'yingan diffuzion tok* (qisqacha *diffuzion tok* — I_d) deyiladi. Diffuzion tokning depolyarizator konsentratsiyasiga bog'liqligi Ilkovich tenglamasi yordamida quyidagicha ifodalanadi:

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c,$$

bu yerda, n — elektr kimyoviy reaksiyada ishtirok etuvchi elektronlar soni; D — diffuziya koeffitsienti; m — simobning tomish tezligi; τ — tomish davri, sek; c — elektr aktiv moddaning konsentratsiyasi; 607 — bir qator qiymatlarni (Faradey soni, mikroelektrodning sirt yuzasi, galvanometrning sezuvchanligi va boshqa) o'z ichiga oladigan doimiy son. 23.2-chizmadan ko'rinadiki, diffuzion tok to'yingan tok bilan qoldiq tokning farqiga teng:

$$I_d = I_t - I_q$$

Diffuzion tok polyarografik miqdoriy tahlilga asoslanadi. 23.2-chizmada yana bir muhim kattalik borki, u *yarim to'liqin potentsiali* ($E_{1/2}$) bo'lib, bu qiymat depolyarizatorning *sifat kattaligidir*. Har bir modda uchun yarim to'liqin potentsiali tegishli qiymatga ega, u fon elektrolitining tabiati va konsentratsiyasi, elektrodlar va erituvchining tabiati singari omillarga bog'liq. Har qanday polyarogramma Ilkovich-Geyrovskiy tenglamasi yordamida ifodalanadi:

$$E - E_{1/2} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{I}{I_d - I}.$$

Tenglamadan ko'rinadiki, yarim to'liqin potentsiali ($E_{1/2}$) berilgan polyarografik to'liqin uchun xususiy kattalikdir. U moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmasdan, yarim reaksiyaning normal potentsialiga bog'liq. Shuning uchun ham uni berilgan depolyarizatorni boshqa moddalardan farqlashda (sifat tahlili) ishlatish mumkin. Shuni ham aytish kerakki, u elektr kimyoviy reaksiyaning qaytarligiga ham bog'liq. Qaytmas reaksiyalar uchun yarim to'liqin potentsiali depolyarizatorning konsentratsiyasiga bog'liq, shuning uchun Ilkovich-Geyrovskiy tenglamasi bunday sistemalarni ifodalash uchun qo'llanilmaydi. Qoldiq tok (I_q) sig'im tok (I_s) bilan kam miqdordagi faradey tokining (I_f) yig'indisidan iborat:

$$I_q = I_s + I_f$$

Faradey toki modda, erituvchi va shu kabilar tarkibida bo'lgan kam miqdordagi kirishmalar, erituvchida erigan kislorod va hk. tufayli yuzaga keladi. Sig'im toki elektrod(larga ajratish) potensialidan kichik potensial berilganda modda ionlarining elektrod yaqinida to'planishi natijasida yuzaga keladigan qo'sh elektr qavat bilan bog'liq, chunki qo'sh elektr qavat sig'imga ega. Bu sig'im kondensator toki hosil qiladi, katodda manfiy potensialning oshishi bilan tokning qiymati ham ortadi, chunki zaryad tokining yo'nalishi katod tokining yo'nalishiga mos keladi. Agar katodning potentsiali metall ionining razryadi uchun yetarli bo'lsa, tomchilaydigan simob elektrodi sirtida elektrolitik qaytarilish reaksiyasi sodir bo'ladi. Bunda zaryadlanish toki zaryadsizlanish tokiga qo'shiladi. Ko'pincha, qoldiq tokning qiymati 10^{-7} A atrofida bo'ladi. Agar konsentratsiyasi 10^{-5} M va undan kichik modda eritmasi tahlil qilinayotgan bo'lsa, qoldiq tokning qiymati diffuzion tokning qiymatiga yaqinlashadi. Shuning uchun konsentratsiyasi kichik moddalar eritmasi tahlil qilinganda qoldiq tokning qiymatini hisobga olish lozim bo'ladi. Polyarogrammalar yuqorida aytilganlardan tashqari, kompleks hosil bo'lish, turli xil maksimumlar va boshqalarga ham bog'liq. Kompleks hosil bo'lish reaksiyasi natijasida u yoki bu ion kompleksga bog'lanishi mumkin. Bu esa depolyarizatorning polyarogrammasiga ta'sir ko'rsatmay qolmaydi. Kompleks hosil bo'lishi natijasida depolyarizatorning $E_{1/2}$ qiymati sezilarli o'zgaradi. Buni quyidagi qiymatlardan ko'rishimiz mumkin. Tomchilaydigan simob elektrodi ishlatilganda Cd^{2+} ionining yarim to'lqin potentsiali ($E_{1/2} = -0,59$ V) kompleks hosil qiluvchilar ta'siridan o'zgaradi: 1) 1 M KCN da $E_{1/2} = -1,18$ V; 2) 1 M KCl da $E_{1/2} = -0,64$ V; 3) 1 M NH_4Cl da $E_{1/2} = -0,81$ V. Bu misollardan ko'rinadiki, komplekslar hosil bo'lishi yarim to'lqin potentsialini yanada manfiyroq sohaga siljitadi.

23.3-§. Polyarografik maksimumlar

Polyarogrammalarda, ko'pincha, turli xil maksimumlar bo'ladi (23.3-chizma). Maksimumlarning hosil bo'lishi tahlilga xalaqit beradi, chunki ular diffuzion tok va yarim to'lqin potentsialini siljitadi.

Maksimumlar birinchi va ikkinchi turlarga bo'linib, ularning paydo bo'lishi haqida har xil fikrlar mavjud. Geyrovskiy va Ilkovichlarning fikricha, voltamper egri chizig'idagi birinchi tur maksimumning paydo bo'lishiga sabab, simob tomchisi sirtida ionlarning adsorbilanishidir. Simob tomchisi sirtida, eng avvalo, aniqlanadigan modda adsorbilanadi. Elektroliz boshlanishida ionlarning adsorbsiya tezligi razryad tezligidan

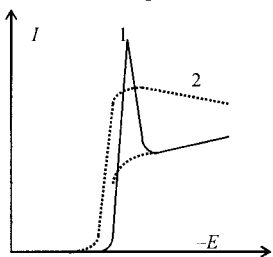
katta bo'ldi, natijada simobning sirtida depolyarizatorning ortiqcha konsentratsiyasi yuzaga keladi. Uning razryadi oqibatida tok kuchining qiymati to'yingan tokning qiymatidan katta bo'lib qoladi.

Ionning razryad tezligi adsorbsiya tezligidan ortganida kuchlanishning berilgan qiymatida simob sirtida qaytariladigan moddaning miqdori kamayadi. Bu vaqtda tok kuchi keskin tushib, to'yingan tokka tenglashadi. Simob tomchisida modda adsorbilanishining sababi, unga kuchlanish berilganda tomchi sirtining turlicha elektr maydoniga ega bo'lishidir. Bu elektr maydoni suvning dipol momentini o'zgartiradi va suv dipollari tomchini suv qavati bilan qurshab oladi, ushbu qavat yangi ionlarning tomchida adsorbilanishiga xalaqit beradi.

Maksimumlarning paydo bo'lishi haqida Frumkin, Antveyler, Kryukova va boshqalar ham o'z qarashlarini bayon etishgan. Ularning kuzatishlaricha, bu jarayonda simob tomchisi sirtidagi tangensial harakat katta ahamiyatga ega. Bu harakat eritmaning aralashishini va depolyarizatorning elektrodga kelishini kuchaytiradi.

Ikkinchi tur maksimumlar simob tomchisining deformatsiyasi natijasida kelib chiqadi. Tomchining o'sish jarayonida simob oqimi tomchining ichki qavati bo'ylab harakatlanadi. Sirt taranglik tufayli bu oqim tomchidan chiqolmaydi, u tomchi sirtidan qaytib, uning ichida uyum hosil qiladi. Uyum tufayli simob tomchisining sirti harakatga keladi va u tomchi atrofidagi suyuqlikni harakatlantiradi. Bu hodisa polyarogrammaning qariyb hamma sohalarida kuzatiladi.

Maksimumlarni yo'qotish uchun tekshiriladigan eritmaga sirt aktiv moddalar qo'shiladi. Ayrim hollarda depolyarizator va fon elektrolitining konsentratsiyalarini tanlash orqali ham maksimumlarni



23.3-chizma.

Polyarografik maksimumlar:

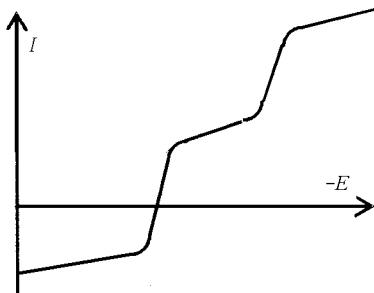
1-birinchi tur;

2-ikkinchi tur

yo'qotish mumkin. Ko'pincha fon elektrolitining konsentratsiyasini oshirish natijasida $10^{-3}+10^{-4}$ M miqdordagi depolyarizator tahlil qilinganda birinchi tur maksimumlar yo'qoladi, ikkinchi tur maksimumlar esa yo'qolmaydi. Sirt aktiv moddalar sifatida jelatin, triton X-100, metilen qizili va boshqa bo'yoqlar hamda duradgorlik yelimi ishlatiladi. Jelatin va triton ishlatish qulayroqdir. Ikkinchi tomondan, maksimumlarning sirt aktiv moddalar qo'shilganda yo'qolishi sirt aktiv

moddalarni miqdoriy aniqlash maqsadida qo'llanilishi mumkin.

Qaytmas elektr kimyoviy reaksiyalarning polyarogrammalari cho'ziq bo'lib, ularda to'lqin yomon ifodalanadi. Ko'pgina organik moddalar qaytmas elektrod reaksiyalariga kirishadi. Bunday reaksiyalarda ham yarim to'lqin potentsiali konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi va diffuzion tok bilan konsentratsiya orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish saqlanadi.



23.4-chizma.

Tarkibida ikkita modda bo'lgan aralashmaning polyarogrammasi

Shuning uchun ham qaytmas elektrod reaksiyalariga kirishuvchi moddalarni ham polyarografik usulda aniqlash mumkin. Moddalar aralashmalarining polyarogrammalarida bir nechta to'lqin bo'lishi mumkin.

Agar aralashmada ikkita depolyarizator bo'lsa, polyarogrammada (bir elektronli qaytarilish bo'yicha) ikkita to'lqin bo'ladi (23.4-chizma). Buning uchun zaruriy shart — ular yarim to'lqin potentsiallari orasida kamida 0,2-0,3 V farq bo'lishidir. Har bir to'lqin ayrim olingan modda yoki ionga to'g'ri keladi. 23.4-chizmadan ko'rinadiki, bitta polyarogramma asosida har ikkala tarkibiy qismni aniqlash mumkin.

Aralashmalarni aniqlashning yutug'i ko'p jihatdan moddalar yarim to'lqin potentsiallarining farqiga bog'liq. Ikki elektronli elektrod reaksiyalari uchun bu farq, 0,2 V, bir elektronli reaksiyalar uchun esa 0,2–0,3 V bo'lishi kerak. Bu qiymatlar usulning *ajrata olish qobiliyatini* ifodalaydi.

23.4-§. To'yingan diffuzion tok

1934-yilda D. Ilkovich tomchilaydigan simob elektrodi uchun diffuzion tok kuchining turli omillarga bog'liqligini ifodalovchi tenglamani keltirib chiqardi. 25 °C da diffuzion tok

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c$$

tenglama bilan ifodalanadi. Bu tenglama *o'rtacha diffuzion tok tenglamasi* deb ataladi. U maksimal tok tenglamasi

$$I_{max} = 706nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c$$

asosida kelib chiqadi. Galvanometr tokning maksimal og'ishini kuzatish imkonini bermaydi, chunki galvanometrning ko'zgusi sekin harakat qiladi, natijada tokning qandaydir o'rtacha qiymatini o'lchashga to'g'ri keladi. O'rtacha tok tomchining yashash davriga bog'liq. Bu tok vaqtning muayyan oralig'ida yuzaga keladi. Vaqtning bu oralig'i esa simob tomchisining tomish davriga teng. Bu tokning miqdori bir tomchiga to'g'ri keladigan miqdordir. Hisoblashlarning ko'rsatishicha, o'rtacha tok maksimal oniy tokning taxminan 6/7 qismiga teng, ya'ni

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c$$

Ushbu tenglamadan ko'rinadiki, o'rtacha diffuzion tok maksimal tok singari depolyarizatorning konsentratsiyasiga mos bog'langan. Simob elektrodi yordamida olinadigan diffuzion tokning qiymati qayta takrorlanuvchandir, chunki elektrod doimo bir xil yuzaga (kapillyarning diametri o'zgaraydi) ega bo'lib, u doimo yangilanib turadi. Bir xil depolyarizatorni tekshirganda n va D doimiy sonlardir. Agar bitta kapillyardan foydalanilsa, simob ustunining bir xil bosimida $m^{2/3}\tau^{1/6}$ doimiy bo'ladi. Doimiy qiymatlar hisobga olinsa, bir xil ion uchun Ilkovich tenglamasini quyidagicha yozish mumkin:

$$I_d = kc$$

Diffuzion tokning qiymati turli xil omillarga bog'liq. Boshqa omillar doimiy bo'lganda diffuzion tok $m^{2/3}\tau^{1/6}$ qiymatga mos bog'langan. $m^{2/3}\tau^{1/6}$ qiymat *kapillyarning tavsifi* deb yuritiladi. Kapillyardan vaqt birligida tomayotgan simobning miqdori depolyarizator, fon elektroliti va erituvchining tabiatiga hamda elektrodga berilgan kuchlanishga bog'liq. Bu yerda, m qiymat kapillyarning diametri, simob ustunining bosimi va haroratga bog'liq. Temperaturaning 1 °C o'zgarishi m qiymatning 0,5 % o'zgarishiga olib keladi. Simobning tomish davri (τ) ham yuqoridagi omillarga bog'liq. Biroq $m^{2/3}\tau^{1/6}$ ko'paytma amalda simobning bosimiga bog'liq emasligini 23.1-jadvalda keltirilgan kattaliklardan ko'rish mumkin.

23.1-jadval

Simobning tomish tezligi va diffuzion tokning bog'liqligi

$h, \text{ sm}$	$\tau, \text{ sek}$	$m, \text{ mg/sek}$	$m\tau$	I_d	$I_d/h^{1/2}$
30	8,10	0,485	3,93	51,4	7,42
60	6,68	0,586	3,92	56,8	7,47
80	4,89	0,783	3,36	67,0	7,58
100	3,85	0,990	3,81	76,0	7,68

τ qiymat sirt tarangligiga, demak, depolyarizator va fonning tabiatiga bog'liq. Kapillyarning tavsifi ($m^{2/3}\tau^{1/6}$) elektrodga beriladigan potensialga deyarli bog'liq emas. Potensialning 0÷1 V oraligida uni doimiy deb olish mumkin. Lekin potensialning bundan manfiyroq qiymatlarida uning kamayishi sezilarli bo'ladi. Binobarin, Ilkovich tenglamasi bo'yicha $m^{2/3}\tau^{1/6}$ qiymat mutanosib bo'lgan diffuzion tokning qiymati ham potensialning -1,0 V dan manfiyroq qiymatlarida biroz kamayishi mumkin. Diffuzion tokning haqiqiy qiymatiga to'g'ri kelishini tekshirish uchun tok qiymatining simob ustuni bosimiga bog'liqligi tekshiriladi, chunki faqat normal diffuzion tok

$$I_d = kh^{1/2}$$

qonuniyatga bo'ysunadi. Tomayotgan simobning massasi (m) va tomish davri (τ) simob ustunining bosimiga bog'liq, ya'ni $m = k^1 P$ ekanligini bilganimiz holda simobning bosimini aniqlaymiz:

$$P = hgd,$$

bu yerda, h — simob ustunining balandligi; $d = 13,53$ g/sm simobning 25 °C dagi zichligi; g — erkin tushish tezlanishi. O'z navbatida τ ham bosimga bog'liq, ya'ni

$$\tau = k/h.$$

$$I_d = k^1 m^{2/3} \tau^{1/6}$$

bo'lganligi uchun

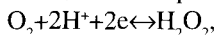
$$m^{2/3} \tau^{1/6} = k(h)^{2/3} k^1 (1/h)^{1/6} = kh^{1/2}.$$

Demak, $I_d = kh^{1/2}$ tenglama diffuzion tokning simob ustuni balandligiga bog'liqligini ko'rsatadi. Diffuzion tok haroratga bog'liq bo'lib, haroratning 1 °C ga oshishi diffuzion tokning 1,3÷2,0 % ortishiga olib keladi. Bunday o'zgarish harorat bilan diffuziya koeffitsientining o'zaro bog'liqligi yordamida tushuntiriladi. Diffuzion tok ma'lum darajada befarq elektrolitning konsentratsiyasiga bog'liq. Agar eritmadagi befarq elektrolitning konsentratsiyasi kichik bo'lsa, to'yingan tokning bir qismi elektrostatik kuchlarga bog'liq bo'ladi. To'yingan tokning bu qismi *migratsion (harakat)* tok deb yuritiladi. Befarq elektrolit konsentratsiyasining to'yingan tokka bog'liqligini 23.2-jadvaldagi qiymatlardan kaliy nitrat misolida ko'rish mumkin.

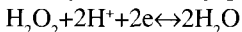
Fon elektroliti konsentratsiyasining to'yingan tokka bog'liqligi

Kaliy nitrat konsentratsiyasi, M	To'yingan tok, mA
0,00001	17,6
0,0001	16,2
0,001	12,0
0,005	9,8
0,1	8,45
1,0	8,45

Migratsion tok fonning konsentratsiyasi depolyarizatornikiga ko'ra 50÷100 marta ortiq bo'lganda mutlaqo yo'qoladi. Bu holda eritmada boshqa ionlar miqdorining ko'pligi oqibatida aniqlanadigan modda o'tkazadigan tokning hissasi juda kichik bo'ladi. Bu vaqtda to'yingan tok diffuzion tokka teng bo'lib, u fon elektrolitining konsentratsiyasiga bog'liq emas. Eritmada erigan kislorodning qaytarilishi natijasida ikkita polyarografik to'lqin kuzatiladi. Birinchi to'lqin kislorodning qaytarilib, vodorod peroksid hosil qilishi:



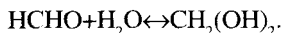
ikkinchi to'lqin esa vodorod peroksidning qaytarilishi:



bilan tushuntiriladi. Bu to'lqinlarning balandligi o'zaro teng bo'ladi, chunki to'lqinning balandligi erigan kislorodning konsentratsiyasiga mutanosib bog'langan. Birinchi to'lqinda balandlik kislorodning konsentratsiyasi bilan bevosita belgilansa, ikkinchi to'lqinda kislorodga ekvivalent miqdorda hosil bo'lgan vodorod peroksidning konsentratsiyasi orqali ifodalanadi. Bu to'lqin eritmada erigan kislorodni aniqlash imkonini beradi. Biroq u boshqa moddalarning aniqlanishiga xalaqit beradi, shuning uchun ham aniqlashni boshlashdan oldin kislorodni eritmadan biror usul yordamida yo'qotish zarur. Eritgan kislorodni yo'qotish uchun eritmadan bir necha daqiqa davomida tozalangan befarq gaz — azot yoki geliy o'tkazish lozim. Agar tahlilga xalaqit bermasa, eritmaga juda kam miqdordagi natriy sulfit qo'shish mumkin, bunda kislorod sulfid ion bilan birikib sulfat hosil qiladi.

Kinetik tok. Agar polyarografik to'yingan tok faqat depolyarizatorning diffuziya tezligi bilan emas, balki elektrod sirtidagi biror kimyoviy reaksiya tezligi bilan belgilansa, *kinetik tok* yuzaga keladi. Kinetik tok Ilkovich tenglamasiga bo'ysunmaydi. Masalan,

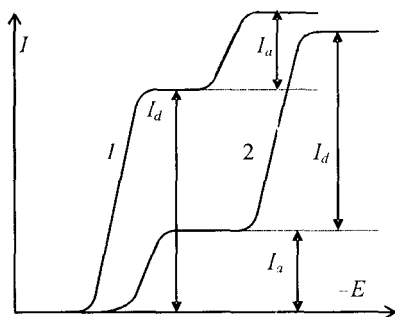
formaldegidning qaytarilishini olsak, suvdagi eritmalarda formaldegid quyidagi muvozanat holatida bo‘ladi:



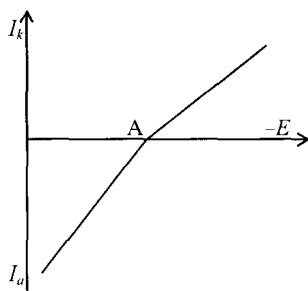
Eritmada, asosan, gidratlangan shakl mavjud bo‘ladi, biroq simob elektrodida faqat gidratlanmagan shakl qaytariladi.

Adsorbsion tok (I_a) depolyarizatorning (yoki uning elektr kimyoviy reaksiyasi mahsulotining) tomchilaydigan simob elektrodida adsorbilanishi natijasida yuzaga keladi.

Oksidlangan shakl adsorbilansa va qaytarilgan shakl adsorbilansa, elektrod reaksiyasi davomida adsorbsiya energiyasini bartaraf (kompensatsiya) qilish talab etiladi. Buni amalga oshirish uchun erkin molekulaning qaytarilish energiyasidan kattaroq energiya kerak. Bu vaqtda polyarogrammada ikkita to‘lqin hosil bo‘ladi. Ulardan birinchisi erkin molekullarning qaytarilishiga to‘g‘ri keladi, u diffuziyaga bog‘liq. Ikkinchi to‘lqin esa adsorbilangan zarrachalarning qaytarilishi tufayli yuzaga keladi va u to‘yingan tok qiymatigacha ko‘tariladi. Agar qaytarilgan shakl adsorbilansa, polyarogrammada asosiy to‘lqindan tashqari *adsorbsion to‘lqin* ham paydo bo‘ladi. Adsorbsion to‘lqin to‘yinish darajasiga yetgandan keyin, undan manfiyroq potensialda erkin shaklning qaytarilish to‘lqini hosil bo‘ladi (23.5-chizma).



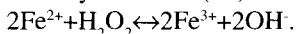
23.5-chizma. Polyarografik adsorbsion tok. Diffuzion tokdan: 1-keyin; 2-oldin



23.6-chizma. Sig‘im tokining tomchilaydigan simob elektrod potentsialiga bog‘liqligi

Adsorbsion tokning qiymati simob ustunining balandligiga mutanosibdir. Shuni ham aytish kerakki, harorat ko‘tarilishi bilan moddaning desorbilanishi kuchayadi, natijada adsorbsion tok kamayadi. I_a qiymatning konsentratsiyaga bog‘liqligi faqat ayrim sohadagina kuzatiladi. Fon elektroliti tarkibida hatto depolyarizator

bo'lmasa-da, uning voltamper egri chizig'ida kichik to'lqin kuzatiladi. Bu kichik to'lqinning paydo bo'lishi elektrod — eritma chegarasida qo'sh elektr qavatning hosil bo'lishi bilan bog'liq. Bunday tok *sig'im* yoki *zaryad* toki deyiladi. Tomchilaydigan simob elektrodi uchun sig'im tokning qiymati turg'un elektrodga ko'ra kattadir, chunki har bir yangi simob tomchisi qayta zaryadlanadi. Sig'im tokining qiymati 10^{-7} A/V atrofida bo'lib, u polyarografik usulning sezuvchanligini cheklaydi. Agar depolyarizatorning konsentratsiyasi 10^{-5} M dan kam bo'lsa, sig'im toki polyarografik to'lqinni shunday deformatsiyalaydiki, uni tahlil uchun ishlatish qiyin bo'lib qoladi. Sig'im tokining yo'nalishi elektrodga berilgan potensial elektr kapillyar egri chizig'ining nol nuqtasi (A) potensialidan qanchalik musbat yoki manfiy ekanligiga bog'liq (23.6-chizma). 23.6-chizmadagi katod va anod toklari orasidagi egilishning farqi anionlarning kationlarga ko'ra ko'proq deformatsiyalanishi bilan tushuntiriladi. Anionlar ko'proq deformatsiyalanganligi uchun anodga ko'proq yaqinlashadi va bunda qo'sh elektr qavatning sig'imi katod sohasi sig'imiga ko'ra katta bo'ladi. Elektr kimyoviy reaksiya natijasida hosil bo'lgan modda eritmada mavjud bo'lgan boshqa moddalar ta'siridan dastlabki shakliga qaytadi (*regeneratsiya*). Masalan, temir (III) ioni elektr kimyoviy reaksiya natijasida temir (II) ioniga qaytariladi, biroq u eritmada hosil bo'lgan vodorod peroksid ta'siridan yana temir (III) ioniga aylanadi:



Bu vaqtda berilgan kuchlanish hatto peroksidning qaytarilish potensialidan kichik bo'lsa ham temir (III) ionining qaytarilishi natijasida to'yingan tok keskin ko'tariladi. Shuning uchun ham tok, ko'pincha, ushbu reaksiyaning tezligi bilan belgilanadi. Bunday tok *katalitik tok* deyiladi. Kinetik va katalitik toklar tahliliy maqsadlarda ishlatilishi mumkin, ayniqsa, katalitik tok ayrim moddalarning juda kichik konsentratsiyalarini aniqlashda qo'llaniladi.

Tomchilaydigan simob elektrodi polyarografik aniqlashlarda asosiy o'rinni egallaydi. Shuning uchun uning xususiyatlarini qarab chiqish foydadan xoli emas. Simob tomchisining yashash davrida tok o'zgarib turadi. Bu o'zgarish bir simob tomchisining uzilganidan keyin yangisining paydo bo'lishi, o'sishi va yana uzilishi bilan, ya'ni tomchining yashash davri bilan bog'liq. Tomchi uzilgan davrda tok minimumgacha kamayadi, yangi tomchining paydo bo'lishi va o'sishi bilan tok kuchi yana osha boradi, chunki tomchi sirtining oshishi unga diffuziyalanadigan depolyarizator miqdorining ham ortishiga olib keladi.

Elektrolizning boshida tokning o'zgarishi (ossillyatsiya) kam bo'lib, diffuzion tok sohasida ossillyatsiya katta bo'ladi. Tomchilaydigan simob elektrodi bir qator afzalliklarga ega. Birinchidan, unda vodorod ionidan vodorod gazi hosil bo'ladi, natijada kuchlanish haddan tashqari ortadi. Bu esa bir qator kationlarning kislotali eritmalarda qaytarilishini o'rganish imkonini beradi. Ikkinchidan, elektrodning sirti doimo yangilanib turadi, bu polyarogrammalarning qayta takrorlanuvchanlik darajasi yuqori bo'lishini ta'minlaydi, ya'ni takror tushirilgan polyarogrammalar bir-birining aynan ustiga tushadi. Elektrodning sirtini tozalash talab etilmaydi. Elektrod sirtidagi adsorbsion hodisalar polyarogrammalarning takrorlanuvchanligiga ta'sir etmaydi. Uchinchidan, berilgan kuchlanishning istalgan qiymatida o'rtacha tok juda tez hosil bo'ladi. Simob elektrodining kamchiligi sifatida quyidagilarni ko'rsatish mumkin: birinchidan, simob $+0,3 \pm 0,4$ V potentsialdan yuqori qiymatlarda oksidlanib, simob (I) ionini hosil qiladi. Natijada hosil bo'lgan tok boshqa moddalarning tokini niqoblaydi. Shuning uchun simob elektrodi faqat katod potentsiali sohasida ishlatiladi. Ikkinchidan, tomchilaydigan simob elektrodi kapillyarning ifloslanishi natijasida tez-tez ishdan chiqadi. Uchinchidan, *simob gazlari zaharlidir!* Binobarin, simob bilan ishlaganda xavfsizlik qoidalariga qat'iy rioya qilish kerak. Agar ishlatiladigan simob toza bo'lsa va kapillyar doimo simob bilan saqlansa (yaxshisi ishlatilmagan vaqtda distillangan suvda), u uzoq xizmat qilishi mumkin. Simob elektrodi bilan ishlaganda hech vaqt kapillyarning ichki devoriga elektrolit eritmasi tegishiga yo'l qo'ymaslik kerak. Buning uchun kapillyarni eritmaga tushirishdan oldin simob ustuni bosimini oshirish lozim, ya'ni simob solingan idishni yuqori ko'tarish kerak. Bosim ortganda kapillyardan simob tez toma boshlaydi. Odatda, ishni boshlashdan oldin kapillyarni 12 daqiqa davomida suyultirilgan (1:1) nitrat kislotasi eritmasiga tushirish va so'ngra uni distillangan suv bilan yuvish lozim.

23.5-§. Polyarografiyaning ishlatilishi

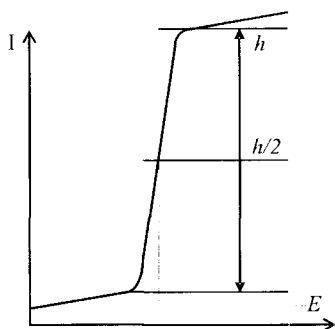
Elektrod sirtida har qanday qaytariladigan modda polyarografik usul yordamida aniqlanishi mumkin. Bundan tashqari, tomchilaydigan simob elektrodi sirtida elektr kimyoviy reaksiyaga kirishmaydigan moddalarni ham adsorbsiya hodisasidan foydalanib, aniqlash mumkin. Polyarografiya analitik kimyodan tashqari metallurgiya, geologiya, tibbiyot va boshqa sohalarda, kimyo sanoatida keng qo'llaniladi.

Polyarografiya kimyoviy va elektr kimyoviy reaksiyalarning kinetikasi, muvozanati, adsorbsiya hodisalari, organik moddalar va kompleks birikmalarning tuzilishini o'rganish uchun qo'llaniladi. Tahliliy maqsadlarda polyarogrammalar asosida moddalarni farqlash va ularning konsentratsiyalarini aniqlash mumkinligi yuqorida aytilgan edi. Polyarografiya usuli yordamida ko'pchilik hollarda 10^{-2} - 10^{-6} M miqdordagi moddani aniqlash mumkin.

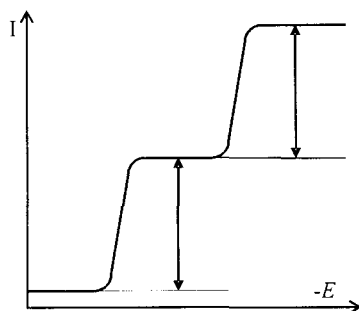
Yarim to'lqin potensialini aniqlash. Yarim to'lqin potensialini har qanday modda uchun sifatli kattalik bo'lganligi uchun uni aniqlashga muhim ahamiyat beriladi. Bu qiymatni topish aniqligi imkoni boricha yuqori bo'lishi kerak. Yarim to'lqin potensialini topish uchun polyarogrammalarining to'g'ri chiziqli sohalariga urinmalar o'tkaziladi va ular kesishguncha davom ettiriladi. Urinmalarining kesishish nuqtalari balandligi (h) asosida $E_{1/2}$ qiymat aniqlanadi. Buning uchun $h/2$ nuqtadan absissa o'qiga polyarogramma bilan kesishadigan parallel o'tkaziladi. Parallelning polyarogramma bilan kesishgan nuqtasidan absissa o'qiga perpendikulyar tushiriladi. Ushbu perpendikulyarning absissa o'qi bilan kesishish nuqtasi yarim to'lqin potensialiga to'g'ri keladi (23.7-chizma). Tekshiriladigan moddaning yarim to'lqin potensialini asosida sifatli tahlil o'tkaziladi. Buning uchun tegishli qo'llanmalarda keltirilgan $E_{1/2}$ qiymatlari bilan tajribaviy $E_{1/2}$ qiymatlarning bir xil sharoitda olingan bo'lishiga ahamiyat beriladi, chunki tahlilni o'tkazish sharoiti o'zgarsa, bu qiymat ham o'zgaradi. Agar, masalan, jadvalda keltirilgan qiymat to'yingan kalomel elektrodi ishtirokida olingan bo'lib, tekshirish boshqa elektrod ishtirokida o'tkazilgan bo'lsa, boshqa barcha shartlar bajarilganda ham o'lgan qiymat yordamida tegishli moddani aniqlab bo'lmaydi. Bunday vaqtda eritmaga talliy (I) sulfat qo'shib, aralashmaning polyarogrammasi tuziladi. Talliyning normal kalomel elektrodiga nisbatan yarim to'lqin potensialini eritma tarkibidan qat'i nazar – 0,49 V. Ushbu qiymat yordamida tekshiriladigan moddaning yarim to'lqin potensialini normal kalomel elektrodiga ko'ra aniqlash mumkin.

Polyarografik to'lqinning balandligini aniqlash. Polyarografik to'lqinning balandligi miqdoriy kattalik bo'lganligi uchun uni aniqlash muhimdir. Buning uchun bir necha usullardan foydalanish mumkin. U polyarogrammaning shakliga bog'liq. Eng aniq usul oldin toza fonning va so'ngra fon bilan depolyarizatorning bir xil sharoitdagi polyarogrammalarini tuzishdan iborat. Tuzilgan polyarogrammalar asosida muayyan bir potensialda fon va depolyarizatorning to'yingan toki orasidagi farq I_d aniqlanadi (23.7 va 23.8-chizmalar). Agar eritmada

bir nechta modda bo'lsa, ikkinchi modda to'liqining balandligini aniqlashda dastlabki to'g'ri chiziqli soha sifatida birinchi moddaning to'yingan diffuzion tokiga to'g'ri keladigan soha olinadi (23.8-chizma).

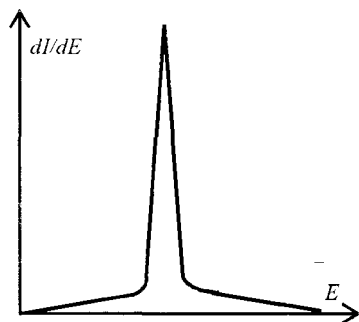


23.7-chizma. Polyarografik to'liqning balandligi va yarim to'liq potensialini aniqlash

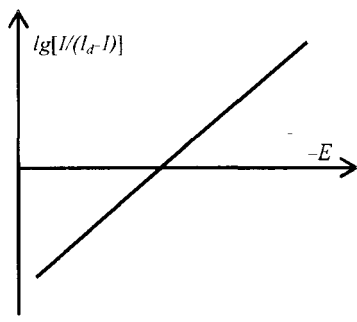


23.8-chizma. Ikkita depolyarizatorli aralashmaning polyarogrammasi balandliklarini aniqlash

Agar polyarogramma differensial shaklda ($dI/dE-E$) tuzilgan bo'lsa, polyarografik to'liq balandligi o'rnida cho'qqining balandligi o'lchanadi (23.9-chizma).



23.9-chizma. Differensial polyarogramma



23.10-chizma. Chizma usulida elektronlar sonini aniqlash

Shu tartibda har bir modda uchun to'liqning balandligi va u asosda yarim to'liq potentsiali topiladi. Biroq har bir to'liq bitta moddaga to'g'ri kelmasdan, ikki yoki undan ortiq moddaga (ionga) to'g'ri kelishi ham mumkin. Agar moddalarning yarim to'liq

potensiallari farqi 0,1 V va undan kichik bo'lsa, to'liqning bir yoki bir necha moddaga to'g'ri kelish masalasini (bir jinsliligini) aniqlash juda muhimdir. To'liqning bir jinsliligini aniqlash uchun uning $E_{1/2}$ qiymati chizmadan olinib, bu qiymatning qaysi modda yoki ionga to'g'ri kelishi jadval yordamida topiladi.

Agar berilgan sharoitda $E_{1/2}$ qiymat ikkita moddaga (A va B) to'g'ri kelsa, yoki ushbu moddalar $E_{1/2}$ qiymatlariga yaqin bo'lsa, *polyarogrammaning bir jinsliligini* aniqlash uchun quyidagi usullardan biri qo'llaniladi: 1. A va B moddalardan birini qiyin eriydigan cho'kma holida cho'ktirgandan keyin eritmaning polyarogrammasini tushirish kerak. Agar tekshirilayotgan to'liqin polyarogrammadan to'lig'icha yo'qolsa, u bir jinslidir, aks holda bir jinsli emas. 2. Ionlardan birini kompleksga bog'lagandan keyin uning qaytarilish potentsiali yanada manfiyroq sohaga siljiydi. Agar to'liqin to'lig'icha siljisa yoki mutlaqo o'zgarmasa, u bir jinslidir. Agar to'liqin qisman siljisa, demak, u bir jinsli emas. 3. Ionlarni yoki ulardan birini pastroq oksidlanish darajasigacha qaytarish lozim. Masalan, eritmada temir (III) ($E_{1/2} = -0,12 B$) ning miqdori ko'p bo'lsa Pb^{2+} , Zn^{2+} yoki boshqalarni aniqlash mumkin emas. Agar temir (III) ionini temir (II) ionigacha ($E_{1/2} = -1,35 V$) qaytarilsa, ularni aniqlash mumkin.

Depolyarizatorning konsentratsiyasini aniqlash. Polyarografik miqdoriy tahlilda depolyarizator konsentratsiyasini aniqlashning bir necha usullari mavjud. Bular qatoriga hisoblash, darajalash chizmasi, standartlar va qo'shimchalar usullari kiradi.

Hisoblash usulida Ilkovich tenglamasidagi I_d , $m^{2/3}$ va $\tau^{1/6}$ qiymatlar tajribada aniqlanadi. Buning uchun, eng avvalo, millimetrlarda ifodalangan to'liqning balandligini amperlarga o'tkazish kerak. Ushbu masalani hal qilish uchun galvanometrning maksimal sezgirligi aniqlanadi. $m^{2/3}$ qiymat $\tau^{1/6}$ vaqtda tomgan 10 ta tomchining massasini o'lchash orqali topiladi. Bu usul ancha vaqt talab etadi, o'lchash bir xil haroratda bajarilishi kerakligi va D qiymatning noaniqligi tufayli u faqat nazariy ahamiyatgagina ega.

Darajalash chizmasi usuli bir xil moddalarning ko'p sonli eritmalarini tahlil qilishda ishlatiladi. Eng avvalo, tekshiriladigan modda eritmasining polyarogrammasi tuziladi. Polyarografik to'liqning balandligi santimetrlarda o'lchanib, qayd qilinadi. So'ngra tekshiriladigan eritmaning turli xil konsentratsiyali standart eritmalarini uning kimyoviy toza nusxasidan tayyorlanadi. Har bir standart eritmaning polyarogrammasi tuzilib, polyarogrammaning balandligi

o'lanadi. Standart eritmalarning har biri uchun olingan qiymatlar asosida darajalash chizmasi (to'liq balandligining konsentratsiyaga bog'liqligi) tuziladi. Ushbu chizma yordamida tekshirilayotgan eritmaning konsentratsiyasi aniqlanadi. Agar depolyarizator qaytmas elektr kimyoviy sistemaga tegishli bo'lsa, to'yingan diffuzion tok (I_d) bilan konsentratsiya orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish bo'lmaydi, chizmada burilish kuzatiladi. Agar darajalash chizig'ini chizganda konsentratsiyalari o'zaro yaqin bo'lgan ko'p sonli eritmalar ishlatilgan bo'lsa, bu usuldan ma'lum aniqlikda foydalanish mumkin. Darajalash chizmasi usulidan foydalanganda qator qoidalariga rioya qilish kerak. Tekshiriladigan va standart eritmaning polyarogrammalari bir xil sharoitda, shu jumladan, bir xil haroratda tuzilishi kerak. Standart eritmalar va tekshiriladigan eritmadagi befarq elektrolitning tarkibi va konsentratsiyasi qat'iy bir xil bo'lishi kerak. Bundan tashqari, ushbu darajalash chizmasidan foydalaniladigan hamma tahlillarda kapillyarning tavsifi o'zgarmas bo'lishi kerak, chunki I_d bu qiymatga mutanosib bog'langan. Amalda bu talablarni qat'iy bajarish oson emas.

Standartlar usuli to'yingan diffuzion tokning (to'liq balandligining) konsentratsiyaga mosligiga ($I_d = kc$) asoslangan. Bu usulda tekshiriladigan modda va standart eritmaning polyarogrammalari tuziladi, so'ngra ularning balandliklari o'lanadi. O'lichangan qiymatlar asosida tekshiriladigan eritmaning konsentratsiyasi aniqlanadi. Agar tekshiriladigan eritma polyarogrammasining balandligi h_x , standart eritma polyarogrammasining balandligi h_{cm} va bu standart eritmaning konsentratsiyasi c_{cm} bo'lsa, tekshiriladigan eritmaning konsentratsiyasi c_x quyidagicha topiladi:

$$c_x = \frac{h_x}{h_{cm}}$$

Bu usulda c_x ning c_{cm} ga yaqin bo'lishi, tekshirish qat'iy bir xil sharoitda (fon elektrolitlari, harorat) o'tkazilishi shart. Ana shu holdagina aniq natijalar olinishi mumkin. Bu usul kam sondagi tahlillarni o'tkazgandagina qulaydir.

Qo'shimchalar usulida tekshiriladigan modda eritmasining konsentratsiyasi aniqlanishi uchun, avvalo, ushbu eritmaning muayyan fon eritmasidagi polyarogrammasi tuziladi va bu polyarogrammaning balandligi aniqlanadi. So'ngra shu eritmaga tegishli moddaning aniq konsentratsiyali standart eritmasidan to'liqning balandligi taxminan ikki marta oshgancha tomchilab qo'shiladi. Agar tekshiriladigan modda polyarogrammasining

balandligi h_x va polyarogrammaning standart eritma qo‘shilgandan keyingi balandligi h bo‘lsa, tekshiriladigan eritmaning konsentratsiyasi c_x quyidagi tenglama yordamida hisoblanadi:

$$c_x = \frac{h_x c_{cm}}{h_o + \frac{V_x}{V_{cm}}(h_o - h_x)},$$

bu yerda, c_{cm} standart eritmaning konsentratsiyasi, mol/l; V_x – tekshiriladigan modda eritmasining hajmi, ml; V_{cm} – qo‘shilgan standart eritmaning hajmi, ml.

Bu usul standartlar usuliga o‘xshash bo‘lib, undan afzalligi shundaki, bir xil tarkibli fon talab etilmaydi, chunki standart eritmaning konsentratsiyasi, odatda, ancha katta bo‘lganligi uchun undan tekshiriladigan eritmaga faqat bir necha tomchi qo‘shiladi, natijada bo‘g‘indagi eritmaning umumiy hajmi va, binobarin, fonning tarkibi va konsentratsiyasi amalda o‘zgarmaydi.

Elektr kimyoviy reaksiyada ishtirok etuvchi elektronlar sonini aniqlash. Polyarografik to‘lqin tenglamasidan foydalanib, elektr kimyoviy reaksiyada ishtirok etuvchi elektronlarning sonini aniqlash va bu bilan elektrod reaksiyasining mexanizmini o‘rganish mumkin. Polyarografik to‘lqin tenglamasi

$$y = a + bx$$

to‘g‘ri chizikli tenglamaga o‘xshaganligi uchun u 23.10-chizmadagiday ifodalanadi. Bu to‘g‘ri chiziq burchagining kotangensi

$$ctgx = \theta/n$$

yordamida qaytar sistemalardagi elektronlarning sonini aniqlash mumkin. Qaytmas sistemalar uchun tajribada aniqlangan elektronlar soni elektronlarning haqiqiy sonidan kam bo‘ladi, chunki polyarografik egri chiziqning keskinligi o‘tish koeffitsientiga bog‘liq bo‘ladi.

23.6-§. Differensial polyarografiya

Differensial yoki hosila polyarografiyasi usulida $dI/dE-E$ bog‘lanish o‘rganilib, unda polyarografik egri chiziq o‘tkir cho‘qqiga ega bo‘ladi (23.9-chizma). Bu cho‘qqining absissa o‘qiga nisbatan o‘rni depolyarizatorning $E_{1/2}$ qiymatiga to‘g‘ri keladi. Cho‘qqining balandligi bo‘yicha yuqoridagi usullardan biri yordamida depolyarizatorning konsentratsiyasi aniqlanadi. Differensial polyarografiyaning umumiy tamoyili quyidagilarga asoslangan.

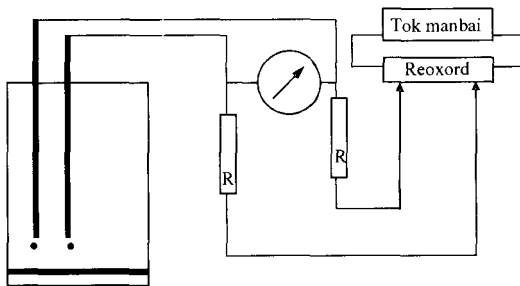
Polyarografik to'liq tenglamasidan I_d ni topsak:

$$I = \frac{I_d}{1 + \exp\left[\frac{\theta}{n}(E - E_{1/2})\right]}$$

hosil bo'ladi. Bu tenglamani $E = E_{1/2}$ bo'lganda E bo'yicha differensiallasak:

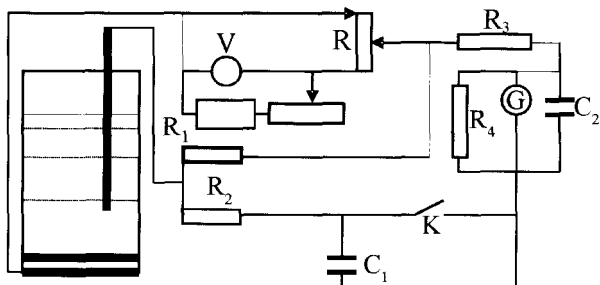
$$\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E=E_{1/2}} = \frac{I_d n}{4}$$

hosil bo'lib, undan ko'rinadiki, dI/dE hosilaning maksimumga to'g'ri keladigan potentsiali E ushbu moddaning yarim to'liq potentsialiga ($E_{1/2}$) mos keladi. Cho'qqining balandligi (dI/dE) to'yingan diffuzion tokka mutanosibdir. Differensial polyarografiya usuli yarim to'liq potentsiallari yaqin bo'lgan ionlarning aralashmalarini aniqlash imkonini beradi. Masalan, 2 M KNO_3 muhitida ushbu usul yordamida qo'rg'oshin (II) ($E_{1/2} = -0,44 B$) va talliy (I) ($E_{1/2} = -0,50 B$) ionlari aralashmasini aniqlash mumkin. Bu usulda cho'qqining balandligi bevosita polyarografiya usuliga ko'ra aniq topiladi, chunki bunda qoldiq tokning ta'siri kuzatilmaydi. Bularning hammasi differensial usulning afzalligini ta'minlaydi va uning ajrata olish qobiliyatini bir tartibga oshiradi. Differensial egri chiziqdar olishning bir necha usullari mavjud. Bu usullardan biri chizma tuzishda dI/dE — nisbatni har bir E qiymat uchun hisoblashdan iborat. Ya. Geyrovskiy tavsiya etgan ikkita tomchilaydigan elektrodan iborat usulda elektrolitik bo'g'inga ikkita simob elektrodli tushirilib, ularning tomchilash davri muvofiqlashtiriladi. Elektrodlardan biriga ikkinchisiga nisbatan 5÷10 mV farq qiladigan potentsial beriladi. Natijada elektrodlardagi tok kuchi bir-biridan dI qiymatga farq qiladi. Asbobning sxemasi 23.11-chizmada keltirilgan.



23.11-chizma. Ikkita tomchilaydigan elektrodli differensial polyarografning tuzilishi

Bir xil qarshiliklar (R) orqali turli xil tok o'lganda qarshiliklar oxirida har xil potentsiallar vujudga keladi. Elektrodarga ulangan galvanometr bu farqni ko'rsatadi. Kuzatiladigan bu farq amalda dI/dE ga to'g'ri keladi. Differensial polyarografik usulning bitta tomchilaydigan elektrod ishlatiladigan usuli ham mavjud. Bu usulda differensial egri chiziq kondensatorlar ishlatish yordamida hosil qilinadi (23.12-chizma).



23.12-chizma. Bitta tomchilaydigan elektrodli differensial polyarografning tuzilishi

Chizmadagi C_1 kondensator, R_3 qarshilik va G galvanometr tabaqalaydigan zanjir bo'lib hisoblanadi. R_1 va R_2 qarshiliklar polyarograf, R_4 qarshilik va C_2 kondensator galvanometrning zanjirlaridir. Galvanometrning zanjiri ossillatsiyani yo'qotish uchun ishlatiladi.

Farqli polyarografiya usulida qoldiq tok, erigan kislorod va sig'im tok ta'siri to'lig'icha yo'qoladi. Usulda ikkita elektrolitik bo'g'in ishlatilib, ularda tomchilaydigan simob elektrodleri uyg'unlashtirilgan. Bo'g'inlardan biriga faqat fon elektroliti, ikkinchisiga esa fon va tahlil qilinuvchi modda eritmasi solinadi. Har ikkala bo'g'inga bir xil kuchlanish beriladi va ushbu bo'g'inlar orasidagi tokning farqi o'lchanadi. Polyarogrammada faqat tekshiriladigan moddaning qaytarilish toki qayd qilinadi, chunki har ikkala bo'g'inda bir xil fon eritmasi bo'lganligi uchun kislorodning va boshqa begona moddalarning to'liqlini, hamda sig'im toklari o'zaro bartaraf qilinadi. Bularning hammasi usul sezuvchanligining 10^{-7} M bo'lishini ta'minlaydi.

23.7-§. Inversion voltamperometriya

Inversion voltamperometriya usuli (anodda eritish polyarografiyasi, uzluksiz o'zgaruvchi potentsialli anod voltamperometriyasi, yig'uvchi amalgamali polyarografiya kabi)ning mohiyati shundaki, avvalo, eritmadagi aniqlanadigan modda elektrod sirtida to'planadi, so'ngra elektrodga boshqa ishorali o'zgarimas potentsial beriladi, natijada elektrodga to'plangan modda eriydi. Moddani to'plash uchun, agar u musbat zaryadlangan bo'lsa, katod jarayoni, anion yoki organik modda bo'lsa, anod jarayoni ishlatiladi. Aniqlash uchun teskari jarayon qo'llaniladi. Inversion voltamperometriyaning sezuvchanligi klassik polyarografiyadan ko'ra 2÷3 tartib yuqori bo'lib, $10^{-7}÷10^{-9}$ M ga teng. Elektrodga to'plangan moddani elektrolitik eritish natijasida o'ziga xos voltamperometrik chiziq hosil bo'ladi. Voltamperogrammadagi o'tkir chuqurchaning o'rni moddaning tabiatiga (*sifatii kattalik*), uning chuqurligi esa konsentratsiyasiga to'g'ri keladi. Inversion voltamperometriya usulida konsentrovchi elektrod sifatida turg'un simob tomchisi, qattiq metall, grafit, tomchilaydigan amalgama, amalgamangan (yupqa qavatli) elektrodlar ishlatiladi. Tomchilaydigan amalgamali elektrod voltamperometriyada Lingeyn (1939-y.) tomonidan qo'llanilib, unda aniqlanadigan moddaning simob bilan hosil qilgan suyultirilgan ($\sim 10^{-3}$ %) amalgamasi ishlatiladi. Elektrodni anod bo'yicha qutblaganda anod to'lqini hosil bo'ladi, bu to'lqinning balandligi bo'yicha tahlil qilinadigan moddaning konsentratsiyasi aniqlanadi. Amalgamangan qattiq elektrodli usullarning sezuvchanligi turg'un simob tomchisi ishlatiladigan usulga ko'ra 1÷2 tartib yuqoridir. Turg'un simob tomchisi ishlatiladigan inversion voltamperometriya usuli *inversion polyarografiya* deb yuritiladi. Inversion voltamperometriyada maksimal tok o'lchanadi. Bu tokning qiymati Shevchik-Rendls tenglamasi yordamida ifodalanadi:

$$I_{max} = KsD^{1/2}n^{3/2}v^{1/2}c,$$

bu yerda, s — elektrodning sirt yuzasi, K — doimiy son, v — potentsialning o'zgarish tezligi. Usulning sezuvchanligi elektroliz vaqti, elektrodning sirt yuzasi, eritmani aralashtirish tezligi va elektrodning potentsialiga bog'liq. Elektrodning sirt yuzasi qancha kichik bo'lsa, unda ajratilgan metallning konsentratsiyasi shuncha katta bo'ladi. Elektr kontakti bo'lmagan tomchilaydigan simob elektrodidan simob tomchisi olinadi va kumush yoki platinaga yopishtiriladi. Buning uchun teflon idishcha elektrod tomonga buriladi

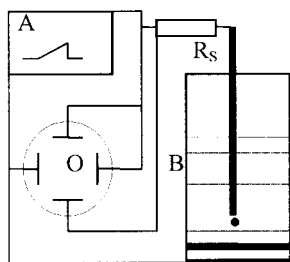
va simob kumush yoki platinaga tegiziladi. Natijada simob tomchisi shisha naydagi kumush yoki platinaning uchiga mustahkam yopishadi. Eritmani aralashtirganda bu tomchi uzilib tushmaydi. Uni uzib tushirish uchun elektrod sekin chertiladi. Tomchi yopishtirilgandan keyin aralashtirgich ulanadi. So'ngra elektrodga aniqlanadigan ionning yarim to'liqin potensialiga ko'ra birmuncha manfiyroq (odatda, bir necha *detsivolt*) potensial beriladi. Muayyan aniq vaqt davomida (10^{-7} M va undan ziyod konsentratsiya uchun 5 *min*, 10^{-8} M uchun 15 *min*, 10^{-9} M uchun 60 *min*) elektrolitik konsentrlash o'tkaziladi. Bu vaqt ichida barcha modda elektrodda ajralmaydi. Elektroliz tugagandan keyin aralashtirish to'xtatiladi va eritma 30 *sek* davomida tinch holatda qoldiriladi, so'ngra elektrodning potentsiali asta-sekin bir xil tezlikda dastlabki (elektroliz davridagi) qiymatidan anod (anionlar aniqlanganda katod) sohasi tomon yo'naltiriladi, bunda polyarogrammada moddaning oksidlanish toki kuzatiladi. Inversion voltamperometriya usuli metall ionlarini, galogenidlarni, sulfidlarni (kam eriydigan cho'kma holda) elektrod sirtida to'plab aniqlash uchun qo'llanilishi mumkin. Bu usul asosiy kirishmalarning 10^{-9} ÷ 10^{-10} *mol/l* miqdorini ham aniqlash imkonini beradi. Voltamper egri chiziqlar polyarogrammalarga mos keladi.

23.8-§. Ossillografik voltamperometriya

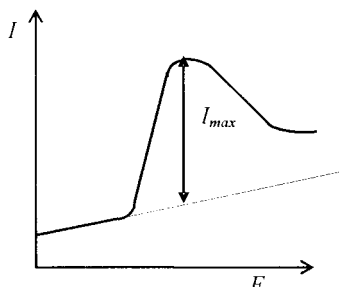
Ossillografik voltamperometriya usulida elektrod polyarizatsiyasining kuchlanish, tok yoki kuchlanish impulsi ta'siridan o'zgarishi ossillograf yordamida qayd qilinadi. Polyarizatsiyaning shartlari asosida potentsiostatik yoki galvanostatik va ko'p zanjirli (siklik) ossillografik voltamperometriya usullari mavjud. Ko'pincha, ossillografik voltamperometriya usullarida simob elektrodleri ishlatilgani uchun usulning bu ko'rinishi ossillografik polyarografiya deb ataladi. Ossillografik polyarografiya klassik polyarografiyadan quyidagilar bilan farq qiladi. Klassik polyarografiyada elektrod potentsiali taxminan 0,01 *V/sek* tezlik bilan o'zgarsa, ossillografik polyarografiyada kuchlanish har *sek* da bir necha o'n volt qiymatga o'zgaradi. Bu hol elektrodlarda juda tez (10^{-7} *sek*) sodir bo'ladigan hodisalarni o'rganish hamda sezuvchanlikni oshirish imkonini beradi, chunki ossillogrammada kuzatiladigan maksimal tok diffuzion tokdan ancha kattadir.

Potensiostatik ossillografik polyarografiya. Ossillografik polyarografiyaning bu ko'rinishida qutblash kuchlanishining tezligi 1

V/sek va undan ortiq bo'lganda, tokning o'zgarishini ossillograf yordamida kuzatib, bitta simob tomchisining yashash davrida bir yoki bir necha polyarogramma olish mumkin. Ossillografik polyarografning tuzilishi 23.13-chizmada keltirilgan. Ossillopolyarografning tuzilishi klassik usul polyarografning tuzilishiga o'xshaydi. Bunda batareya o'rnida arrasimon chiziqli o'zgaradigan kuchlanish berish manbasi (A) ishlatiladi. Galvanometr yoki o'ziyozar asbob o'rnida bo'g'inga (B) ketma-ket ravishda R_s qarshilik orqali ossillograf (O) ulangan. Ossillografning gorizontall plastinkalariga kuchaytirilgan bo'g'in potentsiali beriladi. Natijada ossillograf ekranida tokning potentsialga bog'liqlik egri chizig'i paydo bo'ladi.



23.13-chizma. Ossillografik polyarografning tuzilishi



23.14-chizma
Ossillopolyarogramma

Ossillogrammaning ko'rinishi 23.14-chizmada tasvirlangan. Ossillogrammaning cho'qqisiga to'g'ri keladigan potentsial depolyarizatorning tabiatini (*sifat tahlili*), cho'qqining balandligi esa konsentratsiyasini (*miqdoriy tahlil*) aniqlashga yordam beradi. Past kuchlanishda elektr kimyoviy jarayon sodir bo'lmaydi, tokning qiymati qoldiq tok bilan belgilanadi. Elektr kimyoviy reaksiya sodir bo'ladigan kuchlanishga yaqin bo'lgan qiymatlardan boshlab elektrolit sirtida depolyarizatorning konsentratsiyasi oshadi va bo'g'indan o'tadigan tok ko'tariladi. Shu bilan birga diffuziya ko'lam eritmaning ichkarisiga siljib, tokning ortishiga qarshilik qiladi. Muayyan kuchlanishdan boshlab, diffuziyaning tokka ta'siri juda kuchayib, tok kuchi qiymati maksimumdan keyin tusha boshlaydi. Maksimal tokning tenglamasi (Shevchik-Rendls) ossillografik polyarografiya usuli uchun

$$I_{max} = KsD^{1/2}n^{3/2}v^{1/2}c$$

shaklida ifodalanadi.

Vyaselev maksimal tok uchun quyidagi tenglamani tavsiya qildi:

$$I_{\max} = \frac{0,447sc}{1 + 0,364\sqrt{\frac{nFE_u}{RT}}} \sqrt{\frac{(nF)^3 v \sqrt{D}}{RT}}$$

Bu tenglamadan ko‘rinadiki, I_{\max} qiymat qutblovchi kuchlanishning o‘zgarish tezligi v , depolyarizatorning konsentratsiyasi c va elektrodning sirt yuzasiga bog‘liq. Tomchilaydigan simob elektrodi ishlatilganda, simob tomchisi yuzasining o‘zgarishi natijasida paydo bo‘ladigan ta’sirni yo‘qotish uchun arrasimon impulsli tok tomchi uzilishidan bevosita oldin berilishi kerak. Maksimal tok sohasiga to‘g‘ri keladigan potensialning qiymati Vyaselev tomonidan quyidagicha izohlangan:

$$E = E_{1/2} - \frac{1,1RT}{nF} - 0,978\sqrt{\frac{RTE_u}{nF}}$$

Maksimal tokka to‘g‘ri keladigan kuchlanish ushbu tenglamaga ko‘ra, qutblash kuchlanishi E_u impulsi darajasiga bog‘liq va $E_{1/2}$ singari sifatiiy kattalik bo‘lolmaydi. Ossillografik polyarografiyaning sezuvchanligi 10^{-6} M bo‘lib, uni oshirish uchun inversion polyarografiya usulini qo‘llash mumkin. Sig‘im tokining ta’sirini kamaytirish va usulning ajrata olish qobiliyatini oshirish uchun klassik polyarografiyadagi singari usulning differensial va farqli ko‘rinishlaridan foydalaniladi.

Impuls polyarografiya sig‘im va diffuzion tokini o‘zaro ajratish usullarining takomillashgan ko‘rinishidir. Polyarografiyada usulning sezuvchanligini cheklaydigan asosiy to‘siq sig‘im tokidir. Shuning uchun uni kamaytirish yoki yo‘qotish muhim ahamiyatga ega. Bu masalani hal etish uchun bo‘g‘inga to‘g‘ri burchakli sakrab o‘zgaradigan qutblash potentsiali beriladi. Sakrash boshlanganidan biroz vaqt o‘tgach, tok qisqa muddat ichida o‘lchanishi zarur. Oqibatda sig‘im tok $\exp(-t/RC)$ qonuniyat bo‘yicha so‘nadi, diffuzion tok esa $t^{1/2}$ qonuniyat bo‘yicha, ya’ni diffuzion tok sig‘im tokdan sekinroq so‘nadi. Hozirgi vaqtda usulning bevosita va differensial ko‘rinishlari mavjud. Bundan tashqari impuls polyarografiyaning uchburchak impulsli (Fogel), trapetsial impulsli (Valensa) va boshqa turlari ham mavjud.

Galvanostatik ossillografik polyarografiyada bo'g'inga bir necha *megaom* qarshilik orqali tok beriladi. Elektrod potensiallari farqi kuchaytirilgandan keyin ossillografning vertikal plastinkalariga beriladi. Gorizontal plastinkalarga esa o'zgaradigan potensial beriladi. Ossillograf ekranida ishchi elektrod potensialining vaqtga bog'liqligi chizmasi tasvirlanadi. Galvanostatik ossillografik polyarografiya tokning turli xil impulsli shakllari ishlatiladi.

Xronopotensiometriya to'g'ri burchakli tok impulsining bir impulsli usuli bo'lib, unda tomchilaydigan simob elektrodiga tokning qisqa impuls tomchining uzilishi oldidan beriladi. Oldin elektrodning potentsiali keskin (23.15-chizma) o'zgaradi (qo'sh elektr qavatining zaryadlanishi), so'ngra potentsialning o'zgarishi tokning elektr kimyoviy reaksiyaga sarflanishi tufayli sekinlashadi. Elektrod oldi qavatidagi depolyarizatorning zaryadsizlanishidan keyin potentsial yana keskin ortadi. Depolyarizatorning to'liq zaryadsizlanishiga ketgan vaqt *o'tish vaqti* deb ataladi. U Send tenglamasi yordamida quyidagicha ifodalanadi:

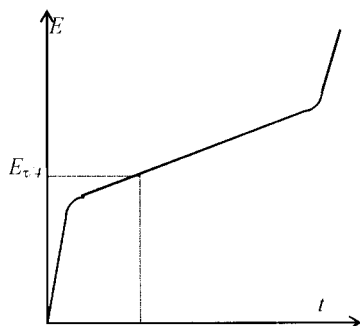
$$\tau^{1/2} = (\pi D)^{1/2} n F c.$$

Tenglamadan ko'rinadiki, o'tish vaqti $I = \text{const}$ bo'lganda va muayyan diffuziya koeffitsientida konsentratsiyaga mutanosibdir:

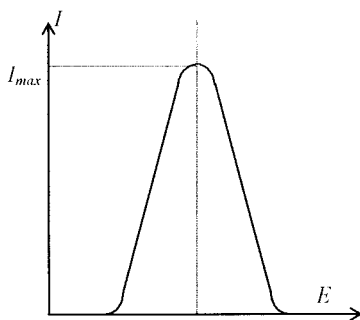
$$\tau^{1/2} = kc.$$

Qaytar elektr kimyoviy reaksiya uchun xronopotensiometrik egri chiziqning tenglamasini yozish mumkin:

$$E = E_{\tau/4} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}.$$



23.15-chizma.
Xronopotensiogramma



23.16-chizma. Kvadrat to'liqinli polyarografiyaning voltamper egri chizig'i

Tenglamadan ko‘rinadiki $t = \tau/4$ bo‘lganda $E = E_{1/2}$ bo‘ladi. U to‘lqinning chorak potentsiali deb ataladi va son jihatidan polyarografik yarim to‘lqin potentsialiga to‘g‘ri keladi.

Xronopotensiometriya tahliliy maqsadlarda kam qo‘llaniladi, chunki bu usul murakkab asboblarni ishlatishni talab etadi, aralashmalarni aniqlashga esa ko‘p vaqt ketadi. Xronopotensiometriyaning ayrim afzalliklari ham bor. Ba‘zi moddalarni tahlil qilish uchun bir necha sek vaqt talab qilinadi xolos. Bu usul, asosan, anod sohasini tekshirish uchun qo‘llaniladi, chunki bu sohada simob oksidlanadi.

23.9-§. O‘zgaruvchan tokli voltamperometriya

Moddalarning kichik konsentratsiyali eritmalarini aniqlashda asosiy xalaqit beruvchi to‘siq — sig‘im toki ekanligi va uning ta‘siri elektrodga o‘zgaruvchan tok berilganda to‘lig‘icha yo‘qolishi yuqorida aytilgan edi.

O‘zgaruvchan tokda ishlaydigan polyarografik usullarga ossillografik polyarografiyadan tashqari kvadrat to‘lqinli, vektor, amplituda o‘zgarishli, ikkinchi garmonikadagi va boshqa polyarografik usullar kiradi.

Kvadrat to‘lqinli polyarografiyada elektrodga chiziqli o‘sadigan o‘zgaruvchan tok bilan birgalikda to‘g‘ri burchakli shaklga ega bo‘lgan kvadrat to‘lqinli o‘zgaruvchan tok beriladi. Odatda, o‘zgaruvchan tokning amplitudasi 20-500 mV atrofida bo‘ladi, bu $\Delta E < RT/nF$ shartga javob berishi va tokning o‘zgarish davri (2δ) tomchining yashash davridan (τ) kichik, ya‘ni $\delta < \tau$ bo‘lishi lozim. Agar tekshiriladigan sistema qaytar bo‘lib, o‘ngga va chapga siljigan reaksiyalarning tezliklari katta bo‘lsa, birinchi yarim davrda elektrodda qaytarilish jarayoni, ikkinchi yarim davrda esa oksidlanish jarayoni sodir bo‘ladi. Bu vaqtda eritma — elektrod chegarasidan o‘zgaruvchan tok o‘tadi, bu tok sig‘im va faradey toklari yig‘indisidan iborat. Odatda, faradey toki sig‘im tokidan sekinroq o‘zgaradi. Agar o‘zgaruvchan kuchlanishning har bir yarim davri oxirida bo‘g‘indan o‘tgan tokni yozsak, sig‘im tokining qiymatini tashlab yuborish mumkin:

$$I(E) = \frac{I_{\max}}{ch^2\xi},$$

bu yerda, $I_{\max} = I(E)_{E=E_{1/2}} = kn^2 D^{1/2} Esc$, $\xi = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2})$,

$$k = \frac{F^2}{4RT} \Delta E \sqrt{\frac{1}{\theta\pi}} \sum (-1)^m \frac{1}{\sqrt{m + \beta}}, \quad \beta = \frac{t}{\delta = 0,95} - 1 \quad (0 < t < 1),$$

t — tekshirilayotgan yarim davrning boshidan o'lchash paytigacha o'tgan vaqt.

$$I(E) = \frac{I_{\max}}{ch^2\xi}$$

tenglamadan ko'rinishicha, polyarogramma qo'ng'iroqsimon shakldan iborat bo'lib, uning maksimumi $1/sh^2\xi$ ga to'g'ri keladi (23.16-chizma). Qaytar reaksiya uchun cho'qqi potentsiali E_{\max} son jihatidan $E_{1/2}$ ga to'g'ri keladi. I_{\max} esa moddaning konsentratsiyasiga mutanosibdir. Kvadrat to'liqinli usulning sezuvchanligi qaytar juftlar uchun $5 \cdot 10^{-8}$ M; qaytmas juftlar uchun esa $2 \cdot 10^{-6}$ M. Usulning hal qila bilish qobiliyati $\Delta E \sim 50$ mV.

Vektor polyarografiya kvadrat to'liqinli polyarografiyadan shu bilan farq qiladiki, bu usulda elektrodga kvadrat to'liqinli kuchlanish o'rniga sinusoidal kuchlanish beriladi. Sig'im tokidan foydali xabarni ajratish uchun vektor usuli qo'llaniladi. Vektor polyarografiyada o'zgarmas qutblash toki sekin o'zgaradi, doimiy tokning o'zgarishi

$$\Delta E = E_0 \sin \omega t$$

qonuniyatga bo'ysunadi, uning amplitudasi $\Delta E < RT/nF = 25$ mB. Qaytar reaksiya uchun bo'g'indan o'tadigan to'liq tok I quyidagi yig'indidan iborat:

$$I = I_{\pm} + I_f + I_c,$$

bu yerda, I_{\pm} — o'zgarmas tok; I_f — faradey toki; I_c — sig'im toki. Ushbu toklardan faqat faradey toki foydali bo'lib, sig'im tokini yo'qotish kerak. Faradey toki quyidagicha yozilishi mumkin:

$$I_{\phi} = I_{\phi M} \sin(\omega t + \psi) = I_{\phi M} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \omega t + I_{\phi M} \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \omega t,$$

bu yerda, $I_{\phi M}$ — faradey tokining amplitudasi; ψ — fazoviy burchak ($\psi = 45^\circ$). Sig'im toki

$$I_c = I_{cM} \sin(\omega t + 90) = I_{cM} \cos \omega t,$$

bu yerda, I_{cM} — sig'im tokining amplitudasi. Fazaviy detektor yordamida faradey toki sig'im tokidan ajratiladi. $I_f = I_{fM}(\sqrt{2}) \sin \omega t$ ning E ga bog'liqligi vektor *polyarogramma* deb yuritiladi. Bu *polyarogramma*

$$I(E) = \frac{I_{\max}}{ch^2 \xi}$$

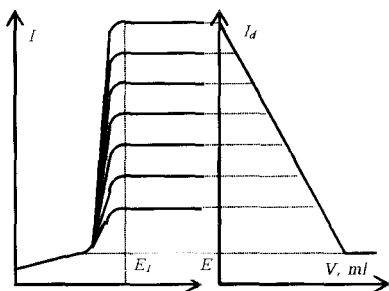
tenglama bilan ifodalanib, 23.16-chizmadagi *polyarogrammaga* o'xshaydi.

Vektor *polyarografiya* tenglamasida ko'paytuvchi bo'lganligi uchun uning sezuvchanligi shuncha qiymatga kvadrat to'liqinli *polyarografiya* usulidan kichikdir.

Ikkinchi garmonikadagi *polyarografiya* usulida elektrodga sinusoidal ikkilangan chastotali (2ω) o'zgaruvchan tok beriladi. Bo'g'in tokidan biror garmonik qismini ajratsak, ajratilgan qismning o'zgarish qonuni elektrod potensialining to'g'ri chiziqli o'zgarishida muayyan garmonika holida bo'ladi. Bu usulning ajrata olish qobiliyati 10^{-4} ga teng bo'lib, uning sezuvchanligi 10^{-8} M. *Polyarogrammalar* tor cho'qqili shakllarga ega bo'lganligi va uning ikki marta takrorlanganligi uchun usulning ajrata olish qobiliyati oshadi. Cho'qqilarning balandligi konsentratsiyaga mutanosibdir.

23.10-§. Amperometrik titrlash

Amperometrik titrlash voltamperometriyaning titrimetrik ko'rinishi bo'lib, unda titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun titrlash davomida o'zgaradigan to'yingan diffuzion tok o'lchanadi. To'yingan diffuzion tok bilan konsentratsiya orasida $I_d = kc$ bog'lanish borligi oldin ko'rsatilgan edi. Amperometrik titrlashning Ya.Geyrovskiy tomonidan tavsiya etilgan (1927-y.) dastlabki ko'rinishida aniqlanadigan moddani titrlash davomida titrantning har bir ulushini qo'shgandan keyin eritmaning *polyarogrammasi* alohida-alohida ketma-ket tushiriladi va shu asosda titrlash egri chizig'i chizilib titrantning hajmi aniqlanadi. Titrlashning oxirgi nuqtasini bunday topish ancha ko'p vaqtni talab etadi. Shuning uchun Meyer (1936-y.) amperometrik titrlash tartibiga o'zgartirish kiritdi. U depolyarizator



23.17-chizma. Polyarografiya bilan amperometrik titrlash orasidagi bog‘lanishning chizma tasviri

amperometrik titrlashning ana shu ko‘rinishi ishlatilmoqda. Polyarografiya bilan amperometrik titrlash orasidagi bog‘lanishni 23.17-chizmadan ko‘rish mumkin.

Amperometrik titrlash usullari ishlatiladigan elektrodlar tizimiga qarab quyidagilarga bo‘linadi:

- 1) bitta indikator (qutblangan) elektrodli amperometrik titrlash;
- 2) ikkita indikator (qutblangan) elektrodli amperometrik titrlash (qisqalik uchun, *biamperometrik titrlash*).

Amperometrik titrlash selektiv usullardan bo‘lib, indikator elektrodining potentsiali va erituvchini tanlash asosida bir yoki bir necha tarkibiy qismni titrlash mumkin. Amperometrik titrlashda reaksiyada ishtirok etayotgan moddalardan biri elektr aktiv bo‘lsa yetarli hisoblanadi. Agar moddalar elektr aktiv bo‘lmasa, eritmaga maxsus elektr aktiv bo‘lgan *indikator modda* deb ataladigan modda qo‘shiladi. U asosiy reaksiya tugaganidan keyin titrant bilan reaksiyaga kirishishi zarur. Amperometrik titrlashning o‘ziga xos xususiyatlaridan biri shundaki, u barcha reaksiyalar turlari bo‘yicha qo‘llanilganda ham aniqligi yuqoridir. Ko‘pchilik organik moddalarni aniqlashda ularning elektrod va cho‘kma sirtida adsorbilanishi natijasida xato yuzaga keladi. Bunday vaqtda suvsiz erituvchilarni ishlatish zarur. Ular adsorbsiyani kamaytiradi va ko‘rsatilgan xatoni deyarli yo‘qotadi. Amperometrik titrlashda indikator elektrodi sifatida turli xil metallar (ko‘pincha, befarq, inert) ishlatiladi. Taqqoslash elektrodi sifatida kumush xloridli, merkuryodid, to‘yingan kalomel va boshqalar ishlatiladi.

Suvsiz eritmalarda titrlash uchun ikkita indikator elektrodli usul qulaydir. Bunda har ikkala indikator elektrodi bir eritmaga tushiriladi.

konsentratsiyasining diffuzion tokka mutanosibligidan foydalandi. Elektrodga depolyarizatorning diffuzion toki sohasiga to‘g‘ri keladigan tegishli o‘zgarmas potensial berilsa, konsentratsiyaning o‘zgarishi diffuzion tok o‘zgarishiga mutanosib bo‘ladi. Demak, diffuzion tokning qiymatini titrlashning har bir nuqtasida qayd qilib, titrlashning oxirgi nuqtasini topish mumkin. Bugungi kunda

Bitta indikator elektrodi bo'lgan amperometrik titrlashda taqqoslash elektrodini tanlash muhim ahamiyatga ega. Ayniqsa, suvsiz erituvchilar muhitida titrlashda bunga alohida e'tibor berish kerak. Kalomel va kumush galogenidli elektrodni ishlatish suvdagi eritmalarda yaxshi natijalar bersada, suvsiz eritmalarda simob (I) xlorid eriganligi va oksidlanish-qaytarilish jarayonlarida ishtirok etganligi, kumush galogenidlari esa kompleks hosil bo'lish jarayonlarini kuchaytirganligi uchun ham suvsiz eritmalarda titrlaganda taqqoslash elektrodi sifatida platina yoki boshqa biror metallning plastinkasini ishlatish maqsadga muvofiqdir.

Amperometrik titrlashda fon elektrolitini tanlash ham muhim bo'lib, u olingan erituvchida yaxshi erishi, kimyoviy va elektr kimyoviy jihatdan befarq bo'lishi zarur. Fon elektroliti titrlash o'tkaziladigan potensial qiymatlarida oksidlanmasligi yoki qaytarilmasligi kerak. Amperometrik titrlashning o'ziga xos xususiyatlaridan biri uning tarkibida bir necha moddalar bo'lgan aralashmalarni ham tahlil qilish imkonini berishidir. Bu usul yordamida tarkibida 4-5 modda bo'lgan aralashmani titrlash mumkin. Agar suvsiz tabaqalovchi erituvchilar ishlatilsa, usulning imkoniyatlari yanada kengayadi. Amperometrik titrlashning sezuvchanligi klassik polyarografiya usulidagiga ko'ra bir tartib yuqoridir, potensiometriyaga nisbatan esa ikki tartib yuqori va 10^{-6} M va undan ziyod. Bu usulning aniqligi ham potensiometriya usulidan ko'ra yuqori va xatoning miqdori 1 % dan oshmaydi. Amperometrik titrlashda turli xil kimyoviy reaksiyalardan foydalanish mumkin. Masalan, cho'ktirish, kompleks hosil bo'lish, oksidlanish-qaytarilish, birikish va boshqalarni aytish mumkin.

23.11-§. Turli omillarning tok kuchiga ta'siri

Bitta indikator elektrodli amperometrik titrlash. Bitta indikator elektrodli amperometrik titrlashda qo'shilgan titrantning miqdoriga mos ravishda o'zgaradigan to'yingan diffuzion tok kuchi o'lchanadi. Elektrodlanga (qutblangan va qutblanmagan) beriladigan potensialning qiymati depolyarizatorning diffuzion tok sohasiga mos kelishi kerak. To'yingan diffuzion tok umumiy holda quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$I_d = \frac{nFDc}{\sqrt{D\pi\tau}},$$

bu yerda, n — elektrod reaksiyasida ishtirok etuvchi elektronlar soni; F — Faradey soni ($F=0,9648456 \cdot 10^5 \text{ Kl.mol}$); s — indikator elektrodining sirt yuzasi, sm^2 ; D — depolyarizatorning diffuziya koeffitsienti, sm^2/sek ; c — depolyarizatorning konsentratsiyasi, mmol/l ; π — aylana uzunligining diametriga nisbati ($\pi=3,14159$); τ — elektroliz vaqti, sek . $\sqrt{D\pi\tau}$ qiymat diffuzion qavatning differensial (farqli) qalinligi deb yuritiladi va δ shaklida belgilanadi. Indikator elektrodi sifatida tomchilovchi simob elektrodi ishlatilsa, diffuzion tok Ilkovich tenglamasi bilan ifodalanadi. Qattiq turg'un elektrod uchun to'yingan diffuzion tok quyidagi o'zgartirilgan tenglama bilan ifodalanadi:

$$I_d = \frac{nFDc}{\delta}$$

Indikator elektrodining materiali amperometrik titrlashda muhim ahamiyatga ega. Elektrod materialini tanlash, eng avvalo, titrlash uchun qo'llanilishi mo'ljallangan elektrod reaksiyasiga bog'liq. Agar titrlash uchun qaytarilish reaksiyasi qo'llanilmoqchi bo'lsa, simob yoki amalgama elektrodlar ishlatish qulaydir. Oksidlanish reaksiyalari uchun platina yoki grafit elektrodi qo'llanilishi mumkin. Platina kompleks hosil qiluvchilar ishtirok etmasa, anodda erimaydi. Shuning uchun platina anodida erituvchining oksidlanishi chegarasida yotuvchi istalgan musbat potensialni o'rnatish mumkin. U yoki bu elektrod reaksiyasi uchun indikator elektrodining materialini tanlashda tekshiriladigan moddaning berilgan erituvchi va fondagi polyarogrammasi tuziladi.

Indikator elektrodining yuzasi. Diffuzion tokning qiymati elektrodning sirt yuzasiga mutanosib ekanligini yuqorida ko'rib o'tgan edik. Elektrodning sirt yuzasini oshirish orqali tok kuchi qiymatini ko'tarish mumkin, bu galvanometr shkalasi bo'yicha belgilab olish aniqligini oshiradi va, demak, nisbiy xatoni kamaytiradi. Biroq shuni unutmaslik kerakki, elektrod sirt yuzasining oshirilishi bir vaqtning o'zida elektroliz tufayli tahlil qilinadigan moddaning yo'qotilishiga ham olib keladi (bu, ayniqsa, past konsentratsiyalarda sezilarlidir). Bundan tashqari, elektrod sirtining ortishi tok kuchining oshishidan tashqari diffuzion tok sohasining ham siljishiga olib keladi, bu esa eritmada tok o'tish hodisalari bilan bog'liq. Elektroliz jarayoniga tatbiq etganda Om qonuni quyidagicha bo'ladi:

$$I = \frac{U - (E_a - E_k)}{R} \quad \text{yoki} \quad U = E_a - E_k + IR,$$

bu yerda, U — elektrodga berilgan kuchlanish, V ; E_a , E_k — anod va katod potentsiallari, V ; R — eritmaning qarshiligi, Ω . Polyarografik va amperometrik o'lchashlarda indikator elektrodining yuzasi taqqoslash elektrodinikiga ko'ra ancha kichik bo'lishi kerak. Sirt yuzasi katta bo'lgan taqqoslash elektrodida tokning zichligi nihoyatda kichik bo'ladi va uning potentsiali amalda o'zgar olmaydi. Agar indikator elektrodni katod bo'lib, taqqoslash elektrodni anod bo'lsa,

$$U = E_a - E_k + IR$$

tenglama quyidagicha yozilishi mumkin:

$$U = -E_k + IR + const.$$

Shunday qilib, tashqaridan berilgan kuchlanishni IR ning kichik qiymatlarida katodning berilgan taqqoslash elektrodiga nisbatan potentsiali deb qabul qilish mumkin. Tekshiriladigan eritmaning qarshiligini kamaytirish uchun unga befarq fon elektroliti qo'shiladi. Tok kuchi va qarshilikning qiymatlari kichik bo'lganda IR qiymat yanada kichik bo'ladi va uni tashlab yuborish ham mumkin. Bu vaqtda berilgan kuchlanish indikator elektrodining potentsialiga $U = -E_k$ mos keladi. Tok kuchining katta qiymatlarida IR qiymatni tashlab yuborish mumkin emas va U qiymat anod va indikator elektrodleri orasidagi potentsiallar farqiga teng bo'lmaydi. Shuning uchun ham elektrod yuzasi qancha katta bo'lsa, IR qiymat ham shuncha katta bo'ladi.

Depolyarizatorning konsentratsiyasi. IR qiymat elektrod reaksiyasida ishtirok etuvchi ionning konsentratsiyasiga ham bog'liq. $I_d = kc$ tenglamadan ko'rinishicha, c qanchalik katta bo'lsa, I_d qiymat ham shuncha katta bo'ladi. Ko'pchilik moddalarni amperometrik titrlash natijalarini o'rganish asosida tajribada optimal konsentratsiya (10^{-3} M) aniqlanganki, u aniqlash samarasini oshirish imkonini beradi. Depolyarizatorning konsentratsiyasi bundan yuqoriroq bo'lsa, titrlash egri chiziqlarida egilish kuzatiladi. Bu sohalar tahliliy ahamiyatga ega bo'lmaganligi uchun ular, odatda, e'tiborga olinmaydi.

Haroratning tebranishi elektrod potentsiallari va diffuziya koeffitsientiga ta'sir etadi. Ayniqsa, diffuzion tok qiymati haroratga bog'liqdir. Ilkovich tenglamasidagi n dan tashqari barcha kattaliklar haroratga bog'liq. Shuning uchun ham qoniqarli natijalar olish uchun amperometrik titrlashda haroratni 1°C aniqligida nazorat qilib turish zarur.

Ikkita indikator elektrodli amperometrik titrlashda ham indikator elektrodining materiali muhim ahamiyatga ega. Ayrim hollarda platina katodi bilan bir qatorda berilgan kuchlanishda yengil

oksidlanadigan metallardan anod ishlatish maqsadga muvofiqdir. Masalan, indikator elektrodleri misdan bo'lgan amperometrik titrlashda, bir qator hollarda, elektr aktiv moddalardan tashqari elektr aktiv bo'lmagan moddalar ham aniqlanadi. Bu usulning muhim xususiyati shundaki, bunda mis anodidan eritmaga va eritmadan qaytarilib katodga o'tayotgan mis ionlari oksidlanish-qaytarilish juftini tashkil etadi. Biamperometrik titrlashda ikkita bir xil yuzali mikroelektrodlar orasida potentsiallarning doimiy farqi saqlanadi va ular orasida yuzaga keladigan tok titrant hajmi funksiyasi sifatida o'lchanadi. Tok kuchining qiymati Delaxey taklif etgan tenglama yordamida ifodalanadi:

$$I = \frac{nF}{RT} P(1-\lambda)\lambda c,$$

bu yerda, P — elektrod reaksiyasi bilan belgilanuvchi modda tabiatiga bog'liq bo'lgan mutanosiblik koeffitsienti (anod va katod jarayonlari uchun P qiymat bir xil deb hisoblanadi); λ — titrlanish darajasi. Ushbu tenglamaga ko'ra $\lambda=0,5$ bo'lganda tok eng yuqori qiymatga titrlashning o'rtasida erishadi. Titrlashning har bir nuqtasida I/I_{max} nisbat quyidagi tenglamadan hisoblanishi mumkin:

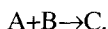
$$I/I_{max} = 2(1-\lambda).$$

Bu tenglama keltirib chiqarilganda har ikkala elektrodning o'lchami va ulardagi tokning zichligi bir xil deb qabul qilingan. Agar elektrodning o'lchamlari har xil bo'lsa, egri chiziqning shakli sezilarli darajada o'zgaradi. Elektrodlardan biri o'lchamining kamayishi maksimumning siljishiga va tok kuchining kamayishiga olib keladi. Qaytar juft uchun titrlashning boshlanishida tokning qiymati katod jarayoni bilan belgilanadi, chunki u eritmada oz miqdorda bo'lgan moddaning konsentratsiyasiga bog'liq. Elektrodlar o'lchami bir xil bo'lganda har ikkala elektrodagi tokning zichligi bir xildir. Titrlashning ikkinchi yarmisida jarayon anod hodisasi bilan belgilanadi. Elektrodlar o'lchamlari har xil bo'lsa, ulardagi tok zichligi ham turlicha bo'ladi. Agar katod kichik bo'lib, anod katta bo'lsa, titrlash o'rtasiga to'g'ri keladigan maksimum anod sohasi tomon siljiydi va aksincha. Shuni aytish lozimki, maksimumning siljishi oxirgi nuqtaning holatiga ta'sir ko'rsatmaydi, lekin egri chiziqning sinish darajasiga ta'sir ko'rsatadi.

23.12-§. Depolyarizatorning tabiati va titrlash egri chiziqlari

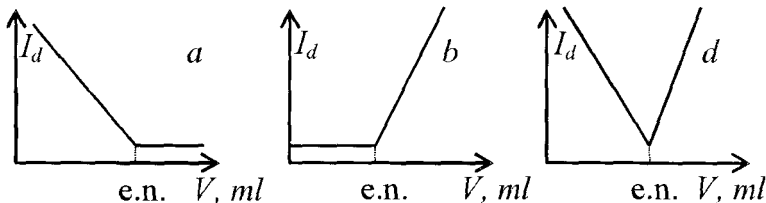
Amperometrik va biamperometrik aniqlashlarda titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi depolyarizatorning tabiatiga mos ravishda turlicha bo'ladi.

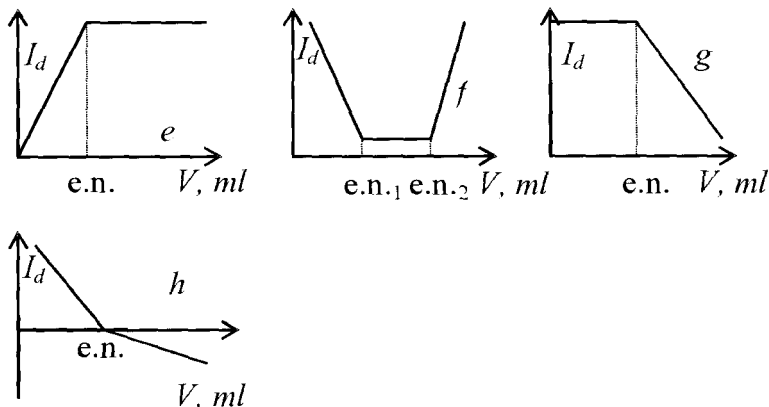
Bitta indikator elektrodli amperometrik titrlash. Titrlash davrida sodir bo'ladigan reaksiyaning turiga (cho'ktirish, komplekslanish yoki oksidlanish-qaytarilish), tanlangan potensialda moddalardan qaysi biri (aniqlanadigan, titrant, reaksiya mahsuloti yoki indikator) elektr aktiv ekanligiga bog'liq ravishda amperometrik titrlash egri chiziqlarining shakli turlicha bo'ladi. Umumiy holda, amperometrik titrlashdagi kimyoviy reaksiyaning tenglamasini quyidagicha tasvirlash mumkin:



Agar titrlanadigan A modda elektr aktiv bo'lsa, titrlash egri chizig'ining ko'rinishi 23.18-chizmada (a) keltirilganday bo'ladi.

Ekvivalentlik nuqtasigacha tok kuchi kamayadi, keyin tok kuchi o'zgarmaydi. Agar titrant B elektr aktiv bo'lsa (23.18-chizma, b), ekvivalentlik nuqtasigacha tok kuchi o'zgarmaydi va undan keyin eritmada ortiqcha miqdor titrantning paydo bo'lishi tok kuchi qiymatining ortishiga olib keladi. Agar ikkala modda ham elektr aktiv bo'lsa, egri chiziq V-simon bo'ladi (23.18-chizma, d). Egri chiziqning bunday bo'lishi ekvivalentlik nuqtasigacha titrlanadigan A modda konsentratsiyasining kamayishi, keyin esa titrant B konsentratsiyasining ortishi bilan tushuntiriladi. Shunday hollar ham bo'ladiki, aniqlanadigan modda ham titrant ham elektr aktiv emas, biroq reaksiya mahsuloti C elektr aktiv bo'ladi. Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha tok kuchi qiymati reaksiya mahsuloti konsentratsiyasining ortishi bilan oshadi, so'ngra o'zgarmasdan qoladi (23.18-chizma, e).





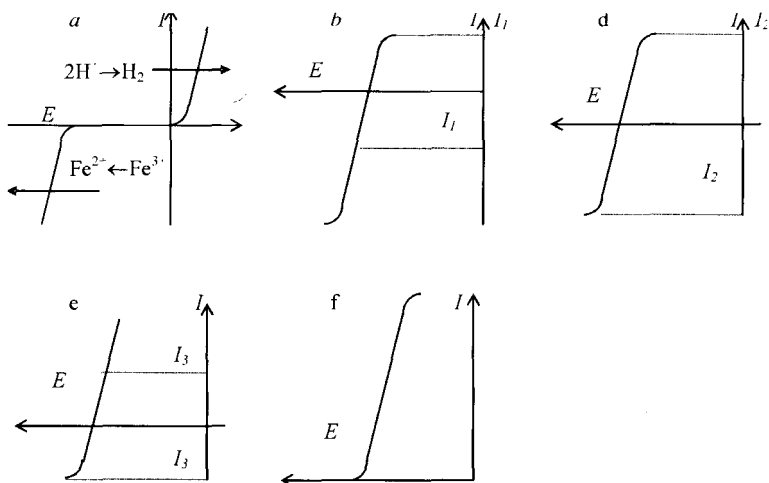
23.18-chizma. Bitta indikator elektrodli amperometrik titrlash egri chiziqlarining ko‘rinishi

Agar titrlanayotgan eritmada turli xil ionlar bo‘lib, ular ayrim olingan bir titrant bilan ta’sirlashsa va bu ionlardan bittasi berilgan potensialda elektrod reaksiyasida qatnashsa, birinchi ekvivalentlik nuqtasigacha tok kuchi kamayadi va ikkinchi ekvivalentlik nuqtasigacha o‘zgarmasdan qoladi, so‘ngra titrant elektr aktiv bo‘lganligi uchun yana ortadi (23.18-chizma, f). Bu holat *tabaqalab titrlash* deb yuritiladi. Tabaqalab titrlash boshqa hollarda ham bo‘lishi mumkin. Masalan, moddalar aralashmasini turli potensiallarda ham tabaqalab titrlash mumkin. Bunda dastlab E_1 potensialda bir modda, keyin E_2 potensialda ikkinchi modda va hk. titrlanadi. Bundan tashqari, tabaqalab titrlash uchun eritmaning kislotaligini o‘zgartirish, turli xil tabaqalovchi suvsiz erituvchilarni qo‘llash mumkin.

Agar reaksiyadagi barcha tarkibiy qismlar (titrlanadigan modda, titrant va reaksiya mahsuloti) elektr aktiv bo‘lmasa, titrlashning oxirgi nuqtasini topish uchun eritmaga elektr aktiv indikator modda qo‘shiladi. Indikator modda titrant bilan asosiy reaksiya tugagandan keyin ta’sirlashishi kerak. Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha tok kuchining qiymati doimiy bo‘ladi, undan keyin indikator moddaning titrant bilan reaksiyasi tufayli uning konsentratsiyasi kamayadi. Elektr aktiv indikator moddaning konsentratsiyasi kamayishi bilan tok kuchining qiymati ham kamaya boradi (23.18-chizma, g). Agar berilgan potensialda aniqlanadigan modda oksidlanib (qaytarilib), titrant qaytarilsa (oksidlansa), ekvivalentlik nuqtasida tokning yo‘nalishi o‘zgaradi (23.18-chizma, h).

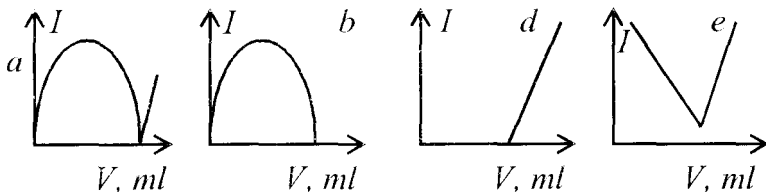
Ikkita indikator elektrodli amperometrik titrlash.

Biamperometrik titrlashda aniqlanadigan modda yoki titrantning qaytarligiga qarab titrlash egri chiziqlari turlicha bo'ladi. Qaytar sistemani titrlashda ekvivalentlik nuqtasigacha titrlash egri chizig'ida maksimum kuzatiladi. Agar elektrodning sirt yuzalari teng bo'lsa, maksimum aniqlanadigan moddaning 50 % titrlanganlik darajasiga ($\lambda=0,5$) to'g'ri keladi. Delaxey tenglamasiga mos ravishda $\lambda=0,5$ bo'lganda titrlash egri chizig'i maksimumdan o'tadi. Buni quyidagicha tushuntirish mumkin. Elektrodga kichik qiymatdagi kuchlanish berilganda zanjirda tok paydo bo'lmaydi, chunki eritmada titrlanadigan moddaning oksidlangan (qaytarilgan) shakli mavjud emas (23.19-chizma, a). Agar shu eritmaga ozroq oksidlovchi (qaytaruvchi) qo'shilsa, tahlil qilinadigan modda qaytarilgan (oksidlangan) shaklining ekvivalent miqdori hosil bo'ladi va zanjirda I tok yuzaga keladi (23.19-chizma, b). Titrantdan qo'shish davom ettirilsa, tok oldin ortadi va $\lambda=0,5$ bo'lganda o'z yuqori qiymatiga yetadi (23.19-chizma, d). Titrlashni davom ettirganda titrlanadigan modda konsentratsiyasining kamayishi bilan tok kuchi kamayib (23.19-chizma, e), titrlashning oxirgi nuqtasida nolga tenglashadi (23.19-chizma, f). Elektr kimyoviy qaytar sistema qaytar sistema bilan titrlanganda (masalan, temir (II) eritmasi seriy (IV) eritmasi bilan) titrlash egri chizig'ining ko'rinishi 23.20, a-chizmadagiday bo'ladi.



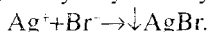
23.19-chizma. Moddaning oksidlovchi bilan titrlanish polyarogrammalari

Agar qaytar sistema (masalan, $I_2 \leftrightarrow 2I^-$) qaytmas sistema (masalan, $S_2O_3^{2-}$) bilan titrlansa, egri chiziqning ko‘rinishi 23.20, *b*-chizmada keltirilgan shaklday bo‘ladi.

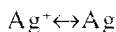


23.20 chizma. Ikkita indikator elektrodli amperometrik titrlash egri chiziqlari

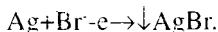
Qaytmas sistema qaytar sistema bilan (masalan, tiosulfat yod bilan) titrlansa, ekvivalentlik nuqtasigacha tok doimiy bo‘lib, undan keyin qaytar modda miqdorining ko‘payishi bilan tok kuchi ham ortadi (23.20-chizma, *d*). Agar har ikkala sistema ham qaytmas bo‘lsa, titrlash egri chizig‘ida sinish bo‘lishi uchun elektrodga nisbatan katta kuchlanish beriladi, bunda egri chiziq *V*-simon (23.20-chizma, *e*) shaklga ega bo‘ladi. Bunday aniqlashga kumush ionini bromid bilan kumush elektrodleri ishtirokida titrlash misol qilib keltirilishi mumkin. Titrlash vaqtida quyidagi kimyoviy reaksiya sodir bo‘ladi:



Titrlash boshlanishidan oldin elektrodlarda



oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi kuzatiladi. Kuchlanish katta bo‘lganda tok kuchining qiymati katta bo‘ladi. Bromid ioni qo‘shilganda kumush cho‘kmaga tushishi natijasida tok kuchi kamaya boradi, ekvivalentlik nuqtasida u nolga tenglashadi. Ekvivalentlik nuqtasidan keyin esa, tok kuchi yana orta boshlaydi, chunki kumush oksidlanadi va ortiqcha bromid ta‘siridan cho‘kmaga tushadi:



23.13-§. Titrlash uchun potensial (kuchlanish) tanlash

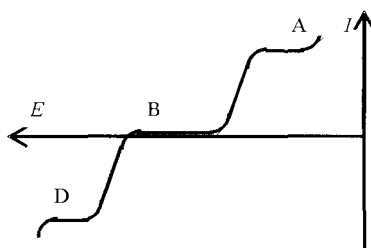
Kuchlanish tanlash uchun voltamper egri chiziqlari asos bo‘lib xizmat qiladi. Odatda, titrlanadigan modda, titrant yoki reaksiya mahsulotining voltamper egri chizig‘i o‘rganiladi. Voltamper egri chiziqlarini hosil qilish sharoiti titrlash sharoitiga to‘g‘ri kelishi zarur,

aks holda, titrlash egri chizig'ida chetga chiqish kuzatiladi. Bunda asosiy e'tibor fon elektroliti eritmasiga, eritmaning pH qiymatiga, erituvchining tabiati va boshqa omillarga qaratilishi kerak.

Bitta indikator elektrodli amperometrik titrlashda depolyarizatorlardan birining voltamper egri chizig'i tuzilib, uning diffuzion toki sohasiga to'g'ri keladigan potensial indikator elektrodiga beriladi (23.17-chizma, E_1 potensial) va shu potensialda titrlash o'tkaziladi. Odatda, bu potensial depolyarizatorning oksidlanish potensialidan ($E_{1/2}$) manfiyroq yoki qaytarilish potensialidan ($E_{1/2}$) ko'ra musbatroqdir. Potensialni tanlashda muhim shartlardan biri eritmada bo'lishi mumkin bo'lgan kirishmalarning elektrod reaksiyasida qatnashish imkoniyatini aniqlab olishdir. Potensialning qanchalik to'g'ri tanlanganligini tekshirish uchun titrlash stakaniga fon elektroliti eritmasidan, byuretkaga esa elektrod reaksiyasida qatnashadigan depolyarizator eritmasidan solinadi va indikator elektrodiga tanlangan potensial beriladi. Agar byuretkadagi depolyarizator eritmasidan stakanga sekin-asta qo'shish davomida tok kuchi mutanosib ravishda o'zgarsa, potensial to'g'ri tanlangan, aks holda, esa noto'g'ri tanlangan bo'ladi.

Ikki indikator elektrodli amperometrik titrlashda kuchlanish tanlanganda elektrodning materialini hisobga olish zarur. Agar indikator elektrodlari sifatida platina, oltin, grafit singari qattiq elektrodlar ishlatilsa, kuchlanish voltamper egri chizig'i asosida tanlanadi. Buning uchun tanlangan elektrodlar sistemasida tekshiriladigan depolyarizatorning muayyan fon ishtirokida voltamper egri chizig'i tushiriladi. Amalda voltamper egri chizig'ining absissa o'qiga yaqin sohasi (23.21-chizma, B) tanlansa yetarlidir. Bu holda titrlash boshlanguncha zanjirda tok bo'lmaydi. Titrantning dastlabki tomchilarini qo'shish natijasida eritmada titrlanadigan moddaning oksidlangan (qaytarilgan) shakli hosil bo'ladi va zanjirda tok yuzaga keladi. Oxirgi nuqtada tokning paydo bo'lishi yoki yo'qolishining sababi tegishli kuchlanishda katod va anod jarayonlarining sodir bo'lishini ta'minlovchi juftlarning bor yoki yo'qligidir.

Tekshiriladigan sistemaning qaytarligi qancha katta bo'lsa, elektrodga shuncha kichik kuchlanish berish kerak. Agar sistemalar qaytmas bo'lsa, elektrodga beriladigan kuchlanish kattaroq bo'lishi kerak. Amalda biamperometrik titrlashni katod va anod potensiallari farqidan kattaroq bo'lgan istalgan kuchlanishda o'tkazish mumkin. Agar elektrodlar sifatida mis, alyuminiy singari yengil oksidlanuvchi



23.21-chizma. Qaytmas oksred jufti uchun voltamper egri chizig'ning ko'rinishi

metallar ishlatilsa, kuchlanishni tanlash uchun turli kuchlanishlarda titrlashlar o'tkazilib, ularning natijalari asosidagi tajribaviy egri chiziqlardan foydalaniladi. Eng keskin sinish nuqtali egri chiziqqa to'g'ri keladigan kuchlanish tanlanadi. Bunda berilgan kuchlanish tanlangan elektrod materialining anodda oksidlanishini ta'minlashi yetarlidir.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Voltamperometriya usuli qanday bog'lanishni tekshirishga asoslangan? Bu usulda qanday elektrodlar ishlatiladi?
2. Polyarografiya voltamperometriya usulidan nima bilan farqlanadi? Uning mohiyatini tushuntiring.
3. Polyarografik to'lqin va u asosida qanday mantiqiy xulosalar chiqarish mumkinligini ayting. U qanday omillarga bog'liq? Ajralish potentsiali nima?
4. To'yingan tok va to'yingan diffuzion tokni bir-biridan qanday farqlash mumkin? Diffuzion tok qanday paydo bo'ladi? Ilkovich tenglamasi qanday ahamiyatga ega?
5. Yarim to'lqin potentsiali nima, u qanday topiladi va nima maqsadda ishlatiladi? U qanday omillarga bog'liq?
6. Polyarografik maksimumlar va ular paydo bo'lishining qanday sabablari bor? Maksimumlarni yo'qotishning qanaqa usullari mavjud? Maksimumlardan qanday maqsadda foydalanish mumkin?
7. Migratsion, kinetik, adsorbsion va katalitik toklarning o'zaro farqlarini aytib bering. Ular nimalarga bog'liq va analizga qanday ta'sir ko'rsatadi?
8. Tomchilaydigan simob elektrodining boshqa elektrodlardan qanday farqi bor? Bu elektrodning afzallik va kamchiliklari nimada?

9. *Polyarografiya usulining qo'llanilish sohasini tushuntiring. Ayrim moddalar va aralashmalar qanday aniqlanadi?*
10. *Sifatli polyarografik analiz qanday amalga oshiriladi? Bir tarkibiy qismni ikkinchisidan qanday farqlash mumkin? Nimaga asoslanib sifatli tarkib haqida xulosa qilinadi?*
11. *Miqdoriy polyarografik analiz nimaga asoslangan? Polyarografik to'liqning balandligi qanday aniqlanadi? Depolyarizatorning konsentratsiyasini aniqlashning hisoblash, darajalash chizmasi, standartlar, qo'shimchalar usullari nimalarga asoslangan? Ularning mohiyati nimada? Har bir usulning afzallik va kamchiliklarini izohlang.*
12. *Elektr kimyoviy reaksiyada ishtirok etuvchi elektronlar sonini aniqlashga qanday amallar bajariladi va buning uchun nimadan va qanday foydalaniladi? Bu amal qanday maqsadni ko'zlaydi?*
13. *Differensial va farqli polyarografiya usullari qachon va qanday maqsadda ishlatiladi?*
14. *Inversion voltamperometriyada miqdoriy kattalik qanday ifodalanadi? Maksimal tok nima va u qanday omillarga bog'liq?*
15. *Ossillografik voltamperometriya usuli nimaga asoslangan va uning qanday ko'rinishlari bor? Potensiostatik ossillografik polyarografiya usulining mohiyati nimada? Bu usulda sifatli va miqdoriy analiz qanday amalga oshiriladi?*
16. *Xronopotensiometriya usulining mohiyatini, sifat va miqdoriy qiymatlarini, usulning qo'llanilishini tushuntiring.*
17. *O'zgaruvchan tokli voltamperometriyaning kvadrat to'liqlik, vektor, ikkinchi garmonikadagi usullarini tushuntiring va ular qo'llanilishini keltiring.*
18. *Bitta indikator elektrodli amperometrik titrlash usulida qanday elektrodlar ishlatiladi? Indikator elektrodning potentsiali qanday tanlanadi?*
19. *Ikkita indikator elektrodli amperometrik titrlash usulining mohiyatini tushuntiring, elektrodga beriladigan kuchlanish qanday tanlanadi?*
20. *Amperometrik titrlashda tok kuchi qiymatiga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi? Indikator elektrod material, uning yuzasi, depolyarizatorning konsentratsiyasi, harorat va boshqa omillar titrlash jarayoniga ta'sir ko'rsatadimi? Bu ta'sir qanday hisobga olinishi kerak?*

21. Bitta va ikkita indikator elektrodli amperometrik titrlash usullarida egri chiziqlarning shakli qanday omillarga bo'liq? Uni qanday tushuntirish mumkin?
22. Amperometrik titrlashning dastlabki va hozirgi ko'rinishlari qachon va kimlar tomonidan tavsiya qilingan? Ular orasida qanday farq bor?
23. Eritmani tekshirganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa, polyarogrammaning balandligini toping:

-E	0,4	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75	1,0	1,2
Galvanometrning ko'rsatishi	0	0	0,5	10	28	37	38	39

24. Kadmiyning standart va tekshiriladigan eritmalarining polyarogrammalarini tushirganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa, hamma amallar bir xil sharoitda bajarilgan deb hisoblab, tekshiriladigan eritmaning konsentratsiyasini toping:

c, mg/ml	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2	X
h, mm	15	30	60	75	90	55

25. Qotishmadagi kadmiyning miqdorini aniqlash uchun massasi a bo'lgan namuna olindi va tegishli amallar bajarildi. Hosil bo'lgan eritmaning hajmi 250 ml ga yetkazildi. Qo'shimchalar usulidan foydalanish uchun shu eritmadan 20 ml olib, uning polyarogrammasi tushirilganda, polyarogramma balandligi 21 mm ekanligi ma'lum bo'ldi. So'ngra shu eritmaga 0,4 M CdSO₄ eritmasidan (V_{st}) qo'shgandan so'ng polyarogramma balandligi h_o bo'lgan bo'lsa, qotishmadagi kadmiyning massa ulushini hisoblang:

Variantlar	A	B	C	D	E
A, g	3,4532	3,1087	2,9876	2,1769	1,2580
V _{st} , ml	2,0	2,5	2,7	3,0	3,5
h _o , mm	18,5	21,6	23,4	26,5	31,2

26. Hajmi 50 ml bo'lgan qo'rg'oshin eritmasini 0,05 M kaliy dixromat (\rightarrow PbCrO₄) eritmasi bilan 1,0 V potensialda amperometrik titrlaganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa,

eritmadagi qo'rg'oshinning konsentratsiyasi va massasini toping:

<i>V, ml</i>	0	2	4	6	7	8	9
<i>I, mA</i>	80	45	12	25	60	94	130

27. Agar 20 ml nikel eritmasini dimetilglioksimning nikel bo'yicha titri 0,0025 li spirtli eritmasi bilan $-1,76$ V potensialda amperometrik titrlaganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa eritmadagi nikelning konsentratsiyasini (mg/ml) aniqlang:

V_{DMGO}, ml	A	B	D	E	F
0	240	160	220	260	280
0,5	192	114	98	236	249
1,0	142	66	20	190	217
1,5	94	47	40	157	187
2,9	40	65	60	125	150
2,5	76	85	86	99	120
3,0	110	103	105	146	90
3,5	145	122	125	173	82
4,0	180	140	147	241	101

KONDUKTOMETRIYA

24.1-§. Konduktometrik analiz usullari

Bu usul elektrolitlar eritmalarining elektr o'tkazuvchanligini o'lchashga asoslangan. Tokning ish chastotasiga ko'ra *past* va *yuqori chastotali* usullarga bo'linadi. Konduktometriya usullarining elektrodلarning tekshiriladigan eritma bilan tutashganligiga qarab *tutashgan* va *tutashmagan* turlari mavjud. Past (10^3 Gs) chastotali usullar *konduktometriya*, yuqori ($10^6\div 10^7$ Gs) chastotali usullar esa *yuqori chastotali konduktometriya* (usul ko'pincha titrlashning oxirgi nuqtasini topish maqsadida ishlatilgani uchun *yuqori chastotali titrlash*) deb yuritiladi.

Tutashgan usullar yordamida o'lchashda elektrodلar tekshiriladigan elektrolit eritmasiga bevosita tushirilgan bo'ladi. Bu usullar o'lchash aniqligini oshirish imkonini bersa-da, ular elektrodلarning polarizatsiyasi bilan bog'liq bo'lgan tegishli xatolardan xoli emas. Tutashmagan usullarda elektrodلar bilan tekshiriladigan elektrolit eritmasi orasida bevosita tutashuv bo'lmaydi, ya'ni elektrodلar eritmaga tushirilmagan bo'ladi. Bu usullarda elektrodلar o'lchash zanjiri bilan sig'im yoki induktivlik orqali bog'lanadi. Bunday usullarda polarizatsiya hodisasi uchramaydi. Tutashmagan usullar konsentratsiyalari yuqori bo'lgan, agressiv, yopishqoq va uchuvchan moddalarni tekshirish uchun qulay. Elektrod bilan eritma tutashmaganligi uchun ular orasida o'zaro ta'sir bo'lmaydi. Eng muhimi qimmatbaho platina elektrodini arzon metallarga almashtirish mumkin. Tutashmagan usullarda elektr o'tkazuvchanlik o'lchanmaydi, balki, uning hosilasi – tok kuchi o'lchanadi. Konduktometrik usullarning rangli va loyqa eritmalarini tekshirish, sezuvchanligining yuqoriligi, avtomatlashtirish imkoniyati, titrlashning oxirgi nuqtasini aniq topish, aralashmalarni titrlash va sh.k. qator *afzalliklari* bilan bir qatorda, selektiv emasligi, konsentratsiyasi yuqori bo'lgan eritmalarini aniqlashda chetga chiqishلarning uchrashi kabi *kamchiliklari* ham mavjud.

24.2-§. Past chastotali konduktometriya

Kolraush qonuni. Past chastotali konduktometriyada eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi va konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik o'rganiladi. Bunda o'lchash *bevosita* va *bilvosita* usullar yordamida amalga oshiriladi.

Bevosita konduktometriyada solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi (24.1-chizma) asosida tahliliy xulosa qilinadi. *Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik* deganda, sirt yuzasi 1 sm^2 bo'lgan ikkita bir-biridan 1 sm masofada joylashgan inert elektrodlar orasidagi elektrolit eritmasining elektr o'tkazuvchanligi tushuniladi. Eritmaning qarshiligi (R) elektrodlar orasidagi masofaga (l) to'g'ri va eritmaga tushirilgan elektrodning sirt yuzalariga (S) teskari mutanosib bog'langan:

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

Bundan

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

ya'ni, solishtirma qarshilik solishtirma elektr o'tkazuvchanlikka teskari qiymat bo'lganligi uchun

$$\alpha = \frac{1}{\rho}$$

hosil bo'ladi. Oxirgi tenglamalardan

$$\frac{1}{\alpha} = \frac{S}{l} R$$

va mos ravishda

$$\alpha = \frac{l}{RS}$$

ni olish mumkin. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik molekulyar (ekvivalent) elektr o'tkazuvchanlik bilan quyidagicha bog'langan:

$$\lambda = \frac{\alpha}{c} 1000 = \alpha V,$$

bu yerda, c — elektrolit eritmasining konsentratsiyasi (mol/l); $1000/c = V$ — suyultirish chegarasi, l . *Molekulyar (ekvivalent) elektr o'tkazuvchanlik* deganda, sirt yuzasi 1 sm^2 bo'lgan ikkita bir-biridan 1 sm masofada joylashgan inert elektrodlar orasidagi, tarkibida modda

miqdori *mol* (ekv. *mol*) bo'lgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi tushuniladi.

Kolraush qonuni. Elektrolitlar eritmalarida elektr toki turli xil zaryadlangan ionlarning qarama-qarshi harakati natijasida paydo bo'ladi. Eritmaning elektr o'tkazuvchanligi kationlar (λ_+) va anionlar (λ_-) harakati natijasida kelib chiqqan elektr o'tkazuvchanliklardan iborat bo'ladi. Ionlarning elektr o'tkazuvchanligi ularning *harakatchanligi* bilan belgilanadi. Ionlarning molekulyar (ekvivalent) elektr o'tkazuvchanligi ular absolyut tezliklarining (v_+, v_-) Faradey soniga (≈ 96500 Kl) ko'paytmasiga teng, ya'ni:

$$\lambda_+ = v_+ F \text{ va } \lambda_- = v_- F.$$

Ionlarning harakatchanligi eritmaning suyultirilish darajasiga bog'liq bo'lib, eritma qancha ko'p suyultirilgan bo'lsa, harakatchanlik shuncha katta bo'ladi. Cheksiz suyultirilgan eritmalarda u o'zining eng katta qiymatiga yetib, bunday eritmalarda elektrolitning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi uning tarkibidagi ionlar harakatchanliklari yig'indisiga teng. Bu Kolraush tomonidan ta'riflangan *additivlik* (ionlar harakatining mustaqillik) qonunidir. U quyidagicha ifodalanadi:

$$\lambda_{\infty} = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}$$

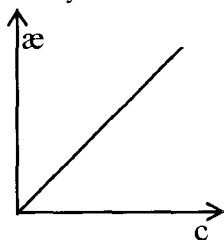
bu yerda, λ_{∞} — elektrolit eritmasining cheksiz suyultirilgandagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi. $\lambda_{\infty+}$ ning qiymati λ_{∞} ning qiymatiga bog'liq emas, demak, kationning tabiati λ_{∞} ning qiymatiga ta'sir ko'rsatmaydi. 24.1-jadvalda ayrim kation va anionlarning 25 °C da suvli eritmalaridagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari keltirilgan.

Jadvalda keltirilgan misollardan ko'rinishicha, kation va anionlarning elektr o'tkazuvchanliklari o'zaro farq qiladi. Suvli eritmalarda proton gidratlangan gidroksoniy H_3O^+ shaklida bo'ladi. Proton harakatchanligining katta bo'lishi *tunnel effekti* va suv molekulasining $H_3O^+ - H_2O$ orasida tashilishi bilan tushuntiriladi. Protonning suvsiz sulfat kislotadagi harakatchanligi ham kattadir ($H_3O^+ - H_2SO_4$ tashilish). Ko'pchilik ionlarning suvsiz eritmalaridagi harakatchanligi suvli eritmalaridagidan kichik bo'lib, u erituvchi va ion orasidagi o'zaro ta'sirlashuvga bog'liq.

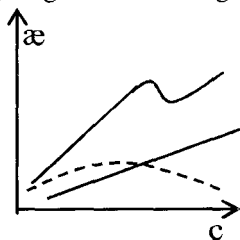
Ayrim kation va anionlarning cheksiz suyultirilgan suvli eritmalaridagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari ($t=25^{\circ}\text{C}$)

Kationlar	$\lambda_{\infty+}$	Anionlar	$\lambda_{\infty-}$
H^+	349,8	OH^-	198,3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$	101,9	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$	110,5
NH_4^+	73,5	$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-}$	100,9
K^+	73,5	CrO_4^{2-}	85,0
Pb^{2+}	70,0	SO_4^{2-}	80,0
Fe^{2+}	68,0	Br^-	78,0
Ba^{2+}	63,6	Cl^-	76,3
Al^{3+}	63,0	$\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$	74,1
Ag^+	61,9	NO_3^-	71,4
Ca^{2+}	59,5	CO_3^{2-}	69,3
Na^+	50,1	CH_3COO^-	40,9

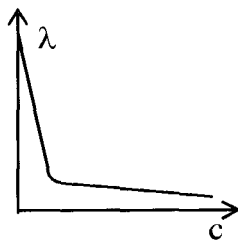
Omillarning ta'siri. Elektr o'tkazuvchanlik ionlarning tabiati, konsentratsiyasi, erituvchining tabiati va harorat singarilarga bog'liq. Elektr o'tkazuvchanlik *ionlar tabiatiga* bog'liq. Elektr o'tkazuvchanlikning *konsentratsiyaga* bog'liqligi turli xil elektrolitlar uchun turlicha (24.2 va 24.3-chizmalar). Ko'pchilik elektrolitlar uchun konsentratsiyaning oshishi solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning ortishiga va ma'lum qiymatdan keyin kamayishiga olib keladi. Yuqori konsentratsiyalarda elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi ionlar orasidagi o'zaro ta'sirning kuchayishi bilan tushuntiriladi. Bundan tashqari, bu hol kuchli elektrolitlar eritmalarida ionlarning o'zaro birikib, juftlashgan ionlar hosil qilishi bilan, kuchsiz elektrolitlar eritmalarida esa dissotsilanish darajasining kamayishi va ionlar absolyut tezliklarining o'zgarishi bilan bog'liq.



24.1-chizma. Solishtirma elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi



24.2-chizma. Anomal elektr o'tkazuvchanlik bog'liqligi



24.3-chizma. Molekulyar elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi

Elektr o'tkazuvchanlik konsentratsiyaning yanada oshishi bilan ortishi mumkin. Elektr o'tkazuvchanlikning bunday o'zgarishi *anomal elektr o'tkazuvchanlik* deb yuritiladi. Konsentratsiya oshishi bilan elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi va keyin yana ortishi hammavaqt ham yuqoridagiday bo'lavermaydi. Xlorid kislotaning amil spirtidagi eritmalarini tekshirayotib, Kablukov (1890-y.) anomal elektr o'tkazuvchanlikni kuzatdi. Hozirgi vaqtda anomal elektr o'tkazuvchanlikni tushuntirish uchun qator nazariyalar tavsiya qilingan. Ularga ko'ra, konsentratsiyaning ortishi bilan elektr o'tkazuvchanlikning kamayishi juftlangan ionlar ($A^+ \cdot B^-$) hosil bo'lishi, elektr o'tkazuvchanlikning yanada ko'tarilishi uchlangan ionlar ($A^+ \cdot B^- \cdot A^+$, $B^- \cdot A^+ \cdot B^-$) hosil bo'lishi orqali tushuntiriladi. Juda yuqori konsentratsiyalarda elektr o'tkazuvchanlik yana pasayadi, bu hol ion to'rtliklarining (kvadрупol ionlar) hosil bo'lishi bilan izohlanadi. Ayrim elektrolitlar uchun konsentratsiyaning ko'tarilishi elektr o'tkazuvchanlikning sekin oshishiga yoki sekin oshib keyin ozroq kamayishiga olib keladi. Elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi ayrim ionlar uchun 24.2-jadvalda keltirilgan.

Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik eritmalarining suyultirilishi bilan orta boradi va eritma cheksiz suyultirilganda cheksizlikka intiladi (24.3-chizma). Buni eritmaning suyultirilishi bilan ionlar orasidagi o'zaro ta'sirning susayishi va ionlar harakat tezligining ortishi bilan tushuntirish mumkin.

24.2-jadval

Ayrim ionlar suvli eritmaları ekvivalent elektr o'tkazuvchanligining konsentratsiyaga bog'liqligi ($t=18^\circ C$)

Ionlar	Ionlarning konsentratsiyalari, mol/l						
	0,0001	0,0005	0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H ⁺	315	312	311	309	307	301	294
K ⁺	64,1	63,7	63,3	61,8	60,7	57,2	55,1
NO ₃ ⁻	62,3	60,8	60,4	58,8	57,6	53,3	50,8
SO ₃ ²⁻	66,5	65,0	63,8	58,7	55,5	45,0	40,0

Bundan tashqari, kuchsiz elektrolitlar eritmalarida konsentratsiyaning kamayishi bilan dissotsilanish darajasi ortadi; cheksiz suyultirilgan eritmalarda kuchsiz elektrolitlarni amalda to'liq

dissotsilangan deb hisoblash mumkin. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligini Kolraush tenglamasi yordamida ifodalash mumkin:

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A\sqrt{c}$$

bu yerda, A — doimiy qiymat, $\lambda - \sqrt{c}$ bog'liqlik to'g'ri chiziqning hosil qilgan burchagiga bog'liq. Ushbu tenglama kuchli elektrolitlarning suyultirilgan eritmalariga tatbiq etiladi. Kuchli elektrolitlarning yuqoriroq konsentratsiyali eritmaları uchun tenglama

$$\lambda = \lambda_{\infty} - A^3\sqrt{c}$$

tarzda bo'ladi. Juda kuchsiz ($pK_a < 5$) elektrolitlarning suyultirilgan eritmaları uchun $\lambda - s$ bog'liqlik $\lg \lambda = \text{const} - (1/2) \lg c$ tarzda ifodalanadi.

Haroratning oshishi bilan solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qiymatlari ortadi. Bunday o'zgarish eritma qovushoqligining kamayishi tufayli ionlar harakatining ortishi va gidratlanishining susayishi bilan tushuntiriladi. Molekulyar elektr o'tkazuvchanlikning haroratga bog'liqligi quyidagicha ifodalanadi:

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} [1 + \alpha(t - t_0) + \beta(t - t_0)^2]$$

bu yerda, λ_t va $\lambda_{t=0}$ — t va $t=0$ haroratlardagi molekulyar elektr o'tkazuvchanlik; α va β — ionlar va erituvchi tabiatini belgilovchi harorat koeffitsientlari. Hisoblashlar uchun ko'pincha α olinadi, juda kichik bo'lgani uchun tashlab yuboriladi. Elektrolitlar suvli eritmaları solishtirma elektr o'tkazuvchanliklarining haroratga bog'liqligini 18 °C uchun tuzilgan Kolraush tenglamasi

$$\kappa_t = \kappa_{18} [1 + \alpha'(t - 18) + \beta'(t - 18)^2]$$

asosida baholash mumkin. Bu yerda, kuchli kislotalar uchun $\alpha' = 0,0164$, kuchli asoslar uchun $\alpha' = 0,0220$. Agar elektrolit kuchsizroq bo'lsa, α' biroz kattaroq bo'ladi. β' koeffitsientni hisoblash uchun

$$\beta' = 0,0164(\alpha' - 0,0174)$$

formuladan foydalaniladi. Elektr o'tkazuvchanlikning haroratga bog'liqligini 24.3-jadvalga kiritilgan qiymatlar orqali ko'rish mumkin.

Erituvchilarning qovushoqligi va dielektrik o'tkazuvchanliklari turlichaligi tufayli erituvchi tabiati solishtirma va ekvivalent elektr

o'tkazuvchanlik qiymatlariga ta'sir qiladi. Valden-Pisarjevskiy qoidasiga muvofiq elektrolitning turli erituvchilardagi ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari (λ) qiymatlari bilan erituvchining qovushoqligi (η) ko'paytmasi haroratning keng oralig'ida doimiydir, ya'ni:

$$\lambda\eta = \text{const.}$$

24.3-jadval

Ayrim ionlar suvli eritmalarining turli haroratdagi molekulyar (λ_{∞}) elektr o'tkazuvchanliklari

Ionlar	t °C haroratdagi λ_{∞}							
	0	5	15	18	25	45	55	100
H ⁺	225,9	250	300,6	315	349,8	441,4	483,1	630
OH ⁻	205	–	–	171	198,3	–	–	450
Na ⁺	26,5	30,3	39,7	42,8	50,1	73,7	86,8	145
Cl ⁻	41,0	47,5	61,4	66,0	76,4	108,7	126,4	212

Ushbu doimiylik ion (solvat) radiusiga bog'liq. Erituvchi almashtirilganda ion (solvat) radiusi o'zgarmasa, doimiylik ham saqlanadi. Bu qoida faqat yirik ionlar uchun o'rinalidir. A.M.Shkodinning tekshirishlari ko'rsatishicha, bu cheklanganlik erituvchining dielektrik o'tkazuvchanligi bilan (ϵ) teskari eksponensial bog'langan

$$\lambda_o = Ae^{-B/\epsilon}$$

bo'lib (A va B – doimiy sonlar), erituvchining ϵ qiymati qancha kichik bo'lsa, elektr o'tkazuvchanlik ham shuncha kichik bo'ladi.

Bevosita konduktometriya usulida modda konsentratsiyasi eritmaning elektr o'tkazuvchanligi bo'yicha aniqlanadi. Yuqorida ko'rsatilganiday, ma'lum sharoitda konsentratsiya bilan elektr o'tkazuvchanlik muayyan mutanosiblikda bog'langan (24.1- va 24.2-chizmaga qarang). Elektr o'tkazuvchanlik ionlarning konsentratsiyalari, harakatchanligi, harorat, erituvchining qovushoqligi va dielektrik o'tkazuvchanligi bilan bog'liq bo'lganligi uchun konsentratsiya o'zgarganda boshqa qiymatlar o'zgaras bo'lishi zarur, aks holda, olinadigan natijalar muayyan xatolardan xoli bo'lmaydi. Xatolarning qiymati yuqoridagi omillarning qanchalik farqlanishiga bog'liq. Konduktometrik usul selektiv usullar qatoriga kirmaganligi uchun ayrim moddalarni aniqlashda yaxshi natijalarga erishish mumkin. 24.2-chizmaga ko'ra ∞ -s bog'liqlik

faqat past konsentratsiyalardagina to'g'ri chiziqlidir. Shuning uchun bu usul konsentratsiyalari kichik (10^{-1} ÷ 10^{-6} M) bo'lgan eritmalarni tekshirish uchun keng qo'llaniladi. Agar hisoblashlar uchun darajalash chizmalaridan foydalanilsa, yuqori konsentratsiyali eritmalarni ham aniqlash mumkin. Agar eritmada aniqlanadigan moddalardan boshqa begona moddalar ham bo'lsa, aniqlashni faqatgina ularning o'zgarmas (yoki nihoyatda kam o'zgaradigan) konsentratsiyalarida o'tkazish mumkin. Ko'pincha kimyo sanoatidagi jarayonlarni nazorat qilishda yo'l qo'yiladigan xato 1 % atrofida bo'ladi.

24.3-§. O'zgaruvchan tokli tutashgan konduktometrik usulda polyarizatsiya hodisalari

Konduktometrik o'lchashlarda polyarizatsiya (qutblanish) hodisalari sodir bo'lmashligi kerak, aks holda, aniqlash xatosi katta bo'ladi. Agar eritmaga tushirilgan elektrodga o'zgaruvchan tok berilsa, o'zgarmas tok berilgandagi singari polarizatsiya hodisasi kuzatiladi. O'zgaruvchan tok ishlatilganda bu hodisaning ta'siri o'zgarmas tokdagiga qaraganda bir necha yuz marta kam bo'ladi. Polyarizatsiyaning qiymati beriladigan tokning chastotasi, eritmaning konsentratsiyasi, elektrodning materiali va bu material sirtining holatiga bog'liq. Bu qiymat kichik bo'lishiga qaramasdan, u o'lchanadigan elektr o'tkazuvchanlikka sezilarli ta'sir qilib, tegishli xato kiritishi mumkin. Bu hodisani o'rganib, Kryuger Varburgning diffuzion nazariyasini elektrod sirtidagi qo'sh elektr qavati faraziyasi bilan birlashtirdi. Quyidagi taxminlardan kelib chiqib, u suyultirilgan eritmalar uchun nostatsionar diffuziya tenglamasini keltirib chiqardi:

- 1) o'zgarmas tokning qiymati kichik;
- 2) elektrod sirtidagi qo'sh elektr qavatini zaryadlash va zaryadsizlantirish uchun ketgan elektr miqdori elektrod yaqinida joylashgan ionlarning konsentratsiyasini o'zgartirish uchun sarflangan elektr miqдорidan kichik.

Birinchi taxminga ko'ra, eritma ichkarisidagi potensialni belgilovchi ionlarning konsentratsiyasi hamma vaqt doimiy qoladi. U tok o'tishgacha bo'lgan dastlabki konsentratsiyaga teng, ya'ni $s=s_0$ deb qabul qilinadi. Ikkinchi taxminga ko'ra, diffuziya oqimining qiymati elektrodan o'tayotgan tokning zichligiga teng, deb qabul qilinadi. O'zgaruvchan tok uchun:

$$I = I_0 \sin \omega \tau ,$$

bu yerda, I, I_0 – o‘zgaruvchan tok zichligining amplitudasi; ω – burchakli chastota; τ – vaqt.

Potensialni belgilovchi ionlar konsentratsiyasining o‘zgarish gradiyenti tokning zichligiga mos ravishda davriy o‘zgarishi kerak:

$$\frac{dc}{dx_{x=0}} = \frac{I_0 \sin \omega}{nFD} .$$

Shunday qilib, diffuziyaning

$$\frac{dc}{d\tau} = D \frac{d^2c}{dx^2}$$

differensial tenglamasini keltirilgan muayyan shartlarda yechib va oldingi tenglamani hisobga olib, quyidagi tenglamani olish mumkin:

$$c = c_0 - \frac{Ie^{-\frac{x}{d}} \cos\left(\omega\tau - \frac{x}{d} + \frac{\pi}{4}\right)}{nF\sqrt{\omega D}}$$

bu yerda, $d = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}$, D – diffuziya koeffitsienti; x – elektrod sirtidan moddagacha bo‘lgan masofa.

$$c = c_0 - \frac{Ie^{-\frac{x}{d}} \cos\left(\omega\tau - \frac{x}{d} + \frac{\pi}{4}\right)}{nF\sqrt{\omega D}}$$

formuladan quyidagi xulosalarni chiqarish mumkin: 1) eritmadan o‘zgaruvchan tok o‘tganda uning ayrim nuqtalarida moddaning konsentratsiyasi davriy ravishda o‘zgaradi; 2) konsentratsiya davriy o‘zgarishlarining chastotasi o‘zgaruvchan tok chastotasiga mutanosibdir; 3) konsentratsiya davriy o‘zgarishlarining amplitudasi ionning elektrod sirtidan uzoqlashishi (x ning ortishi) bilan kamayadi. Bunday kamayish, ayniqsa, tok chastotasining oshishi va potensialni belgilovchi ionlar diffuziya koeffitsientining kamayishi bilan sodir bo‘ladi.

Ta’sir etuvchi omillar. Polarizatsion qarshilik elektrodning materiali, elektrod sirtining holati, o‘zgaruvchan tokning chastotasi, elektrolit eritmasining harorati, konsentratsiyasi kabi omillarga bog‘liq. Polarizatsion qarshilikka *elektrod tayyorlangan materialning tabiati* katta ta’sir ko‘rsatadi. Buni 24.4-jadvalda keltirilgan ma’lumotlardan ko‘rish mumkin.

Turli xil materiallarning polyarizatsion qarshiliklari (R_s)

Metall yoki qotishma	Polyarizatsion qarshilik, Ω
Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, In, Ag, Au, Ir, Os, Sn, Ni, Co, W, Cr	Juda katta, metall elektrod sifatida ishlatilmaydi
1X18N9T nusxali (tarkibida Cr, Ni, Ti va Fe bo'lgan) zanglamas po'lat	2,10
Monel (Ni, Cu)	0,15
Silliq Pt, Pd, Rh, shuningdek Ir va Os kukunlari	0,19
Ta	0,28
Ru, Nb, Th, V, La, Ce, Zr (sirti oksid qavati bilan qoplangan), Ti	0,13
Pt va Pd – kukunlari	Amalda nolga teng

Elektrod sirtining holati, ayniqsa, impedansga (umumiy qarshilik qiymati – Z) katta ta'sir ko'rsatadi. Buni 24.5-jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rish mumkin.

Elektrod sirti holatining impedansga ta'siri

Elektrod materiali	Material sirtining holati	Nisbiy impedans, Ω
Platina	Platina kukuni qavati bilan qoplangan	1
Platina	Platina kukuni yupqa qavati bilan qoplangan	11,3
Platina	Silliq	990
Latun	Platina kukuni qavati bilan qoplangan	6,4
Latun	Kislota bilan ishlangan va grafit qavati bilan qoplangan	25,8
Latun	Kislota bilan ishlangan	54
Latun	Sayqallangan	57

24.5-jadvaldan ko'rinadiki, ikki xil materialdan tayyorlangan elektrodlar haqiqiy sirtining kattalashtirilishi polyarizatsiya hodisalarining kamayishiga olib keladi. Elektrod sirtining kattalashishi bilan polyarizatsiya tokining haqiqiy zichligi kamayadi va polyarizatsiya ta'siri ham kamayadi. Yuqorida aytilganiday elektrod sirt yuzasining oshishi polyarizatsiyani kamaytiradi.

Elektrod sirt yuzasini oshirish usullaridan biri uning sirtini platina kukuni qatlami bilan *qoplash*dir. Bunda polarizatsion qarshilik tufayli kiritiladigan xato ancha kamayadi. 24.6-jadvalda elektrod sirtini platina kukuni qatlami bilan qoplash darajasiga polarizatsion qarshilik tufayli kiritiladigan xato qiymatlari keltirilgan.

24.6-jadval

Elektrod sirtini platina kukuni qavati bilan qoplash darajasining polarizatsion qarshilikka ta'siri

Tokning chastotasi, Gs	Platinalash darajasi, sm^2				
	0	0,42	0,84	6,0	63
	Xatoning polarizatsion qarshilikka nisbatan qiymati (Om)				
1000	4,285	0,064	0,028	0,005	0,007
2010	3,012	0,046	0,020	0,004	0,005
3070	2,425	0,039	0,017	0,003	0,004

Bu ta'sir dastlab Kolraush tomonidan aniqlangan edi. Kolraush platinani elektrod sirtida cho'ktirish uchun elektrodni H_2PtCl_6 eritmasiga tushirib, oz miqdordagi qo'rg'oshin atsetat ishtirokida elektroliz qilishni tavsiya qildi. Platinalash tarkibida 3 % H_2PtCl_6 va 0,025 % $Pb(CH_3COO)_2$ bo'lgan HCl eritmasida, tokning zichligi $0,0014 A/sm^2$ bo'lganda o'tkaziladi. Har 10 daqiqada qutblar almashtirib turiladi. Elektrolitik bo'g'in *elektrodlari orasidagi masofa* polarizatsion qarshilikka ta'sir ko'rsatmaydi. O'zgaruvchan tokning chastotasi polarizatsiya hodisasiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Buni quyidagi tenglamadan ko'rish mumkin:

$$R_s = \eta \sqrt{\omega}.$$

Ushbu tenglamadan ko'rinishicha, tok chastotasining ko'tarilishi bilan qarshilik kamayadi va chastota 1 kGs dan oshganda juda kichik bo'ladi. Ikkinchi tomondan, polarizatsion sig'imning chastotaga bog'liqligi quyidagicha:

$$C_s = \frac{1}{\eta \sqrt{\omega}}.$$

Bu ikki tenglamadagi doimiy son η , R_s va C_s qiymatlarning konsentratsiya, ionlarning diffuziya koeffitsienti va qo'sh elektr qavat potensialiga bog'liqligini aks ettiradi:

$$\eta = \sum \beta_i \omega_i \sqrt{2D},$$

bu yerda, $\beta_i = \frac{dE}{d\omega_i}$, ω_i – potensialni belgilovchi i tur ionning mo‘l miqdor inert elektrolit ishtirokidagi konsentratsiyasi. Bunday inert elektrolit fazalar chegarasidan 1 faradey elektr miqdori o‘tganda kimyoviy ta‘sir tufayli yuzaga keladigan potensialni belgilovchi ionlarning ta‘sirini yo‘qotish uchun qo‘shiladi. E – qo‘sh elektr qavatdagi kuchlanishning pasayishiga tuzatish kiritilgandagi potensial.

24.4-§. Konduktometrik titrlash

Elektrolit eritmasining elektr o‘tkazuvchanligini o‘lchash asosida titrlashning oxirgi nuqtasini topish mumkin. Odatda, konduktometrik titrlashda titrlash qaydnomasiga qo‘shilgan titrant hajmi bilan qarshilik (yoki elektr o‘tkazuvchanlik) orasidagi bog‘liqlik yozib boriladi. Titrlash egri chiziqlari ikki yoki undan ortiq to‘g‘ri chiziqli o‘zaro kesishgan sinq chiziqlardan iborat bo‘ladi. Chiziqlarning kesishish nuqtalari titrlashning oxiriga to‘g‘ri keladi. Shuni ham aytish kerakki, ko‘pchilik hollarda ekvivalentlik nuqtasi yaqinida elektr o‘tkazuvchanlik egri chiziqli bog‘lanishga ega. Bundan tashqari, titrlash egri chizig‘ining ayrim sohalari egilgan bo‘lishi ham mumkin. Bunday hol, reaksiya miqdoriy jihatdan oxirigacha bormasa yoki titrlash jarayonida reaksiyada qatnashayotgan moddalarning dissotsiatsiya yoki gidroliz (solvoliz) darajasi o‘zgarganida kuzatiladi. Agar titrlash egri chizig‘ining ayrim sohalarida to‘g‘ri chiziqli o‘zgarish kuzatilsa, miqdoriy jihatdan oxirigacha bormaydigan reaksiyalardan foydalanish ham mumkin.

Turli-tuman avtomatik titratorlarning ishlab chiqarilishi namuna olish, erituvchi va titrant qo‘shish, eritmani aralashtirish, titrlash natijalarini qayd qilish, titrlangan eritmani to‘kib tashlash va elektrolitik bo‘g‘inni yuvish singari ishlarni avtomatik bajarishga imkon bermoqda. Hozirgi vaqtda bunday titratorlarning kompyuterlar bilan ulanishi titrlashni avtomatlashtirishga zamin tayyorladi. Avtomatik titratorlardan tashqari, yarim avtomatik titrlash uchun chiqarilayotgan titratorlar ham borki, ular ishni ancha osonlashtirdi. Titrant hajmini vaqt yordamida aniqlashga asoslangan konduktometrik titrlash usuli *xronokonduktometrik titrlash* deb yuritiladi.

Konduktometrik titrlash usullarining aniqligi ancha yuqori bo'lib, individual moddalarni aniqlashda titrlash xatosi 1 %, aralashmalarni aniqlashda 2 % dan oshmaydi.

Titrlashning nazariy egri chiziqlari tajriba o'tkazmasdan nazariy hisoblashlar asosida tuziladi. Buning uchun, eng avvalo, solishtirma elektr o'tkazuvchanlik

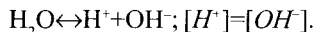
$$\kappa = \frac{\sum \lambda c}{1000}$$

formulasi yordamida hisoblanadi. Bundan tashqari, nazariy egri chiziqlar hosil qilish uchun titrlanadigan eritma va titrantning konsentratsiyalari, ularning dissotsilanish konstantalari ham zarur bo'ladi. Har bir hol uchun elektr neytrallik qoidasi asosida tenglama tuziladi.

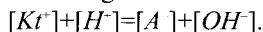
Elektr neytrallik qoidasi quyidagicha ta'riflanadi: elektrolitlar istalgan eritmalarida kationlar konsentratsiyalarining yig'indisi anionlar konsentratsiyalari yig'indisiga teng. Shundan kelib chiqilsa, binar (NaCl turidagi) elektrolitning suvli eritmasida kationlar konsentratsiyalari anionlar konsentratsiyasi teng bo'lib, ular yig'indisi nolga teng bo'ladi. Elektrolit:



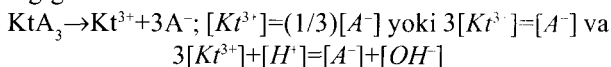
Erituvchi:



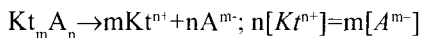
Bundan elektr neytrallik tenglamasini tuzish mumkin:



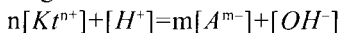
AlCl₃ turidagi KtA₃ elektrolitning suvli eritmasi uchun yuqoridagiga mos ravishda:



ni yozish mumkin. Bundan murakkabroq Al₂(SO₄)₃ shaklidagi Kt_mA_n moddalarning suvli eritmaları uchun:



va elektr neytrallik tenglamasi:

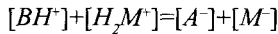


yozilishi mumkin.

Umumiy holda



tarzda dissotsilanadigan HM turidagi erituvchi muhitida erigan BHA tuz uchun quyidagi



tenglamani yozamiz. Shular asosida elektr neytrallik tenglamasining algebraik ko'rishini quyidagicha yozish mumkin:

$$\Sigma n[Kr^{n+}] = \Sigma m[A^{m-}].$$

Kuchli kislotaning elektr neytrallik tenglamasi. Suvli eritmada kuchli kislotadagi kationlar konsentratsiyasi anionlar konsentratsiyasiga teng bo'ladi, biroq suvning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan vodorod ioni ham hisobga olinishi kerak. Shuning uchun ham suvli eritmada vodorod ionining umumiy konsentratsiyasi:

$$[H^+]_{um} = [H^+]_k + [H^+]_{suv}$$

bo'ladi, biroq $[H^+]_k = [Cl^-]$ bo'lganligi uchun

$$[H^+]_{um} = [Cl^-] + [OH^-].$$

Binobarin, faqat kimyoviy toza suvda

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

bo'ladi. Demak, elektr neytrallik qoidasiga ko'ra kuchli kislota eritmasida

$$[H^+] \neq [A^-]$$

bo'ladi. Suvning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan vodorod ionining konsentratsiyasi kuchli kislotaning dissotsilanishi natijasida hosil bo'ladigan vodorod ioni konsentratsiyasiga nisbatan juda kichik bo'lganligi tufayli ko'pincha bu qiymat yozilmaydi va bir negizli kislota vodorod ioni aktivligini a_{H^+} deb, kislotaning vodorod ioni va anioni konsentratsiyalarini quyidagicha yozish mumkin:

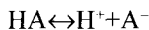
$$[H^+] = [A^-] = c_{HA} = a_H$$

Ko'p negizli H_2SO_4 va H_3PO_4 singari kislotalar uchun elektr neytrallik qoidasiga ko'ra quyidagilarni yozish mumkin:

$$[H^+] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [OH^-]$$

$$\text{va } [H^+] = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [OH^-].$$

Kuchsiz kislotaning elektr neytrallik tenglamasi. Kuchsiz kislotaning suvli eritmasida dinamik muvozanat



tarzda tasvirlanadi. Yuqoridagilardan kelib chiqsak,

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-] \text{ va } [A^-] = [H^+] - [OH^-]$$

bo'ladi. Kuchsiz kislotaning umumiy analitik konsentratsiyasi:

$$c_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] + [H^+] - [OH^-]$$

bo'ladi. Kuchsiz kislotaning tuzi, masalan, CH_3COOH va uning kaliyli tuzi CH_3COOK ishtirokida

$$c_{NA} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [CH_3COOK]$$

ni yozish mumkin. Agar tuz berilgan erituvchida to'liq erisa, oxirgi hadni qisqartirish ham mumkin. Kuchsiz kislota uchun

$$K'_{HA} = \frac{[H^+][A^-]f^2}{[HA]}$$

formulaga

$$[HA] = c_{HA} - [A^-]$$

qiymatni qo'ysak:

$$K'_{HA} = [H^+][A^-]f^2 / (c_{HA} - [A^-])$$

hosil bo'ladi. Bundan

$$c_{HA}K'_{HA} - K'_{HA}[A^-] = [H^+][A^-]f^2 \text{ yoki } c_{HA}K'_{HA} = [H^+][A^-]f^2 + K'_{HA}[A^-]$$

$$\text{va } [A^-] = c_{HA}K'_{HA} / (K'_{HA} + [H^+]f^2)$$

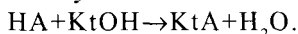
ni olish mumkin. Demak, kuchsiz kislota eritmasida ham

$$[A^-] \neq [H^+]$$

bo'ladi.

Konduktometrik titrlashning qo'llanilishi. Kislota-asosli reaksiyalarda muvozanatning holati kislota, asos va amfolitlarning dissotsiatsiya konstantalari, cho'ktirish reaksiyalarida cho'kmalarning eruvchanlik ko'paytmalari, komplekslanish reaksiyalarida komplekslarning barqarorlik konstantalari va oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarida oksred juftlarning potentsiallari bilan belgilanadi. Ko'pgina hollarda muvozanatga erituvchining avtoprotoliz konstantasi ta'sir ko'rsatadi. Shuni ham aytish kerakki, oksidlanish-qaytarilish va komplekslanish reaksiyalari muayyan pH qiymatida o'tkazilganligi uchun eritmaga kislota, asos yoki bufer aralashmalar qo'shiladi. Bu moddalar eritmaning elektr o'tkazuvchanligiga katta ta'sir ko'rsatganligi uchun ular konduktometrik titrlashda ishlatilmaydi yoki juda cheklangan hollarda qo'llanilishi mumkin. Shuning uchun biz kislota-asosli reaksiyalarni ko'rib o'tamiz.

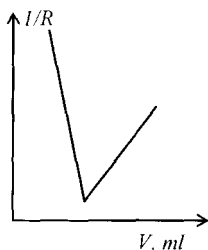
Kislota-asosli titrlash yordamida kislotalar, asoslar, kislota-asos xossalari namoyon etuvchi tuzlar aniqlanishi mumkin. Titrlash suvli va suvsiz muhitlarda o'tkaziladi. Kuchli kislotalarni ishqor eritmasi bilan titrlaganda quyidagi reaksiya sodir bo'ladi:



Bu holda ekvivalentlik nuqtasigacha elektr o'tkazuvchanlik kamaya boradi, chunki katta harakatchanlikka ega vodorod ionining konsentratsiyasi kamayib, harakatchanligi kichik asosning ionlari bilan almashinadi. Ekvivalentlik nuqtasidan keyin ortiqcha miqdor ishqor qo'shilgani uchun elektr o'tkazuvchanlik ko'tariladi (24.4-chizma).

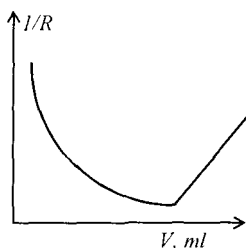
O'rtacha kuchga ega kislotalarni ishqorlar bilan titrlash egri chiziqlari egilgan shaklda bo'lib (24.5-chizma), uning egilgan qismi tahliliy ahamiyatga ega emas. Masalan, monoxlorsirka kislotalaning ($pK_a=2,75$) titrlanish egri chizig'ida egilgan minimum mavjud. Eritmaning suyultirilishi bilan kislotalaning dissotsiatsiya darajasi oshishi natijasida egri chiziq kuchli kislotalarning egri chizig'iga yaqinlashadi.

Eritmaning suyultirilish darajasi qanchalik katta bo'lsa, egri chiziq shunchalik to'g'rilana boradi va juda suyultirilgan eritma uchun kuchli kislotalaning titrlanish egri chizig'idan amalda farq qilmaydi. Buni 0,1; 0,001 va 0,0001 M sirka kislota ($pK_a=4,75$) eritmaları misolida ko'rish mumkin (24.6-chizma).



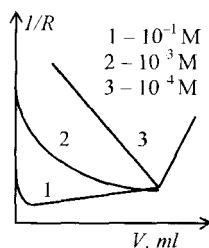
24.4-chizma.

Kuchli kislotalani ishqor eritmasi bilan titrlash egri chizig'i



24.5-chizma

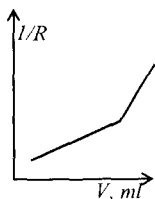
Monoxlorsirka kislotalaning ishqor eritmasi bilan titrlanish egri chizig'i



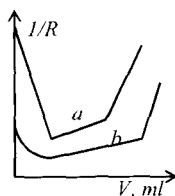
24.6-chizma.

Sirka kislotalaning turli xil konsentratsiyali eritmalarini titrlash

Juda kuchsiz kislotalarni titrlaganda gidrolizning ta'siri sezilarli bo'ladi va egri chiziqdagi siniqlik darajasi juda kichik bo'ladi (24.7-chizma). Kuchli ikki negizli kislotalarning (masalan, H_2SO_4) titrlanish egri chiziqlari kuchli bir negizli kislotalarnikiga o'xshaydi, ular bosqichlar bo'yicha tabaqalanib titrlanmaydi. Ikki negizli bosqichlar bo'yicha dissotsilanish konstantalari sezilarli farq qiladigan kislotalar ($pK_1 < 2,5$ va $pK_2 = 6,5 \div 10$) bosqichma-bosqich tabaqalanib titrlanadi. Agar kislota birinchi bosqich bo'yicha kuchli dissotsilanib, ikkinchi bosqich bo'yicha kuchsiz dissotsilansa, birinchi sinish nuqtasigacha elektr o'tkazuvchanlik kamayadi, undan keyin esa sekin-asta ortadi. Ikkinchi sinish chizig'idan so'ng elektr o'tkazuvchanlik keskin ko'tariladi. Bunga xromat kislotalaning ($pK_1 = 1$ va $pK_2 = 6,5$) titrlanishi misol bo'la oladi (24.8-chizma, a).



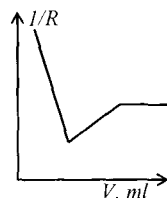
24.7-chizma. Juda kuchsiz kislotalarni titrlash egri chizig'iga gidrolizning ta'siri



24.8-chizma. Ikki negizli kislotalarni ishqor eritmasi bilan titrlash: *a*-xromat kislota; *b*-malein kislota



24.9-chizma. Kuchli kislotani kuchsiz asos eritmasi bilan titrlash egri chizig'i



24.10-chizma. Kislotalar aralashmasini kuchsiz asos eritmasi bilan titrlash egri chizig'i

Agar ikki negizli kislotalarning birinchi bosqich bo'yicha dissotsilanishi nisbatan kam bo'lsa, birinchi sinish nuqtasigacha chiziq egilgan shaklda bo'ladi. Masalan, malein kislota ($pK_1=1,92$ va $pK_2=6,23$) bunga misol bo'la oladi (24.8-chizma, *b*). Kuchli kislotalar kuchsiz asos eritmasi bilan titrlansa (amalda kam qo'llaniladi), ekvivalentlik nuqtasigacha elektr o'tkazuvchanlik keskin kamayib, keyin amalda o'zgarmay qoladi (24.9-chizma).

Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmalarini hatto suvli eritmalarda ham ketma-ket tabaqalab titrlash mumkin. Kislotalar aralashmalarining titrlanish imkoniyatlari ularning pK qiymatlari va konsentratsiyalariga bog'liq.

Hamma vaqt, dastlab, kuchli kislota, so'ngra kuchsiz kislota titrlanadi. Biroq barcha kuchsiz kislotalar ($pK < 4$) ham bunday aralashmalarda aniqlanavermaydi, chegaralanish, asosan, titrlash egri chizig'ida egilgan minimum hosil bo'lishi bilan bog'liq. Agar eritmadagi kislotalarning konsentratsiyasi 0,1 N va undan kichik bo'lsa, titrlash sharoiti birmuncha yaxshilanadi va sinish nuqtasini topish osonlashadi. Kislotalar aralashmalarini titrlashda titrant

sifatida kuchsiz asoslar ishlatish ikkinchi sinish nuqtasini topishni osonlashtiradi; chunki undan keyin elektr o'tkazuvchanlik juda kam o'zgaradi (24.10-chizma). Kuchli va kuchsiz kislotalar aralashmasi berilgan bo'lsa, avval uni kuchli ishqor eritmasi bilan titrlab kislotalarning umumiy miqdorini aniqlash mumkin. So'ngra kuchli kislotani kuchsiz asos eritmasi bilan titrlab kuchli kislota miqdorini aniqlash va natijalar farqi asosida har bir kislotaning miqdori topiladi. Bunda kuchsiz asos o'rnida eritmadagi kuchsiz kislotaning natriyli yoki kaliyli tuzi olinsa, eng yaxshi natija olinadi. Asoslar va ularning aralashmalari, tuzlar va ularning aralashmalarini titrlaganda ham shu tarzda ish yuritiladi.

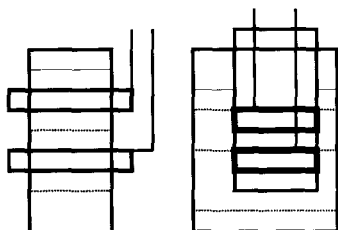
24.5-§. Yuqori chastotali konduktometriya

Yuqori chastotali usul bo'yicha dastlabki tajribalarni J.Blek (1933-y.) o'tkazgan edi. Usulning nazariy masalalari Reyli (1953-y.) va boshqalar tomonidan ishlab chiqilgan. Yuqori chastotali konduktometriya usuli eritmalarning elektr va dielektrik o'tkazuvchanligini o'lchash uchun qo'llaniladi. Bu usul klassik konduktometriya va dielkometriyaning oraliq ko'rinishi sanaladi. Yuqori chastotali usulning konduktometriya usulidan tub farqi dielektrik o'tkazuvchanlikning o'lchash bo'g'ini kattaliklariga keskin ta'siri va bo'g'inda tok zichligining notekis taqsimlanishidir. Uning dielkometriyadan farqi esa yaxshi o'tkazuvchi sistemalarni o'rganishga ham imkon beradi. Yuqori chastotali konduktometriya usuli past chastotali konduktometriyadan va dielkometriyadan ko'ra umumiyroqdir, ya'ni agar elektr o'tkazuvchanlikni o'lchash tekshirilayotgan modda to'g'risida zaruriy ma'lumotlarni berolmasa, dielektrik o'tkazuvchanlikni o'lchash asosida ma'lumot olish mumkin va aksincha. Yuqori chastotali konduktometriya usuli titrlash, eritmalarni tekshirish, namlikni o'lchash, fazaviy o'zgarishlarni o'rganish, sanoatni nazorat qilishni avtomatlashtirish va boshqa masalalarni hal qilish uchun ishlatiladi. Bu usulda elektrodlar eritma bilan bevosita tutashmaganligi uchun elektrod sirtida sodir bo'lishi mumkin bo'lgan hodisalar kuzatilmaydi. Shuning uchun ham uni elektrod materiali bilan eritma tutashmasligi kerak bo'lgan barcha hollarda qo'llash maqsadga muvofiqdir.

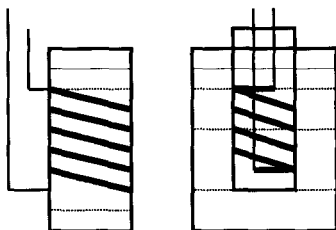
Yuqori chastotali usulning nazariy asoslari elektrolitik bo'g'inning xususiyatlari bilan ko'p jihatdan bog'liq. Usulda, asosan,

ikki tur: sig'im (24.11-chizma) va induksion (24.12-chizma) bo'g'inlar ishlatiladi.

Tajribalar natijalarini to'g'ri talqin etish uchun bo'g'inning o'lchanadigan qiymatlari (G va C) bilan uning maydonida joylashgan materiallarning elektrik xossalari orasidagi bog'liqlikni baholash kerak: $G=f(\epsilon_1, \chi_1, \epsilon_2, \chi_2)$, bu yerda, ϵ_1, χ_1 shishaning va ϵ_2, χ_2 eritmaning dielektrik va elektr o'tkazuvchanliklari. Titrlash masalalarini hal etishda bular yetarli bo'lmaganligi uchun ular qatoriga eritmaning tarkibiga bog'liq bo'lgan qiymat – konsentratsiya (C) ham qo'shiladi va bog'lanish $G=f(\epsilon, \chi, C)$ ko'rinishga ega bo'ladi.



24.11-chizma. Kondensator (sig'im) turidagi elektrolitik bo'g'inning tuzilishi

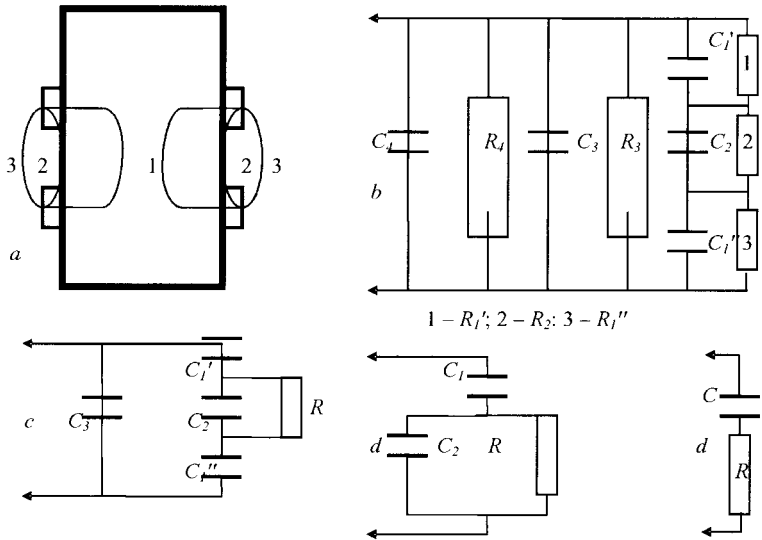


24.12-chizma. Induksion bo'g'inning tuzilishi

Yuqori chastotali bo'g'inning bir necha ko'rinishi mavjud bo'lib, sig'im asosida ishlaydigan bo'g'inlar namunalarining ekvivalent sxemalari 24.13-chizmada tasvirlangan. Bo'g'indan o'tadigan tok tarmoqlanib uch yo'l bo'ylab o'tadi: (24.13-chizma, a) havo, shisha, eritma, shisha, havo (1), havo, shisha, havo (2) va havo (3). Tok birinchi yo'l bo'ylab C'_1, C_2 va C''_1 sig'imlar orqali o'tadi. (C'_1 va C''_1 sig'imlar idish devori dielektrik polarizatsiyasini, C_2 esa tekshiriladigan obyektни ifodalaydi).

Mutlaq o'tkazmaydigan moddalar bo'lmaganligi uchun bo'g'in orqali siljitish toki bilan birgalikda o'tkazish toki ham o'tadi. O'tkazish tokining qiymati idish devorining aktiv qarshiliklari (R'_1 va R''_2) hamda tekshiriladigan obyektning qarshiligiga (R) bog'liq. Bu qarshiliklar tegishli sig'imlarga parallel ulanadi. Ikkinchi yo'ldan tokning o'tishi idish devori bilan bog'liq va u asosiy yo'lga parallel ulanib, C_3 va R_3 qiymatlarga to'g'ri keladi. Uchinchi yo'l faqat havo yoki boshqa biror dielektrik, hamda metall ekran orqali bo'ladi va unga C_4 sig'im va R_4

qarshilik mos keladi. Asosiy yo'lga daxlsiz bo'lgan sig'imlarga keraksiz sig'imlar deyiladi va ular $C_k = C_3 + C_4$ shaklda ifodalanadi. Bo'g'inning sxemasini unga kiradigan ikkinchi darajalilarni chiqarib tashlash hisobiga qisqartirish mumkin. Masalan, «c» sxema to'liq barcha talablarga javob bera oladi.



24.13-chizma. Sig'im turidagi bo'g'in va uning turli ekvivalent elektrik tuzilishlari

Sxemaga qo'sh elektr qavatning ulushi kiritilmagan, chunki uning qarshiligi idish devori va eritmaning qarshiligidan 10 marta kichikdir. Uni yozmaslik natijasida 10^{-4} % xatoga yo'l qo'yiladi, bu esa o'lchash xatosi chegarasidan chiqmaydi. Ch.Reyli «c» sxema uchun quyidagi tenglamani keltirib chiqardi:

$$Y = G + ib,$$

bu yerda,

$$G = \frac{1}{R\omega^2 C_1^2} ; i = \sqrt{-1} ; b = \frac{\omega C_1}{R^2 + \omega^2(C_1 C_2^2 + C_2 C_1^2)} ;$$

$$\frac{1}{R^2 + \omega^2(C_1 + C_2)^2} ;$$

R – eritmaning bo‘g‘in elektrodleri orasiga to‘g‘ri keladigan qismining qarshiligi; C_1 – idish devorining polarizatsiyasi bilan bog‘liq bo‘lgan sig‘im; C_2 – tekshiriladigan eritmaning polarizatsiyasi bilan bog‘liq bo‘lgan sig‘im; ω – bo‘g‘inga beriladigan kuchlanishning chastotasi.

$$Y = G + iB$$

tenglamadan ko‘rinishicha, bo‘g‘inning to‘liq o‘tkazuvchanligi – ikki tarkibiy qismdan iborat: birinchisi to‘liq o‘tkazuvchanlikning haqiqiy qismini, ya‘ni aktiv qismni va ikkinchisi reaktiv qismni tashkil qiladi. O‘tkazuvchanlikning aktiv qismi ionlarning harakati natijasida elektr energiyasining issiqlik energiyasiga o‘tishi va dipol zarrachalar (eritma tarkibidagi aylanishga moyil bo‘lgan qutblangan molekula va atomlar) dielektrik polarizatsiyasining kechikishi (relaksatsiyasi) bilan bog‘liq. Reaktiv tarkibiy qism elektr maydonining o‘zgarishiga mos ravishda molekula va atomlarning polarizatsiyasi bilan bog‘liq.

$$\frac{1}{R} = \sigma$$

qiymat (o‘tkazuvchanlik) deb olinishi mumkin, u holda G va σ orasidagi bog‘lanish 24.14, α -chizma shaklida ifodalanadi. Bunday egri chiziq xarakteristik chiziq bo‘lib, u eng yuqoridagi nuqtani ifodalaydigan barcha omillarni hisobga olish va o‘lchash natijalarini to‘g‘ri talqin qilishni taqozo etadi. Eng yuqoridagi nuqtaga to‘g‘ri keladigan

$$\sigma_m = \omega(C_1 + C_2)$$

qiymatdan tegishli o‘zgartishlardan so‘ng, aktiv tarkibiy qismning shu nuqtadagi qiymatini olish mumkin:

$$G_M = \frac{\omega C_1^2}{2(C_1 + C_2)}$$

Ushbu tenglamadan G qiymatning chastotaga mos ravishda oshishi ko‘rinib turibdi. Eritmaning o‘tkazuvchanligi (σ) uning solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi bilan quyidagicha bog‘langan:

$$\sigma = \frac{\alpha S}{l}, 0$$

bu yerda, l — suyuqlik ustunining uzunligi va S — ko‘ndalang kesim yuzasi. Eng yuqoridagi nuqtada egri chiziqning ko‘rinishi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\alpha = \frac{\omega(C_1 + C_2)}{S}$$

Amalda sig‘im reaktiv qismning o‘tkazuvchanligi bilan emas, balki bo‘g‘inning samarali sig‘imi (C_b) bilan ifodalanadi:

$$C_{\sigma} = \frac{b}{\omega}.$$

Yuqoridagilarni hisobga olsak, tenglama quyidagicha yoziladi:

$$C_{\sigma} = \frac{C_1\tau^2 + \omega C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{\tau^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)}.$$

Ushbu tenglamani tahlil qilish natijasida Reyli quyidagi ikki chegaraviy holni ta’kidlaydi:

$$\tau \rightarrow 0; C_{\sigma} = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}.$$

Bu tenglama ikki ketma-ket ulangan kondensatorning yig‘indi sig‘imini ifodalaydi.

$\tau \rightarrow \infty; C_b = C_1$, chunki bu holda zanjirga faqat idish devorlaridan tuzilgan kondensatorgina ulangan bo‘ladi. Bo‘g‘inning sig‘imi shu qiymatlar orasida o‘zgaradi va

$$\sigma C = \frac{C_1^2}{C_1 + C_2}$$

bo‘ladi. Uning chizmasi C simon shaklga ega (24.14-chizma, b).

Bo‘g‘inning doimiysi. Tutashmagan bo‘g‘inning doimiysi quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$\beta = \frac{\epsilon l}{dk},$$

bu yerda, l – bo‘g‘inning uzunligi va d – diametri; k – idishning shakliga bog‘liq bo‘lgan doimiy son; ϵ – elektrodnlarni ajratib turuvchi dielektrikning o‘tkazuvchanligi. β qiymat tekshiriladigan moddadagi elektr maydoni kuchlanganligi va o‘lchash sezuvchanligini boshqaruvchi elektrik va geometrik kattaliklarni birlashtiradigan konstanta. Ikki muhit qalinliklari nisbati (l/d) bo‘g‘inning tekshiriladigan eritma bilan to‘ldirilganlik koeffitsientini ko‘rsatadi. Bu nisbat qanchalik katta bo‘lsa, kondensatorning elektr maydonida tekshiriladigan modda ko‘p bo‘ladi va uning bo‘g‘in elektrik xususiyatlariga ta’siri idish devorlariga ta’siridan ko‘ra yuqori bo‘ladi.

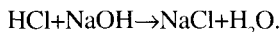
Yuqori chastotali titrlash egri chiziqlarining turli omillarga bog‘liqligi. Titrlash davomida eritmaning kimyoviy tarkibi uzluksiz

o'zgaradi. Natijada eritmaning elektr va dielektrik o'tkazuvchanliklari ham o'zgaradi. Bu o'zgarishlar titrlash egri chizig'ida sinish nuqtalari hosil bo'lishiga olib keladi.

Titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi qator omillarga bog'liq. Bular qatoriga bo'g'inga beriladigan tok chastotasining qiymati, tekshiriladigan modda eritmasining konsentratsiyasi va aktiv yoki reaktiv qismlarning o'lchanishi kiradi.

Tok chastotasi qiymatining ta'sirini 24.15-chizmadan yaqqol ko'rish mumkin. Tokning chastotasi 1 MGs bo'lganda sinish burchagi o'tkir bo'lsa-da, titrlash egri chizig'i to'g'ri chizikli tarkibiy qismlardan iborat bo'lgan Λ -simon shaklda bo'ladi. Zanjirga 18 MGs chastotali tok berilganda chizma shakli V-simon bo'lsa-da, to'g'ri chiziqlardan tashkil topgan emas.

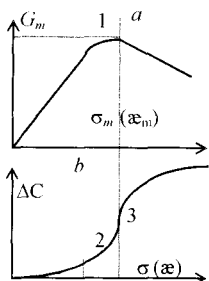
Tokning chastotasi 36 MGs va undan ortiq bo'lganda titrlash egri chizig'i to'g'ri chiziqlardan tashkil topgan V-simon shaklga ega bo'ladi, bunda ekvivalentlik nuqtasining topilish aniqligi ham ortadi. Tok chastotasining ortishi elektrodning cho'kma tomonidan to'silish ta'sirini ham kamaytiradi. Eritmalar konsentratsiyalarining titrlash egri chizig'iga ta'sirini quyidagi kislota-asosli titrlash misolida qarab chiqamiz.



Bu moddalardan iborat aralashmani uch tarkibli aralashma: kislota-asos-erituvchi sistemasi sifatida qarash mumkin. Umumiy holda kislotalarning asosligi va asosning kislotaligiga mos ravishda sistemada bir yoki bir necha tuz hosil bo'ladi. Titrlash bilan bog'liq bo'lgan barcha masalalarni muhokama qilish uchun fazoviy chizmadan foydalanib, turli tekisliklarga *xarakteristik tasvirlarni* tushiramiz.

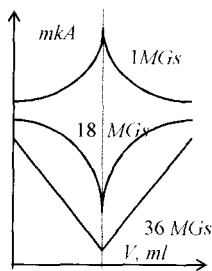
Tasvirlarda eritmalarning tarkibi to'g'ri chiziq bilan ifodalanadi. Masalan, D erituvchi deb olinsa, *d* tarkibli A va B aralashmaga erituvchi qo'shilganda, Dd tarkibli eritma olinadi. Bu eritmalarga to'g'ri keladigan nuqtalarda A va B moddalar konsentratsiyalari bir xil bo'ladi (24.16-chizma).

Olingan misolda biz to'rtta binar sistemaga egamiz: $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ va $\text{HCl}-\text{NaOH}$. Titrlash suv muhitida o'tkazilganligi uchun oxirgi sistema $\text{HCl}-\text{NaOH}$ bizni qiziqitmaydi. Agar biror o'zgarish chastotada qolgan uch sistema uchun aktiv qismning konsentratsiyaga bog'liqlik chizmasi tuzilsa, quyidagilarni olamiz (24.17-chizma, a).

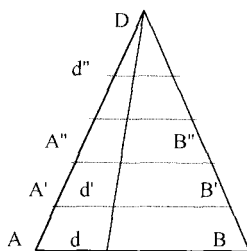


24.14-chizma.

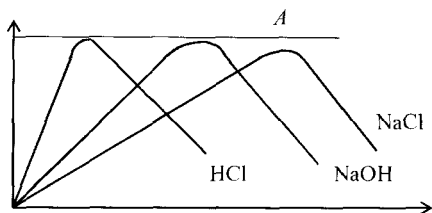
O'tkazuvchanlik aktiv qismining (a) va bo'g'in sig'imining (b) elektr o'tkazuvchanlikka bog'liqligi. 1-past o'tkazuvchanlik sohasi; 2-sinish nuqtasi; 3-o'rta nuqta



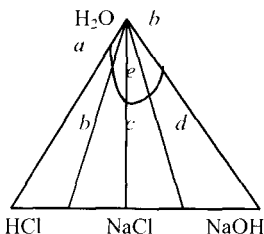
24.15-chizma. Yuqori chastotali titrlash egri chizig'ining bo'g'inga beriladigan tokning chastotasiga bog'liqligi



24.16-chizma. Uch tarkibiy qisimli sistemalarda moddalar tarkibi o'zgarishi qonuniyatlari



24.17-chizma. O'tkazuvchanlik aktiv qismining 10 MGs chastotadagi elektrolitlar konsentratsiyasiga (a) bog'liqligi va HCl-H₂O-NaOH sistemasida maksimumlarga to'g'ri keladigan chiziqlar (b)



Ularning barchasi toza erituvchining xossalariga bog'liq bo'lgan yagona bir nuqtadan chiqib, turli konsentratsiyalarda maksimumga ega bo'ladi.

Bu konsentratsiyalar tarkib uchburchagida (24.17-chizma, b) a, c, e nuqtalar bilan belgilangan. Shunday egri chiziqlarni uchburchak uchidan uning asosiga yo'nalgan kesimlar bo'ylab tushirib, egri chiziqlarning maksimumdan o'tgan nuqtalari asosida tarkiblarni aniqlaymiz. Bu tarkiblarni uchburchakning kislot va asoslar yarimtirlanish nuqtalariga mos keladigan b va d nuqtalariga joylashtiramiz, natijada a, b, c, d, e nuqtalarni olamiz. Bu nuqtalar

maksimumlarga mos kelib, kislota va asos nisbatlari o'zgarishida maksimumning holati qanday o'zgarishini ko'rsatadi.

Dielkometriya yuqori chastotali kuchlanish yordamida dielektrik o'tkazuvchanlikni bevosita o'lchashga asoslangan. O'lchash uchun yuqori chastotali usulda ishlatiladigan bo'g'in yaroqli bo'lib, dielektrik o'tkazuvchanlikni o'lchash uchun elektrolitsiz sistemalar ($R \rightarrow \infty$) yoki katta chastotali tok talab qilinadi, buning uchun o'lchash tebranish zanjirida, yoki ko'priqli sig'im qurilmasida o'tkaziladi.

Shu tarzda o'lchangan nisbiy dielektrik o'tkazuvchanlik ($\epsilon = c/c_0$) etalon eritmalarni darajalash orqali yoki aniq kondensatorlar yordamida topiladi. Dielektrik o'tkazuvchanlik qiymatlari asosida moddalarning tozaligini tekshirish, sinash va aniqlash mumkin. Bundan tashqari dielektrik o'tkazuvchanlikning titrlash davomida o'zgarishi asosida titrlashning oxirgi nuqtasi topiladi (dielkometrik yoki dekametrik titrlash).

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Tokning chastotasi bo'yicha konduktometriya usullari qanday turlarga bo'linadi?
2. Tutashgan va tutashmagan konduktometrik usullar nimasi bilan farq qiladi?
3. Bevosita va bilvosita konduktometrik usullarda aniqlashlar qanday amalga oshiriladi?
4. Solishtirma va molekulyar (ekvivalent) elektr o'tkazuvchanlikning mohiyatini tushuntiring? Ular o'zaro qanday bog'langan?
5. Konsentratsiya, ionlar tabiati, harorat va erituvchining tabiati bilan elektr o'tkazuvchanlik orasida qanday bog'lanish mavjud?
6. Ekvivalent elektr o'tkazuvchanlikning konsentratsiyaga bog'liqligi chizmada qanday tasvirlanadi?
7. Past chastotali konduktometriya usulida polyarizatsiya hodisalari nimalarga bog'liq?
8. Polyarizatsiyaga elektrod materiali va elektrod sirt yuzasining ishlanganligi qanday ta'sir ko'rsatadi?
9. O'zgaruvchan tokning chastotasi elektrodning polyarizatsiya hodisalariga ta'siri qanday?

10. *Konduktometrik titrlashda qaysi reaksiyalardan foydalaniladi?*
 11. *Elektr neytrallik qoidasi va tenglamalari konduktometrik titrlashda qanday ahamiyatga ega?*
 12. *Titrlash egri chiziqlarining shakli va modda tabiati orasidagi bog'liqlik qanday?*
 13. *Aralashmalarni titrlash egri chiziqlari qanday bo'ladi va ular nimalarga bog'liq?*
 14. *Tokning chastotasi bilan titrlash egri chizig'ining shakli orasidagi bog'liqlikni tushuntirib bering?*
 15. *Titrlash egri chizig'i shakliga konsentratsiya qanday ta'sir ko'rsatadi?*
 16. *Yuqori chastotali konduktometriya usuli qanday sohalarda qo'llaniladi?*
 17. *Dielkometriya usuli nimaga asoslangan va qayerlarda qo'llaniladi?*
 18. *Hajmi 50 ml bo'lgan xlorid kislota eritmasini 0,1000 N NaOH eritmasi bilan titrlaganda quyidagi natijalar olingan bo'lsa, kislotaning konsentratsiyasi, titri va massasi qanday bo'lgan?*

V, ml	0	2	4	6	8	10
R, Om	664	915	1490	1580	1010	740

19. *Hajmi 50 ml bo'lgan NaOH va NH₄OH aralashmasini 0,0200 M xlorid kislota eritmasi bilan titrlaganda quyidagi natijalar olingan:*

	V, ml	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
A	(1/R)·10 ³	6,3	5,41	4,52	3,62	3,71	4,80	5,85	6,93	9,0	12,1	15,1
B	(1/R)·10 ³	5,68	4,46	3,21	–	3,02	3,85	4,67	5,49	7,0	10,82	14,53
C	(1/R)·10 ³	6,62	5,91	5,30	4,67	4,06	–	4,44	5,68	7,78	12,0	16,22

Aralashmadagi asoslarning konsentratsiyalari va massalari topilsin.

20. *Ftorid kislotani aniqlash uchun uning standart eritmalarining elektr o'tkazuvchanligi o'lchangan:*

c _{HF} , mol/l	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
α·10 ⁴ , Om ⁻¹ ·sm ⁻¹	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Shu qiymatlar asosida darajalash chizmasini lg α -lg ϵ koordinatalarida tuzing va ftorid kislota eritmasining elektr o'tkazuvchanligi asosida konsentratsiyasini toping:

Variantlar	A	B	C	D	E	F
$\alpha \cdot 10^4$	3,2	9,4	15,6	17,4	20,6	27,8

21. Bariy xloridning 30,00 ml eritmasini 0,2000 N sulfat kislota eritmasi bilan yuqori chastotali usulda titrlaganda quyidagi qiymatlar olingan bo'lsa, kislota eritmasining konsentratsiyai va 1000 ml eritmadagi massasi topilsin:

	V, ml	2	4	6	8	10	12	14
A	G, mkA	62	43	29,5	22	19,2	16,6	13,8
B	G, mkA	68,3	50,5	34,4	27,9	21,5	13,5	6,3
V	G, mkA	71	55	38,9	31	24,4	17,9	11,4

22. Hajmi 50 ml bo'lgan xlorid kislotani normalligi c_N natriy gidroksid eritmasi bilan titrlaganda quyidagi natijalar olingan:

V_{NaOH} ml	$W \cdot 10^3 (Om^{-1})$				
	$c_N=0,01$	$c_N=0,1$	$c_N=0,5$	$c_N=1,0$	$c_N=1,5$
0	1,5	2,0	4,5	6,3	8,7
2	1,1	1,4	3,0	4,1	5,8
4	0,7	0,9	1,5	1,9	2,9
6	0,6	0,7	1,5	2,4	2,7
8	1,0	1,2	2,3	3,3	4,1
10	1,4	1,6	3,0	4,2	5,5

Eritmadagi xlorid kislotaning massasini aniqlang.

SPEKTROSKOPIK ANALIZ USULLARI

25.1-§. Elektromagnit nurlanish spektri

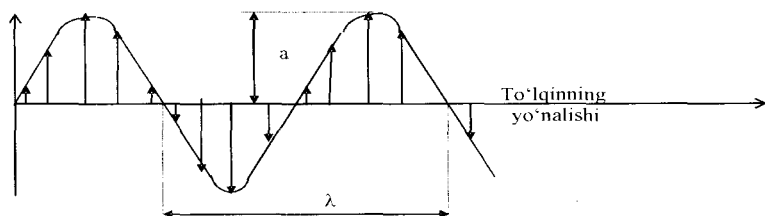
Spektroskopik analizga elektromagnit nurlarning tekshiriladigan modda bilan o'zaro ta'sirini o'rganishga asoslangan usullar kiradi. Elektromagnit nurlarning modda bilan o'zaro ta'siri moddaning xossalari o'zgartiradi, natijada, u nur chiqarishi, yutishi yoki sochishi mumkin. Bu o'zaro ta'sir tekshiriladigan moddaning xossalari ifodalaydigan signallarning paydo bo'lish jarayoni, deb qaralishi mumkin. Signalning chastotasi moddaning spetsifik xossalari aks ettirsa, uning intensivligi moddaning miqdori ifodalaydi.

Kimyoviy analiz uchun ishlatiladigan elektromagnit nur spektri keng chastotalar ($10^6 \div 10^{20}$ Gs) va to'liq uzunliklar ($10^2 \div 10^{-12}$ m) oraliqini o'z ichiga oladi. Unga radioto'liq ($10^6 \div 10^8$ Gs va $10^2 \div 1$ m), issiqlikdan nurlanish, ultrabinafsha, ko'rinadigan yorug'lik, infraqizil, rentgen ($3 \cdot 10^{17} \div 10^{20}$ Gs va $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-12}$ sm) nurlari va boshqalar kiradi.

Elektromagnit nurlanishning nazariyasini 1865-yilda J.S.Maksvell yaratgan. 1888-yilda esa bunday nurlanish G.Gers tomonidan tajribada olingan. Radioto'liq sohasidagi elektromagnit nurlanish makroskopik obyektlardan (antennalar, uzatgichlar) tarqatiladi va ular yordamida qabul qilinadi. Optikaviy (infraqizil, ko'rinadigan va ultrabinafsha) va rentgen sohalaridagi spektrlar modda energetik holatlaridagi o'zgarishlar tufayli hosil bo'ladi. Bunday nurlanish chastotalar farqi kichik bo'lgan juda ko'p to'liqlarning to'plamidan iborat. Shuning uchun ular bir xil fazalar nisbatlariga ega emas. Radioto'liqli nurlarda interferensiya kuzatiladi. Optik nurlanishda esa interferensiya hodisasi uni bir necha bo'lakka bo'lgandan so'ng kuzatiladi. Bu ikki soha orasidagi qarama-qarshilik lazer nurlari (optik soha) ixtiro (Basov, Proxorov – 1954-y., Shavlav, Tauns – 1958-y., Meyman – 1960-y.) etilgach, bartaraf etildi. Mikrosistemalar lazer ta'siridan optik oraliqda kogerent (tutashgan) nurlar chiqaradi. Bu esa elektromagnit nurlanishning birligini ko'rsatadi.

Elektromagnit nurlanish to'liqin va yorug'lik fotonlari xossalari ega. Elektromagnit nurlanishning tarqalishini to'liqin shaklida tasavvur qilish qulay. Bu holda elektromagnit to'liqin tezlik, chastota, uzunlik va amplituda bilan ifodalanadi. Elektromagnit nurlarning tarqalishi uchun (tovush to'liqinlaridan farqli ravishda) o'tkazish muhiti talab etilmaydi, ya'ni u vakuumda ham tarqalaveradi. Nurlanish energiyasining yutilish va chiqarish hodisalarini tushuntirish uchun faqat to'liqin modeli yetarli emas. Shuning uchun u to'liqin modeli bilan bir qatorda diskret zarrachalar dastasi – fotonlar shaklida ham tasvirlanadi. Fotonlar energiyasi nurlanishning chastotasiga o'xshash.

Nurlanishning to'liqin xossasi. Elektromagnit nurlanish to'liqin tarqalishi shaklida qaralganda, uning yo'nalishi elektr va magnit vektorlari ko'rinishida tasvirlanadi (25.1-chizma). Elektr maydon kuchlanganligining vektori muayyan payt kuchlanganlik qiymatiga mos bo'ladi. 25.1-chizmadan ko'rinadiki, elektr maydon kuchlanganligining vaqt bo'yicha o'zgarish egri chizig'i sinusoidal tuzilishga ega.



25.1-chizma. Monoxromatik nurlanish oqimining to'liqin uzunligi (λ) va amplitudasi (a)

Elektr maydonining kuchi moddaning yutish, qaytarish, sindirish va o'tkazish kabi xossalari bilan belgilanadi. To'liqinning har bir navbatdagi maksimumining fazoda olingan nuqta orqali o'tishi uchun zarur bo'lgan vaqt *nurlanish davri* (T) deb ataladi. Maydonning har bir sekunddagi tebranishlar soni *chastota* (ν) deyiladi: $\nu=1/T$, *Gs*. Shuni ta'kidlash kerakki, chastota manbaga bog'liq bo'lib, nur tarqalayotgan muhitga bog'liq emas. To'liqinning tarqalish tezligi (v_i) esa, aksincha, muhit va chastotaga bog'liq (i indeks tezlikning chastotaga bog'liqligini ko'rsatadi). To'liqinning ikkita qo'shni maksimumi yoki minimumi orasidagi

masofa *to'liqin uzunligi* (λ) deyiladi. To'liqin uzunligi, spektrning sohasiga ko'ra, turli birliklarda ifodalanadi. Masalan, rentgen va uzoq ultrabinafsha sohalarda angstremlarda ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$), ko'rinadigan va ultrabinafsha sohalarda nanometr ($1 \text{ nm} = 10^{-9} \text{ m}$), infraqizil sohada – mikrometr ($1 \text{ mkm} = 10^{-6} \text{ m}$) tarzida ifodalash qulaydir. To'liqin uzunligining chastotaga ko'paytmasi *nurlanish tezligini* ifodalaydi $v_i = v\lambda_i$. Nurlanishning vakuumdagi tezligi ($\sim 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$) chastotaga bog'liq emas. Demak, vakuumda $c = v\lambda \approx 3 \cdot 10^8 \text{ m/s}$. Boshqa muhitlarda elektromagnit nurlanish maydoni muhitdagi elektronlar bilan to'qnashadi, natijada uning tezligi kamayadi. Nurlanishning havodagi tezligi uning vakuumdagi tezligidan atigi 0,03 % kam bo'lganligi uchun amalda vakuumdagi tezlikka teng, deb olinishi mumkin.

Elektromagnit nurlanishni izohlash uchun to'liqin soni (ν) tushunchasi ham ishlatiladi: $\nu = 1/\lambda$. To'liqin soni sm^{-1} birlikda o'lchanadi va u 1 sm masofada joylashadigan to'liqinlar sonini ko'rsatadi. Har qanday nurlanish quvvat va intensivlik bilan tasvirlanadi. *Nurlanishning quvvati* (W) berilgan yuzaga bir sekunda tushayotgan energiya oqimiga teng. *Nurlanishning intensivligi* (I) jismning burchak birligiga to'g'ri keladigan quvvatdir.

Nurlanishning diskret xossalari. Nurlanishni muayyan energiyaga ega bo'lgan diskret zarrachalar dastasi (fotonlar yoki kvantlar) sifatida ham qarash mumkin. Fotonning energiyasi nurlanish chastotasiga bog'liq:

$$E = h\nu,$$

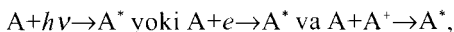
bu yerda, h – Plank doimiysi ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$). Energiyani to'liqin uzunligi yoki to'liqin soni orqali quyidagicha ifodalash mumkin:

$$E = \frac{hc}{\lambda} = hc\nu.$$

Ushbu tenglamadan ko'rinadiki, to'liqin soni ham chastota singari energiyaga mos ravishda bog'langan. Elektromagnit nurlanishning spektri juda katta to'liqin uzunligi va sohasini o'z ichiga oladi. Masalan, rentgen nurlanishi ($\lambda \approx 10^{-10} \text{ m}$) fotoning energiyasi qizigan volfram simi chiqargan nurlanish ($\lambda \approx 10^{-6} \text{ m}$) energiyasidan taxminan o'n ming marta kattadir.

25.2-§. Elektromagnit nurlanishning paydo bo'lishi. Atomlarning spektrlari

Har bir atom va molekula muayyan cheklangan sondagi diskret yoki kvantlangan energetik holatlarga ega bo'ladi. Moddalarning energiyasi eng kichik bo'lgan turg'un holatiga *asosiy energetik holat* deyiladi, uning energiyasi E_0 deb belgilanadi. Agar atom yoki molekula (bundan keyin atom) yetarli energiyaga ega bo'lgan biror zarracha bilan to'qnashsa, u qo'zg'atilgan (g'alayonlangan) energetik holatga o'tishi mumkin:



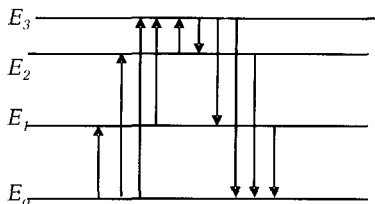
bu yerda, A^* – qo'zg'atilgan zarracha; e – elektron, A^+ – ionlashgan atom, $h\nu$ – chastotasi ν bo'lgan fotonning energiyasi. Har qanday atomning bitta asosiy va bir nechta qo'zg'atilgan holatlari – E_1, E_2, E_3, \dots bo'ladi. 25.2-chizmada atomlarning energetik holatlaridagi o'tishlar sxematik tarzda tasvirlangan. Odatda, atomlarni qo'zg'atilgan holatga o'tkazish uchun energiya manbalari sifatida alanga, elektr yoyi, tokning uchqun razryadi, elementar zarrachalar (elektron, proton, neytron va boshqalar) bilan bombardimon qilish, lazer nurlari va boshqalar ishlatiladi.

Har bir atom muayyan kvantlarnigina ($h\nu$) yutadi va chiqara oladi. Shunga ko'ra, har bir atom o'ziga xos spektral chiziqlarga ega. Bunday chiziqlar ayni atom uchun xususiy chiziqlar bo'lib, ular shu atomni topishga yordam beradi. Atomning yutadigan energiyasini $h\nu_{kn}$ va chiqargan energiyasini $h\nu_{nk}$ deb belgilaymiz. Odatda, $h\nu_{kn}=h\nu_{nk}$ bo'ladi.

Atom yuqoriroq energetik holatdan pastroq energetik holatga yoki asosiy energetik holatga qaytsa, muayyan issiqlik yoki nur energiyasi chiqaradi. Bu chiqarilgan energiya tegishli energetik holatlar energiyalari farqiga teng bo'ladi, ya'ni

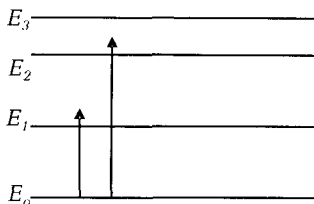
$$E_3-E_2=h\nu_{32}; E_2-E_1=h\nu_{21} \text{ va } E_1-E_0=h\nu_{10},$$

bu yerda, indekslar energetik holatlarni, qo'sh raqamlar qaysi energetik holatdan qaysisiga o'tishni ko'rsatadi (masalan, 21 – ikkinchi energetik holatdan birinchi energetik holatga o'tishdagi ν qiymatini ifodalaydi).



25.2-chizma. Atomlarning energetik holatlaridagi o'tishlar:

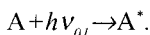
$$E_0 - \text{qo'zg'atilmagan va } E_1, E_2, \\ E_3 - \text{qo'zg'atilmagan holatlar}$$



25.3-chizma. Atomlarga beriladigan nur kvantlarining yutish kvantlariga mos kelmasligi

Shuni ham aytish kerakki, agar atomga beriladigan energiya uning yutish energiyasidan katta yoki kichik bo'lsa (25.3-chizma), atom yorug'lik kvantlarini sochadi va ular atomlarga urilib chiqib ketadi.

Yorug'likning tarqalish koeffitsienti $1/\lambda^4$ ga teng. Energetik holatlar orasidagi o'tishlar o'z-o'zidan yuzaga keladigan (spontan) o'tishlardir, ular to'qnashuv tufayli yoki to'qnashuvsiz bo'lishi mumkin:



Qo'zg'atilmagan holatdagi atomlar spontan ravishda ko'p energiya chiqaradi. Bu energiya Eynshteyn koeffitsienti yordamida quyidagicha ifodalanadi:

$$A_{ik} = 1/\tau_i \text{ yoki } \tau_i = 1/A_{ik}$$

Energiya o'zgarishi (δE) bilan zarrachaning yashash davri (τ) orasidagi bog'liqlik Geyzenberg tomonidan quyidagicha ifodalangan:

$$\delta E \tau \approx h$$

Zarracha asosiy holatda cheksiz uzoq vaqt yashagani uchun

$$\delta E \approx h/\tau_{(\infty)}$$

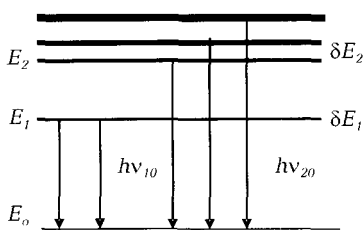
bu holatning energiyasi juda kichik bo'ladi. Qo'zg'atilmagan holatda esa zarracha juda kam vaqt (o'rtacha taxminan 10^{-8} sek) yashaydi. Shuning uchun ham

$$\delta E \approx h/\tau$$

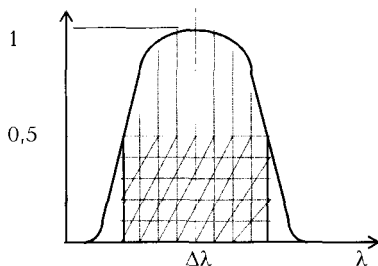
ifodaga ko'ra zarracha energiyasi juda katta bo'ladi. 25.4-chizmada energiyaning kattaligi yo'g'onlashgan chiziqlar bilan tasvirlangan. Eng yo'g'on chiziq energiyaning eng ko'pligini, ingichkarog'i – kamroqligini ko'rsatadi.

Atom qo'zg'atilmagan holatlarning turli pog'onalaridan yorug'lik chiqargani uchun bu yorug'likning to'lqin uzunligi har xil bo'ladi,

ya'ni u *monoxromatik* bo'lmaydi. Agar atom bir xil to'lqin uzunligiga ega bo'lgan yorug'lik chiqarsa, bunday yorug'lik *monoxromatik* bo'ladi. Atom bir xil foton energiya chiqarsa, uning spektri bitta chiziqdan iborat bo'ladi. Aslida esa atom chiqaradigan fotonlar ko'p bo'ladi, shuning uchun spektrdagi chiziqlar soni ham ko'p bo'ladi. Yarim to'lqin shaklida tasvirlangan (25.5-chizma) spektr balandligining yarmini o'z ichiga olgan soha *spektral chiziqning yarim kengligi* ($\Delta\lambda$) deyiladi.



25.4-chizma. Atomning qo'zg'atilgan va qo'zg'atilmagan holatlardagi energiyalarining sxematik tasviri



25.5-chizma. Spektr chizig'i va uning yarim kengligi

Har bir atom spektr chizig'ining yarim kengligi o'zgarmas bo'lganligi uchun unga *spektral chiziqlarning tabiiy kengligi* deyiladi. Spektr chizig'ining tabiiy kengligi 10^{-5} nm bo'lsa (u ancha tor soha bo'lganligi uchun), uni monoxromatik deb qarash mumkin. Biroq, tabiatda mutlaq monoxromatik yorug'lik yo'q.

Energetik holatlarning energiyalari orasidagi farqlar quyidagicha

$$(E_1 \pm \delta E_1) - (E_0 \pm \delta E_0) = h(\nu_{10} \pm \delta \nu_{10})$$

yoki $(E_1 - E_0)/h \pm (\delta E_1 - \delta E_0)/h = \nu_{10} \pm \delta \nu_{10}$

shaklda ifodalanadi. Bu qiymat har bir atom uchun muayyan $\delta \nu$ ga teng.

Spektral chiziqlar tabiiy yarim kenglikdan tashqari intensivlik va muayyan o'ringa ham ega. *Intensivlik* tushunchasi aniq tushuncha emas, u umumiy tushunchadir, chunki biz qanday nur sochuvchi obyektini olmaylik, uning faqat bir $\delta\beta$ burchak ostidagi qisminigina kuzatamiz. Aniqlanadigan elementning chiqarish spektrining

intensivligi (I) bilan uning konsentratsiyasi orasida quyidagicha mutanosib bog'liqlik bor:

$$I=ac,$$

bu yerda, a – mutanosiblik koeffitsienti, c – spektri o'lchanayotgan elementning konsentratsiyasi.

Chizqlarning spektrdagi o'rni. Valent elektronlar atomlar spektrlarining yuzaga kelishida asosiy ahamiyat kasb etadi. Ikkita energetik holat orasidagi o'tishlarda muayyan to'liq uzunligiga ega bo'lgan spektral chiziq yuzaga keladi. Atom yutgan energiyasini chiqarayotganda hosil bo'ladigan bu spektral chiziq atomning asosiy xarakteristikasi bo'lib, u muayyan atomni *sifat* jihatdan topishga imkon beradi. Har qanday atom muayyan ichki energiyaga ega. U qo'zg'atilgan holatda faqat shunga mos bo'lgan energiyani yutishi va, demak, chiqarishi mumkin. Shuning uchun ham atomlarning spektrlari chiziq shaklida bo'ladi. Analitik ahamiyatga molik spektral chiziqni olish uchun quyidagi *tanlash qoidalari* bajarilishi kerak.

1. Bosh kvant son istalgan qiymatga o'zgarishi (Δn – istalgan son) mumkin.
2. Elektron o'tishlari faqat azimutal kvant soni birga teng bo'lgan orbitalar orasida bo'lishi kerak, ya'ni $\Delta l = \pm 1$. Boshqacha qilib aytganda, s orbitaldan d orbitalarga, p orbitalardan f orbitalarga va hokazo o'tishlar taqiqlangan, s orbitaldan p orbitalga, p orbitalardan d orbitalarga va hokazo o'tishlarga ruxsat etilgan (25.6-chizma).
3. Bittadan ortiq elektron qo'zg'atiladigan o'tishlar taqiqlangan.
4. Elektron bir pog'onadan boshqasiga o'tganda uning spinini o'zgarimasligi kerak, ya'ni spin o'zgarishlari bilan bo'ladigan o'tishlar taqiqlangan.

Elektron o'tishlarda bosh kvant son istalgan qiymatga o'zgarishi mumkinligi uchun istalgan p holatdan elektron 2 s holatga o'tishiga ruxsat etiladi. Mazkur o'tishlar natijasida hosil bo'ladigan chiziq to'plamiga *bosh to'plam* deyiladi. Uning chastotasi

$$\omega = 2s - mp \quad (m=2,3,4,\dots),$$

ya'ni ω chastota elektronning mp ($m=2,3,4,\dots$) holatlardan o'tishi natijasida nurlanadi. Litiy atomining spektrida, shuningdek, *birinchi qo'shimcha* yoki *kemtik* (diffuz) chiziq bo'lib, uning chastotasi

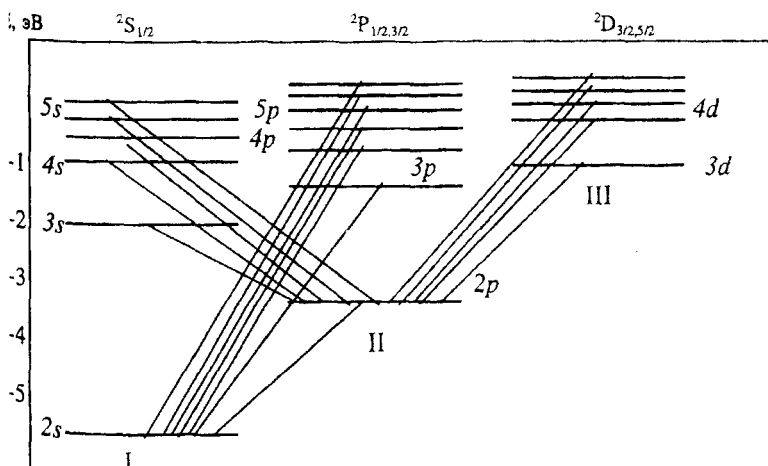
$$\omega = 2p - md \quad (m=3,4,5,\dots)$$

Ikkinchi qo‘shimcha (keskin) to‘plam ancha keskin ifodalanib, uning chastotasi

$$\omega = 2p - ms \quad (m=3,4,5,\dots)$$

Ko‘rsatib o‘tilgan to‘plamlardan tashqari boshqa to‘plamlar ham mavjud, biroq, kitobni ortiqcha material bilan to‘ldirishdan cheklanish maqsadida, mazkur muhim to‘plamni ko‘rib o‘tishning o‘zi yetarlidir.

Bolsman taqsimotiga ko‘ra, ko‘p sonli atomlar energiyasi eng kam holatda bo‘ladi. Litiy atomida (25.6-chizma) nur sochadigan optik elektron $2s$ sathda joylashgan bo‘lib, uning eng yaqin qo‘zg‘atilgan holati $2p$ sathga to‘g‘ri keladi.



25.6-chizma. Litiy atomi energetik sathlarining sxemasi:
I bosh to‘plam; II keskin to‘plam; III kemptik (diffuz) to‘plam

Bolsman taqsimotiga asosan, bu holatda eng ko‘p qo‘zg‘atilgan atomlar bo‘ladi. Shuning uchun ham $2p$ holatdan $2s$ holatga o‘tishda paydo bo‘ladigan nurlanish chizig‘i eng intensiv bo‘ladi. Odatda, atomning birinchi qo‘zg‘atilgan holati bilan asosiy energetik holati orasidagi o‘tishlarda hosil bo‘ladigan nurlanish chizig‘i eng intensiv

bo'ladi, bu chiziqqa *rezonans chiziq* deyiladi. Lity atomi uchun bu chiziqning chastotasi

$$\omega = 2s - 2p$$

bo'lib, $2p$ dan $2s$ ga o'tishda ω chastota nurlanadi. Birinchi qo'zg'atilgan holatdan o'tishdagi hamma rezonans chiziqlar muhim analitik ahamiyatga ega. Bu chiziqlarning intensivligi katta bo'lganligi uchun ular sezuvchanlikni oshiradi. Bu chiziqlar elementlarni sifat jihatdan topish maqsadida qo'llaniladi. Ishqoriy metallarning rezonans chiziqlarini qo'zg'atish uchun kam energiya talab etilgani holda, metallmaslar uchun esa talab etiladigan energiya juda katta bo'ladi. Buning oqibatida rezonans chiziqlar ko'rinadigan spektr sohasidan vakuum ultrabinafsha sohaga siljiydi. Buni quyidagi qatordan ko'rish mumkin:

$$\text{Na } 589,0\text{--}589,6 \text{ nm} \rightarrow \text{Si } 251,6 \text{ nm} \rightarrow \text{P } 177,6 \text{ nm}.$$

Vakuum ultrabinafsha sohada havo va boshqa gazlar analizga xalaqit beradi, shuning uchun tajriba o'tkazish ancha qiyin bo'ladi. Binobarin, atom spektroskopiyasi usullari, asosan, metallarni aniqlash uchun ishlatiladi.

Barcha elektron o'tishlari soni va, demak, element spektridagi chiziqlar soni tashqi elektronlarning soni va joylashishi bilan belgilanadi. Atomlarning tashqi elektronlar soni kam bo'lganligi uchun ularning spektrlaridagi chiziqlar soni ham kam bo'ladi. Davriy sistema yonaki guruhlaridagi metallarning spektrlarida chiziqlar soni ko'p bo'ladi. Elementlarning spektral chiziqlari maxsus atlaslarda keltirilgan. Ular asosida har qaysi elementning spektral chizig'i topiladi va tegishli analitik xulosalar qilinadi.

Spektral chiziqlarning intensivligi. Harorat yuqori ($>3 \cdot 10^3$ K) bo'lganda tekshiriladigan element plazma holida bo'ladi. Plazma deb, elektr o'tkazadigan kvazineytral (qariyb neytral bo'lgan) atom, molekula va ionlardan iborat nur sochuvchi qo'zg'atilgan va erkin holatdagi elektronlardan iborat gazga aytiladi.

Agar barcha asosiy jarayonlar (qo'zg'atish, ionizatsiya) qaytar bo'lsa va sistema energiya yo'qotmasa, bunday sistema *termodinamik muvozanatda* bo'ladi. Bu vaqtda spektral chiziqlarning intensivligi quyidagi formula bilan ifodalanadi:

$$I = \frac{h\nu}{4\pi} A_{10} N_o \frac{g_1}{N(T)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right),$$

bu yerda, A_{10} – Eynshteyn bo'yicha o'tish ehtimoli; N_o – asosiy energetik holatdagi atomlar soni; g_1 – yuqori energetik holatning statistik massasi; $N(T)$ – holatlar to'plami; T – mutlaq harorat. Ushbu tenglamadan ko'rinishicha, asosiy holatdagi atomlar soni spektral chiziqning intensivligiga mutanosibdir. Bundan tashqari, chiziqlarning intensivligi elementning tabiati va energetik o'tishlarning turiga ham bog'liq. Atomlar spektrlariga haroratning ta'siri kattaligini yuqoridagi tenglamadan ko'rish qiyin emas. Haroratning oshishi ionlanishning sezilarli ortishiga olib keladi:

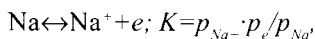
$$\alpha = \frac{N^+}{N^+ + N},$$

bu yerda, N^+ – ionlashgan atomlar soni; N – neytral (ionlashmagan) atomlar soni; α – ionlanish darajasi. Ionlanish darajasining haroratga bog'liqligi Sax tenglamasi yordamida quyidagicha ifodalanishi mumkin:

$$\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = -5040 \frac{E_1}{T} + \frac{5}{2} \log Z_{A^+} + \log Z_A,$$

bu yerda, E_1 – ionlanish energiyasi. Bu tenglamadan ko'rinishicha, haroratning oshishi intensivlikning avval ortishiga va muayyan maksimumga yetgandan keyin esa kamayishiga olib keladi. Maksimumga mos keladigan harorat berilgan element uchun optimal hisoblanadi. Shu bois aniq natijalar olish uchun har qanday aniqlash plazmaning harorati shu qiymatga yaqin bo'lganda o'tkazilishi kerak.

Spektral chiziqlarning intensivligi haroratdan tashqari boshqa elementlarning ishtirokiga ham bog'liq. Ayniqsa, qiyin uchuvchan va kam dissotsilanuvchi fosfat, sulfat, silikat singari anionlar spektral chiziqlarning intensivligini kamaytiradi. Oson ionlashuvchi natriy, kaliy singari metallar ishtirokida spektral chiziqlarning intensivligi ortadi. Masalan, natriy kaliy ishtirokida analiz qilinsa, elektronlarning parsial bosimi ortadi va natriyning ionlanish muvozanati siljiydi. Buni massalar ta'siri qonuni asosidagi quyidagi ifodadan ko'rishimiz mumkin:



bu yerda, p_{Na} , p_{Na^+} , p_e – natriy atomi, natriy ioni gazlari va elektronlarining parsial bosimlari. Elektronlar parsial bosimining

ortishi neytral natriy atomlarining ko‘payishiga olib keladi. Buning oqibatida natriyning analitik konsentratsiyasi o‘zgarmagan bo‘lsa-da, uning spektral chiziqlarining intensivligi ortadi. Boshqa ishtirok etuvchi elementlar ta‘siridan intensivlikning bunday oshishiga *matritsa effekti* deyiladi. Umuman olganda, anionlar bug‘lanish va dissotsilanish, kationlar esa ionlanish va qo‘zg‘atish jarayonlariga ta‘sir etadi. Shu bois ham tekshirish past haroratda o‘tkazilganda analizga anionlar, yuqori haroratda o‘tkazilganda – kationlar xalaqit beradi. Miqdoriy analizni amalga oshirganda bu hol hisobga olinishi kerak. Qo‘zg‘atilgan plazmaning fazaviy kengayishi va unda haroratning o‘zgarishi kuzatilgani uchun plazma teskari spektral chiziqlarni yutadi. Bu jarayon Kirxgofning *chiqarish va yutilish inversiyasi qonuni* deb yuritiladi. Bu hodisa rezonans chiziqlarda ko‘proq uchraydi va zarrachalar soni bilan intensivlikning bog‘liqligini o‘zgartiradi. Plazmaning tashqi sohasi sovuqroq bo‘ladi, bu sohada doppler kengayishi undan issiqroq bo‘lgan markaziy sohada kam bo‘ladi. Shuning uchun chiziqlarning markazida yutilish katta bo‘ladi. Atlaslarda bunday chiziqlar *R* (reversal – teskari) indeksi bilan belgilanadi.

25.3-§. Molekulalarning spektrlari

Atomlarning spektrlaridan farqli ravishda molekulalarning spektrlari ancha murakkab bo‘lib, ular elektron, tebranish va aylanish energiyalaridan tashkil topadi. Shuning uchun ham molekulalarning qo‘zg‘atilgan holatdagi energiyasi shu uchala energiya yig‘indisiga teng:

$$\Delta E = E_e + E_v + E_r,$$

bu yerda, E_e , E_v , E_r – mos ravishda elektron, tebranish va aylanish energiyalari. Bu energiyalar orasidagi munosabat $E_e > E_v > E_r$ bo‘lganligi uchun har bir elektron energiyasiga bir necha tebranish va har bir tebranish energiyasiga bir necha aylanish energiyalari to‘g‘ri keladi. Shu sababli ham, agar atomlarda elektron aniq chastotali fotonni yutib yagona spektral chiziqni hosil qilsa, molekulalarda elektron o‘tishlarning murakkabligi tufayli *spektral yo‘lak* hosil bo‘ladi. Spektral yo‘lak ko‘plab yaqin joylashgan spektral chiziqlardan iborat. Har bir molekula yoki uning tarkibiy qismining (funktional guruh) yo‘laklari farqli bo‘lganligi bois, bir molekula yoki funktsional gruppni ikkinchisidan shu asosda farqlash (*sifat analizi*) mumkin.

Aylanish spektrlari. Aylanishdagi o'tishlar energiyasi kichik bo'lganligi uchun aylanish spektrining energiyasi ham kichik bo'ladi va spektr uzoq infraqizil va mikroto'lqin sohalarida ($\lambda > 50 \text{ mkm}$) joylashadi. Yengil molekullarga xos aylanish spektrlari $0,2 \div 2 \text{ mm}$ sohada paydo bo'lsa, og'ir molekullarga xos spektrlar uzun to'lqinli sohaga siljiydi. Masalan, xloroform molekulasidagi spektr $1 \div 3 \text{ sm}$ to'lqinli sohaga joylashadi, chunki xloroform molekulasining aylanishi bir butun jismning aylanishiday qaralishi kerak.

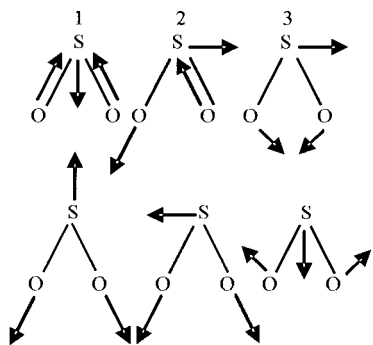
Hosil bo'ladigan spektr ayrim atomlarni emas, balki xloroform molekulasini to'liq ifodalaydi. Gazsimon holatdan suyuq yoki qattiq fazaga o'tganda molekullarning erkin aylanishi cheklanadi, shuning uchun ham o'tishlar soni kam bo'ladi. O'tishlar sonining kamligi aylanish spektrlaridan analitik maqsadlarda foydalanishni ham cheklaydi.

Tebranish spektrlari. Tebranishdagi o'tishlar aylanishdagi o'tishlarga ko'ra ko'proq energiya talab etadi. Shuning uchun ham tebranish spektrlari qisqa to'lqinli yaqin infraqizil ($2,5 \div 50 \text{ mkm}$ yoki $4000 \div 200 \text{ sm}^{-1}$) sohaga joylashadi. Ikkita tebranish holati orasidagi o'tishlar bir necha aylanishdagi o'tishlarni o'z ichiga olganligi uchun spektr chiziqlar shaklida emas, balki yo'lak shaklida bo'ladi. Bu tebranish spektrlarining o'z mohiyati bilan *tebranma-aylanma spektrlar* ekanligini ko'rsatadi. Muayyan xususiyatli molekulaning alohida tebranish holati energiyasi quyidagicha ifodalanadi:

$$E_v = hv_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

bu yerda, v_0 – atomlarning asosiy holatdagi ($v=0$) tebranishiga mos keladigan chastota; v – tebranish kvantlarining soni 0, 1, 2, 3, ... larni qabul qiladigan holatlarga mos energiya.

Asosiy va birinchi qo'zg'atilgan tebranish holatlari orasidagi o'tishlar ($v=1$) natijasida hosil bo'lgan spektral yo'lak *asosiy yo'lak*, unga mos keluvchi chastota *asosiy chastota*, asosiy holatdan yuqoriroq holatlar orasidagi o'tishlarda hosil bo'ladigan yo'laklar *oberton yo'laklar* deb ataladi. Ularning chastotasi 1:2:3:..., to'lqin uzunligi 1:1/2:1/3:... nisbatda bo'ladi. Tebranish spektrlarida bulardan tashqari *kombinatsion yo'laklar* ham mavjud. Agar molekulada x va y tebranish markazlari bo'lib, ular bir vaqtning o'zida qo'zg'atilsa, chastotalari $v_x + v_y$ va $v_x - v_y$ bo'lgan yangi yo'laklar paydo bo'ladi. Bu yo'laklarning intensivligi ham oberton yo'laklari intensivligi singari kichik bo'ladi. Molekulaning og'irlik markazi o'zgaransa, uning tarkibidagi atomlarning



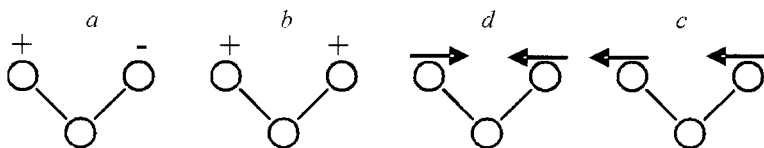
25.7-chizma.

SO₂ molekulasidagi tebranishlar

tebranishi natijasida molekulaning ilgari lama harakati yuzaga kelmaydi. Bu vaqtda yuzaga keladigan tebranishlarga *normal tebranishlar* deyiladi.

Molekuladagi juda murakkab tebranishlar ham bir necha normal tebranishlar kombinatsiyalaridan iborat bo'ladi. Molekuladagi atomlarning normal tebranishlarini asosan *valent* va *deformatsion* tebranishlarga bo'lish mumkin. Molekuladagi atomlar orasidagi bog'lanish uzunligi o'zgarsa-yu, valent burchaklar sezilarli o'zgarmasa,

bunday tebranishlar *valent tebranishlar* deyiladi. Valent burchagi o'zgarib, bog'lanish uzunligi amalda o'zgarmagan normal tebranishlar *deformatsion tebranishlar* deb ataladi. 25.7-chizmada uch atomli – SO₂ molekulasidagi 1) valent-simmetrik; 2) valent-asimmetrik va 3) deformatsion tebranishlar tasvirlangan. Deformatsion tebranishlarning turlari va ko'rinishi 25.8-chizmada keltirilgan.



25.8-chizma. Deformatsion tebranishlarning turlari:

a-torzion; b-mayatniksimon; d-qaychisimon; e-yelpig'ichsimon. +atom tebranishlarining ustki va - pastki yo'nalishlarini ko'rsatadi

Valent tebranishlarning qo'zg'alish energiyasi deformatsion tebranishlarnikidan katta bo'ladi. Shuning uchun ham valent tebranishlarning yo'laklari infraqizil spektrning qisqa to'lqinli sohasida paydo bo'ladi. Agar valent tebranishlar bir vaqtning o'zida (sinxron) qisqarsa yoki uzaysa, tebranish simmetrik yoki, aksincha, bir bog'lanish qisqarib, ikkinchisi uzaysa, tebranish asimmetrik bo'ladi. Molekulalarning diskret tebranish holatlari orasidagi ruxsat etilgan o'tishlar *tanlash qoidalari* asosida belgilanadi. Ularning asosiylari quyidagilardan iborat: 1) yorug'lik fotonlari yutilishi bilan bog'liq bo'lgan ikkita tebranish holatlari orasidagi o'tishlarda molekulaning dipol momenti o'zgarishi

kerak. Shuning uchun ham Br_2 turidagi molekullarda har bir brom atomi uchun tebranish yo'laklari hosil bo'lmaydi; 2) turli tebranish holatlari orasida tebranish kvant soni birga teng ($\Delta v = \pm 1$) bo'lgan o'tishlarga ruxsat etilgan. Bu qoida oberton yo'laklarining asosiy yo'lakka nisbatan intensivligi kichikligini belgilaydi.

Har bir tebranish yo'lagining chastotasi tegishli tebranishda qatnashayotgan atomlarning massasi, ular orasidagi bog'lanish energiyasi, molekula yoki uning tebranishda qatnashuvchi muayyan qismining simmetriya xossalari bog'liq. Ko'p atomli murakkab molekullarda tebranish molekulaning faqat muayyan qismlarini o'z ichiga olib, qolgan qismiga kam ta'sir etadi. Shu asosda funksional analiz amalga oshiriladi. Bunday analiz *absorbsion infraqizil spektrofotometriya* usuli yordamida amalga oshiriladi. Tebranish spektrlari yo'laklari molekullararo vodorod bog'lanish, assotsiatsiya, komplekslanish singari jarayonlarni o'rganishda, moddalarning strukturasi aniqlashda keng qo'llaniladi.

25.4-§. Yorug'likni monoxromatlash

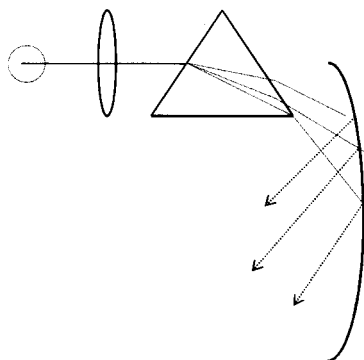
Yorug'likning bir xil to'lqin uzunligiga ega bo'lgan sohasi *monoxromatik yorug'lik* bo'lib, uni olishning bir necha usullari bor. Ularning negiziga yorug'likning yutilish, interferensiya, dispersiya kabi hodisalari qo'yilgan. Absorbsion spektroskopiyada usullarida yorug'likni monoxromatlash uchun *yorug'lik filtrlari, prizmalar* va turli xil zamonaviy monoxromatorlardan foydalaniladi. Yorug'lik filtrlarining bir necha turlari mavjud. Yorug'likni monoxromatlash uchun ishlatiladigan optikaviy hodisaga bog'liq ravishda yorug'lik filtrlari absorbsion, interferension yoki interferension-qutblovchi yorug'lik filtrlariga bo'linadi.

Absorbsion yorug'lik filtrlarining ishlashi yupqa qavatdan yorug'likning o'tishida yutilish tufayli nur dastasining spektral tarkibi va qiymati o'zgarishiga asoslangan. Absorbsion yorug'lik filtrlarining shaffofligi (T) katta emas ($T=0,1$), o'tkazish yo'li esa ancha keng ($\Delta\lambda \geq 30$ nm). Shuning uchun ham yorug'lik filtrlari yordamida olingan nurning monoxromatikligi ancha past bo'ladi. Interferension yorug'lik filtrlari absorbsion yorug'lik filtrlaridan yaxshiroq ko'rsatkichlarga ega.

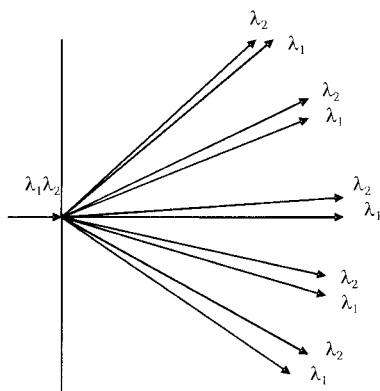
Yorug'lik filtri ikki juda yupqa yarim shaffof kumush qatlamidan iborat bo'lib, ular orasida dielektrik qatlam joylashadi. Interferensiya natijasida yorug'lik filtridan o'tayotganda dielektrik qatlamning

ikkilangan qalinligiga teng bo'lgan yorug'likning qismi qoladi. Interferension yorug'lik filtrlarining shaffofligi $T=0,3\pm 0,8$, yutilishning samarali kengligi $5\div 10\text{ nm}$ ga to'g'ri keladi. Yo'lning kengligini kamaytirish uchun ikkita ketma-ket ulangan interferension yorug'lik filtrlaridan foydalaniladi.

Eng qulay monoxromatorlar sifatida kvars, shisha va boshqa ayrim materiallardan tayyorlangan prizmalar (25.9-chizma) ishlatiladi. Infraqizil spektroskopiya uchun LiF, NaCl, KBr va boshqa ishqoriy va ishqoriy-yer metallari galogenidlaridan foydalaniladi. Shunday materiallardan kyuvetalar ham tayyorlanadi. Prizmalar yordamida monoxromatikligi ancha yuqori bo'lgan nur olish mumkin. Monoxromatikligi yanada yuqori bo'lgan nur olish uchun *difraksion panjara* ishlatiladi.



25.9-chizma. Prizma yordamida monoxromatlash



25.10-chizma. Difraksion panjara yordamida monoxromatlash

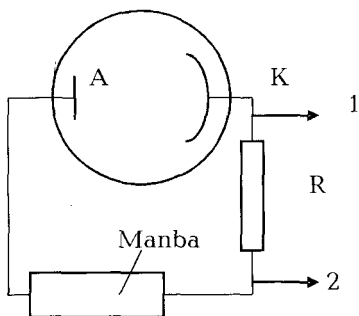
Difraksion panjara (25.10-chizma) bir xil kenglikka ega ko'p sonli tor teshikchalardan iborat bo'lib, ular orasidagi masofa bir xil bo'ladi (panjara doimiysi). Har bir tirqishning kengligi spektr ish sohasidagi nurning to'liq uzunligidan katta bo'ladi. Shuning uchun ham, nur har bir tirqishdan o'tgandan keyin difraksiya tufayli istalgan burchak ostida tarqalishi mumkin. Nurning burchak dispersiyasi panjara doimiysiga bog'liq. Qo'shni tirqishlar orasidagi masofa qancha kichik bo'lsa, turli to'liq uzunligiga ega bo'lgan chiziqlar orasidagi masofa shuncha katta bo'ladi.

25.5-§. Optik materiallar

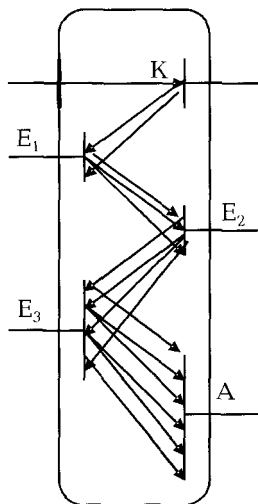
Yorug'lik dastasi monoxromatoridan o'tgandan keyin boshqa nurlardan ajratiladi. So'ngra bu nur biror elektr signalga aylantiriladi va signalning intensivligi o'lchanadi. Yorug'lik dastasini elektr signalga aylantirish uchun nur qabul etgichlardan foydalaniladi. Yorug'lik qabul qiluvchilarning ishlash tartibi turli fizik hodisalarga asoslangan. Bular orasida *fotoelementlar* keng qo'llaniladi. Yorug'lik qabul qiluvchiga tushayotgan nur undan chiqayotib, elektr signalga aylanadi. Bu signalning tezligi nur dastasining intensivligiga bog'liq. Analitik o'lchashlarda kichik konsentratsiyali eritmalar bilan ishlanganligi uchun uning intensivligi kichik bo'ladi. Shu bois uni kuchaytirish talab etiladi. Bunday maqsadda radiotexnik kuchaytirish usulidan foydalaniladi.

Fotoelementlar. Yorug'likni qabul etgichlarning elektr turlari orasida *vakuu fotoelementlar* keng tarqalgan. Ular metallni yoritganda undan chiqadigan elektronlar emissiyasiga asoslangan. Bu fotoelementlar tashqi tok manbai bilan birgalikda ishlaydi. Uning soddalashtirilgan tuzilishi 25.11-chizmada keltirilgan.

Elektr maydoni ta'siridan fotokatoddan elektronlar anodga tomon uchib, zanjir ulanadi. Kolba ichida gaz bo'lmaganligi uchun bu harakat qarshiliksiz sodir bo'ladi. Fotoelementlarning sezgirligi, asosan, katodning materiali va uning ishlanish darajasiga bog'liq. Fotoelement katodidan chiqadigan elektronlarni va fotoelementning sezgirligini shu asosda boshqarish mumkin. Fotoelement tanlashda kolbaning shaffofligiga ham ahamiyat beriladi. Ultrabinafsha sohada ishlaydigan kolba kvardsdan yasaladi. Vakuu fotoelementlarda *qorong'ilik toki* deb ataladigan tok bo'ladi. Bu tok nur bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. U juda kichik bo'lsa-da, spektrni qayd qilishga xalaqit beradi, chunki u asosiy tok bilan birgalikda kuchayadi. Qorong'ilik tokining yuzaga kelishi kolbadagi turli yo'qotishlar va katoddan elektronlarning tasodifiy chiqib ketishi bilan bog'liq. Elektronlarning katoddan chiqib ketishi haroratga bog'liq, haroratning ortishi elektronning chiqib ketish ehtimolini ancha oshiradi. Qorong'ilik tokini yo'qotish uchun kolbaning sirti yaxshilab yuvilishi yoki elektrodning payvandlangan joylari yerga ulanishi kerak (bunda tok yerga ketadi). Gaz to'ldirilgan fotoelementlarning sezuvchanligi vakuu fotoelementlarnikidan ancha yuqori bo'lsa-da, ularning barqarorligi past bo'ladi.



25.11-chizma. Fotoelement:
A-anod; *K*-fotokatod;
R-qarshilik; 1 va 2-fotoko'-
 paytirgichga ulanadigan klemmlar



25.12-chizma.
 Fotoko'paytirgichning
 tuzilishi. *K*-katod; *E₁*, *E₂*,
E₃ emitterlar, *A*-anod

Fotoko'paytirgichlarda (25.12-chizma) fotoelement bilan kuchaytirgich uyg'unlashtirilgan bo'lib, uning ishlashi elektronlarning ikkilamchi emissiyasiga asoslangan. Nur ta'siridan katoddan chiqqan birlamchi elektronlar elektr maydonida tezlashtiriladi va emitterga (*E*) tushadi. O'z kinetik energiyasi tufayli emitterga tushgan elektron uning sirtidan ikkilamchi elektronni urib chiqaradi. Har bir birlamchi elektron bir necha ikkilamchi elektronni urib chiqaradi. Navbatdagi emitter oldingisidan ko'ra musbatroq zaryadlangani uchun kuchayish emitterdan emitterga ortib boradi va anodga bir necha marta ko'paygan dasta tushadi. Agar fotoelementning sezgirliги 10–100 *mkA* bo'lsa, fotoko'paytirgichning sezgirliги 10, 100 hatto 1000 *A* ni tashkil etadi. Fotoko'paytirgichda ichki qarshilik katta bo'lganligi uchun uning chiqish joyiga katta qarshilik ulab, fototokni yanada kuchaytirish mumkin. Fotoko'paytirgichlarda ham qorong'ilik toki bo'ladi. Vakuum fotoelementlar va fotoko'paytirgichlar ultrabinafsha va ko'rinadigan sohalarda fotoelektrik tokni qayd qilish uchun ishlatiladi.

25.6-§. Spektroskopiya usullarining sinflanishi

Spektroskopiya usullari atom va molekulyar spektroskopiya tashqari elektromagnit nurlanish bilan moddaning ta'siri asosida qator usullarga bo'linadi. Bunday bo'linishni 25.1-jadval shaklida ifodalash mumkin.

25.1-jadval

Nurlanish sohalari, analiz usullari va jarayonlar

Nurlanish sohasi va usul	Energiya kvantlarining tavsifi		Jarayon
	To'liq uzunligi, λ , m	Boshqa kattaliklar	
Radio chastotali YAMR va EPR	10^{-1}	$\nu=10^6-10^9$ Gs	Yadro va elektronlar spinining o'zgarishi
Mikroto'liqin	$10^{-1}-10^{-3}$	$V=0,1-10$ sm ⁻¹	Aylanish holatlarining o'zgarishi
Optik UB, ko'rinadigan	$10^{-6}-10^{-8}$	$\lambda=400-200$ nm $\lambda=750-400$ nm	Valent elektronlar holatining o'zgarishi
Infraqizil	$10^{-3}-10^{-6}$	$\nu=10-1,3 \cdot 10^4$ sm ⁻¹	Tebanish holatlarning o'zgarishi
Rentgen	$10^{-8}-10^{-10}$	$E=0,1-100$ KeV	Ichki elektronlar holatining o'zgarishi
Gamma-nurlanish (yadro fizikaviy usullar)	$10^{-10}-10^{-13}$	$E=0,01-10$ MeV	Yadro reaksiyalari

Bundan tashqari, spektral asboblarda bo'yicha spektroskopiya usullarini kanallar soni va to'liqini fazo va vaqtda ajratish usullariga bo'lish mumkin. Bular orasida *klassik usullar* (to'liqini fazoda ajratish, selektiv filtrlash) ko'p tarqalgan. Bir kanalli usullarda o'lchash ketma-ket amalga oshiriladi, ko'p kanalli usullarda to'liqin uzunliklar bir yo'la o'lchanadi. Hozirda paydo bo'lgan usullarning asosini selektiv modullash tashkil etib, unda to'liqini farqlash optik qismdan spektral asbobning elektrik qismiga o'tkazilgan. Bir kanalli asboblarda selektiv filtrlash usullariga ponasimon filtrlar, monoxromatorli va boshqa spektrometrlar, selektiv modullash usullariga esa rastr optikali va sisam spektrometrlari kiradi. Ko'p kanalli asboblarda selektiv filtrlash usullariga ko'p filtrlar va

monoxromatorli spektrometrlar, spektrograflar, selektiv modullash usullariga multipleks, Adamar va Furye spektrometrlar kiradi. Barcha spektroskopik asboblarda spektral sohaga mos keladigan nurlanish manbai (argon, ksenon, vodorod, deyteriy, volfram lampasi yoki boshqa), monoxromator (kvars, shisha, natriy xlorid, kaliy bromid prizmalı, panjara yoki interferensiyon, shisha yorug'lik filtrlari), detektor (fotoko'paytirgich, fotoelement, fotorezistor yoki boshqa) va konstruksion materiallar (litiy fluorid, kvars, shisha, va boshqa) bo'ladi.

Selektiv filtrlash asosida ishlaydigan spektral asboblarni tasvirlash uchun dispersiya, o'tkazishning spektral yo'lagi, ajrata olish va yorug'lik kuchlari qiymatlari ishlatiladi.

Dispersiya. Monoxromatorning muhim xususiyatlaridan biri unga tushayotgan nurni spektrga ajratish qobiliyatidir. Sochuvchi elementning *burchak dispersiyasi* ikki nur dastasining sochilish burchaklari farqi (dQ)ning $d\lambda$ ga nisbati bilan belgilanadi: $dQ/d\lambda$. *Chiziqli dispersiya* $dx/d\lambda$ asbob fokal yuzasining $d\lambda$ to'liq uzunligiga farqlanadigan spektral chiziqlar orasidagi dx masofadir. Burchakli va chiziqli dispersiyalar o'zaro (bu yerda f – monoxromatorning fokus masofasi) tarzda bog'langan. Spektrometrlarning yo'riqnomalarida chiziqli dispersiyaning teskari qiymati ko'proq ishlatiladi, u E/mm larda ifodalanadi. Ko'p asboblarda bu qiymat 6–100 E/mm ga teng. Spektrometrdan chiqayotgan nurlanishning spektral chastotasi ***o'tkazishning spektral yo'lagi*** bilan belgilanadi. Bu qiymat monoxromatorning kirish teshigiga nomonoxromatik nur tushib turganda uning chiqarish teshigidan chiqayotgan nurlanish to'liq uzunliklari oralig'ini belgilaydi. Spektrometrlarning o'tkazish spektrini aniq topish uchun uning *apparat funksiyasi* deb ataladigan qiymatini bilish zarur. Monoxromatorning kiritish va chiqarish teshiklari bir xil bo'lganda spektrometrlarning apparat funksiyasi nazariy jihatdan monoxromator chiqarayotgan nur to'liq uzunligiga simmetrik bo'lgan uchburchakni ifodalaydi. Bu uchburchakning balandligi kengligidan ikki baravar katta. Amalda o'tkazishning spektral yo'lagi (bu yerda, $d\lambda/dx$ – chiziqli dispersiyaning teskari qiymati; ω – o'zaro teng bo'lgan kiritish va chiqarish teshigining kengligi) formula yordamida aniqlanadi. Spektral asbobning muhim xususiyatlaridan biri uning *ajrata olish kuchidir*. Spektrometrlarning ajrata olish kuchi R ikkita yaqin joylashgan to'liq uzunliklar o'rtacha qiymatining ular farqiga nisbati bilan belgilanadi va asbobning ikki yaqin spektral

chiziqni farqlay olishini ifodalaydi. U spektral asbobning kirish va chiqish teshiklarining kengligiga bog'liq. Spektral asbobning kiritish va chiqarish teshiklari qancha kichik bo'lsa, uning ajrata bilish kuchi shuncha katta bo'ladi. Spektrometrning yorug'likni yig'ish va o'tkazish qobiliyatini ifodalaydigan kattalik *yorug'lik kuchidir*. Spektrometr optik sistemasining yorug'lik kuchi nisbiy tirqish kattaligi $-D/f$ (bu yerda, D – nurni yig'uvchi linzaning diametri) bilan ifodalanadi. Ko'p kanalli spektral asboblarda bir vaqtning o'zida bir necha to'lqin uzunliklar turli qabul etgichlar yordamida qayd qilinadi. Bunda har xil to'lqin uzunlikka ega bo'lgan nur polixromatorlardan (bir necha tirqishli monoxromator) yoki interferension filtrlardan olinadi. Ko'p kanalli asboblarda kvantometrlarda o'z aksini topgan.

Shovqin. Spektroskopik o'lchashlarda foydali signal bilan bir qatorda unga xalaqit beradigan begona signal – shovqinlar ham ko'p uchraydi. Ularning fon; fluktuatsion (qorong'ilik); issiqlik (qarshilik) va past chastotali turlarini keltirish mumkin. Fotodetektorlarda fon va fluktuatsion shovqinlar ko'p uchraydi. Analizning aniqligi shovqinning qiymatiga bog'liq. Shovqin qancha kam bo'lsa, natija shuncha aniq bo'ladi. Shovqin turli sabablarga ko'ra paydo bo'ladi. Masalan, qo'zg'atish manbai sifatida alanga ishlatilganda, alanganing barcha sohalarida harorat bir xil bo'lmaganligi uchun unga tushadigan va qo'zg'atilgan atomlar soni (fluktuatsiya) o'zgaradi. Bunga yonilg'i va oksidlovchi bosimining o'zgarishi, elektr manbaida kuchlanishning o'zgarishi va boshqalar sabab bo'lishi mumkin. Spektroskopik o'lchashlarda signal/shovqin nisbatining signal foydasiga ortishiga erishish lozim. Agar signal shovqinga nisbatan katta bo'lsa, shovqin analizga deyarli ta'sir qilmaydi. Biz yuqorida asbobning kiritish va chiqarish teshigining kengligi qancha kichik bo'lsa, uning ajrata olish kuchi shuncha katta bo'lishini ko'rsatgan edik. Biroq, bunda asbobning ajrata olish kuchi ortishi bilan bir vaqtda nurning intensivligi va signal/shovqin nisbati kamayadi. Bu esa analiz natijasining xatosi ortishiga olib keladi. Ushbu kamchiliklarni selektiv modullash usullarini qo'llab yo'qotish mumkin. Bundan tashqari analitik signal shovqindan kichik bo'lganda uni ayrim fotonlarni sanash orqali aniqlash mumkin. Hozirgi vaqtda fotonlarni sanash uchun aniq elektron qurilmalardan foydalanish imkoniyati bor.

Selektiv modullash asosida ishlaydigan bir kanalli spektrometrlarda nur dastasi selektiv modulyatorga yuboriladi.

Modulyator nurning tor $\delta\lambda$ to'liqin uzunligi oralig'idan chastotasi $\omega_0 = const$ bo'lgan qismini modullab, qolgan qismi modullanmaydi. Modulyatorni chastotasi ω_0 bo'lgan λ ni ketma-ket shunday joylashtiradigan qilib o'zgartirish kerakki, u spektrning intensivligi $f(\lambda)$ ga mutanosib bo'lgan $F(t)$ funksiyani bersin. Ko'p kanalli spektrometrlarda (λ) spektr furiye-o'zgartirgich orqali olinadi. Furiye-spektrometrlar klassik dispersion usullardan yorug'lik kuchining kattaligi va spektrning tarkibiy qismlarini birdaniga bir vaqtning o'zida farqlash imkoniyati bilan ajralib turadi. Furiye-spektrometrlar infraqizil va infraakustik sohalardagi kuchsiz cho'zilgan yutilish spektrlarini tekshirganda samaralidir.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOLLAR

1. Spektroskopik analiz usullari nimaga asoslangan?
2. Elektromagnit nurlanish spektri qanday asosiy kattaliklar bilan ifodalanadi?
3. Spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va infraqizil sohalari qanday to'liqin uzunliklari va energetik qiymatlar bilan ajralib turadi?
4. Atomlar spektrlari qanday paydo bo'ladi va nima bilan farqlanadi?
5. Atomlarning asosiy va qo'zg'atilgan elektron holatlari qanday tasvirlanadi?
6. Energetik o'tishlar nimaga bog'liq va qo'zg'atilgan holatlarning yashash davri qanday?
7. Spektral chiziqlar qanday xususiyatlarga ega ekanligini aytib bering.
8. Intensivlik bilan nurlanuvchi zarrachalar orasida qanday bog'liqlik bor?
9. Tanlash qoidalari va ularning spektroskopik usullardagi ahamiyatini tushuntirib bering.
10. Molekulalarning spektrlari o'zaro va atomlarning spektrlaridan qaysi jihatlari bilan farqlanadi?
11. Molekulaning elektron, tebranish va aylanish energiyalari qanday spektrlar bilan bog'liq? Molekular spektrlarning o'ziga xosligi nima bilan belgilanadi?

12. *Nur energiyasini monoxromatlash uchun qanday asbob va usullardan foydalaniladi?*
13. *Spektral asboblarning dispersiyasi, ajrata olish kuchi, yorug'lik kuchi nima? Ular qanday omillarga bog'liq?*
14. *Spektroskopiyada qanday optikaviy materiallar ishlatiladi? Elektromagnit nurlarni qabul etgichlar (fotoplastinkalar, fotoelementlar, fotoko'paytirgichlar, fotodiodlar, foto va termoqarshiliklar) qanday ishlaydi?*
15. *Selektiv filtrlash va selektiv modullash usullari nimaga asoslangan va ular qanday farqlanadi?*
16. *Furye-spektrometrlarning qanday afzalligi borligini ayting. Ularni qachon qo'llash mumkinligini izohlang.*

ATOM SPEKTROSKOPIYASI

26.1-§. Atom spektroskopiya usullari

Bu usulning mohiyati tashqi – valent elektronlar va ichki elektronlarning bir energetik holatdan ikkinchisiga o'tishini o'rganishga asoslangan. Elektronlar bir energetik pog'onadan ikkinchisiga o'tib, dastlabki pog'onaga qaytganida atom muayyan nur chiqaradi. Bu vaqtadagi nurlanish natijasida hosil bo'ladigan spektrning to'liq uzunligi va chastotasiga ko'ra atom spektroskopiyasi optik va rentgen spektroskopiya usullariga bo'linadi. Optik spektroskopiyada ultrabinafsha va ko'rinadigan soha spektrlari hosil bo'lishida valent elektronlar qatnashsa, rentgen spektroskopiyasida ichki elektronlar qatnashadi. Atomlarning valent elektronlari turli energiyaga ega. Optik soha spektrlarini olish maqsadida tekshiriladigan murakkab modda biror manba energiyasi yordamida atomar holatga o'tkaziladi. Ichki elektronlar energiyalari o'zaro yaqin bo'lganligi uchun rentgen spektrlarini olishda atomlash talab etilmaydi. Tekshiriladigan moddalarni atomar holatga aylantirish uchun turli xil atomizatorlardan foydalaniladi. Optik soha usullariga atom-emission va atom-absorbtsion usullar kiradi. Bu sohada nurlanish va modda ta'sirlashganda ionlanish kuzatilmaydi. Tashqi, valent elektronlarni qo'zg'atish uchun talab etiladigan energiya ichki elektronlarni qo'zg'atish uchun kerak bo'ladigan energiyadan ancha kichikdir. Ichki elektronlarni qo'zg'atish uchun katta energiya kerak bo'ladi. Ichki elektronlarni qo'zg'atganda ionlanish kuzatiladi. Ionlanish natijasida chiqariladigan elektron *fotoelektron* yoki *ikkilamchi elektron* deyiladi. Atomning ichki elektron pog'onalaridagi o'tishlar natijasida yana bir elektron chiqishi mumkin. *U oje-elektron* deb yuritiladi. Oje-elektronning chiqishi bilan bog'liq usulga *oje-spektroskopiya usuli* to'g'ri keladi. Rentgen elektromagnit spektroskopiyasiga rentgen-emission, rentgen-fluouessent, rentgen-absorbtsion usullar va rentgen elektron spektroskopiyasi esa rentgen fotoelektron va oje-elektron spektroskopiya usullari kiradi.

Aniqlanuvchi modda bilan nurlanish ta'sirining tabiatiga ko'ra barcha atom spektroskopiyasi usullari emission va absorbsion usullarga bo'linadi. Emission atom spektroskopiyasi usullarida atom yuqori temperaturaga (yuqori energiyaga) ega bo'lgan qurilmalar yordamida qo'zg'atiladi. Optik sohaning emission usullarida tekshiriladigan moddani atomar holga aylantiradigan atomizatorlar va atomni qo'zg'atish uchun ishlatiladigan qo'zg'atish manbasi vazifasini bitta qurilma bajaradi. Tekshiriladigan moddani qo'zg'atish uchun elektromagnit nurlanish ishlatilsa, bunday usullar fluoressent usullar deb yuritiladi. Fluoressent usullarga atom-fluoressensiya va rentgenluoressensiya kiradi. Absorbsion usullarda tekshiriladigan modda tarkibidagi atom qo'zg'atilgan holatga o'tkazilmaydi. Biz quyida atom-emission va atom-absorbsion usullarni batafsil va boshqa atom spektroskopiyasi usullarini qisqa qarab chiqamiz.

26.2-§. Atom-emission spektroskopiya usuli

Bu usul 1860-yilda Kirxgoff va Bunzen tomonidan tavsiya qilingan. Atom-emission analiz usuli alanga, elektr yoyi yoki uchqunida bug'latilgan va qo'zg'atilgan atomlarning chiqarish spektrlarini o'rganishga asoslangan. Qo'zg'atilgan atom yoki ionlar o'z-o'zidan asosiy energetik holatga o'tadi, bu vaqtda zarracha chastotasi

$$\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}$$

bo'lgan nur chiqaradi. Bu nur spektrografda spektrga ajratiladi. Hosil bo'lgan spektrdagi «*analitik (oxirgi) chiziqlar*» deb ataladigan chiziqlarning (ko'pchilik hollarda) o'rni bo'yicha *sifatiy* va uning intensivligi bo'yicha *miqdoriy emission analiz* amalga oshiriladi. Tekshiriladigan elementning analitik (oxirgi) chiziqlari intensivligi eng katta bo'lgan, elementning konsentratsiyasi kamayganda spektrdan eng keyin yo'qoladigan chiziqlardir.

Atomlash va qo'zg'atish manbalari. Emission spektral analiz usullarida tekshiriladigan moddani bug'latish, atomlash va qo'zg'atish uchun turli manbalar (26.1-jadval) ishlatiladi.

Qo'llaniladigan atomlash va qo'zg'atish manbalarining turlariga ko'ra atom-emission spektral analiz qator usullarga bo'linadi. Qo'zg'atish manbasi sifatida *alanga* ishlatiladigan usul *alanga fotometriyasi* usuli deb yuritiladi. Alanga fotometriyasi usulida alanga manbasi sifatida gorelka qo'llaniladi, unga turli yonilg'i berilishi

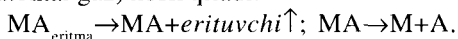
mumkin. Yonilg'ining tabiatiga ko'ra, alangadan chiqadigan issiqlik turli haroratga ega bo'ladi (26.2-jadval).

26.1-jadval

Atomlash va qo'zg'atish manbalari

Atomlash manbasi	Temperatura, °C	Namuna holati	Aniqlanadigan minimal massa ulush (ω), %	Nisbiy standart chetlashish, s_r
Alanga	1700–4800	Eritma	10^{-7} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
Elektr yoyi	3000–7000	Qattiq	10^{-4} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
Elektr uchqun	10000–12000	Qattiq	10^{-3} – 10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-1}
Induktiv bog'langan plazma	6000–10000	Eritma	10^{-8} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$

Alanga fotometriyasi usulida analiz qilinadigan namuna eritmasi alangaga purkaladi. Alanga qayta takrorlanuvchan harorat berishi kerak. Alanga yuqori haroratli bo'lganligi uchun eritmaning erituvchisi bug'lanib (yonib) ketadi. Alangada tekshiriladigan qattiq moddaning mayda zarrachalari qoladi. Bu zarrachalar oldin termik dissotsilanib, erkin atomlar (atomar gaz) hosil qiladi:



Hosil bo'lgan atomlarning bir qismi alanga energiyasini yutib qo'zg'algan holatga o'tadi.

26.2-jadval

Turli yonuvchi aralashmalar alangasining maksimal harorati

Yonilg'i	Alanga harorati, °C	
	Oksidlovchi–havo	Oksidlovchi–kislorod
Yoritgich gaz	1700	2700
Vodorod	2050	2780
Propan	1720	2800
Butan	1900	2900
Atsetilen	2300	3060
Disian	–	4700
$C_2H_2-N_2O$	2955	2955
H_2+F_2	4800	4800

Qo'zg'algan holatdan asosiy holatga o'tgan atom o'z xususiyatiga xos chastotaga ega fotonlar chiqaradi. Ular tegishli optik sistemadan o'tganda, bu sistema nurning umumiy dastasidan chastotalari aniqlanadigan moddaga to'g'ri keladigan qisminigina o'tkazadi. Ushbu nurlanishning intensivligini o'lchash asosida tekshiriladigan moddaning tabiati va miqdori aniqlanadi.

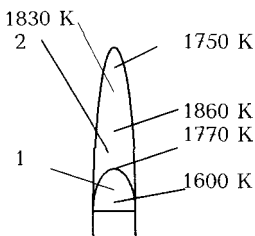
Shuni ta'kidlash o'rinliki, aniq va qayta takrorlanuvchan natijalar olish uchun alanganing harorati bir xil bo'lishini ta'minlash zarur. Buning uchun gorelkaga yonilg'i va oksidlovchi (havo yoki kislorod) o'zgarmas tezlik va bosimda berilishi kerak. Alanganing harorati elektr yoyi yoki uchquni haroratlaridan past bo'lganligi uchun tekshiriladigan elementning spektrdagi chiziqlari soni ham kam bo'ladi, chunki bunda faqat juda kichik energiyali o'tishlar kuzatiladi. Alanga harorati yuqori bo'lsa, chiziqlarning intensivligi va usulning sezuvchanligi ortadi. 26.2-jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinadiki, alanganing harorati faqat yonilg'ining tabiatiga emas, balki oksidlovchiga ham bog'liq. Oksidlovchi sifatida kislorod ishlatilganda harorat ancha yuqori bo'ladi. Har qanday alanganing harorati uning strukturasi bog'liq. 26.1-chizmada qalldiroq gazning havo ishtirokida yonishida alanga haroratining taqsimlanishi ifodalangan.

Alanganing ichki qismi qaytarish sohasi bo'lib, uning tashqi qismi oksidlash sohasidir. Alanganing ichki va yuqori qismlarida harorat past, o'rta qismida esa yuqoridir. Qayta takrorlanuvchan natijalar olish uchun eritma alanganing muayyan haroratli qismiga bir xil bosim bilan purkalishi kerak. Hozirgi gorelkalarda tekshiriladigan eritma yonilg'iga aralashtirilib, aerosol holida beriladi. Alanganing ichki – qaytarish sohasida tekshiriladigan modda termik dissotsilanadi va yonilg'i chala yonadi. Bu sohada ko'p miqdorda qo'zg'atilgan molekula va erkin radikallar (CO_2 , CO va boshqa) bo'lib, ular ko'rinadigan va ultrabinafsha spektral sohalarda kuchli nurlanadi. Bu nurlanish chiqarish spektrlari chiziqlari ustiga tushib, analizni murakkablashtiradi. Shuning uchun analitik maqsadlarda yuqori haroratli oksidlash sohasi ishlatiladi.

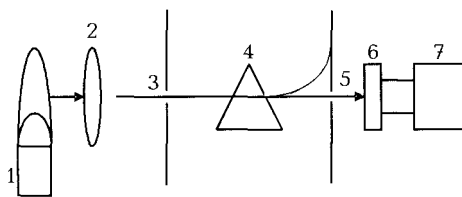
Oksidlash alangasida yonilg'i to'lig'icha yonadi va u, asosan, infraqizil sohaga mos keluvchi nur chiqaradi.

Alanga beradigan harorat nisbatan yuqori bo'lmaganligi uchun alanga fotometriyasi usuli (26.2-chizma) past haroratda qo'zg'atilishi mumkin bo'lgan ishqoriy va ishqoriy-yer metallarini aniqlash uchun

ishlatiladi. Alanga atomlash va qo'zg'atish manbasi sifatida ishlatilganda natijalarning qayta takrorlanuvchanligi ancha yuqori ($s_r=1 \cdot 10^{-2}-5 \cdot 10^{-2}$).



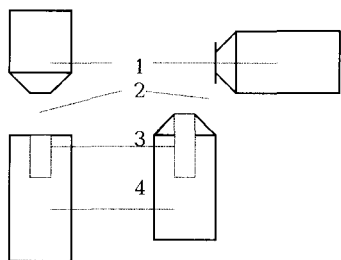
26.1-chizma. Qaldiroq gazning havoda yonish alangasida haroratning taqsimlanishi:
 1-qaytarish sohasi;
 2-oksildash sohasi



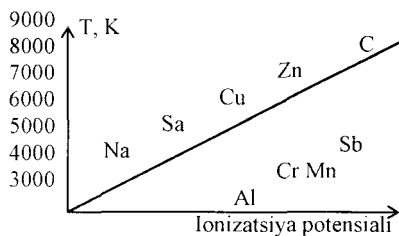
26.2-chizma. Alanga fotometrining tuzilishi:
 1-gorelka (gorelkaga yonuvchi gaz, oksidlovchi va tekshiriladigan eritma maxsus yo'llar orqali beriladi); 2-fokuslash linzasi; 3 - kirish teshigi;
 4-monoxromator; 5-chiqarish teshigi;
 6-fotoelektrik asbob; 7-qayd qilish qurilmasi

Yuqori haroratda qo'zg'atiladigan ko'plab elementlarni aniqlash uchun *elektr yoyi* ishlatiladi. Elektr yoyi ikkita ko'mir yoki boshqa materialdan tayyorlangan elektrodan iborat. Ulardan birida tekshiriladigan moddani joylash uchun maxsus teshik – krater bo'ladi (26.3-chizma). Agar tekshiriladigan modda biror metall yoki qotishma bo'lsa, kraterli elektrod o'rnida uning o'zi ishlatiladi.

Kraterga qattiq holdagi namuna joylashtiriladi. Agar tekshiriladigan modda suyuq yoki eritma bo'lsa, u kollektor yordamida qattiq holga keltiriladi va so'ngra kraterga joylashtiriladi. Elektr yoyi yordamida atomlashga asoslangan atom–emission usul, asosan, sifat analizida ishlatiladi. Uning qayta takrorlanuvchanligi, o'zgarmas tokda ishlaydigan usullar uchun yuqori emas. Shu sababli ham bu usuldan yarim miqdoriy analizni o'tkazish maqsadida foydalanish mumkin. O'zgarmas tokli usullarda elektrodga tok kuchi 1–2 A dan bir necha o'n ampergacha bo'lgan 25–80 V kuchlanish beriladi. Alangadagi singari elektr yoyi yordamida atomlanganda ham maksimal harorat razryad sohasining markazida bo'ladi. Yoyning harorati tekshiriladigan moddaning ionlanish potensialiga bog'liq (26.4-chizma).



26.3-chizma. Elektr yoyi (uchquni) yordamida ishlaydigan atomizatorning tuzilishi: 1,4-elektrodlar; 2-razryad sohasi; 3-krater



26.4-chizma. Turli ionizatsiya potentsialiga ega bo'lgan moddalarni kiritganda yoy haroratining o'zgarishi

Elektr yoyiga o'zgaruvchan tok berilganda elektrodning qizish va moddalarning bug'lanish tezliklari sekin bo'ladi. Bu esa plazma haroratining biroz yuqoriroq bo'lishiga olib keladi, chunki plazmada moddalarning bug'i kam bo'ladi. Natijada elektr yoyi ancha barqaror ishlaydi. Haroratni ko'tarish zarur bo'lsa, elektrodga beriladigan kuchlanish oshiriladi. *Elektr uchqunli* va elektr yoyli atomizator bir xil bo'lib, ular orasidagi farq faqat elektr sxemadadir. Uchqun tokning qisqa muddatli ulanishlarida hosil bo'ladi. Elektr uchqunli usulda harorat bir necha o'n ming gradusni tashkil etishi mumkin. Haroratning yuqoriligi hatto galogenlar singari qo'zg'atish qiyin bo'lgan elementlarni ham qo'zg'atishga yordam beradi. Uchqun razryadida ishlaydigan atomizator yoy razryadida ishlaydigan atomizatorga nisbatan yaxshi natija olinadi. Hozirda atomlash va qo'zg'atish manbai sifatida induktiv bog'langan plazma ishlatilmoqda. Induktiv bog'langan plazma atomizatori uchta ichma-ich joylashtirilgan kvarts naydan iborat bo'lib, eng ichki naydan tekshiriladigan eritma purkaladi. O'rta nay plazma hosil qiluvchi bo'lib, tashqi nay plazmani argon bilan sovitish uchun ishlatiladi. Bunda minutiga 10–20 l argon sarflanadi. Argonli plazma uchqun razryadida yondiriladi. Tashqi naydagi yuqori chastotali induktiv o'ram alangani turg'unlashtiradi. Bunda plazma tarkibidagi Ar^+ ion va erkin elektronlar kuchli aylanma tok hosil qiladi. Bunday atomlash aniqlash usuli universal usul bo'lib, uning sezuvchanligi (10^{-8} – 10^{-2} %) yuqoridir. Biroq shunday bo'lishiga qaramasdan, asboblarning va argonning qimmatligi uchun bu usul analitik maqsadlarda kam qo'llaniladi.

Emission usullarda analizga xalaqit beruvchi omillar spektral va fizik-kimyoviy omillarga bo'linadi. Spektral omillar modda hamda nur va moddalarning o'zaro ta'sirlashuvi, fizik-kimyoviy omillar esa turli fizik-kimyoviy o'zgarishlar bilan bog'liq. Emission usullarda moddani to'liq qo'zg'atib bo'lmaydi, chunki atomizatorning chetida oz miqdor qo'zg'atilmagan atomlar qoladi. Qo'zg'atilgan atomlar hosil qilgan spektrning bir qismini qo'zg'atilmagan atomlar yutadi. Bu esa intensivlikning kamayishi va xatoning yuzaga kelishiga olib keladi. Atomar gazning konsentratsiyasi qancha yuqori bo'lsa, yutilish ham shuncha katta bo'ladi. Bu holda intensivlik bilan konsentratsiya orasida to'g'ri chiziqli bog'lanish saqlanmaydi. Buni hisobga olish uchun Lomakin-Shaybe tenglamasi taklif qilingan:

$$I=ac^b,$$

bu yerda, b – nurning yutilishini hisobga olish uchun qo'llaniladigan kattalik, u konsentratsiyaga bog'liq ravishda 1 dan 0 gacha o'zgaradi. Konsentratsiyaning yaqin qiymatlarida b kattalikni doimiy deb olish mumkin. Shu shart bajarilsa, ushbu formulaning logarifmik ifodasi: $lgI=lga+blgc$ $b<1$ bo'lganda amalda to'g'ri chiziqni tasvirlaydi. Atomizatorida erkin atomlardan tashqari, atomlashmagan molekularlar, radikallar va boshqa zarrachalar ham bo'ladi. Bularning hammasi fonni tashkil qiladi. Ushbu fondagi zarrachalar ham yuqori haroratda atomlar singari nur chiqarishi va yutishi mumkin.

Har bir element minglab chiziqli spektrlarga ega bo'lib, bu chiziqlarning o'zaro ustma-ust tushishi analizga xalaqit beradi. Harorat yuqori bo'lganda atomlarning emission spektrlari ionlarning nurlanishi natijasida murakkablashadi. Spektrlar ustma-ust tushganda, uning shunday sohasi tanlanishi kerakki, bu soha ustma-ust tushishdan xolis bo'lsin. Hozirgi vaqtda harorati yuqori bo'lgan usullarda, spektrlarni identifikatsiya qilish uchun, kompyuterli qurilmalardan foydalaniladi.

Biz yuqorida alanga fotometriyasi usulida tekshiriladigan moddaning eritmadan qattiq holatga, undan dissotsilanib, atomar gaz holatiga o'tishini ko'rib chiqqan edik. Atomar gazdagi atomlar qo'zg'atilgan holatga o'tishi va ionlashishi mumkin. Ionlashgan zarrachalar ham qo'zg'atilgan holatga o'tib, nurlanadi. Agar aniqlash neytral atomlar spektrlari asosida olib borilayotgan bo'lsa, ionlashgan atomlar umumiy konsentratsiyani kamaytiradi. Atomizatorida qo'zg'atiladigan atomlarning konsentratsiyasiga harorat, namunaning bug'lanishi va atomlanishining to'laligi,

ionlashish va boshqa fizik-kimyoviy jarayonlar ta'sir ko'rsatadi. Har bir modda muayyan optimal haroratda atomlashadi va uning atomlari qo'zg'atilgan holatga o'tadi. Haroratning optimal qiymatdan yuqori yoki past bo'lishi qo'zg'atilgan atomlar ulushiga bevosita ta'sir ko'rsatadi. Alanga fotometriyasi usulida goretka purkagichining tuzilishiga mos ravishda eritmani bug'lantirish va atomlash moddani alangada qisqa muddat bo'lishi va haroratning nisbatan pastligi tufayli to'la bo'lmaydi. Bu holatni o'zgartirish maqsadida eritmaga uning qovushoqligi va sirt tarangligini kamaytiradigan sirt aktiv moddalar qo'shiladi. Atomlash va qo'zg'atish manbasi sifatida elektr yoyi ishlatilayotgan bo'lsa, tekshiriladigan moddani holati, qaysi birikma shakllidagi katta ahamiyatga ega. Masalan, kalsiy xlorid holida bo'lganda intensivlik yuqori, fosfat holida bo'lganda esa past bo'ladi. Bunga sabab kalsiy fosfatning kalsiy xloridga nisbatan termik jihatdan ancha barqarorligidir. Shuningdek, intensivlikka begona metallar aralashmasi ham ta'sir ko'rsatadi. Masalan, agar kalsiyga alyuminiy aralashgan bo'lsa, aralash kalsiy va alyuminiy oksidlarining hosil bo'lishi intensivlikni pasaytiradi. Analiz vaqtida bunday hollar hisobga olinishi kerak. Tekshiriladigan moddani konsentratsiyasi uning dissotsilanishi va ionlanishi bilan bevosita bog'liq. Moddani konsentratsiyasi katta bo'lganda, dissotsilanmagan modda ulushi, konsentratsiya past bo'lganda esa ionlashgan atomlar ulushi katta bo'ladi. Tabiiyki, bu hollar analizga sezilarli xato kiritadi. Ularning ta'sirini kamaytirish uchun atomizatorning haroratini boshqarish, spektroskopik buferlarni ishlatish, shuningdek, xalaqit beruvchi moddalarni ajratish singari amallardan foydalanish kerak. Spektroskopik buferlar tekshiriladigan modda tarkibidagi tarkibiy qismni biriktirib olib, uning atomlashishini osonlashtiradi. Oson ionlashadigan metallarni aniqlashda undan ham osonroq ionlashadigan birikma qo'shiladi. Natijada qo'shilgan moddani ionlashishi gaz fazada elektronlar sonining ortishiga olib keladi, bu esa aniqlanadigan atomning ionlashishini kamaytiradi. Tekshiriladigan modda tarkibida aniqlanadigan moddadan ko'ra uchuvchanroq kirishma bo'lsa, uni elektr yoyida kuydirib, ajratish mumkin. Bu analizning aniqligini oshiradi.

Metrologik nuqtai nazardan fizik-kimyoviy ta'sirlar mutanosib bo'lib, ular analitik signalni va usulning sezuvchanligini kamaytiradi. Yengil qo'zg'atiladigan va oson ionlashadigan ishqoriy va ishqoriy-

yer metallari uchun eng yaxshi atomizator alanga hisoblanadi. Alangada aniqlanishi mumkin bo'lgan minimal konsentratsiya 10^{-7} % (massa) ni tashkil etadi. Hozirgi vaqtda sezuvchanligi juda yuqori bo'lgan atomizator induktiv bog'langan plazma ekanligini (10^{-8} %, massa) yuqorida ta'kidlagan edik. Elektr yoyi va uchquni ishlatilganda sezuvchanlik pastroqdir.

Atom-emission sifat analizini amalga oshirish uchun eng qulay manba elektr yoyidir. Elektr yoyining harorati induktiv bog'langan plazmaning haroratidan kichik bo'lganligi uchun unda spektral chiziqlar kamroq bo'ladi, spektral chiziqlarning kamligi esa sifat analizi uchun ancha qulaydir. Atom-emission usul ko'p elementli analiz usulidir, bu usul yordamida ko'plab elementlarni topish mumkin. Buning uchun tekshiriladigan moddaning chiqarish (emission) spektri fotoplastinka yoki fotoplenkaga tushirib olinadi (*spektrografik usul*). Har bir element ko'p sonli spektral chiziqlarga ega bo'lganligi uchun ular orasidan intensivligi eng yuqori bo'lgani (analitik yoki oxirgi chiziqlar) tanlanishi kerak. Spektral chiziqlarni identifikatsiya qilish uchun maxsus atlaslardan foydalaniladi. Turli xil spektrograflar uchun maxsus atlaslar mavjud. Atlaslarda temirning 20 marta kattalashtirilgan spektral chiziqlari bo'lib, ularning soni ham ko'p bo'lganligi uchun har chiziqning to'liq uzunligi ko'rsatilgan bo'ladi. Atlasdagi temirning spektrlari yuqorisida elementlarning xarakterli spektral chiziqlari va belgilari joylashtirilgan. Masalan, Zn_1^4 275,65 nm to'liq uzunligi 5,65 tarzida yozilgan bo'ladi. Bu yerda element belgisining o'ng tomonida pastdagi rim raqami elementning qo'zg'atilgan (I) yoki ionining bir (II), ikki (III) marta qo'zg'atilganligini ko'rsatadi. Element belgisining o'ngdan yuqorisidagi raqam (4) esa spektral chiziqning shartli sezuvchanligini 10 balli shkalada (26.3-jadval) tasvirlaydi. 26.3-jadvalda keltirilgan qiymatlar taxminiy qiymatlar bo'lsa-da, ular asosida tegishli spektral chiziqning kirishmaga yoki asosiy tarkibiy qismga taalluqli ekanligini aniqlash mumkin.

Namuna tarkibidagi elementlarni topish uchun spektrogramma spektroyektorga o'rnatiladi va uning proyeksiyasi ekranga tushiriladi. Ekranda eng intensiv chiziq topiladi. So'ngra atlasning tegishli sohasi tanlanib, ekrandagi va atlasdagi temir spektrlarining eng sezilarlilari ustma-ust qo'yiladi hamda tegishli spektr qaysi elementga xosligi va uning taxminan qanday konsentratsiyaga to'g'ri kelishi topiladi.

Spektral chiziqlarning seziluvchanlik shkalasi

Sezuvchanlik shkalasi	1	2-3	3-5	5-7	7-9	10
Spektral chiziqqa mos konsentratsiya, %	≥ 10	10-1	1-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001	$< 0,001$

Atom-emission miqdoriy analiz spektral chiziqlar intensivligi bilan namunadagi aniqlanadigan elementning konsentratsiyasini ifodalaydigan Lomakin-Shaybe formulasi $I=ac^b$ asosida amalga oshiriladi. Miqdoriy aniqlashlar uchun spektrografik va spektrometrik usullardan foydalaniladi. Spektrografik usullarda tekshiriladigan element (elementlar)ning fotoplastinkaga tushirilgan spektri olinadi va u asosida mikrofotometrlar yoki densitometrlar yordamida spektral chiziqlarning intensivligi topiladi. Intensivlik bo'yicha tekshiriladigan elementning miqdori aniqlanadi. Vizual aniqlash spektroskop, stiloskop, stilometr singari asboblarda o'tkaziladi.

Miqdoriy aniqlashlar uchun darajalash chizmasi, uch etalon, bir etalon, qo'shimchalar va boshqa usullardan foydalaniladi. Qaysi usulning tanlanishi tekshiriladigan moddaning tabiati, analiz vaqtida uchrashi mumkin bo'lgan xalaqit beruvchi omillarga bog'liq. Biz quyidagi misollarda shunday usullardan ayrimlarini qarab chiqamiz.

26.1-misol. Uch etalon usulidan foydalanib po'lat tarkibidagi xromni aniqlash uchun MF-2 mikrofotometri yordamida etalonlar va tekshiriladigan namuna spektrlaridagi gomolitik juftlarning qorayishi (S) o'lchandi. Quyidagi qiymatlar asosida po'lat tarkibidagi xromning massa ulushini (ω_{Cr}) toping:

Etalon	I	II	III	Namu-na	
$\omega_{Cr}, \%$	0,50	1,23	4,17	?	
S_{Cr}	0,07	0,37	0,86	0,61	
S_{Fe}	0,27	0,23	0,27	0,25	

Yechish: Etalon usulida $\Delta S - \lg \omega_{Cr}$ bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'ladi. Buning uchun $\Delta S (\Delta S_i = S_{Cr} - S_{Fe})$ va $\lg \omega_{Cr}$ qiymatlarni hisoblaymiz. $\Delta S_1 = 0,07 - 0,27 = -0,20$; $\Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14$; $\Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59$. $\Delta S_4 = 0,61 - 0,25 = 0,36$. Konsentratsiyalar logarifmlarini topsak: $\lg \omega_1 = -0,30$; $\lg \omega_2 = 0,09$; $\lg \omega_3 = 0,62$. $\lg \omega_4 = 0,30$. Bu qiymatlar asosida darajalash chizmasini tuzamiz va uning yordamida $\lg \omega_{Cr} = 0,35$ qiymatni topamiz. Bundan $\omega_{Cr} = 2,24 \%$.

26.2-misol. Bir etalon usulidan foydalanib, alyuminiy qotishmasi tarkibidagi kremniyning aniqlashda etalon ($S_{Si}=1,09$, $S_{Al}=0,37$, $\omega_{Si}=0,95\%$) va tekshiriladigan namuna ($S_{Si}=0,86$, $S_{Al}=0,34$) gomologik juftlar spektrlaridagi qorayish (S) aniqlandi. Agar $\Delta S=0$ va $\omega'_{Si}=0,45\%$ bo'lsa, namunadagi kremniyning massa ulushini toping.

Yechish: Bir etalon usulida darajalash chizmasi ($\Delta S - lg \omega$) ikkita nuqta asosida tuziladi. Bu nuqtalardan biri oldindan ma'lum ($\Delta S=0$ va $lg \omega'_{Si}=lg 0,45=-0,35$). Ikkinchi nuqtani tajribada olingan qiymatlar asosida topamiz: $\Delta S=1,09-0,37=0,72$; $lg \omega'_{Si}=-0,02$. Aniqlanadigan namuna uchun $\Delta S=0,86-0,34=0,52$. Chizma yordamida $lg \omega'_{Si}=-0,11$ va $\omega'_{Si}=0,78\%$.

26.3-§. Atom-absorbsion analiz

Bu analiz qo'zg'atilmagan erkin atomlarning optik oraliqdagi nurlanishni yutishiga asoslangan. Atom-absorbsion analiz uchun tekshiriladigan modda biror atomizatorida atomar gaz holatiga keltiriladi va shu atomar gazga aniqlanadigan elementga xos bo'lgan nurlanish maxsus lampadan yuboriladi. Ushbu atomar gaz qatlamida maxsus lampadan tushgan nurning bir qismi yutiladi. Shu yutilish miqdoriy aniqlashlar uchun asosiy kattalik sifatida qo'llaniladi:

$$A = k_a l c_a,$$

bu yerda, k_a – erkin atomlarning nurni yutish koeffitsienti; l – yutish qatlamining uzunligi.

Atomlash sharoiti va analiz tartibi bir xil bo'lganda atomizatoridagi atomlar konsentratsiyasi uning namunadagi konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi. Bunday holda yuqoridagi formulani

$$A = k l c$$

shaklda tasvirlash mumkin.

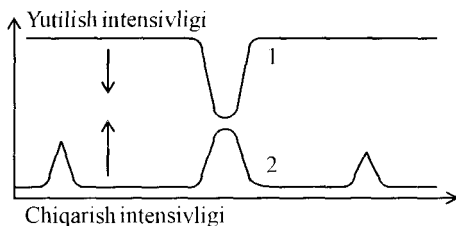
Atom-absorbsion analizda atomizatorlar tekshiriladigan namunadagi moddani faqat atomar gaz holatiga o'tkazishi kerak. Atom-emission usulda esa atom qo'zg'atilgan holatga ham o'tkaziladi. Atom-absorbsion analiz usulida atomlash manbasi sifatida alanga ham ishlatiladi. *Alanga atomizatori* uchun qo'llaniladigan gorelka atom-emission usulnikidan farqli ravishda cho'zilgan shaklli alanga hosil qiladigan tuzilishga ega. Bu gorelka uchun yonilg'i sifatida yoritgich gaz-havo, atsetilen-havo va atsetilen-N₂O ishlatiladi. Alanga atomizatorlari bir xil rejimda ishlaydi, lekin ularning atomlash darajasi yuqori emas. Shuning uchun ham ko'pincha *elektrotermik atomizatorlardan* foydalaniladi. Elektrotermik atomizator grafitdan yasalgan kichik naydan iborat bo'lib, u katta kuchga ega bo'lgan tok

bilan qizdiriladi. Uning yuqori qismidagi teshigidan namuna eritmasi shprints yordamida kiritiladi. Bu atomizator yordamida qattiq moddalarni ham analiz qilish mumkin. Grafitning tez yonib ketmasligini ta'minlash uchun u argon atmosferasida joylashtiriladi. Elektrotermik atomizatorlarning atomlash qobiliyati va sezuvchanligi yuqori. Bu esa moddaning atomizatorida ko'proq bo'lishi va grafitning qaytaruvchilik xossalari bilan bog'liq. Analiz uchun olinadigan namunaning miqdori ko'p bo'lishi talab etilmaydi.

Atom-absorbsion analizda nurlanish manbai sifatida chiziqli spektrlar chiqaradigan *g'ovak katodli va elektrodsiz razryad lampalari* ishlatiladi. G'ovak katodli lampa past bosimli inert gaz bilan to'ldirilgan, katod va anodli shisha yoki kvars ballondan iborat. Katod piyolasimon tuzilishli toza metallardan tayyorlanadi. Elektrodga kuchlanish berilganda tutunli razryad inert gazni musbat zaryadli ionga aylantiradi. Musbat zaryadli gaz ionlari katodga zarb bilan urilib, undan metall atomlarini gaz fazaga urib chiqaradi. Gaz fazada metall atomlari qo'zg'atilgan holatga o'tib, shu metallga xos emission spektr chiqaradi. G'ovak katodli lampaning afzalliklaridan biri shundaki, u chiqargan nurning to'lqin uzunligi orasidagi interval juda tor (0.01 \AA) bo'ladi. Aniqlanadigan elementning yutish chizig'i uning nurlanish chizig'idan kengroqdir (26.5-chizma). Bu esa yutilish chizig'ining maksimumini aniqlashga imkon beradi. 26.5-chizmadan ko'rinishicha, g'ovak katodli lampaning bir nechta nurlanish chiziqlaridan faqat bittasi (masalan, magniy uchun 2852 \AA) analiz uchun ishlatiladi. Bu chiziq boshqa chiziqlar bilan qoplanmagan, shuning uchun ham uni monoxromator yordamida ajratib olish mumkin. Ushbu spektrning mazkur chizig'i monoxromator yordamida ajratilgandan so'ng aniqlanadigan elementning qo'zg'atilmagan atomar gaziga tushadi va shu asosda aniqlash amalga oshirilishi mumkin.

Metallmaslarni aniqlash uchun ko'pincha elektrodsiz lampalardan foydalaniladi. Elektrodsiz lampaga tekshiriladigan moddaning oz miqdori joylashtirilgan bo'lib, u atomar holatga aylantirilgandan so'ng mikroto'lqinli maydon ta'sirida qo'zg'atiladi.

Bu lampalarning har biri faqat bitta elementni aniqlashga mo'ljallangan. Bundan qotishmalardan tayyorlangan katodli lampalar (aniqligi yuqori emas) mustasno. Bu kamchilikni yo'qotish uchun hozirgi vaqtda keng to'lqin uzunligi sohasiga ega bo'lgan ksenon lampalari va lazerlardan foydalanilmoqda.

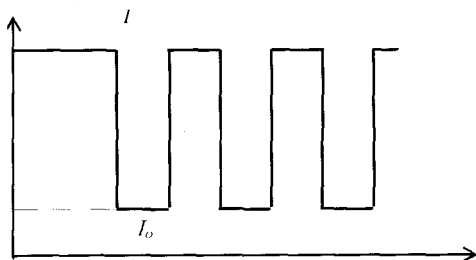


26.5-chizma. Atom-absorbsion spektroskopiyada chiqarish va yutilish spektrlari:

1-namunaning yutish spektri; 2-yorug'lik manbaining chiqarish spektri

Atom-absorbsion analizga xalaqit beruvchi omillar ham spektral va fizik-kimyoviy omillarga bo'linadi. Bular qatoriga fonning chiqarish va yutilish spektrlarini kiritish mumkin. Moddani atomar gazga aylantirish vaqtida uning bir qismi qo'zg'atilgan holatga o'tishi va nur chiqarishi mumkin. Natijada analiz qiyinlashadi. Buning oldini olish uchun fonning nurlanishi kompensatsiya qilinadi. Fon nurlanishini kompensatsiyalash uchun mexanik yoki elektrik modulyatorlar ishlatiladi. Nurlanishni modullash sxemasi 26.6-chizmada tasvirlangan. τ_1 vaqtida atomizatoridagi atomar gaz lampadan tushayotgan yorug'lik bilan nurlantiriladi. Bunda jami intensivlik – $I+I_0$ o'lchanadi. τ_2 vaqtida esa lampadan nur tushmaydi va faqat atomizatoridagi nurlanish intensivligi o'lchanadi. Modda qatlamida yutilgan nurning intensivligi ushbu qiymatlar orasidagi farq bilan ifodalanadi.

Shu tuzatilgan intensivlik asosida elementning miqdori topiladi. Atomizatoridagi zarrachalarning yutilish spektrlari lampadan chiqayotgan nurdan ko'ra kengroq ekanligini biz yuqorida aytib o'tgan edik. Chiziqlar orasidagi ushbu farqdan fonning yutilish chiziqlarini kompensatsiyalash uchun foydalanish mumkin.



26.6-chizma. Atom-absorbsion spektroskopiyada nur dastasini modullash

Buni amalga oshirish uchun atomizatorni deyteriy lampasi nuri bilan yoritish kerak. Deyteriy lampasining nuri monoxromatik bo'lmaganligi uchun uni erkin atomlar yutmasa-da, fon yutadi. Asbobning elektr sxemasida ularni farqlash asosida optik zichlik qiymatiga (0,2 qiymatgacha) tuzatish kiritish ko'zda tutilgan.

Hozirgi vaqtda bu ta'sirni hisobga olish uchun nurlanish manbai yoki atomizator kuchli elektromagnit qutblari orasiga joylashtiriladi. Kuchli magnit maydoni ta'siridan erkin atomlarning chiqarish va yutilish chiziqlari siljiydi, fonning yutish chiziqlari esa o'zgarishsiz qoladi (*Zeyeman effekti*). Magnit maydonini davriy ravishda ulash va uzish oqibatida tuzatilgan optik zichlik qiymatini aniqlash mumkin. Zeyeman effekti optik zichlikni 1–2 qiymatgacha kompensatsiyalaydi. Bu usulda ham fizik-kimyoviy xalaqit beruvchi omillar va ularga qarshi kurash vositalari atom-emission usulnikidan farq qilmaydi. Haroratni elektrotermik atomizator yordamida nazorat qilish mumkin bo'lganligi uchun xalaqit beruvchi omillar ta'sirining oldini olish osonlashadi.

Atom-absorbsion analiz alangada atomlab 10^{-6} – 10^{-4} , elektrotermik atomizatorida atomlab 10^{-9} – 10^{-7} % (massa) sezuvchanlik bilan aniqlash imkonini beradi. Usulning alangali ko'rinishida natijalarning qayta takrorlanuvchanligi ancha yuqori. Bu atom-emission usulga ko'ra selektiv bo'lib, ko'p elementli analizni amalga oshirish ancha murakkab. U miqdoriy analiz usuli sifatida ancha aniq va sezuvchan usuldir. Ko'pincha miqdoriy aniqlashlar uchun tashqi standart va qo'shimchalar usullari qo'llaniladi. Atom-absorbsion analizda ichki standart usulini qo'llab bo'lmaydi, bu usul bir elementli usul bo'lib, bir vaqtning o'zida ikkita elementning analitik signallarini o'lchash imkoni yo'q.

26.4-§. Atom-fluouescent spektroskopiya usuli (AFS)

Bu usul emission usullar qatoriga kirib, unda analitik signal ultrabinafsha yoki ko'rinadigan sohalaridagi atom spektrlardan iborat. Atom-emission usuldan farqli ravishda AFS da atomlar yuqori harorat ta'siridan emas, balki katta energiyali tashqi manba ta'siridan qo'zg'atiladi. Bunday manbalar sifatida atom-absorbsion usullarda ishlatiladigan g'ovak katodli va elektrodlessiz lampalarga o'xshagan manbalar ishlatiladi. Biroq hozirgi vaqtda qo'zg'atish manbai sifatida, asosan, lazerlar ishlatilmoqda. AFS usulidagi chiqarish spektri lyuminescent nurning bir ko'rinishi bo'lib (27.3-band), uning intensivligi

$$I = 2,3\varphi I_0 klc$$

formula bilan ifodalanadi (bu yerda, I_0 – tashqi nurlanish manbaining intensivligi; φ – lyuminessensiyaning kvant unumi; k – yutilish koeffitsienti; l – optik yo‘lning uzunligi).

AFS da muhitning harorati yuqori bo‘lganligi uchun φ qiymat kichik bo‘ladi, shuning uchun ham katta energiyaga ega bo‘lgan lazerlar ishlatilishi usulning sezuvchanligini oshiradi. Barcha atom spektroskopik analiz usullari orasida atom-fluorescent spektrlarining nihoyatda soddaligi va spektral chiziqlarning ustma-ust tushmasligi uchun AFS eng selektiv usul hisoblanadi.

26.5-§. Rentgen spektroskopiyasi usullari

Yuqori energiyaga ega elektronlar bilan bombardimon qilinganda atom yadrosiga yaqin bo‘lgan K, L elektron pog‘onalardagi elektronni urib chiqarib, uning bo‘shagan o‘rniga yuqoriroq energetik pog‘onadagi elektronning o‘tishi natijasida *xos rentgen nurlar* deb ataluvchi nurlar chiqadi (26.7-chizma). Bundan tashqari, uzluksiz spektrga ega, sustlashtiruvchi elektron energiyasi tufayli yuzaga keladigan *sustlashtiruvchi rentgen nurlari* ham hosil bo‘ladi. Uzluksiz rentgen nurlanishining maksimal chastotasi (ν_{max}) rentgen nayidagi kuchlanish (U) bilan

$$eU = h\nu_{max}$$

tarzda bog‘langan. Shunday qilib, emission rentgen spektri xos rentgen nurlari chiziqlari bilan qoplangan uzluksiz fonni tashkil etadi. Xos rentgen nurlari faqat elektronlar bilan bombardimon qilganda emas, balki yuzani katta energiyali elektromagnit nurlar bilan nurlantirganda ham yuzaga keladi. Bu holda uzluksiz rentgen spektri hosil bo‘lmaydi. Hosil bo‘lgan xos rentgen nurlari *fluorescent* yoki *ikkilamchi nurlar* deyiladi. Shuni ham aytish kerakki, yuqori energetik pog‘onalardan elektronlar ichki pog‘onalarga o‘tganda doimo xos rentgen nurlari hosil bo‘lavermaydi. Bunday hollarda, elektron pog‘onalar qayta quriladi va tashqi elektronlardan biri atomdan uzilib chiqadi.

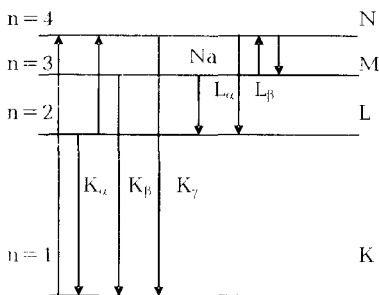
Rentgen spektri tekshiriladigan namuna chiqargan (rentgen emission va rentgen fluorescent) yoki undan o‘tgan (rentgen absorbsion) rentgen nurlari intensivligining taqsimlanishini ifodalaydi. Rentgen emission nurlarda spektral chiziqlar soni kam, rentgen absorbsion nurlarda yutilishni tasvirlaydigan «sakrash»

mavjud. Rentgen nurlari spektrlarini ifodalash uchun quyidagicha belgilash qabul qilingan:

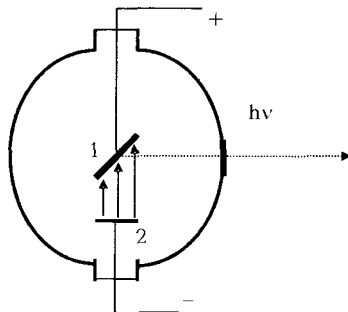


bu yerda, Ca – element belgisi; K – atomning birinchi energetik pog‘onasidagi elektron o‘tishini ko‘rsatadigan belgi; α – ushbu elektron o‘tishida bosh kvant sonning o‘zgarishini ko‘rsatadigan belgi. α : $\Delta n=1$; β : $\Delta n=2$; γ : $\Delta n=3$; 1, 2, 3 – elektron pog‘onacha raqami. $\Delta n=1$ bo‘lgan elektron o‘tishning ehtimoli eng katta bo‘lganligi uchun α -chiziqning intensivligi yuqori bo‘ladi.

Rentgenospektral asboblarning asosiy qismi uning nurlanish manbasidir. Rentgen nurini olish uchun rentgen nayidan foydalaniladi (26.8-chizma). Rentgen nayi anod (1) va qizib turgan katoddan (2) iborat bo‘lib, ularga bir necha kilovolt kuchlanishli tok berilganda, ular orasida 50–100 mA tok o‘tadi. Tok bilan isigan katod o‘zidan elektronlar chiqaradi. Elektronlar tezlatgich yordamida anodga tomon yo‘naltiriladi. Bombardimon qiluvchi elektronlar dastasi anodga kiritilgan modda atomining ichki elektron qobig‘idan elektronni urib chiqaradi. Elektronlar kinetik energiyasining qolgan qismi sekinlashtiruvchi nurlanishga va anodni isitishga sarflanadi. Chiqarish oynasi orqali rentgen nuri tarqatuvchi elementga yoki namunaga yuboriladi.



26.7-chizma. Xos rentgen nurlanishining hosil bo‘lishi



26.8-chizma.
Rentgen nayining tuzilishi:
1-anod; 2-katod

Xos rentgen nurlari asosida analiz bajarilganda, tekshiriladigan namuna bevosita anodga joylashtiriladi. *Tarqatuvchi element* sifatida difraksiyon panjarali kristallar ishlatiladi. Ularga *kristall-analizatorlar*

ham deyiladi. Rentgen nurlari difraksiyasini Vulf-Bregg qonuni asosida ifodalash mumkin:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

bu yerda, n – spektr tartibini ko'rsatuvchi butun son; d – kristallografik yuzalar orasidagi masofa; θ – kristallograf yuzasi bilan unga tushayotgan nur va undan qaytayotgan nur dastasi orasidagi burchak.

Kristall yuzasidan θ burchak ostida to'liq uzunligi λ bo'lgan, Vulf-Bregg qonuniga bo'ysunadigan nur qaytadi, qolgani sochiladi va qisman kristall tomonidan yutiladi. Nur qabul etgichlar sifatida fotomateriallar, rentgen kvantlarini ionizatsion va ssintilatsion sanagichlar ishlatiladi.

Rentgenospektral sifat analizi spektral chiziqning rentgen spektridagi o'rniga asosan amalga oshiriladi. Bu spektral chiziq har bir element uchun alohida joy egallaydi. Uning spektrdagi o'rnini elektron energiyalarining farqiga bog'liq, bu farq Mozli qonuni asosida quyidagicha ifodalanadi:

$$\Delta E = h\nu \cong \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi)^2}{h \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_l^2} \right)}$$

bu yerda, ν – rentgen spektridagi chiziqning chastotasi; m_e – elektronning massasi; e – elektronning zaryadi; h – Plank doimiysi; Z – elementning tartib raqami; ξ – ekranlanish doimiysi; n_o va n_l – dastlabki va oxirgi holatlarga mos keluvchi bosh kvant sonlar.

Bu usulda ham spektral chiziqni identifikatsiya qilish uchun biror standart modda qo'llash maqsadga muvofiq. Rentgen chiziqlari emission spektr chiziqlaridan sodda bo'lsa-da, ularni identifikatsiyalash ancha murakkab, chunki ko'p tartibli spektral chiziqlar o'zaro ustma-ust tushishi mumkin. Shu bois xatoning oldini olish uchun bir necha chiziqlardan foydanishga to'g'ri keladi. Biroq shuni ta'kidlash kerakki, bu usulda elementning atrofidagi kimyoviy muhit analizga deyarli xalaqit bermaydi. Rentgeno-emission analiz usuli yordamida galogenlar, oltingugurt va emission usulda aniqlanishi mumkin bo'lmagan boshqa elementlar aniqlanishi mumkin. Rentgeno-fluouressent usul moddalarni parchalamasdan aniqlashga imkon beradi. Uning topish chegarasi: rentgeno-absorbsion usul uchun – 10^{-3} %

(massa) va rentgenospektral mikroanaliz uchun – $10^{-1}-1$ *mk*g/g ni tashkil etadi.

Rentgenospektral miqdoriy analiz uchun xos (birlamchi) rentgen hamda fluoressent (ikkilamchi) rentgen nurlari ham qo'llanilishi mumkin. Birlamchi rentgen nurlarini qo'llash uchun namuna anodning sirtiga surtiladi. Agar metall namuna tekshirilsa, uning o'zi anod vazifasini bajaradi. Ikkilamchi rentgen nurlari asosida bajariladigan rentgeno-fluoressent tahlil birlamchi rentgen nurlari asosidagi miqdoriy tahlildan ancha afzalliklarga ega. Bu usulda uzluksiz rentgen spektri fonga ega bo'lmaganligi uchun uning sezuvchanligi yuqori. Unda tekshiriladigan modda rentgen nayidagi vakuumdan xoli joyda bo'lganligi bois tajriba soddalashadi. Biroq ikkilamchi spektrlarning intensivligi birlamchi spektrlarning intensivligidan kichik, shuning uchun ham bu usulda spektrlarni suratga olib bo'lmaydi.

Rentgenospektral miqdoriy analiz birlamchi spektrlar asosida amalga oshirilganda modda miqdori bilan rentgen nurining intensivligi o'rganiladi. Spektral chiziqlarning mutlaq intensivligi qo'zg'atish sharoiti, namunaning kimyoviy tarkibi singarilarga ham bog'liq. Shuning uchun ularni hisobga olishga to'g'ri keladi. Namunadan o'tgan rentgen nurlarining susayishini

$$I = I_0 10^{-\mu \rho l}$$

tenglama bilan ifodalash mumkin (bu yerda, I_0 va I – namunaga tushgan va undan o'tgan rentgen nurining intensivliklari; μ – yutilishning massa koeffitsienti; ρ – moddaning zichligi; l – modda qavatining qalinligi).

Rentgenospektral miqdoriy analizda darajalash chizmasi, ichki standart usullaridan foydalanish mumkin. *Ichki standart usulida* aniqlanadigan va standart elementlar spektrlarining intensivliklari solishtiriladi, buning uchun namunaga miqdori ma'lum bo'lgan element qo'shiladi. Taqqoslanadigan spektral chiziqlarning to'liq uzunliklari va intensivliklari yaqin bo'lishi kerak. Bunday standart sifatida aniqlanadigan elementga davriy sistemada qo'shni bo'lgan elementni olish qulaydir. Agar aniqlanadigan va standart elementlar spektral chiziqlarining intensivliklari mutanosib bo'lsa, konsentratsiyani quyidagi bog'lanishdan aniqlash mumkin:

$$\frac{I_x}{I_{cm}} = k \frac{c_x}{c_{cm}}$$

bu yerda, k – standart namuna chiziqlarining intensivligi asosida tajribada aniqlanadigan empirik koeffitsient.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Atom spektroskopiyasi usullari nimaga asoslangan?
2. Atomizator nima, u qanday maqsadda ishlatiladi? Qaysi usullarda atomizatorlar talab etiladi?
3. Atom spektroskopiyasi usullarida qanday atomlash manbalari ishlatiladi? Ular qanday vazifani bajaradi?
4. Atom spektroskopiyasi usullarida qanday qo'zg'atish manbalari ishlatiladi? Ular qanday vazifani bajaradi?
5. Alanga, yoy, uchqun, induktiv bog'langan plazma yordamida atomlarni atomlash va qo'zg'atishda qanday hodisalar sodir bo'ladi?
6. Qanday moddalarni aniqlash uchun alanga, qanday moddalarni aniqlash uchun esa elektr yoyi, elektr uchquni atomizatorlari ishlatiladi?
7. Atomlash va qo'zg'atish manbalarida qanday asosiy fizikaviy va kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi?
8. Emission spektrlar intensivligi bilan atomlar soni orasida qanday bog'liqlik bor?
9. Lomakin-Shaybe tenglamasining mohiyati nimada? U qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
10. Sifatli emission spektral analiz qanday amalga oshiriladi? Spektral chiziqlar qanday identifikatsiya qilinadi?
11. Alanga fotometriyasi usulining mohiyati, qo'llanilishi va imkoniyatlarini aytib bering.
12. Alanga fotometriyasi usuli qanday elementlarni aniqlashda qulay hisoblanadi? Bu usulda qanday yonilg'ilar ishlatiladi va ular qanday haroratgacha qizdira oladi?
13. Alanganing tuzilishi qanday va uning qaysi qismi asosiy ahamiyatga ega? Nima uchun?
14. Elektr yoyi va elektr uchquni asosidagi atomizatorlar qanday elementlarni aniqlash uchun ishlatiladi?
15. Atom-emission analizda aniqlashlarga xalaqit beradigan qanday omillar mavjud, beriladigan xalaqit nimalarga olib keladi va ularning oldi qanday olinishi mumkin?
16. Fizik-kimyoviy xalaqit omillari qanday namoyon bo'ladi va ularni yo'qotishning qanday choralari bor?
17. Atom-absorbsion usulning atomlash manbasida qanday fizikaviy va kimyoviy hodisalar sodir bo'ladi?

18. Atom-absorbtsion usulda yutish qatlamini qanday qilib olish mumkin? Bu qatlamdagi zarrachalarga qanday talablar qo'yiladi?
19. Atom-absorbtsion usulda alanga va elektrotermik atomizatorlar nima bilan farq qiladi? Ularning qanday afzallik va kamchiliklari bor?
20. Atom-absorbtsion usulda qanday nurlanish manbai ishlatiladi? Uning qanday xususiyatlari bor?
21. Atom-absorbtsion usulning sezuvchanligi, selektivligi va aniqligini atom-emission usul bilan taqqoslang.
22. Atom-absorbtsion usulda fonning nurlanishi va yutishi nima? Ular analizga qanday ta'sir ko'rsatadi? Bu ta'sir qanday hisobga olinadi?
23. Sifatli spektral analizni qaysi usul bilan o'tkazish ma'qul? Atom-emission usul bilanmi yoki atom-absorbtsion usul bilanmi? Nima uchun?
24. Rentgenoskopik analiz usullari nimaga asoslangan? Xos rentgen nurlari sustlashtiruvchi nurlardan nimasi bilan farqlanadi? Ularning qanday imkoniyatlari bor?
25. Rentgeno-emission, rentgeno-fluouessent va rentgeno-absorbtsion analiz usullari o'zaro nima bilan farqlanadi.
26. Gomologik juft chiziqlari qorayishining quyidagi qiymatlari (S) asosida uch etalon usulidan foydalanib, qotishma tarkibidagi marganets miqdorini aniqlang:

Variant	Qiymatlar				Tekshiriladigan namuna
		I	II	III	
I	$\omega_{Mn}, \%$	0,43	0,79	3,14	—
	S_{Fe}	1,13	1,14	1,24	1,13
	S_{Mn}	0,85	1,26	1,10	0,92
II	$\omega_{Mn}, \%$	0,15	0,58	1,46	—
	S_{Fe}	0,93	0,98	0,78	0,69
	S_{Mn}	0,76	0,78	0,69	0,58
III	$\omega_{Mn}, \%$	0,08	0,25	0,38	—
	S_{Fe}	0,69	0,65	0,76	0,87
	S_{Mn}	0,48	0,86	1,09	0,95

27. Bronzadagi qalayni aniqlashda $DS=0$ bo'lganda $w_{Sn}^o = 10,2 \%$. Massa ulushi $0,83 \%$ bo'lgan etalon uchun $DS = -0,52$ bo'lsa, bir etalonli usul darajalash chizmasini tuzing va agar $DS_x = -0,28$ bo'lsa, namunadagi qalayning massa ulushini aniqlang.

28. Alyuminiy qotishmasidagi magniyni aniqlashda $DS=0$ bo'lganda $w_{mg}^o=0,57\%$. Massa ulushi $0,97\%$ bo'lgan etalon uchun $DS=0,27$.

Bir etalonli usul darajalash chizmasini tuzing va $DS_x=-0,28$ bo'lgan hol uchun namunadagi magniyning massa ulushini toping.

29. Alyuminiy qotishmasidagi marganetsni aniqlashda $DS=0$ massa ulushning w_{Mn}^o qiymatiga mos keladi. Etalonning w_1 massa ulushi DS_1 ga to'g'ri kelishi ma'lum bo'lsa, bir etalonli usul darajalash chizmasini tuzing va DS_x ning qiymatlari uchun namunadagi marganetsning massa ulushlarini hisoblang:

Namunalar	I	II	III	IV	V
w_{Mn}^o	0,14	0,37	0,42	0,56	1,40
w_{mg}^o	0,22	0,19	0,66	0,29	2,20
DS_1	0,26	-0,44	0,39	-0,66	0,52
DS_x	0,14	-0,25	0,25	-0,34	0,27

30. Alyuminiy qotishmasidagi kremniyni aniqlaganda $DS=0$ kremniyning $s_o=1,79\%$ konsentratsiyasiga, $DS_1=-0,48$ etalonning $c_1=0,72\%$ konsentratsiyasiga to'g'ri keladi. Bir standart bo'yicha darajalash chizmasini tuzing va $DS=-0,24$ qiymati uchun namunadagi kremniyning miqdorini toping.

31. Massasi $1,2479$ g bo'lgan shisha namunasi tortimi sulfat va plavik kislotalar aralashmasida eritildi. Eritma bug'latilgandan so'ng qoldiq xlorid kislotada eritilib, 250 ml hajmli o'lchov kolbasiga o'tkazildi. Standart va tekshiriladigan eritmalar alangaga purkalib, nurlanishning nisbiy intensivligi o'lchandi.

Qiymatlar	Standart eritmalar			Tekshiriladigan eritmalar		
	1	2	3	I	II	III
$c(\text{Na}^+)$, mg/l	10	20	30	-	-	-
I_{nisb}	18	29	41	21	32	45

$I_{nisb}-c$ koordinatalarida darajalash chizmasini tuzing va olingan shisha namunasiidagi natriyning massa ulushini toping.

MOLEKULAR SPEKTROSKOPIYA

27.1-§. Molekulyar spektroskopiya usullarining sinflanishi

Tekshiriladigan modda eritmasidan o'tgan elektromagnit nurlar intensivligining o'zgarishini o'lchashga asoslangan usullarga molekulyar absorbsion usullar kiradi. Molekulalar elektromagnit nurlarni yutib, past energetik holatdan yuqori energetik holatga o'tadi. Molekula yutgan ortiqcha energiya uning tebranish, aylanish yoki ilgari lama energiyalarini oshirishga sarflanadi. Ba'zan ikkilamchi nurlar hosil bo'ladi yoki fotokimyoviy jarayon sodir bo'ladi.

Modda yutadigan nurning turiga va yutilgan ortiqcha energiyani o'zgartirish usuliga ko'ra molekulyar absorbsion usullar quyidagilarga bo'linadi.

1. *Fotometrik analiz* tekshiriladigan moddaning yutilish egri chizig'i maksimumiga to'g'ri keladigan qat'iy to'lqin uzunligi sohasidagi yutilish spektrlari yoki nurning yutilishini o'lchashga asoslangan.

2. *Nefelometriya va turbidimetriya* usullari tekshiriladigan modda eritmasidagi muallaq zarrachalar tomonidan sochilgan va yutilgan nurni o'lchashga asoslangan.

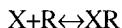
3. *Lyuminessent (fluorimetrik) analiz* tekshiriladigan modda yutgan ortiqcha energiyani ajratish vaqtida chiqayotgan nurlanish intensivligini o'lchashga asoslangan.

27.2-§. Fotometrik analiz. Elektromagnit nurlarning yutilish qonunlari

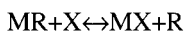
Fotometrik analiz usullariga spektrofotometrik va kolorimetrik usullar kiradi. Ular yordamida aniqlashni amalga oshirish uchun modda elektromagnit nurlarni yutadigan biror birikmaga aylantiriladi. So'ngra shu modda eritmasidan o'tgan nurning intensivligi o'lchanadi.

Fotometrik usullar nurning ultrabinafsha, ko'rinadigan va yaqin infraqizil spektr sohalariga to'g'ri keladi. Deyarli barcha elementlar uchun fotometrik aniqlash usullari mavjud. Biroq ayrim moddalarning ionlari uchun fotometrik reaksiyalar ma'lum emas.

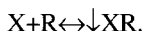
Spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va yaqin infraqizil sohalarida nurni yutadigan birikmalar hosil qilish reaksiyalari *fotometrik reaksiyalar* deyiladi. Barcha fotometrik usullar bevosita va bilvosita usullarga bo'linadi. Buni quyidagi reaksiyalar misolida ko'rish mumkin. 1. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror reagent R qo'shilganda elektromagnit nurlarni yutadigan XR modda hosil bo'lishi mumkin. Bu usul bevosita usul bo'lib,



reaksiyaga asoslangan. 2. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror MR elektromagnit nurni yutadigan modda qo'shilganda elektromagnit nurni yutmaydigan yangi MX modda hosil bo'ladi, bu usul bilvosita usul bo'lib,



reaksiyaga asoslangan. 3. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror R reagentni qo'shganda u cho'kmaga tushishiga asoslangan usul ham bilvosita usul hisoblanadi:



Bunda hosil bo'lgan cho'kma ajratiladi va biror erituvchida eritiladi. So'ngra uning tarkibidagi tekshiriladigan tarkibiy qism fotometrik aniqlanadi. Agar bevosita usullar moddaning elektromagnit nurlarni bevosita yutishiga asoslangan bo'lsa, bilvosita usullar shunday nurlarni yutadigan moddalarni parchalashga asoslangan. Bevosita usullar eng aniq usullar bo'lib, ikkinchi guruhga kiradigan usullar ham ularga yaqin turadi. Uchinchi guruh usullari moddalarni aniqlash uchun boshqa imkoniyat bo'lmagan hollardagina qo'llaniladi.

Elektromagnit nurlarning yutilish qonunlari qatoriga Buger-Lambert-Ber qonuni va optik zichliklarning additivlik (additio – qo'shish, mustaqillik) qonunlari kiradi.

Buger-Lambert-Ber qonuni moddaning konsentratsiyasi va yutilgan nur intensivligi orasidagi miqdoriy bog'lanishni ifodalaydi. 1729-yilda Buger modda eritmasi qatlamidan o'tgan nurning yutilishi bilan qatlamning qalinligi orasidagi bog'liqlikni o'rgandi, 1760-yilda Lambert uni matematik ko'rinishda ifodaladi. Ber esa qonunni konkret eritmalarda sinab ko'rib, uning to'g'riligini tekshirgan. Intensivligi I_0

bo'lgan monoxromatik nur qalinligi dl bo'lgan qatlam orqali o'tganda, uning intensivligi dI qiymatga kamayadi. Buni

$$dI = \alpha I dl$$

tarzda ifodalash mumkin. Bu ifodani o'zgartirib va integrallab

$$\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha l$$

ifodani hosil qilish mumkin. Bundan

$$I = I_0 e^{-\alpha l}$$

hosil bo'ladi. Natural logarifmdan o'nli logarifmga o'tib,

$$\lg \frac{I}{I_0} = -\alpha' l$$

ifodani olish mumkin. Bu yerda, α' – yutilish koeffitsienti; I/I_0 – o'tkazish, T harfi bilan belgilanadi. $\lg(I_0/I)$ qiymat *optik zichlik* deb yuritiladi va A harfi bilan belgilanadi. Optik zichlik:

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

Bundan $T=1$ bo'lganda $A=0$ va $T=0$ bo'lganda $A=+\infty$ bo'lishi kelib chiqadi.

$$\alpha' = \varepsilon c,$$

bu yerda, ε – molyar yutish (so'ndirish) koeffitsienti; c – konsentratsiya. Agar $c=1 \text{ mol/dm}^3$ bo'lsa,

$$\alpha' = \varepsilon.$$

Shunday qilib, Buger-Lambert-Ber qonuni

$$A = \varepsilon c l$$

shaklida yozilishi mumkin. Ushbu bog'lanish to'g'ri chiziqli ko'rinishga ega. Qonun

$$I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$$

shaklda ham ifodalanishi mumkin. Buger-Lambert-Ber qonuni universal bo'lib, faqat spektrofotometriyada emas, balki atom-absorbtsion, rentgen va IQ spektroskopiya usullarida ham qo'llaniladi.

Optik zichliklarning additivlik qonuni tekshiriladigan eritmada bir necha yutadigan modda bo'lsa, ular optik zichliklarining yig'indisi eritmaning umumiy optik zichligiga teng bo'lishini tasvirlaydi. Faraz qilaylik, eritmada M , N , P va Q moddalar bo'lsa, ularning har birining optik zichligi mos ravishda

$$A_M = \varepsilon_M c_M l, A_N = \varepsilon_N c_N l; A_P = \varepsilon_P c_P l; A_Q = \varepsilon_Q c_Q l$$

bo'ladi. Ushbu optik zichliklarning yig'indisi eritmaning umumiy optik zichligini

$$A = A_M + A_N + A_p + A_Q = \varepsilon_M c_M l + \varepsilon_N c_N l + \varepsilon_p c_p l + \varepsilon_Q c_Q l$$

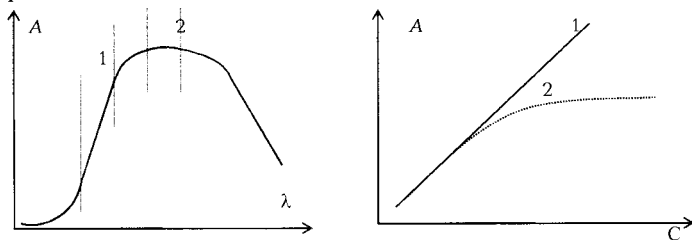
tashkil etadi.

Yutilishning asosiy qonunidan chetlashish. Buger-Lambert-Ber qonuni konsentratsiyaning muayyan chegaralaridagina to'g'ri chiziqlidir. Undan chetga chiqqanda qonunning to'g'ri chiziqchiligi bajarilmaydi. Buning bir necha sabablari bor. Shu sabablardan biri *nurning monoxromatik bo'lmashligidir*, chunki qonunni keltirib chiqarganda asosiy shart sifatida nurning monoxromatikligi qo'yilgan edi. Aslini olganda aniq monoxromatik nurni hosil qilish juda qiyin, chunki har qanday nur boshqa to'lqin uzunligiga ega nur bilan birga bo'ladi. Ularni aniq ajratish nihoyatda qiyin masaladir. Nurning monoxromatik emasligi natijasida yutilish qonunidan chetga chiqishni tushunib olish uchun to'lqin uzunliklari λ_1 va λ_2 , intensivliklari I_{01} va I_{02} bo'lgan nurlar tekshiriladigan modda eritmasiga tushayapti, deb qaraymiz (27.1-chizma). Agar moddaning molyar yutish koeffitsientlari ε_1 va ε_2 bo'lsa, tushayotgan nur intensivligi: $I_0 = I_{01} + I_{02}$ va eritmadan o'tgan nurning intensivligi: $I = I_1 + I_2 = I_{01}10^{-\varepsilon_1 c l} + I_{02}10^{\varepsilon_2 c l}$ va

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_{01} + I_{02}}{I} = I_1 + I_2 = I_{01}10^{-\varepsilon_1 c l} + I_{02}10^{\varepsilon_2 c l}$$

bo'lib, $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ bo'lganligi uchun A va c orasidagi bog'lanish to'g'ri chiziqli emas.

$\varepsilon = A/cl$ ifodadan ko'rinishicha, konsentratsiyaning ortishi molyar yutilish koeffitsientining kamayishiga olib keladi. Demak, nurning monoxromatik bo'lmashligi oqibatida manfiy qiymatli kattaliklar olish mumkin. Shu sababdan, nurning monoxromatikligi mumkin qadar yuqori bo'lishi kerak.



27.1-chizma. Nomonoxromatik nurning Buger-Lambert-Ber qonuniga ta'siri: 1-yutish maksimumiga mos kelmaydigan soha; 2-yutishning maksimumiga mos soha

Monoxromatiklikdan tashqari nurning modda eritmasiga tushganda sochilishi ham qonundan chetga chiqishga olib keladi. Linza, ko'zgu va boshqa optik materiallardan qaytgan va *sochilgan begona nurlar* (I_c) manbadagi barcha to'liq uzunliklarga ega bo'lgan nurlardir. Shuning uchun ham tekshiriladigan moddaga I_o nurgina emas, balki $I_o + I_c$ nur ham tushadi va uning optik zichligi A' bo'lsa, bu qiymat A dan kichik bo'ladi, chunki

$$A' = \lg \frac{I_o + I_c}{I_1 + I_c} \quad \text{va} \quad A = \lg \frac{I_o}{I_1}.$$

Eritmaga tushayotgan sochilgan nurning intensivligi teshikning kattaligiga bevosita bog'liq. Eritmaga tushishidan oldin nurni maxsus svetofiltrlardan o'tkazish uning sochilish ta'sirini kamaytiradi. Yutilish qonunlaridan chetga chiqishga, bulardan tashqari, *kimyoviy jarayonlar* ham ta'sir ko'rsatadi. Dissotsiatsiya, assotsiatsiya, gidroliz, solvoliz, komplekslanish, oraliq moddalar hosil bo'lishi, zollar, tautomer o'zgarishlar, o'zaro ta'sir (eritmada moddalar, erituvchi va boshqalar) yoki boshqa kimyoviy o'zgarishlar natijasida tekshiriladigan moddaning konsentratsiyasi o'zgaradi, bu esa optik zichlikning egri chiziqli o'zgarishiga olib keladi. Misol tariqasida dixromat ionning muvozanatini qarab chiqsak:



Qator to'liq uzunliklari sohasida dixromat, gidroxromat va xromat ionlarining molyar yutish koeffitsientlari turlicha. Bundan tashqari, instrumental sabablar va sistemaning sindirish ko'rsatkichi ta'siri va boshqalar oqibatida ham qonundan chetga chiqishlar kuzatiladi. Shularning barchasini hisobga olib, tekshirishlar muayyan optimal sharoitda, konsentratsiyaning tegishli oralig'i va kyuvetaning muayyan qalinligida o'tkaziladi.

Spektrofotometrik aniqlashlarning metrologik kattalıkları.

Hisoblashlar natijasida molyar yutish koeffitsientining 10^5 (amalda $10^3 - 10^4$) bo'lishi, optik zichlikning minimal qiymati 10^{-2} va o'tkazish qatlamining qalinligi ko'pchilik analitik o'lchashlar uchun 1 sm bo'lishi aniqlangan. Shundan kelib chiqsak, spektrofotometrik o'lchashlarning sezuvchanligi 10^{-7} M (ko'pchilik hollarda, $10^{-4} - 10^{-6} \text{ M}$) bo'ladi. Fotometrik aniqlashlarda kuzatiladigan tasodifiy xatolar eritma tayyorlash, aniqlanadigan moddani yutadigan ko'rinishga aylantirish, begona moddalar ta'siri va boshqalar asosida yuzaga keladi. Bunga

kyuveta va etalon eritma tanlash xatolari ham kiradi. Nur manbaiga berilayotgan kuchlanishning o'zgarib turishi ham nurga ta'sir qilmay qolmaydi. Bularning hammasi aniqlashlarning qayta takrorlanuvchanligiga katta ta'sir ko'rsatadi. Tajribalarning ko'rsatishicha A va T ni o'lchash xatolari ham sezilarlidir. Shuning uchun ham, optik zichlikni o'lchash xatosi, uning minimal qiymati ikkilanganidan katta bo'lmasligi kerak:

$$\frac{s_A}{A} \leq 2 \left(\frac{s_A}{A} \right)_{\min}$$

(s – standart chetlashish). Spektrofotometriya usulining o'zi selektiv usul bo'lmasa-da, aniqlashning *selektivligini* namunani analizga tayyorlash jarayonida ta'minlash mumkin.

27.1-misol. Marganetsni KMnO_4 shaklida ($\Delta A = \pm 0,05$ uchun) aniqlash sezuvchanligini va molyar yutish koeffitsientini quyidagi qiymatlar asosida hisoblang:

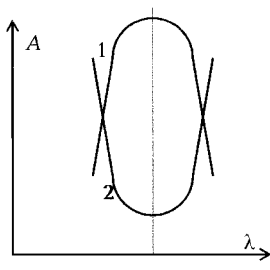
c_{Mn} (mkg/ml)	0,5	1,0	1,5	2,0
A ($l=1$ sm)	0,22	0,43	0,65	0,87

Yechish: Masalaning shartiga ko'ra, $\Delta c=0,5$ $\Delta A=0,22$ ga to'g'ri keladi. Bundan sezuvchanlik $0,5 \cdot 0,05/0,22=0,114$ mkg/ml. $\epsilon=0,43 \cdot 1000 \cdot 54,9/1,0=23607$ (54,9 – marganetsning nisbiy atom massasi) kelib chiqadi.

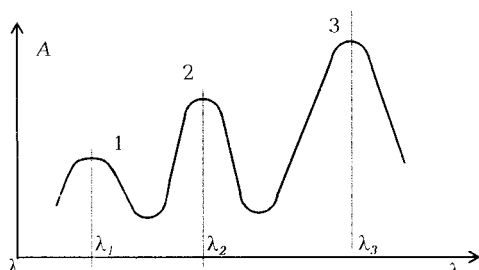
27.3-§. Fotometrik o'lchashlarning optimal sharoitini tanlash

Buger-Lambert-Ber qonuniga asosan, optik zichlik tekshiriladigan modda eritmasining molyar yutish koeffitsienti, eritmaning konsentratsiyasi va yutish qatlamining qalinligiga bog'liq. Nazariy hisoblashlar va tajribalar fotometrik aniqlashlarda xatoning minimal qiymati optik zichlikning 0,2–1 qiymatlariga to'g'ri kelishini ko'rsatadi. Shundan kelib chiqib, aniqlashlarning optimal sharoiti tanlanishi kerak. Ko'pchilik moddalarning molyar yutish koeffitsienti birning ulushlaridan 10^5 gacha bo'lgan oraliqda o'zgaradi. Biz yuqorida yutish qatlamining 1 sm qalinligini tanlashni aytib o'tgan edik. Agar $l=1$ sm bo'lsa, optimal hisoblanadigan optik zichlik qiymatini 0,5 deb olsak, molyar yutish koeffitsienti 100 bo'lgan eritma uchun konsentratsiya

$c_x \approx 0,5/100 \approx 0,005$ bo'lishini ko'ramiz. Agar moddaning molyar yutish koeffitsienti 1000 bo'lsa, optik zichlikning 0,5 qiymati uchun konsentratsiya $c_x \approx 0,5/1000 \approx 0,0005$ bo'ladi. Tekshirish uchun olingan modda eritmasining optik zichligi katta bo'lsa, optimal sharoit tanlash uchun eritmaning konsentratsiyasini yoki yutish qatlaminig qalinligini kamaytirish kerak. Optik zichlik juda kichik bo'lganda yutish qatlaminig qalinligini oshirish orqali optimal sharoit tanlanishi mumkin. Shunday o'lchashlar eritmadan o'tayotgan nurning to'liq uzunligi optik zichlikning eng katta qiymatiga mos keladigan sohasida amalga oshirilishi kerak. Bu sohada yutish eng katta qiymatga ega bo'ladi (27.2-chizma). Agar tekshiriladigan modda bir necha yutish yo'laklariga ega bo'lsa, yutish koeffitsienti eng katta bo'lgan yo'lak (optik zichlikning eng katta qiymatiga to'g'ri keladigan 3-soha) tanlanadi (27.3-chizma).



27.2-chizma. Svetofiltr (1) va eritmaning (2) yutish egri chiziqlari



27.3-chizma. Bir necha yutilish yo'lagiga ega bo'lgan moddaning spektri

27.2-misol. Nurni o'tkazish chegaralari 5–90 % bo'lgan eritmalar uchun optik zichlikning optimal qiymatlari oralig'ini toping.

Yechish: $A = \lg[100/(100-5)] = 0,02$; $A = \lg[100/(100-90)] = 1$.

Spektrofotometrik miqdoriy analiz. Etalon va tekshiriladigan moddalar optik zichlarini solishtirish asosida aniqlanadigan moddaning konsentratsiyasi topilishi mumkin. Buning uchun etalon va tekshiriladigan eritmalarining optik zichliklari optimal sharoitda, bir xil to'liq uzunligida o'lchanadi. Aniqliq natijalar olish uchun etalonning konsentratsiyasini tekshiriladigan moddanikiga yaqin qilib tayyorlash tavsiya qilinadi. Agar $A_{et} = \epsilon c_{et} l$ va $A_x = \epsilon c_x l$ qiymatlar

berilgan bo'lsa, $c_x = \frac{A_x}{A_{et}} c_{et}$ formula bo'yicha tekshiriladigan moddaning konsentratsiyasi topiladi.

Modda konsentratsiyasini *yutishning molyar koeffitsienti* asosida ham topish mumkin. Buning uchun aniqlanadigan moddaning muayyan to'liq uzunlikdagi (λ) optik zichligi o'lchanadi. Moddaning molyar yutish koeffitsientini bilgan holda uning konsentratsiyasini topish qiyin emas, ya'ni:

$$c_x = \frac{A_x}{\epsilon_\lambda l}.$$

Molyar yutish koeffitsienti esa aniqlanadigan modda etalon eritmasining optik zichligini o'lchash asosida hisoblab topiladi:

$$\epsilon_\lambda = \frac{A_{et}}{c_{et} l}.$$

Agar aniqlanadigan moddaning toza nusxasini olish imkoni bo'lmasa, ϵ_λ ni jadvaldan olish mumkin. Shuni ta'kidlash kerakki, molyar yutish koeffitsientining aniq qiymatini o'lchab topish qiyin. U asbobning turi, teshikning kengligi, sochilgan nur, kyuveta oynalarining nurni qaytarishi, sochishi va yutishi singari omillarga bog'liq. Shuning uchun ham, aniqlash davomida o'lchash bir asbobdan foydalanib o'tkazilishi kerak.

Moddaning konsentratsiyasini darajalash chizmasi asosida ham topish mumkin. Fotometrik asboblarda ikkita kyuveta bo'lib, ulardan biriga tekshiriladigan eritma, ikkinchisiga esa erituvchi solinadi. Bu tekshiriladigan yoki etalon eritmaning optik zichligini erituvchiga nisbatan o'lchash imkonini beradi. Har ikkala kyuvetaga bir xil hajmli eritmalar solinadi. Hozirgi vaqtda asboblarning yangi avlodlari aniqlanadigan konsentratsiyalar oralig'ini kengaytirishga imkon beradi. Buning uchun *differensial spektrofotometriya* usullarini qo'llash mumkin. Bu usullar konsentratsiyasi katta bo'lgan eritmalarini tekshirish uchun ishlatiladi. Differensial spektrofotometriya usulida erituvchi o'rniga kyuvetaga aniqlanadigan moddaning standart eritmasi solinadi. Bunda o'lchanadigan optik zichlik tekshiriladigan modda mutlaq optik zichligi A_t bilan standartning (nol eritma) optik zichligi A_o orasidagi farqdan iborat bo'ladi.

$$A_t > A_o \quad (c_t > c_o) \text{ bo'lganda: } A = A_t - A_o = \epsilon c_t l - \epsilon c_o l = \epsilon l (c_t - c_o).$$

$$A_t < A_o \quad (c_t < c_o) \text{ bo'lganda: } A = A_o - A_t = \epsilon c_o l - \epsilon c_t l = \epsilon l (c_o - c_t).$$

bu yerda, c_1 va c_0 – nur yutadigan moddaning tekshiriladigan va standart eritmalardagi konsentratsiyalari.

Differensial spektrofotometriya usulining bir va ikki tomonlama differensial usullari mavjud bo‘lib, uning ikki tomonlama ko‘rinishida tekshiriladigan eritmaning konsentratsiyasi standart eritmanikidan katta yoki kichik bo‘lgan hollarida ham aniqlash mumkin. Ikki tomonlama differensial fotometriya usulida standart eritmaning optik zichligi tekshiriladigan eritmaga nisbatan o‘lchanadi, bunda optik zichlik manfiy qiymatli qilib olinadi. Bu usulda xato ozgina ortganda aniqlanadigan konsentratsiyalar oralig‘i taxminan ikki marta kengayadi. Masalan, tarkibida kam miqdorli tekshiriladigan modda bo‘lgan standart eritmadan o‘tgan elektromagnit nur intensivligi I_{st} bo‘lsa, tekshiriladigan eritmadan o‘tgan nurning intensivligi esa I_x bo‘lganda:

$$\frac{I_{st}}{I_x} = \frac{10^{-\varepsilon c_1 l}}{10^{-\varepsilon c_0 l}} = 10^{\varepsilon(c_0 - c_1)l} = 10^{-\varepsilon \Delta c l} \text{ yoki}$$

$$\lg \frac{I_{st}}{I_x} = A' = \varepsilon l(c_0 - c_1) \text{ bo'ladi.}$$

Bu tenglamadan tekshiriladigan eritma bilan optik zichlik orasida funksional to‘g‘ri chiziqli bog‘lanish borligi ravshan. Bu bog‘liqlikni darajalash chizmasi yordamida tasvirlash mumkin. Agar eritmada *bir necha tarkibiy qism* bo‘lsa, optik zichlik ularning har biriga mos keladigan to‘lqin uzunliklarda o‘lchanadi. Tarkibida ikkita modda bo‘lgan hol uchun eritmaning optik zichliklari A_1 va A_2 , λ_1 va λ_2 to‘lqin uzunliklarida o‘lchanadi va quyidagi tenglamalar tuziladi:

$$A_1 = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l \text{ va } A_2 = \varepsilon_1' c_1 l + \varepsilon_2' c_2 l,$$

bu yerda, ε_1 va ε_2 – birinchi moddaning λ_1 va λ_2 to‘lqin uzunliklaridagi molyar yutish koeffitsientlari; ε_1' va ε_2' – ikkinchi moddaning λ_1 va λ_2 to‘lqin uzunliklaridagi molyar yutish koeffitsientlari; c_1 va c_2 – moddalarning konsentratsiyalari. Bu tenglamalar c_1 va c_2 ga nisbatan yechilsa, har bir tarkibiy qismning konsentratsiyasi topiladi. Uch, to‘rt yoki undan ko‘proq tarkibiy qismli eritmalar uchun uch, to‘rt yoki ko‘proq tenglamalar olinadi va shu tarzda o‘lchashlardan keyin tegishli konsentratsiyalar topiladi.

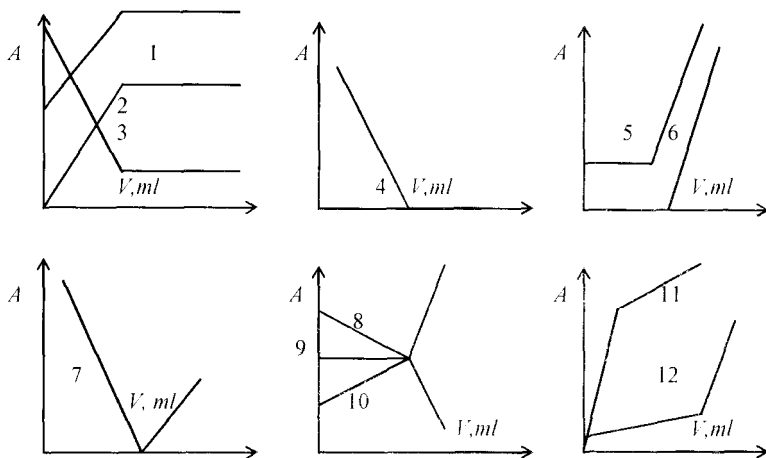
Fotometrik o'lchashlar bo'yicha miqdoriy analiz, shuningdek, *fotometrik titrlash* asosida ham amalga oshiriladi. Fotometrik titrlashda ham yuqorida qarab chiqilgan reaksiyalarga o'xshash reaksiyalar ishlatiladi. Bu usul nur yutadigan moddalarni aniqlash davomida titrlashning oxirgi nuqtasini topishga asoslangan. Fotometrik titrlashda boshqa fotometrik aniqlashlarda qo'llaniladigan barcha reaksiyalarni ham ishlatib bo'lmaydi. Bu, eng avvalo, nur yutadigan moddaning barqarorligi bilan bog'liq. Masalan, komplekslanish reaksiyalaridan foydalanilayotgan bo'lsa, temirni natriy salitsilat yoki ksilenol sarig'i bilan titrlash mumkin bo'lgani holda, rodanid yoki xlorid bilan titrlab bo'lmaydi, chunki rodanidli va xloridli komplekslar beqarordir. Fotometrik titrlash 1) tekshiriladigan birikma rangli bo'lganda; 2) reaksiya davomida rangli birikma hosil bo'lganda; 3) indikatorning rangi sekin o'zgarganda amalga oshirilishi mumkin.

Fotometrik titrlash indikator ishtirokida yoki indikatorsiz amalga oshirilishi mumkin. Rangsiz eritmalarni aniqlashda rangli yoki rang hosil qiluvchi indikatorlardan foydalaniladi. Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha optik zichlik o'zgarmaydi, undan keyin yo ortadi, yo kamayadi. Indikatorsiz titrlashni amalga oshirish uchun tekshiriladigan modda yoki reaksiya mahsuloti o'z xarakteristik yo'lagiga ega bo'lishi kerak. 27.4-chizmada spektrofotometrik titrlashning ayrim egri chiziqlari keltirilgan.

27.3-misol. Qo'shimchalar usuli bo'yicha vanadiyni aniqlash uchun 0,5036 g po'lat olinib, eritmaga o'tkazilgandan so'ng, eritmaning hajmi 50 ml ga yetkazildi. Hajmlari 50 ml bo'lgan ikkita o'lchov kolbasiga 20 ml dan alikvot qismlar olindi. Ulardan biriga tarkibida 0,004 g vanadiy bo'lgan eritma qo'shildi. Ikkala kolbadagi eritmalarga ham vodorod peroksid qo'shilgandan so'ng ularning hajmlari 50 ml ga yetkazildi va eritmalarning optik zichliklari o'lchandi. $A_x=0,15$; $A_{x+st}=0,56$.

Yechish: Suyultirishni hisobga olgan holda vanadiy standart eritmasining konsentratsiyasini topamiz: $c_{st}=0,004/50=8 \cdot 10^{-5}$. Eritmadagi vanadiyning konsentratsiyasi:

$$c_x = c_{st} A_x / (A_{x+st} - A_x) = 8 \cdot 10^{-5} \cdot 0,15 / (0,56 - 0,15) = 2,9268 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml.}$$



27.4-chizma. Nurning yutilishiga ko'ra spektrofotometrik titrlash egri chiziqlari:

1,2-reaksiya mahsuloti aniqlanadigan moddadan kuchliroq yutadi, titrant esa yutmaydi; 3-aniqlanadigan modda reaksiya mahsulotidan kuchliroq yutadi, titrant esa yutmaydi; 4-aniqlanadigan modda yutadi, titrant va reaksiya mahsuloti yutmaydi; 5-aniqlanadigan modda, titrant va reaksiya mahsuloti yutadi; 6-faqat titrant yutadi; 7-aniqlanadigan modda va titrant yutadi, reaksiya mahsuloti yutmaydi; 8- aniqlanadigan modda reaksiya mahsulotidan ko'proq yutadi; 9-aniqlanadigan modda va reaksiya mahsuloti bir xil, titrant ko'proq yoki kamroq yutadi; 10-aniqlanadigan modda reaksiya mahsulotidan kamroq yutadi; 11-reaksiya mahsuloti titrantdan ko'proq yutadi, aniqlanadigan modda yutmaydi; 12-titrant reaksiya mahsulotidan ko'proq yutadi, aniqlanadigan modda yutmaydi

27.4-misol. Massasi 0,2096 g po'lat tarkibidagi nikelni aniqlash uchun namuna eritilib, tegishli ishlov berilgandan so'ng, 100 ml hajmli nikel dimetilglioksimati olindi. Shu eritmaning optik zichligi 0,51 ekanligi ma'lum bo'ldi. Darajalash chizmasi tuzish uchun 100 ml eritmaning tarkibida 8,0; 10,0 va 12,0 mg nikel bo'lgan standart eritmalarning optik zichliklari: 0.24; 0,46 va 0.70. Taqqoslash eritmasining 100 ml da 6 mg nikel bor. Namuna tarkibidagi nikelning massa ulushini toping.

Yechish: Ordinata o'qiga standart eritmaning optik zichligi va absissa o'qiga konsentratsiyasini qo'yib, darajalash chizmasi

tuziladi. Taqqoslash eritmasi to'rtinchi nuqtani beradi. Darajalash chizmasi yordamida tekshiriladigan eritmaning optik zichligi orqali undagi nikelning konsentratsiyasi topiladi. Agar uning 10,5 mg/100 ml ekanligi aniqlangan bo'lsa, namunadagi nikelning massa ulushi:

$$\omega_{Ni} = 10,510^{-3}/0,2096 = 0,0501 \text{ yoki } 5,01\%$$

27.5-misol. Tarkibida marganets va xrom bo'lgan 0,2025 g po'lat namunasi eritildi va tarkibidagi xalaqit beruvchi moddalar ajratilgandan so'ng marganets MnO_4^- va xrom $Cr_2O_7^{2-}$ ga aylantirildi. Eritmaning hajmi 100 ml ga yetkazildi va $\lambda_1 = 533 \text{ nm}$ va $\lambda_2 = 432 \text{ nm}$ da uning optik zichlari o'Ichandi. Darajalash chizmalarini tuzishda marganets va xromning $T_{KMnO_4/Mn} = 0,0001090$ va $T_{K_2Cr_2O_7/Cr} = 0,001210$ konsentratsiyali eritmalarining har biridan 10,00; 15,00 va 20,00 ml dan olindi va ular 100 ml hajmli kolbaga solinib, uning belgisigacha suyultirildi. So'ng ularning optik zichliklari yuqoridagi to'liq uzunliklarda o'Ichandi. Po'lat tarkibidagi marganets va xromning massa ulushlarini quyidagi qiymatlar asosida toping:

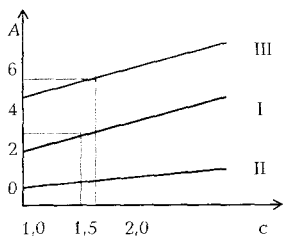
Standart va tekshiriladigan eritmalarining optik zichliklari

λ	$KMnO_4$			$K_2Cr_2O_7$			Tekshiril. eritma
533	0,23	0,35	0,47	–	–	–	0,32
432	0,10	0,14	0,18	0,43	0,60	0,78	0,72

Yechish: $KMnO_4$ standart eritmaları uchun A–c bog'lanishda I va II darajalash chizmalarini tuzamiz. Buning uchun marganetsning standart eritmaları konsentratsiyalarini quyidagicha hisoblaymiz: Marganets: $c_1 = TV_1/100 = 0,0001090 \cdot 10/100 = 1,09 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$;

$$c_2 = TV_2/100 = 0,0001090 \cdot 15/100 = 1,6410^{-5} \text{ g/ml va}$$

$c_3 = TV_3/100 = 0,0001090 \cdot 20/100 = 2,1810^{-5} \text{ g/ml}$. $\lambda_1 = 533 \text{ nm}$ da xrom amalda yutmaganligi uchun o'Ichangan optik zichlik marganetsning



optik zichligiga amalda teng, demak, I chizma bo'yicha marganetsning aralashmadagi konsentratsiyasini topish mumkin: $c_{Mn} = 1,5 \cdot 10^{-5} \text{ g/ml}$ yoki $a_{Mn} = c_{Mn} \cdot 100 = 1,5 \cdot 10^{-3} \text{ g}$.

Bundan marganetsning po'latdagi massa ulushi: $\omega_{Mn} = 1,5 \cdot 10^{-3}/0,2025 = 0,0074$. Kaliy dixromat uchun

$\lambda_2=432$ nm da uch nuqta bo'yicha III darajalash chizmasini tuzamiz, va xromning konsentratsiyalarini hisoblaymiz:

$$c_1=0,001210 \cdot 10/100=1,21 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml};$$

$$c_2=0,001210 \cdot 15/100=1,82 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml};$$

$$c_3=0,001210 \cdot 20/100=2,4210^{-4} \text{ g/ml}.$$

$\lambda_2=432$ nm da har ikkala eritma ham yutadi, demak, $A_{\lambda_2}=A_{Cr}+A_{Mn}$.

Shuning uchun ham, avvalo, II chizmadan foydalanib, I chizmadan topilgan c_{Mn} orqali $A_{\lambda_2}^{Mn}$ ni aniqlaymiz, u $A_{\lambda_2}^{Cr}=0,13$ ga teng.

Keyin xromning shu to'liq uzunligidagi optik zichligini topsak: $A_{(\lambda_2)Cr}=A_{\lambda_2}-A_{(\lambda_2)Mn}=0,72-0,13=0,59$. So'ngra III chizma yordamida c_{Cr} ni aniqlaymiz, u $c_{Cr}=1,77 \cdot 10^{-4} \text{ g/ml}$ yoki

$$a_{Cr}=1,77 \cdot 10^{-4} \cdot 100=1,77 \cdot 10^{-2} \text{ g}.$$

Bu qiymatlar asosida po'latdagi xromning massa ulushi topiladi:

$$\omega_{Cr}=1,77 \cdot 10^{-2}/0,2025=0,0874.$$

Spektrofotometrik sifat analizi. *Ultrabinafsha spektr* ikki-uch, ayrim hollarda, besh va undan ortiq yutilish yo'laklariga ega. Bunda tekshiriladigan moddani identifikatsiya qilish uchun (sifat analizi) turli erituvchilarda uning spektri tushiriladi va spektrlar aniq tarkibli moddalar spektrlari bilan taqqoslanadi. Tekshiriladigan va taqqoslanadigan spektrlar mos kelsa, tarkiblarning bir xilligi haqida xulosa qilinadi. Noma'lum tarkibli eritmalarini identifikatsiya qilish uchun turli spektral atlaslardan foydalaniladi. *Ko'rinadigan spektr sohasidagi* sifat analizi ham ultrabinafsha sohadagiga ko'p jihatdan o'xshaydi. *Infraqizil spektrlarning* hosil bo'lishi molekuladagi atomlarning tebranishi bilan bog'liq. Molekuladagi atomlarning tebranishi valent bog'lanishlar bo'ylab amalga oshsa, bunday tebranishlar *valent tebranishlar* deyiladi. Ular simmetrik (bir yo'nalishdagi) va asimmetrik (qarama-qarshi yo'nalishdagi) tebranishlarga bo'linadi. Bog'lanishlar orasidagi burchakning o'zgarishi bilan bog'liq tebranishlar *deformatsion tebranishlar* deb ataladi. Bunday bo'linish ko'p jihatdan shartli bo'lib, bir tur tebranish vaqtida, albatta, ikkinchisi ham namoyon bo'ladi. Deformatsion tebranishlar energiyasi kichik bo'lib, ularga xos spektrlar to'liq uzunligining kattaroq qiymatlari sohasida joylashadi. Molekuladagi barcha atomlar tegishli yo'laklar hosil qilib, ular modda tarkibidagi barcha atomlarni aks ettiradi. Biroq, bu tebranishlar orasida molekulaning ayrim qismlarini aks ettiradigan yo'laklar hosil bo'lishini ham ko'ramiz. Bunday tebranishlarga mos keladigan yutilish yo'laklari *xarakteristik*

yo‘laklar deb yuritiladi. Barcha to‘yingan uglevodorodlar molekulari spektrlarida CH_3 guruhga xos bo‘lgan 2960 va 2870 sm^{-1} spektral yo‘laklar mavjud. Shunday qilib, moddalar tarkibidagi har bir funksional guruhga xos bo‘lgan spektral yo‘laklarni kuzatishimiz mumkin. Ushbu spektral yo‘laklar asosida IQ spektroskopiya usulida sifat analizi ikki xil amalga oshiriladi. Birinchi usulda tekshiriladigan moddaning 5000–500 sm^{-1} sohalarida IQ spektri tushiriladi va u tegishli atlaslar bilan taqqoslanib, identifikatsiya qilinadi. Ikkinchi usulda tekshiriladigan moddaning spektridagi xarakteristik yo‘laklar topiladi va shular asosida identifikatsiya amalga oshiriladi. 27.2-jadvalda ayrim atomlar guruhlariga mos keladigan xarakteristik chastotalar keltirilgan.

27.2-jadval

Tebranish spektrlaridagi ayrim xarakteristik chastotalar

Funksional guruh	Chastota, sm^{-1}	Funksional guruh	Chastota, sm^{-1}
C–H	2992, 2872, 1460, 1380, 1135	$\text{C}\equiv\text{C}$	2230
$-\text{CH}_3$	2926, 2853, 1467, 1307, 720	$\text{C}=\text{N}$	1160
$=\text{CH}_2$	3080 900	$=\text{C}=\text{N}$	1670
$-\text{CH}=\text{CH}_2$	3300	–CN	2040
$-\text{CH}=\text{CH}-$	3100	C–OH	1180
–OH	3600	C–O–C	1100
$=\text{NH}$	3450	CO	2168
PH	2400	C=O	1720
S–H	2570	Si–C	1260 820
Si–H	2200	SiO	1050
HF	3950	C–Cl	770
HCl	2990	NO_3^-	1370 820
C=C	1640	NO_2	1320

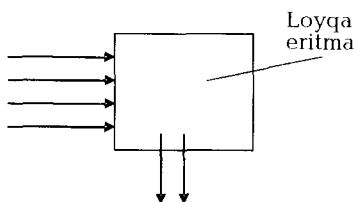
Spektrdan topilgan xarakteristik chastota jadvaldagi qiymat bilan taqqoslanadi va spektral yo‘lak identifikatsiya qilinadi. Masalan, spektrdan 1720 sm^{-1} ga mos keladigan chastota topilgan bo‘lsa, uni jadvaldagi qiymat bilan taqqoslab, bu chastotaning karbonil guruhga xosligini aniqlash qiyin emas. Shuni unutmaslik kerakki, ayrim funksional guruhlar bir necha chastotada yutadi. Uni aralashtirib yuborishdan ehtiyot bo‘lish tavsiya qilinadi.

27.4-§. Nefelometriya va turbidimetriya

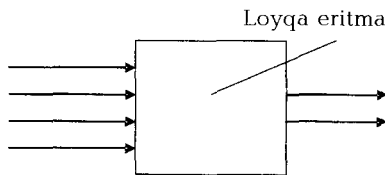
Nefelometrik va turbidimetrik analiz usullarini amalga oshirish uchun tekshiriladigan modda muallaq holdagi kam eriydigan birikmaga aylantiriladi. Muallaq zarrachalardan sochilgan nur intensivligini o'lchashga asoslangan usul *nefelometriya*, muallaq zarrachalardan o'tgan nur dastasi intensivligining kamayishini o'lchashga asoslangan usul *turbidimetriya* deb yuritiladi. Bu usullarda nur dastasining intensivligi o'zgarib, uning spektral xususiyatlari o'zgarishsiz qoladi. Ular faqat kam eriydigan muallaq zarrachalar (cho'kma emas) hosil bo'lgandagina qo'llaniladi. Reley qonuniga ko'ra sochilgan nur intensivligi quyidagicha tasvirlanishi mumkin:

$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2 (1 + \cos^2 \beta)}$$

bu yerda, I_s – sochilgan nur dastasi intensivligi; I_o loyqa eritmaga tushgan nur dastasining intensivligi; n_1 – muallaq zarrachalarning sindirish koeffitsienti; n – muhitning sindirish koeffitsienti; N – berilgan hajmdagi zarrachalar soni; V – yorug'likni sochayotgan sharsimon zarrachaning hajmi; λ – to'lqin uzunligi; r – kuzatuvchigacha yoki fotoelementgacha bo'lgan masofa; β – tushayotgan va sochilgan nur dastalari orasidagi burchak.



27.5-chizma. Nefelometrik aniqlashda nur dastasining o'tishi



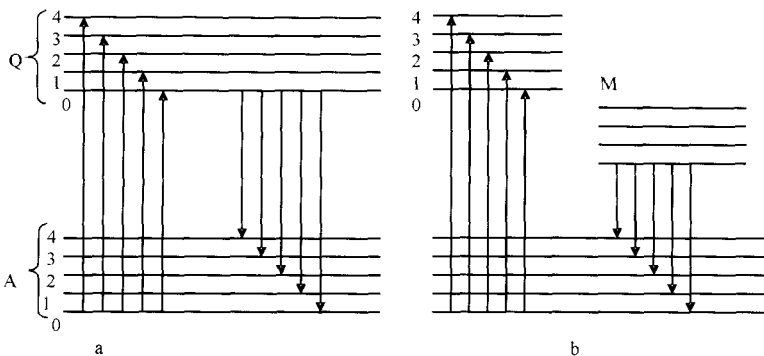
27.6-chizma. Turbidimetrik aniqlashda nur dastasining o'tishi

Tenglamadan ko'rinishicha, nurni sochadigan zarrachalarning hajmi katta ahamiyatga ega. Shuning uchun ham aniqlanadigan modda va standartning muallaq zarrachalarini hosil qilish sharoiti bir xil bo'lishi kerak. Bu usullar cho'kmaydigan muallaq zarrachalar hosil qiladigan moddalarning kam miqdorlarini aniqlash uchun

qo'llaniladi. Masalan, sulfatni bariy sulfatning, xloridni kumush xloridning muallaq zarrachalari holida aniqlashni keltirish mumkin. Shuni aytish kerakki, bir xil o'lchamli zarrachalarni hosil qilish juda qiyin. Kristallarning shakli ham hamma vaqt bir xil bo'lmaydi. Bu holatlar xatolarni keltirib chiqaradi. Shu bois, bu usullar hozirgi vaqtda juda kam qo'llaniladi.

27.5-§. Lyuminessent analiz

Moddalar, atomlar, molekulalar yoki ionlarning turli xil qo'zg'atuvchi omillar ta'sirida shu'lalanish xossasi *lyuminessensiya* deyiladi. Bunday shu'lalanish 10^{-10} sek va undan ziyod bo'lishi kerak. Lyuminessensiyaning ikki turi: diskret (ayrim) zarrachalarning shu'lalanishi va rekombinatsion shu'lalanish mavjud. Diskret zarrachalarning shu'lalanishida nurlanish markazini tashkil etadigan faqat bitta zarracha qatnashadi. Shu zarracha energiya yutuvchi va shu'lalanuvchi vazifasini bajaradi. Rekombinatsion shu'lalanishda nur yutuvchi zarrachalar shu'lalanmasdan boshqa zarrachalar shu'lalanadi. Lyuminessensiyaning yuzaga keltiruvchi omillarga ko'ra lyuminessensiya quyidagi turlarga bo'linadi. Agar shu'lalanish ultrabinafsha va ko'rinadigan spektr sohalariga to'g'ri keladigan nurlar ta'siridan yuzaga kelsa, bunday lyuminessensiya *fotolyuminessensiya* yoki *fluoressensiya* deyiladi. Shu'lalanish katod nurlari ta'siridan yuzaga kelsa, bunday lyuminessensiya *katodolyuminessensiya* deyiladi. Rentgen nurlari ta'sirida shu'lalanish *rentgenolyuminessensiya*, mexanik ta'sir natijasidagi *tribolyuminessensiya*, isitish natijasida yuzaga keladigani *kaidolyuminessensiya*, kimyoviy reaksiya energiyasi tufayli yuzaga keladigan shu'lalanish esa *xemilyuminessensiya* deyiladi. Lyuminessensiyaning bulardan tashqari boshqa turlari ham mavjud. Jumladan, shu'lalanishning davomiyligiga (davom etish vaqtiga) ko'ra fosforisensiya va fluoressensiyalar farqlanadi. *Fosforisensiya* qo'zg'atish manbai olingandan keyin ham moddaning muayyan vaqt shu'lalanib turishi bilan, *fluoressensiya* qo'zg'atish manbai olingandan so'ng modda shu'lalanishining to'xtashi bilan bog'liq. Lyuminessensiyaning yuzaga kelishi soddalashtirilgan holda 27.7-chizmada tasvirlangan.



27.7-chizma. Lyuminessent shu'lananish yuzaga kelishining soddalashtirilgan sxemasi

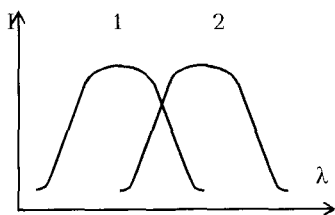
27.7-chizmadagi A-qo'zg'atilmagan asosiy (0,1,2,3,4 tebranish pog'onachalari bilan) holat; Q-qo'zg'atilgan (0,1,2,3,4 tebranish pog'onachalari bilan) holat; M-barqarorligi kamroq (metastabil) holat. Vertikal strelkalar tashqaridan nur yutgandagi (yuqoriga qaragan) va shu'langandagi (pastga qaragan) elektron o'tishlar; strelkalarining uzunligi nur chastotasiga mutanosib. A_0 pog'onadan Q_0, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 pog'onachalarga o'tishdagi nurni yutish bilan bog'liq. Nur energiyasi yutilgandan so'ng 10^{-9} – 10^{-8} sek davomida elektronlar tebranish pog'onachalarida qayta taqsimlanadi va Q_0, Q_1, Q_2, Q_3, Q_4 pog'onachalarning eng ehtimollisidan A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 pog'onachalarga o'tishda nur chiqaradi (a). 27.7-chizmada (b) diskret zarrachalarning mustaqil ravishda uzoq shu'lananish mexanizmi tasvirlangan. Bu elektronning metastabil holatdan qo'zg'atilgan Q holatga o'tishi mumkin bo'lmagan hollarda sodir bo'ladi. Bu holda spektrning to'liqin uzunligi uzunroq sohaga siljiydi, chunki hosil bo'luvchi shu'laning kvantlari 27.7-chizmadagidan (a) kamdir.

Analytik kimyoda ko'pincha fotolyuminessensiya va xemilyuminessensiya qo'llaniladi. Biz quyida, asosan, shu usullarni qarab chiqamiz.

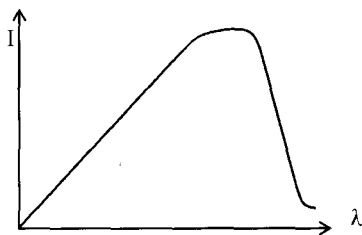
Fotolyuminessensiyada moddaning bevosita shu'lanishi va uni shu'lanadigan holatga o'tkazish bilan bog'liq bo'lgan ikki usul qo'llaniladi. Lyuminessensiyaning ikkinchi guruh usullari fotometrik analizga ancha yaqin. Bitta elementni aniqlash uchun bir reaksiyaning o'zi fotometriyada ham, lyuminessensiyada ham qo'llanilishi mumkin.

Har ikkala holda ham hosil bo'ladigan birikma nurni ko'p yutadigan bo'lishi kerak. Agar fotometrik usullarda, biz yuqorida ko'rib o'tganimizday, o'tgan nur intensivligi kamaysa, lyuminessensiyada shu yutilgan nurning talaygina qismi yorug'lik shaklida ajralishi kerak. Bunday hollar ancha kam uchraydi, shu bois lyuminessent reaksiyalar fotometrik reaksiyalardan kam sonlidir. Lyuminessent usullarning sezuvchanligi fotometrik usullarnikidan yuqori bo'lganligi uchun bu usullarni qo'llash keng rivojlanib bormoqda. Lyuminessensiyada qo'zg'atish energiyasining bir qismi issiqlik shaklida yo'qoladi. Shuning uchun ham uning kvantlari energiyasi yutilgan qo'zg'atuvchi energiyadan kam bo'ladi. Demak, yutilgan nurning to'lqin uzunligidan chiqarilayotgan nurning to'lqin uzunligi hamisha katta bo'ladi.

27.8-chizmada tasvirlangan bog'liqlik *Stoks-Lommel qoidasi* bilan quyidagicha ta'riflanadi: lyuminessensiya spektri doimo yutilish spektrlaridan o'ngroqqa siljigan bo'lib, ko'pchilik moddalar uchun bu spektrlar ko'zgu simetriyasi shaklida bo'ladi (*Levshin qoidasi*). Yutilish va shu'lalanish spektrlari maksimumlari orasidagi masofaga *stoks siljishi* deyiladi. Stoks siljishi qancha katta bo'lsa, qo'zg'atish spektrini ajratish va binobarin, lyuminessent shu'lalanishga uning ta'sirini («fon») yo'qotish shuncha oson bo'ladi. Lyuminessensiya qo'zg'atuvchi nur dastasiga perpendikulyar yo'nalishda bo'lsa-da, qo'zg'atuvchi nur suyuqlikning sirti, kyuvetaning devorlari va eritmadagi turli zarrachalar tomonidan sochib yuboriladi.



27.8-chizma. Yutilish (1) va lyuminessensiya (2) spektrlarining to'lqin uzunliklari



27.9-chizma. Lyuminessensiya energetik unumining qo'zg'atuvchi nur to'lqin uzunligiga bog'liqligi

Lyuminessensiyaning kvant va energetik unumlari. Lyuminessensiyaning eng muhim qonuniyati qo'zg'atuvchi elektromagnit nurlar intensivligi bilan lyuminessent shu'lalanish intensivligining bog'liqligidir. Lyuminessent nur energiyasining (E_l)

yutilgan nur energiyasiga (E_k) nisbati lyuminessensiyaning *energetik unumini*:

$$B_e = \frac{E_i}{E_k},$$

shu'lalanuvchi kvantlar sonining (N_l) yutilgan kvantlar (N_k) soniga nisbati lyuminessensiyaning *kvant unumini*:

$$B_{kv} = \frac{N_l}{N_k}$$

tashkil etadi. Lyuminessensiyaning energetik va kvant unumlari yutilgan nurning qancha qismi lyuminessent energiyaga aylanganligini ko'rsatadi. Bu qiymatlar o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$B_e = \frac{E_l}{E_k} = \frac{h\nu_l N_l}{h\nu_k N_k} = \frac{\nu_l}{\nu_k} B_{kv} = \frac{\lambda_k}{\lambda_l}.$$

S.I.Vavilov lyuminessensiya energetik unumi bilan uni hosil qiluvchi qo'zg'atuvchi nurning to'liq uzunliklari orasidagi bog'lanishni o'rganib, quyidagi qonunni ta'rifladi: «Yutilish spektrining qisqa to'liqlik qismi ta'siridan lyuminessensiya qo'zg'atganda, uning energetik unumi qo'zg'atuvchi nurning to'liq uzunligiga mos ravishda o'sadi, so'ngra yutilish spektri to'liq uzunligining o'sishiga qaramasdan, muayyan spektral oraliqda lyuminessensiya unumi o'zgarmaydi va yutilish hamda chiqarish spektrlarining ustma-ust tushish sohasida keskin kamayadi» (27.9-chizma). Shunday qilib, spektrning muayyan sohasida lyuminessensiyaning kvant unumi to'liq uzunligiga bog'liq emas (27.9-chizma). Boshqacha qilib aytganda, lyuminessensiya molekulaning energetik pog'onalari to'plamiga bog'liq bo'lib, molekulani qo'zg'atishda aynan qaysi yorug'lik kvantlari qatnashganiga bog'liq emas. Shuning uchun ham, ko'pincha, spektrning katta energiyaga ega bo'lgan ultrabinafsha sohasi ishlatiladi. Bu tabiiyki, energiyaning yorug'likka emas, issiqlikka aylanadigan ulushini ko'paytiradi. Analitik maqsadlarda bu ahamiyatga ega emasligi uchun analizga amalda ta'sir ko'rsatmaydi. Lyuminessensiyaning kvant unumi usulning sezuvchanligini ifodalaydi. Kvant unum qancha katta bo'lsa, usulning sezuvchanligi shuncha yuqori bo'ladi.

Lyuminessensiyaning intensivligi shu'lalanuvchi zarrachalar soniga mutanosibdir:

$$I_l = xN_l = xV_{kv} N_k$$

bu yerda, x – mutanosiblik ko'effitsienti. Yutilgan kvantlar soni yutilgan nur intensivligiga mutanosib:

$$N_k = x'(I_o - I),$$

bu yerda, x' – mutanosiblik ko'effitsienti. Ushbu tenglamaga intensivlikning Buger-Lambert-Ber qonunidagi ifodasini qo'yib:

$$N_q = x' I_o (1 - 10^{-\epsilon c l})$$

tenglamani olish mumkin. Bu tenglamadagi qiymatni yuqoridagi

$$I_l = xV_{kv} N_k$$

tenglamaga qo'ysak:

$$I_l = xxV_{kv} I_o (1 - 10^{-\epsilon c l})$$

hosil bo'ladi. Tegishli o'zgartishlardan keyin $\epsilon c l \leq 10^{-2}$ bo'lganda:

$$I_l = 2,3xx'V_{kv} I_o \epsilon c l$$

tenglamani olish mumkin. Bu tenglamadagi barcha o'zgarmas qiymatlarni K bilan belgilasak:

$$I_l = Kc$$

hosil bo'ladi. Bundan, lyuminessensiyaning kvant unumi, qo'zg'atuvchiurning intensivligi, yutish qatlami va boshqalar doimiy bo'lganda, lyuminessensiyaning intensivligi moddaning konsentratsiyasiga mutanosib bo'lishi ravshan. Bu tenglama kichik konsentratsiyalar uchun haqlidir.

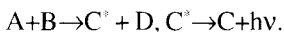
Lyuminessensiyaning so'nishi. Turli omillar ta'siridan modda chiqaradigan shu'laning intensivligi kamayadi. Bunday hodisaga *lyuminessensiyaning so'nishi* deyiladi. Eritmalar konsentratsiyalari oshganda lyuminessensiya oldin oshadi, muayyan qiymatdan so'ng to'g'ri chiziqli oshish kuzatilmaydi, katta konsentratsiyalarda esa u keskin kamayadi. Bunday hol *lyuminessensiyaning konsentratsion so'nishi* deyiladi. S.I.Vavilov lyuminessensiyaning so'nishini ikki turga ajratdi. Lyuminessensiya so'nishining birinchi turiga hatto molekulalar qo'zg'atilmagan holatda bo'lganda ham uning ichki qayta guruhlanishi kiradi. Bunday holda lyuminessensiyaning so'nishi shu'lalanishning davomiyligi bilan bog'liq bo'lmasdan, u kimyoviy reaksiyalar natijasida shu'lalanuvchi moddaning shu'lalanmaydigan moddaga aylanishi bilan bog'liq. Bunda yutilish va lyuminessensiya spektrlarining o'zgarishini ko'ramiz. Lyuminessensiyaning ikkinchi tur so'nishida yutilish va lyuminessensiya spektrlari o'zgar olmaydi. Ikkinchi tur so'nish tashqi ta'sirlar oqibatida yangi modda hosil bo'lishi bilan yuzaga keladi. Ko'pchilik hollarda, lyuminessensiya so'nishining sabablari ma'lum emas. Lyuminessensiyaning so'nishiga

konsentratsiyadan tashqari, harorat, pH va boshqalar ta'sir qilishi mumkin.

Sifatliy va miqdoriy lyuminessent analiz. Ayrim anorganik [(samariy, yevropiy, gadolinii, terbiy, disproziy, talliy (I), qalay (II), surma (III), qo'rg'oshin (II), vismut (III), indiy (III)] va organik (vazelin moyi, parafin, kanifol, tozalangan asfalt va boshqa) moddalar shu'lalanish xossasiga ega. Bunday moddalarni o'z lyuminessensiyasi asosida topish mumkin. Shu'lalanmaydigan moddalarni turli xil reaksiyalar yordamida shu'lalanadigan birikmalarga aylantirib aniqlaydilar. Sifatliy lyuminessent analiz uchun lyuminessensiyaning so'nishidan foydalanish ham mumkin. Masalan, aniqlanadigan modda biror moddaning lyuminessensiyasini so'ndirsa, bu sifat ko'rsatkichi sifatida ishlatilishi mumkin. Shu'lalanmaydigan moddalarni shu'lalantirish uchun ularga *aktivatorlar (kristallofosforlar)* qo'shiladi. Kristallofosforlar shu'lasining intensivligi bo'yicha kirishmalarni topish mumkin. Ba'zan moddalarni topish uchun ularning shu'lasini vizual kuzatish yetarli. Agar aralashmalar tekshirilayotgan bo'lsa, shu'la yorug'lik filtridan o'tkaziladi.

Miqdoriy lyuminessent analizda $I_f = Kc$ bog'lanishdan foydalaniladi. Tekshiriladigan moddani shu'lalanuvchi moddaga aylantirganda, uning to'lig'icha shu shaklga o'tkazilishiga e'tibor berilishi kerak. Lyuminessensiyaning intensivligini vizual yoki fluorimetrlar yordamida o'lchash mumkin.

Xemilyuminessensiya. Kimyoviy reaksiya energiyasi natijasida molekula va atomlarning shu'lalanish hodisasi *xemilyuminessensiya* deyiladi. Ko'pgina ekzotermik reaksiyalarda issiqlik energiyasi bilan bir qatorda yorug'lik energiyasi ham ajraladi. Bu hodisa xemilyuminessent aniqlashlarning negiziga qo'yilgan. Ajraladigan energiya 170 kJ/mol dan ziyod bo'lganda xemilyuminessensiya kuzatiladi. Xemilyuminessent reaksiyani sxematik tarzda quyidagicha ifodalash mumkin:



Ushbu reaksiya bilan bir vaqtda nurlanishsiz



jarayon ham kuzatiladi. Xemilyuminessensiyaning intensivligi xemilyuminessent reaksiyaning tezligiga (ν) bog'liq:

$$I = \eta \nu \text{ yoki } \frac{d\Sigma(h\nu)}{d\tau} = 6,02 \cdot 10^{23} \eta \frac{dc}{d\tau}.$$

Bu tenglamadagi mutanosiblik koeffitsienti η xemilyuminessenssiyaning kvant unumini tashkil etadi:

$$\eta = \frac{N_l}{N_o},$$

bu yerda, N_o — shu'lalanuvchining umumiy molekulari soni. η ning maksimal qiymati ayrim biokimyoviy reaksiyalar uchun 1 ga yaqinlashsa-da, ko'pchilik boshqa hollarda, u bir necha o'n foizdan oshmaydi. Xemilyuminessent reaksiyalarning mexanizmi juda murakkab, ularda komplekslanish, katalitik va radikal reaksiyalarning ahamiyati katta. Xemilyuminessent reaksiyalardan oksidlanish-qaytarilish, komplekslanish reaksiyalari va qo'zg'atilgan molekularni o'rganishda foydalaniladi. Bu usul 10^{-10} – 10^{-4} g/ml miqdordagi moddalarni 5 ml eritmadan aniqlash imkonini beradi. Bu aniqligi yuqori, tezkor va sodda usuldir.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. *Molekulyar spektroskopiya usullari qanday spektrlarni tekshirishga asoslangan?*
2. *Spektrofotometriya va fotokolorimetriya usullarining o'xshashligi va farqlari nimalarda ko'rinadi?*
3. *Buger-Lambert-Ber qonunining mohiyati nimadan iborat va qanday ifodalanadi?*
4. *Eritmalarning o'tkazish koeffitsienti va optik zichlik nima? Ular qanday oraliqda o'zgaradi?*
5. *Buger-Lambert-Ber qonunining bajarilish chegaralari nima bilan belgilanadi?*
6. *Molyar yutish koeffitsientining ma'nosi nimada? Unga qanday omillar ta'sir ko'rsatadi?*
7. *Elektron (UB, ko'rinadigan) spektrlar asosida struktur, funksional va miqdoriy analiz qanday amalga oshiriladi?*
8. *Agar tekshiriladigan modda eritmasining yutilish spektrida bir nechta maksimumlar bo'lsa, ishchi to'lqin uzunligini tanlashda qanday omillar hisobga olinishi kerak?*
9. *Darajalash chizmasi usuli yordamida konsentratsiya qanday aniqlanadi?*

10. Bitta standartli usul yordamida moddaning konsentratsiyasini aniqlash qanday amalga oshiriladi?
11. Molyar yutilish koeffitsientidan foydalanib, moddaning konsentratsiyasini qanday aniqlash mumkin?
12. Differensial fotometriya usuli qachon va qanday vaqtlarda qo'llaniladi?
13. Rangli moddalar aralashmasini ajratmasdan aniqlash nimaga asoslangan?
14. Yutilish spektrlari bo'yicha sifat analizi qanday amalga oshiriladi?
15. Fotometrik titrlashning mohiyati nimada? Titrlash egri chiziqlarining ko'rinishi nima bilan belgilanadi?
16. Nefelometriya va turbidimetriya usullarining mohiyati va analitik kimyodagi ahamiyatini aytib bering.
17. Lyuminessensiyaning qanday turlarini bilasiz? Ularning o'zaro o'xshashlik tomonlari va farqlari nimalardan iboratligini asoslang.
18. Fotolyuminessensiya nimaga asoslangan? Lyuminessent shu'laning hosil bo'lishini tushuntiring.
19. Lyuminessensiyaning energetik va kvant unumlari nima va ular orasida qanday bog'lanish mavjud?
20. Xemilyuminessensiyaning mohiyati nimada va u qayerlarda qo'llaniladi? Xemilyuminessent shu'lalanish qanday paydo bo'ladi?
21. Hajmlari 100 ml li ikkita o'lchov kolbasiga tarkibida mis bo'lgan V ml oqava suv solindi. Ularga zarur miqdorli ammiak, rubeanid kislota qo'shildi. Kolbalardan biriga mis sulfatning standart ($T_{CuSO_4/Cu} = 0,0012$) eritmasidan 10 ml solindi va kolbalardagi eritmalar hajmi 100 ml gacha yetkazildi. Eritmalarni filtrlagandan so'ng ularning optik zichliklari o'lchandi. Oqava suvdagi misning konsentratsiyasini quyidagi qiymatlar asosida aniqlang:

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI
V, ml	10,0	20,0	30,0	40,0	45,0	50,0
A_x	0,24	0,27	0,30	0,42	0,47	0,56
A_{x+st}	0,38	0,43	0,47	0,56	0,60	0,68

22. 0,2134 g massali po'lat namunasi sulfat va nitrat kislotalarda eritildi. Eritmaning hajmi 100 ml ga yetkazildi. Shu eritmadan 25 ml olinib, unga vodorod peroksid va fosfat kislota qo'shildi. So'ngra eritmaning hajmi 50 ml ga yetkazildi va optik zichligi o'lchanganda u 0,24 ga teng bo'ldi. Shu eritmaning ikkinchi 25 ml ulushiga tarkibida 0,1932 mg titan bo'lgan eritma, vodorod peroksid va fosfat kislotalar (yetarli miqdorlarda) qo'shildi. Eritmaning hajmini 50 ml ga yetkazgandan so'ng uning optik zichligi o'lchanganda, u 0,52 ekanligi ma'lum bo'ldi. Po'latdagi titanning massa ulushini toping.
23. Temir (III) ni Na-EDTA ning 0,1 N eritmasi bilan $pH=2,4$ bo'lganda fotometrik titrlash natijasida quyidagilar olingan bo'lsa, eritmadagi temirni aniqlang:

V, ml	0	2	4	6	8
A_{525}	0,71	0,45	0,19	0	0

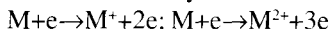
ANALIZNING BOSHQA FIZIK VA FIZIK-KIMYOVIY USULLARI

28.1-§. Mass-spektrometriya usuli

Tekshiriladigan modda bug' holiga o'tkaziladi va undan ionlar hosil qilinadi. Hosil bo'ladigan ionlar ko'pincha musbat zaryadli bo'ladi. Ionlarni ular massasining (m) zaryadiga (z) nisbati bo'yicha bir-biridan ajratish mumkin. Ionning zaryadi birga teng bo'lsa, m/z qiymati uning massasiga teng bo'ladi. Ushbu qiymat massaning uglerod birligidagi *massa soni* deb yuritiladi. Ajratilgan ionlar m/z qiymatlariga ko'ra ion qabul etgich yordamida qayd qilinadi, natijada tegishli spektr hosil bo'ladi. Spekrdagi signallarning o'rni m/z qiymatga, ularning intensivligi esa ionning chastotasiga to'g'ri keladi. Bu signallar *cho'qqilar* deb ataladi.

Mass-spektrometriya usuli bug'simon holatga o'tadigan barcha element va moddalarni analiz qilish uchun ishlatiladi. Anorganik birikmalar va elementlar analizi, ko'pincha, moddalar tarkibidagi izotoplarni aniqlashga, organik moddalar analizi esa moddalarni identifikatsiyalash va ularning strukturasi aniqlashga qaratiladi.

Mass-spektrometrik analiz asoslari. Tekshiriladigan modda molekulari (yoki atomlari) tezlashtirilgan elektronlar dastasi bilan bombardimon qilinganda, ulardan bitta yoki ikkita elektron urib chiqariladi:



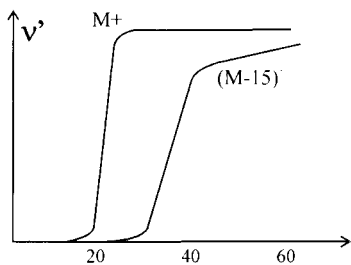
yoki ularga elektron birikadi:



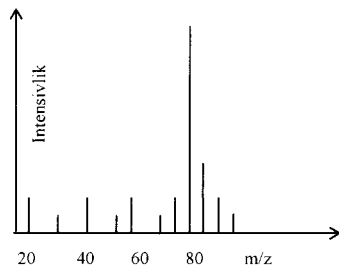
Buning natijasida *molekulyar ionlar* deb ataladigan ionlar hosil bo'ladi. Ko'pincha, bombardimon natijasida bitta elektron urib chiqariladi. Manfiy zaryadlangan ionlarning hosil bo'lishi juda kam ($\sim 0,1\%$) kuzatiladi. Keyingi yillarda manfiy zaryadlangan ionlarni aniqlash uchun *elektronni ushlab mass-spektrometriya usuli* yaratildi.

Shuni ham aytish kerakki, analiz qilinadigan modda molekulasidan elektron urib chiqarishga mo'ljallangan elektronning kinetik energiyasi hech bo'lmaganda tegishli molekulaning ionlanish potensialiga teng

bo'lishi kerak. Bu qiymat ko'pincha 8–15 eV ni tashkil etadi. Ammo aromatik birikmalarni ionlashtirish uchun ulardagi π elektronlarni kamroq energiyali elektron yordamida ham urib chiqarish mumkin. Bu birikmalardagi σ bog'larning elektronlarini urib chiqarish uchun esa katta energiya talab etiladi. To'qnashadigan elektronlarning energiyasi qancha katta bo'lsa, molekulyar ionlar hosil bo'lish unumi shuncha yuqori bo'ladi. Biroq juda katta energiyali elektronlar bilan bombardimon qilishning xavfli jihatlari ham bor. To'qnashadigan elektronlarning energiyasi juda katta bo'lsa, ular molekulani ko'plab parchalarga bo'lib yuborishi mumkin. Molekulyar va parchalangan ionlar hosil bo'lishi uchun sarflangan energiyaning eng kam miqdori *paydo bo'lish potentsiali* deyiladi. Bu potentsial ionlanish potentsialidan uzilayotgan bog'lanishning dissotsilanish energiyasi qiymatiga teng miqdor katta bo'lishi kerak (28.1-chizma). Chizmada atseton molekulasini va parchalangan ionlar hosil bo'lish chastotasining elektronlar energiyasiga bog'liqligi keltirilgan. Chizmadan ko'rinadiki, atsetonning molekulyar ionlari o'zining eng katta chastotasi qiymatiga 30 eV energiyada erishadi. Atseton molekulasini kuchli bombardimon natijasida $\text{CH}_3\text{-CO-}$ va $\text{CH}_3\text{-}$ parchalariga bo'linadi. Agar ionizatsiya potentsiali 10 eV bo'lsa, metil radikali ($M=15$) uzib chiqarilgandan keyin parchalangan ionning ($M-15$)⁺ paydo bo'lish potentsiali ionizatsiya potentsialidan taxminan 2 eV katta bo'ladi.

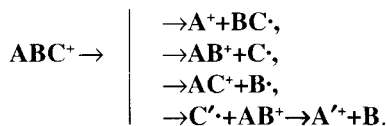


28.1-chizma. Atseton molekulasini nisbiy chastotasining (v') elektron energiyasiga bog'liqligi



28.2-chizma. Benzolning mass-spektri

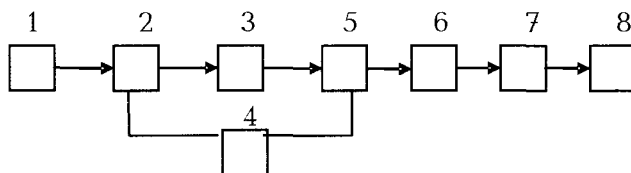
Bombardimon natijasida molekulyar ionning bir necha parchalari yoki ularning turli xil ko'rinishlari hosil bo'lishi, shu jumladan, parchalardan biri radikal bo'lishi ham mumkin. Agar ABC^+ molekulyar ionning parchalanishini ko'rib chiqsak, parchalanish natijasida quyidagi mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:



Bu misoldan ko'rinishicha, parchalanish natijasida bir ion (A^+ , AB^+ , AC^+) va bir radikal (BC^\cdot , C^\cdot , B^\cdot), yengil ion (A'^+), yengil radikal (C'^\cdot) va neytral molekula (B) hosil bo'lishi mumkin.

Mass-spektrlar, odatda, to'g'ri chiziqli spektrlardan iborat bo'lib, spektrdagi cho'qqilarning intensivligi hosil bo'luvchi ionlarning chastotasiga, o'z navbatida, bu chastota tekshiriladigan moddalarning parsial bosimiga mutanosibdir. Chastota ionlarning hosil bo'lishi va parchalanishi natijasidagi energetik nisbatlar bilan belgilanadi. Shuning uchun ham cho'qqilarning intensivligi struktur analizni o'tkazishda muhim kattalik bo'lib hisoblanadi. Ion hosil bo'lishi uchun talab qilingan energiya qancha kichik bo'lsa, uning nisbiy chastotasi va mass-spektridagi cho'qqining intensivligi shuncha katta bo'ladi. Ikkinchi tomondan, ion qanchalik barqaror bo'lsa, ya'ni uni parchalash uchun qancha ko'p energiya talab etilsa, cho'qqining intensivligi shuncha katta bo'ladi. Mass-spektrning ko'rinishi 28.2-chizmada keltirilgan. 28.2-chizmadan ko'rinishicha, massa soni 78 bo'lgan benzol molekulyar ionining intensivligi eng katta bo'lib, uning hosil bo'lishi uchun kam miqdor energiya talab etiladi. Benzolning parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan parchalarning hissasi juda kam bo'ladi, chunki ularni hosil qilish uchun katta energiya talab etiladi. Spektrdagi eng katta cho'qqi benzolning molekulyar massasiga teng bo'lgan qiymatga mos keladi. Spektrdagi eng katta cho'qqi tekshiriladigan modda yoki modda parchasining molekulyar massasini aniqlash uchun xizmat qilishi mumkin.

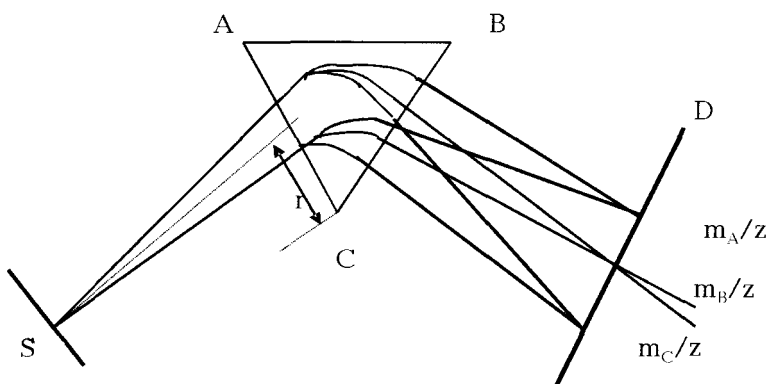
Mass-spektrmetrning tuzilish sxemasi 28.3-chizmada keltirilgan.



28.3-chizma. Mass-spektrmetrning tuzilish sxemasi:

1-namuna kiritish qurilmasi; 2-ionlashtirish qurilmasi; 3-tezlashtirish va ionlarni fokuslash qurilmasi; 4-vakuum tizimi; 5-mass-analizator; 6-detektor; 7-kuchaytirgich; 8-EHM

Tekshiriladigan modda gaz holida bo'lsa, u (1) kameraga bevosita kiritiladi. Bu qurilmaga shuncha miqdor namuna kiritish kerakki, ionlashtirgichda uning bosimi $2 \cdot 10^{-4} - 1,33 \cdot 10^{-2} Pa$ atrofida bo'lsin. Yuqori bosim hosil qiladigan moddalar (suyuqliklar, yengil uchadigan qattiq moddalar), avvalo, kiritish ballonida bug'latiladi va so'ngra, zaruriy bosimda ionlashtirgichga (2) yuboriladi. Ballondagi bosim harorat va namuna miqdorini o'zgartirish asosida boshqariladi. Qiyin uchadigan moddalarning zaruriy bosimi $10^{-4} - 1 Pa$ ga to'g'ri kelgani uchun ularni bevosita ionlashtirgichga yuborish mumkin. Ionlashtirgichda bug'lanish tezligi va bosim namuna kiritish nayini isitish yoki sovutish hisobiga boshqarilishi mumkin. Hozirgi vaqtda mass-spektrometrga namuna xromatografdan yuboriladigan gibrid: *xromato-mass-spektrometriya* usuli mavjud. Ionlashtirgichda (2) qattiq qizdirilgan katoddan chiqqan elektronlar dastasi anodga tomon harakat qiladi, bu harakat davomida u tekshiriladigan modda molekulariga urilib, ularni ionlashtiradi. Ko'pincha, mass-spektrometr $70 eV$ energiyada (optimal qiymat) ishlaydi. Elektronlar dastasi bilan bombardimon qilish asosida ishlaydigan ionlashtirgichdan tashqari fotoionlashtirgich, uchqunli, lazerli, kimyoviy, ionli va boshqa ionlashtirgichlar ham mavjud. Ionlashgan modda ionlashtirgichdan chiqib, manfiy zaryadli elektr maydoniga ega bo'lgan diafragma (3) o'tishda tezlashtiriladi. Fokuslovchi qurilma ionlar dastasi yo'nalishini mass-analizatorning kiritish diafragmasiga (S) to'g'rilaydi, neytral molekular esa vakuum-nasos yordamida chiqarib yuboriladi. Asbobning barcha qismlari zaruriy vakuum ostida bo'lib, uni vakuum nasos ta'minlab turadi. Tezlashtirilgan ionlar mass-analizatorga (28.4-chizma) tushadi.



28.4-chizma. Magnit maydonli mass-analizatorning sxemasi

Mass-analizatorlarda moddalar molekulyar massalariga ko'ra ajratiladi. Ko'pchilik mass-analizatorlarda molekulyar ionlarni ajratish uchun magnit maydonidan (28.4-chizma, ABC) foydalaniladi. Magnit kuch maydoni ionlar dastasi trayektoriyasiga perpendikulyar qilib o'rnatiladi. Ionlarning trayektoriyasi mass-analizatorning tuzilishiga bog'liq. D diafragmadan berilgan magnit maydoni induksiyasi (B) va tezlashtirish kuchlanishi (U) qiymatlarida

$$r = \frac{1}{B} \sqrt{2Umz}$$

formulaga javob bergan m/z qiymatga ega ionlarga (m/z) o'tadi (r – mass-analizator yoyining radiusi). Magnit maydoni induksiyasi (B) qiymatini o'zgartirib, istalgan ion uchun zaruriy trayektoriyani hosil qilish mumkin. Shuningdek, U qiymatni ham ketma-ket o'zgartirib, hamma ionlarni detektorga tushirish mumkin. Detektorda ionlar dastasiga mos elektr toki hosil bo'ladi, u (7) da kuchaytiriladi, so'ngra qayd qilinadi. Analiz natijasi EHM yordamida ishlanib, taqdim etilishi uchun unga EHM ulanishi mumkin.

Mass-spektrometriya usuli organik va anorganik uchuvchan moddalarni analiz qilishda ishlatiladi. Ko'pchilik organik moddalar $2 \cdot 10^{-4} - 1,33 \cdot 10^{-2}$ Pa bosimda bug' holatiga o'tadi. Yuqori molekulyar polimer moddalar va qutblangan gruppalariga ega birikmalar termik parchalanadi. Shu bois, polimerlarni tekshirganda piroliz reaksiyasi mahsulotlari bilan cheklanishga to'g'ri keladi.

Analiz uchun, odatda, 1 mg atrofidagi modda yetarli. Agar analiz qilinadigan modda analizatorga bevosita kiritilsa, uning mikrogramm miqdorlari ham yetarli bo'ladi. Analiz uchun olinadigan moddalarning tozalik darajasi ham katta ahamiyatga ega. Agar tarkibida kam miqdorda begona moddalar bo'lgan namunaning sifat tarkibi tekshirilayotgan bo'lsa, begona modda bunday analizga xalaqit bermaydi. Agar namunaning ifloslanish darajasi yuqori bo'lsa, bunday moddani analiz qilishda spektrlarni talqin qilish qiyinlashadi. Tekshiriladigan namunaning tozalik darajasini ham mass-spektrometrik usulda baholash mumkin. Buning uchun moddani analizatorga kiritishning boshi va oxiridagi spektrlari solishtiriladi. Spektrlarning farq qilishi moddani ko'p tarkibligini ko'rsatadi. Mass-analizatoridagi turli gazlar (kislorod, azot, argon va boshqa), oldingi analizdan qolgan moddalar namuna kiritilmagan vaqtda ham tegishli spektrlarni hosil qilishi mumkin. Shuning uchun ham, avvalo, fonning spektri tushiriladi. Tekshiriladigan modda tarkibidagi

iflosliklarning va fonning ta'sirini yo'qotish uchun erituvchi va tekshiriladigan namunadan ko'proq olish, ayrim hollarda analizni boshlashdan oldin bir necha soat davomida ishlab turgan nasos bilan mass-analizatorni yuqori haroratda saqlab turish zarur bo'ladi.

Spektral chiziqlarning massa sonlariga to'g'ri kelishini aniqlash uchun tegishli standart moddalarning spektrlaridan foydalaniladi. Mass-spektrometriya usuli izotoplarni, uglevodorodlar gomologlarini, moddalarning molekulyar massalarini, ularning struktur formulalarini aniqlash uchun ishlatiladi.

28.2-§. Radiospektroskopik usullar

Bu usullarga radiochastotali sohada modda ta'sirlashadigan nurlarni o'rganishga asoslangan yadro magnit rezonansi (YAMR) va elektron paramagnit rezonansi (EPR) usullari kiradi. Elektron paramagnit hodisasi (Ye.K.Zavoyskiy, E.Persell, F.Blox, 1944-45-yy.) yadro magnit rezonansini o'rganish jarayonida kuzatilgan. EPR va YAMR usullari juda o'xshash bo'lib, EPR usuli elektronning, YAMR esa yadroning magnit xossalari asoslangan. Klassik tasavvurlarga ko'ra, muayyan spinga ega bo'lgan zaryadlangan zarracha o'z harakati davomida magnit maydon hosil qiladi.

Uning magnit maydoni $\vec{\mu}$ vektor kattalik bo'lib, u elektron uchun $\vec{\mu}_s = -g_s \beta_s \vec{s}$, yadro uchun $\vec{\mu} = g_I \beta_I I$ shakllarda yoziladi. Bu yerda, \vec{s} – elektronning spini; I – yadroning spini; g_s – elektron va g_I – yadro uzilishining spektroskopik omili; $\beta_s = \frac{eh}{2m_e c}$ – elektronning magnit

momenti (*Bor magnetoni*); m_e – elektronning massasi; $\beta_I = \frac{eh}{2m_p c}$ – yadroning magnit momenti; m_p – protonning massasi. Proton elektrondan taxminan $1,8 \cdot 10^3$ marta og'ir bo'lganligi uchun uning magnit momenti elektronning magnit momentidan shuncha marta kichik bo'ladi. Zaryadlangan zarracha magnit maydonida maydon bilan ta'sirlashadi. Bunday ta'sirlashuv natijasida hosil bo'ladigan spektrni tekshirish turli analitik va fizik-kimyoviy masalalarni yechishga imkon beradi.

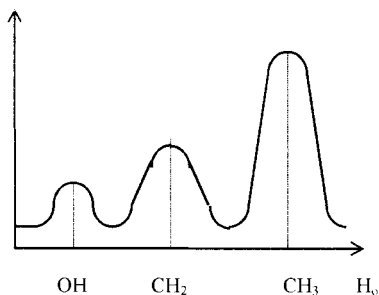
Yadro magnit rezonansi usuli. Yadro paramagnit xossasi yadrosida noldan farqli spini bo'lgan molekula va atomlarda kuzatiladi. Massa soni va atom raqami juft bo'lgan atomlar nol spinga, massa soni juft va atom raqami toq bo'lgan yadrolar butun spin kvant soniga ega bo'ladi. Masalan, deyteriy ^2H va azot ^{14}N uchun $I=1$ ligi bunga misol bo'la oladi.

Tekshirishlar, ko'pincha, ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F va ^{31}P yadrolarida olib borilgan. Tashqi magnit maydoni ta'siridan molekula magnit maydoni qiymati katta bo'lmagan qo'shimcha magnit maydon hosil qiladi. Bu magnit maydonining hosil bo'lishi dipol-dipol, spin-spin va elektronlar ta'sirlashuvlari bilan bog'liq. Yuzaga keladigan bunday magnit maydoni yadroga bo'lgan N_0 maydon ta'sirini kamaytiradi. Uning qiymati maydonning kuchlanganligiga mutanosib bo'lib, yadro atrofini qurshab olgan elektronlarga ham bog'liq. Shuning uchun ham har xil birikmalardagi bir xil yadrolar uchun signallar turlicha bo'ladi. Masalan, 28.5-chizmada keltirilgan etanol molekulasi yadrosidagi oltita vodorod atomi uchun xil chiziq hosil qiladi. Bular orasida kislorod bilan bog'langan proton eng kam ta'sir ostida (kam ekranlangan) bo'lganligi uchun uning rezonansi maydon kuchlanganligining kichik qiymatlariga to'g'ri keladi.

Metilen gruppasidagi protonlar OH gruppasi protonidan ko'ra kuchliroq, metil gruppasi yanada kuchli ta'sir ostida bo'lganligi uchun ularning rezonans yo'laki shu sohalariga mos joylashadi. Spektral yo'laklar bilan chegaralangan maydonlarning yuzalari protonlar soniga mutanosib bo'lib, spektri keltirilgan etanol molekulasi uchun bu 3:2:1 ga to'g'ri keladi.

Turli xil ekranlangan yadrolar signallari orasidagi masofa *kimyoviy siljish* deyiladi. U amalda etalon sifatida ishlatiladigan tetrametilsilanga nisbatan o'lchanadi. Tetrametilsilan protonlarining kuchlanganlik signali ancha katta magnit maydoni ta'sirida bo'ladi. Protonlar ishtirokida bajariladigan o'lchashlar proton magnit rezonansi (PMR) deb yuritiladi.

PMR usulida erituvchilar sifatida tarkibida protoni bo'lmagan, ayrim hollarda, benzol, xloroform, siklogeksanlarga o'xshash PMR spektrida faqat bitta signal bo'lgan suyuqliklar ishlatiladi. Kimyoviy siljishga protonning atrofini qurshab olgan elektron zichligi ta'sir ko'rsatishi



28.5-chizma.

Etanolning YAMR spektri

mumkin. Bu esa ko'p jihatdan protonga yaqin joylashgan atomning elektr manfiyligiga bog'liq. Bularning barchasi organik moddalarni identifikatsiyalash va murakkab aralashmalarning sifat tarkibini topishga imkon beradi. PMR usuli, shuningdek, miqdoriy aniqlashlar uchun, ayniqsa, bir oilaga mansub moddalarni tekshirish uchun juda qulaydir. YAMR

spektroskopiyasi usullari kompleks birikmalarni tekshirish va struktur analizda katta istiqbollarga ega. Biroq shuni ham ta'kidlash kerakki, bu usulning sezuvchanligi past. Bu hol uning tarkibiy analitik kimyoda qo'llanilishini biroz cheklab turadi.

28.3-§. Radiometrik analiz

Analitik kimyoda radioaktiv moddalarning izotoplaridan ko'p foydalaniladi. Radioaktiv reagentlar yordamida radioaktiv izotoplarni va radioaktiv bo'lmagan moddalarni aniqlash mumkin. Bu usullar ko'p sonli va ko'p qirrali bo'lib, ularni, asosan, to'rt gruppaga ajratish mumkin: radioaktivatsion analizi; izotop suyultirish va boshqa radioaktiv indikatorlar ishlatiladigan usullar; radioaktiv nurlarni yutish va sochishga asoslangan usullar; radiometrik usullar. Bular orasida radioaktivatsion analiz ko'p qo'llaniladi. Biz quyida ularning ayrimlari bilan qisqacha tanishib chiqamiz.

Radioaktivatsion analiz moddalar tarkibidagi aralashmalarning eng kam miqdorlarini aniqlash uchun bu usuldan foydalanish yaxshi natijalar beradi. Bu usul aniqlanadigan aralashmalarni yadro reaksiyalari yordamida radioaktiv nuklidlarga aylantirish va ularning aktivligini o'lchashga asoslangan. Yadro reaksiyalarida neytronlar, protonlar, deytронlar, tritonlar, α -zarrachalar, fotonlar hosil bo'ladi. Agar bir jinsli, yadro reaksiyasiga moyil modda muayyan vaqt (τ) davomida neytronlar yoki zaryadlangan zarrachalar dastasi ta'sirida saqlansa, bu modda radioaktiv nuklidga aylanadi. Hosil bo'lgan radioaktiv nuklidning soni (N^*) neytronlar dastasi (Φ), reaksiyaga moyil yadrolar soni (N) va tekshiriladigan atomlarning radioaktiv izotopga aylanish ehtimollari (σ) o'zaro mutanosibdir:

$$\frac{dN^*}{d\tau} = \Phi N \sigma .$$

Yuqoridagi ta'sir natijasida hosil bo'lgan radioaktiv nuklidlarning bir qismi parchalanganligini hisobga olib, quyidagini yozish mumkin:

$$\frac{dN^*}{d\tau} = \Phi N \sigma - \lambda N^* ,$$

bu yerda, λ – parchalanish doimiysi, $\lambda = 0,693/T_{1/2}$, $T_{1/2}$ – izotopning yarim yemirilish davri. Ushbu tenglamani vaqt (τ) bo'yicha integrallab, quyidagini olish mumkin:

$$N^* = \Phi \sigma N \frac{1 - e^{-\lambda \tau}}{\lambda}$$

Radioaktiv nuklidning muayyan vaqt nurlanishidan keyingi aktivligini quyidagicha yozish mumkin:

$$A = N^* \lambda = \Phi \sigma N (1 - e^{-\lambda \tau})$$

Nurlanish tugagandan T vaqt o'tganidan keyingi aktivlik esa

$$A_T = \Phi \sigma N e^{-\lambda T} (1 - e^{-\lambda \tau})$$

bo'ladi. Uzoq vaqt nurlatilganda $e^{-\lambda T}$ qiymat juda kichik bo'ladi, shu sababli uni hisobga olmasa ham bo'ladi:

$$N^* = \frac{\Phi \sigma N}{\lambda}$$

O'n yarim yemirilish davridagi to'yinish aktivligi amalda

$$A_{\infty} = F \sigma N$$

ga yetadi. Bu yerda, σ yadro reaksiyasining imkoniyatini tasvirlaydigan kattalik bo'lib, uning o'lchov birligi sifatida barn ($1 \text{ barn} = 10^{-24} \text{ sm}^2$) qabul qilingan.

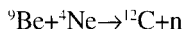
Amalda nisbiy aktivatsion analizdan foydalaniladi. Analiz o'tkazish uchun tarkibida aniqlanadigan elementning aniq miqdori bo'lgan etalon va analiz qilinadigan namuna bir vaqtda bir xil sharoitda nurlantiriladi. So'ngra etalon va analiz qilinadigan namunaning aktivliklari solishtiriladi. Noma'lum moddaning miqdori quyidagi tenglama bo'yicha aniqlanadi:

$$G_x = G_e \frac{z_x}{z_e}$$

bu yerda, G_x va G_e – aniqlanadigan va etalon moddalarning miqdori; z_x va z_e – aniqlanadigan va etalon moddaning signallari (sanash tezliklari).

Aktivatsion analizda aniqlanadigan element yadrosi neytronni qamrab oladi, masalan, $^{151}\text{Eu} + n \rightarrow ^{152}\text{Eu}$.

Hosil bo'lgan yangi izotop radioaktiv bo'lganligi uchun, uning radioaktivligi bo'yicha tekshirilayotgan element aniqlanadi. Neytronlar manbai sifatida ko'pincha radiy-berilliyli yoki poloniy-berilliyli manbalar ishlatiladi. Bunday manbada



reaksiya sodir bo'ladi. Shuni unutmaslik kerakki, asosiy, reaksiya: $^{35}\text{Cl} + n \rightarrow ^{36}\text{Cl} + \gamma$ bilan bir qatorda unga xalaqit beruvchi $^{35}\text{Cl} + n \rightarrow ^{32}\text{P} + ^4\alpha$ reaksiya ham sodir bo'lishi mumkin.

Bu analiz usulining sezuvchanligi nihoyat yuqori ($10^{-11}\%$), selektivligi katta, u bir vaqtning o'zida namunadagi 30–35 elementni aniqlashga yordam beradi. Analiz uchun ko'p namuna talab etilmaydi, tekshiriladigan namuna asl holicha analiz qilinadi. Analizdan keyin namuna (buyum) yana ilgariqday ishlatilishi mumkin. Bu usul tozaligi yuqori bo'lgan moddalar, biologik, geologik, ekologik obyektlar analizida ko'p qo'llaniladi. Uning sezuvchanligi yuqori bo'lganligi uchun kriminalistikada qo'llash yaxshi natijalar beradi. Usulning kamchiliklari qatoriga manbalarning qulay emasligi, radioaktiv nurlanishdan saqlanish zarurati singarilar kiradi.

Izotop suyultirish usulini xossalari yaqin bo'lgan, qiyin ajratiladigan moddalarni tekshirish uchun qo'llash maqsadga muvofiqdir. Bu usul yordamida analizni bajarish tekshiriladigan moddalarning turi va tarkibiga bog'liq. Tekshiriladigan modda radioaktiv bo'lishi yoki bo'lmasligi mumkin. Agar tekshiriladigan modda radioaktiv bo'lmasa, u oldin radioaktiv izotop bilan suyultiriladi, so'ngra moddaning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

$$m_x = \left(\frac{A_e}{A_x} - 1 \right) m_e,$$

bu yerda, m_x va m_e – aniqlanadigan va qo'shilgan radioaktiv modda massalari (g); A_x va A_e – aniqlanadigan modda va qo'shilgan radioaktiv moddaning solishtirma aktivliklari. Agar tekshiriladigan modda tarkibidagi radioaktiv moddani aniqlash zarur bo'lsa, yuqoridagiga teskari bo'lgan amal bajariladi, ya'ni radioaktiv aralashmaga shu elementning radioaktiv bo'lmagan izotopi qo'shiladi. Aralashmaga radioaktiv bo'lmagan modda qo'shilgandan oldin va keyin uning solishtirma aktivliklari o'lchanib, radioaktiv moddaning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

$$m_x = \frac{m_e}{\left(\frac{A}{A_x} - 1 \right)},$$

bu yerda, m_x va m_e – aniqlanadigan radioaktiv modda va kiritilgan noradioaktiv moddaning massalari; A_x va A – aniqlanadigan radioaktiv moddaning dastlabki va noradioaktiv modda kiritilgan keyingi solishtirma aktivliklari. Formulalardagi solishtirma aktivliklarni sanash tezliklari bilan almashtirish mumkin. Izotop suyultirish usullarida radionuklidlar biror usul yordamida ajratilishi zarur.

28.1-misol. Aminokislotalar aralashmasidagi glitsinni izotop suyultirish usuli yordamida aniqlash uchun aminokislotalar aralashmasiga 0,1050 g tarkibida ^{14}C bo'lgan glitsin qo'shildi. So'ngra shu eritmadan muayyan miqdori ajratib olindi va uning aktivligi radiometrik qurilma yordamida o'lchandi. O'lchangan qiymat (A_x) 802 imp/min ni (1 g modda uchun) tashkil etdi. Agar kiritilgan glitsinning 1 g moddaga to'g'ri keladigan aktivligi 20000 imp/min bo'lsa, aralashmadagi glitsinning miqdori topilsin.

Yechish. Tarkibida nishonlangan ^{14}C bo'lgan glitsinning 1 g aktivligi 20000 imp/min bo'lsa, 0,1050 g glitsinning aktivligi: $0,1050 \cdot 20000 = 2100$ imp/min bo'ladi. Eritmadagi glitsinning qolgan qismining ($0,1050 + x$, x – radioaktiv izotop qo'shilgunga qadar aralashmada bo'lgan glitsinning massasi) aktivligi ham shunga mos bo'lishi kerak. Kimyoviy xossalari bo'yicha tarkibida nishonlangan ^{14}C bo'lgan glitsin aralashmada bo'lganidan farq qilmaydi. Shuning uchun ham biroz glitsin eritmadan ajratib olingandan so'ng ham radioaktiv glitsinning nisbiy miqdori (ulushi) o'zgarmaydi. Bundan foydalanib, proporsiya tuzsak:

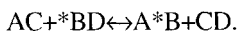
$$\frac{1,0000z}{800 \text{ imp/min}} = \frac{(0,1050+x)z}{20000 \text{ imp/min}}, \quad x = \frac{2100 - 80,2}{802} = 2,52z.$$

Eslatma. Agar tekshiriladigan aralashmaga qo'shilgan radioaktiv moddaning miqdori juda kam bo'lsa, uni tashlab yuborish ham mumkin.

Bu holda hisoblash ancha soddalashadi va $x = m_{\downarrow} \frac{A}{A_{\downarrow}}$ formula (m_{\downarrow} – eritmadan ajratilgan modda massasi; A – tekshiriladigan aralashmaga radioaktiv modda qo'shilgandan keyingi umumiy aktivlik, imp/min; A_{\downarrow} – eritmadan ajratilgan cho'kmaning aktivligi, imp/min) bo'yicha bajariladi.

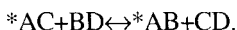
Radiometrik titrlash. Radiometrik titrlashda radioaktiv modda titrlash indikatorini vazifasini bajaradi. Radiometrik titrlashning uch ko'rinishi mavjud.

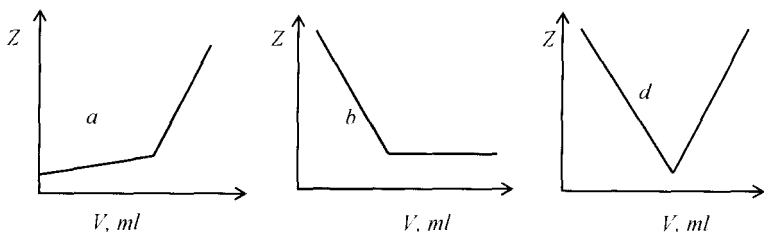
Radioaktiv bo'lmagan moddani radioaktiv (*) izotop (titrant) eritmasi bilan titrlash:



Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha titrlanadigan eritmaning radioaktivligi juda kam o'zgaradi, undan keyin esa radioaktivlik keskin ortadi (28.6-chizma, a).

Radioaktiv modda eritmasini radioaktiv bo'lmagan modda eritmasi bilan titrlash:





28.6-chizma. Radiometrik titrlash egri chiziqlari:

a-radioaktiv bo'lmagan moddani radioaktiv izotopli titrant bilan;
b-radioaktiv moddani radioaktiv bo'lmagan modda bilan;*d*-radioaktiv izotopli moddani radioaktiv izotopli modda bilan titrlash

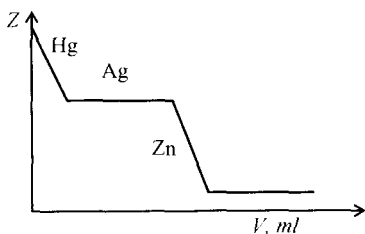
Agar titrlash davomida ekvivalentlik nuqtasigacha cho'kma tushsa, radioaktivlik kamayadi. Ekvivalentlik nuqtasidan keyin esa radioaktivlik o'zgarmaydi (28.6-chizma, *b*).

Radioaktiv izotop eritmasini radioaktiv izotop eritmasi bilan $*AC+*BD \leftrightarrow *A*B+CD$ titrlaganda, ekvivalentlik nuqtasigacha radioaktivlik kamayadi, so'ngra ortadi (28.6-chizma, *d*).

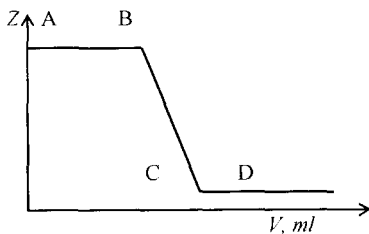
Radiometrik titrlashni ekstraksion ajratish bilan bog'lagan holda o'tkazish ko'proq qo'llaniladi. Bunda fazalarni ajratish zarurati bo'lmaydi, chunki titrlash davomida suvli fazaning solishtirma aktivligini o'lchab borish yetarlidir.

Masalan, kumushni ditizon yordamida radiometrik aniqlashni olib qarasaq, ekvivalentlik nuqtasi ^{110}Ag yordamida topiladi. Bundan tashqari kumushni aniqlashda izotopsiz indikator sifatida ^{65}Zn ishlatilishi ham mumkin.

Muayyan *pH* qiymatida titrlash vaqtida kumush va ruxning turli barqarorlikka ega bo'lgan komplekslari hosil bo'ladi. Oldin kumushning, keyin ruxning komplekslari ekstraksiyalanadi. Bu usul tabaqalab titrlash uchun ham ishlatilishi mumkin. 28.7-chizmada $\text{Hg}^{2+}-\text{Ag}^+-\text{Zn}^{2+}$ ionlari aralashmasini nishonlangan ^{203}Hg va ^{65}Zn izotoplari bilan titrlash egri chizig'i keltirilgan.



28.7-chizma. Simob, kumush va rux ionlari aralashmasini tabaqalab titrlash



28.8-chizma. Aluminini EDTA eritmasi bilan izotopsiz radioaktiv indikator ishtirokida titrlash

28.8-chizmada alyuminiyni EDTA eritmasi bilan izotopsiz qiyin eriydigan radioaktiv indikator ishtirokida titrlash egri chizig'i keltirilgan. Alyuminiyni aniqlash uchun tekshirilayotgan eritmaga mo'lmiqdor EDTA eritmasi qo'shiladi. EDTA ning ortiqchasi u bilan kompleks hosil qiluvchi $^{110}\text{AgNO}_3$ indikator ishtirokida Ca^{2+} ioni bilan titrlanadi. Ortiqcha EDTA Ca^{2+} bilan titrlangandan keyin kumush ioni kompleks birikmadan siqib chiqariladi. Bunda AgJO_3 cho'kmaga tushadi, bu esa solishtirma aktivlikning kamayishiga olib keladi.

MAVZUNI MUSTAHKAMLASH UCHUN SAVOL VA MASALALAR

1. Mass-spektrometrik analiz usullarining mohiyatini tushuntirib bering.
2. Mass-spektrometriya usuli analitik kimyoning qanday sohalarida ishlatiladi?
3. Atom va molekullarni ionlashtirishning qanday usullari bor?
4. Molekulyar ionlarning qanday turlari bor? Ular qanday olinadi?
5. Ionlashtirgichda qanday jarayon sodir bo'ladi? Uning mohiyati nimada?
6. Mass-spektrometriyaning analitik qo'llanilishini tushuntiring. Bir xil m/z qiymatga ega bo'lgan ionlarni ajratish mumkinmi?
7. Yadro magnit rezonansi usuli nimaga asoslangan? EPR, YAMR va PMR usullari orasida qanday o'xshashlik va farqlar bor?

8. YAMR usulini analitik kimyoning qanday masalalarini yechish uchun qo'llash istiqbolli yo'nalish hisoblanadi?
9. Nima uchun YAMR usullari murakkab aralashmalarni aniqlash uchun eng qulay usullardan hisoblanadi?
10. Radiometrik analiz usullari negiziga qanday jarayonlar qo'yilgan?
11. Radioaktiv yemirilishdan analizda qanday foydalanish mumkin?
12. Radioaktivatsion analizda moddani nurlantirish uchun qanday mayda zarrachalar ishlatiladi?
13. Nurlantirish uchun neytronlarni ishlatishning qanday afzalligi bor?
14. Izotop suyultirish usulida radioaktiv va radioaktiv bo'lmagan moddalar qanday aniqlanadi?
15. Radiometrik titrlashning qanday ko'rinishlari bor? Ularning egri chiziqlarini talqin qiling.
16. Radioaktiv bo'lmagan moddani radiometrik titrlash usuli yordamida qanday aniqlash mumkin?
17. Radioaktiv modda radiometrik titrlash usuli yordamida qanday aniqlash mumkin?
18. Hajmi 1 l bo'lgan tekshiriladigan eritmaga tarkibida radioaktiv qo'rg'oshin bo'lgan, aktivligi $432 \text{ imp/min} \times \text{mg}$ a massali qo'rg'oshin (II) nitrat qo'shildi. So'ngra eritmada nisbiy aktivligi A_x bo'lgan qo'rg'oshin (II) sulfat ajratildi. Quyidagilar bo'yicha qo'rg'oshinning eritmadagi miqdorini (mg/l) aniqlang:

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI
a, mg	10	20	30	40	50	60
A_x , imp/min	14	27	37	49	58	66

BIOLOGIK ANALIZ USULLARI

Zamonaviy analitik kimyoda biologik analiz usullari muhim ahamiyatga ega. Biologik analiz usullari inson, hayvonlar, mikroorganizmlar, bakteriya va boshqalarning atrof-muhit o'zgarishlariga bo'lgan reaksiyasiga asoslangan. Biologik analiz usullari biokimyoviy, immunokimyoviy, fermentativ va boshqa usullarga bo'linadi.

29.1-§. Biokimyoviy usullar

Fermentlar va boshqa biologik tizimlar ishtirokida sodir bo'ladigan o'zgarishlar biokimyoviy usul asosida o'rganiladi. Har qanday biologik turning o'sishi, yashashi va ko'payishi uchun muayyan tabiiy sharoit zarur. Ushbu zaruriy sharoitning ozgina o'zgarishi ham tirik organizmlarga tegishli ta'sir ko'rsatadi. Biologik turning odatdagi yashash sharoitiga biror yangi moddaning kiritilishi ham uning yashash sharoitini o'zgartiradi. Biologik tur bu o'zgarishlarga moslashishga harakat qiladi. Bunday moslashish davomida biologik turda tegishli o'zgarishlar sodir bo'lib, ulardan *analitik signal* sifatida foydalanish mumkin. Yuzaga keladigan bu analitik signal tegishli jarayonning boshi yoki oxiridagi konsentratsiyaga mos kelishi mumkin.

Biokimyoviy analiz usullari (fermentativ, immunokimyoviy, RNK va DNK zondli va hk.) orasida eng keng tarqalgani fermentativ va immunokimyoviy usullardir.

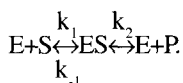
Fermentativ analiz usullari fermentlarning katalitik ta'siriga asoslangan bo'lib, fermentlar (*biologik katalizatorlar*) turli reaksiyalarni selektiv va katta aktivlik bilan tezlashtiradi. Ko'pchilik fermentlar oqsil molekulalarining komplekslaridir. Fermentlar oqsil va oqsil bo'lmagan qismlardan iborat bo'lib, ularning oqsil qismi *apoferment*, oqsil bo'lmagan qismi *koferment* deb yuritiladi. Fermentning aktiv qismida tegishli modda o'zgarishlarga uchraydi. Fermentlarda ular aktivligini ta'minlaydigan *aktivatorlar* va bu ta'sirni kamaytiradigan *ingibitorlar* bo'ladi. Fermentlarga xos bo'lgan eng muhim xususiyat, ularning juda katta

aktivlik va selektivlikka egaligidir. Nihoyatda oz miqdorda (10^{-9} – 10^{-7} M) qoʻshilgan ferment ham reaksiyani 10^8 – 10^{12} marta tezlashtirishi maʼlum. Shunisi eʼtiborliki, ferment faqat bittagina reaksiyani tezlashtiradi, u faqat shu reaksiyagagina xos boʻladi. Bunday oʻziga xoslik fermentning tegishli substrat bilan gidrofoblik, qutblanish va ionli taʼsiri orqali tushuntiriladi. Bunday taʼsir ferment va substratning oʻzaro taʼsirlashuvchi guruhlarini yaqinlashtiradi, ularni oʻzaro moslashtiradi va spetsifik reaksiyasini taʼminlaydi. Fermentlar oʻz katalitik aktivligini uzoq vaqt saqlay oladigan barqaror katalizatorlardir. Fermentlarni saqlaganda, ular oʻz aktivligini oʻzgartirishi mumkin. Bunday oʻzgarish reaksiyalar davomida ham boʻladi.

Fermentlar taʼsirining barqarorligini oshirish uchun ularni *harakatsizlantirish (immobilizatsiya)* zarur boʻladi. Buning uchun ular biror modda bilan suvda erimaydigan holatda choʻktirilishi yoki suvda eriydigan polimerlar bilan toʻliq yoki qisman modifikatsiyalanishi kerak. Hozirgi vaqtda fizikaviy va kimyoviy usullar yordamida fermentlarni harakatsizlantirish usullari ishlab chiqilgan.

Fizikaviy harakatsizlantirish usullariga fermentni biror moddaga adsorbilash, gel yoki polimerning gʻovak tirqishlariga yashirish, yarim oʻtkazgich membrana yordamida taʼsirlashuvchi moddalardan ajratish va boshqalar kiradi. Harakatsizlantirishning kimyoviy usullariga ularni biror modda bilan kimyoviy bogʻlanish orqali «tikish» singari amallar kiradi. Fermentativ usullar yordamida turli substratlar, aktivatorlar, ingibitorlar va boshqalarni aniqlash mumkin.

Fermentning bitta substrat bilan taʼsirlashuv reaksiyasini Mixaelis-Menten sxemasi yordamida quyidagicha tasvirlash mumkin:



$[E] \ll [S]$ boʻlganda mahsulotning dastlabki stasionar hosil boʻlish tezligi:

$$v_o = k_2 \frac{[E][S]_o}{K_m + [S]_o}$$

boʻladi. Bu yerda, E – ferment; S – substrat; ES – oraliq mahsulot (*Mixaelis kompleksi*); P – mahsulot; $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ – Mixaelis konstantasi.

Bu tenglamadan $[S]_o \ll K_m$ boʻlganda

$$[S]_o = \frac{v_o K_m}{k_2 [E]}$$

hosil bo'lad. Substratning yuqorigi aniqlanish konsentratsiyasi chegarasi Mixaelis konstantasi bilan, pastki chegarasi esa hosil bo'lish tezligi v_0 bilan cheklangan. 29.1-jadvalda ayrim fermentlar yordamida aniqlanadigan moddalar va aniqlashning pastki chegaralari (c_m) keltirilgan.

29.1-jadval

Fermentlarning analitik imkoniyatlari

Ferment	Indikator reaksiyasi	Aniqlanadigan modda	c_m , M
Peroksidaza	Gomovanilin kislotasi-H ₂ O ₂ o-Dianizidin- H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ Simob (II)	5·10 ⁻⁹ 1·10 ⁻¹³
Alkoholoksidaza	Etanol-nikotinamidadenin-dinukleotid (NAD)	Etanol	1·10 ⁻⁵
Alkoholdehidrogenaza	Etanol-NAD	Kumush	1·10 ⁻¹¹
Ureaza	Mochevina gidrolizi	Mochevina	1·10 ⁻⁶
Fosfataza, ishqoriy	p-Nitrofenilfosfat gidrolizi	Qo'rg'oshin	2·10 ⁻¹²
Fosfataza, kislotali	p-Nitrofenilfosfat gidrolizi	Ftorid	3·10 ⁻¹⁰
Xolinesteraza	Butiriltioxolin yodid gidrolizi	Fosforli pestitsidlar	~10 ⁻¹¹

Fermentativ usullar meditsina, oziq-ovqat moddalar, farmatsevtik preparatlar, ekologik obyektlar analizida keng qo'llaniladi.

Immunokimyoviy analiz usullari aniqlanadigan moddani turli antizarrachalar (qonning maxsus oqsillari) tomonidan bog'lashga asoslangan. Bunday bog'lanish reaksiyasi murakkab jarayon bo'lib, uning klassik usullari antizarrachalar bilan aniqlanadigan moddani cho'kmaga tushirishga asoslangan. Bu jarayonlar sekin sodir bo'lganligi, ko'z bilan kuzatish orqali aniqlash amalga oshirilgani uchun ancha ko'p vaqt va mehnat talab qiladi. Shuning uchun ham hozirgi vaqtda radioimmunologik va immunofermentativ usullar keng qo'llanilmoqda. *Radioimmunologik usullar* R. Yalou va S. Berson (Nobel mukofoti, 1977- y.) tomonidan taklif qilingan. Bu usulda ¹²⁵J izotop qo'llanilib, uning yordamida juda kichik (*pkg/ml*) konsentratsiyali moddalarni ham nihoyatda tez aniqlash mumkin. Atrof-muhitning radioaktiv izotop bilan ifloslanishi, izotopning tez yemirilishi, qimmatbaho asboblarning talab etilishi usulning kamchiliklarini tashkil etadi. *Immunoferment analiz usulida* 10⁻¹² M miqdordagi moddani nihoyatda yuqori selektivlik bilan

aniqlash mumkin. Usulning qattiq fazali ko'rinishida aniqlanadigan modda qattiq antizarrachalar tomonidan spetsifik biriktirib olinadi. Bu usullar biologik aktiv moddalarni aniqlashda, meditsina, qishloq xo'jaligi, mikrobiologiya, oziq-ovqat sanoati va boshqa sohalarda keng qo'llaniladi.

29.2-§. Biologik analitik indikatorlar

Tirik organizmlar, ularning turli organlari, to'qimalari va boshqalar bu vazifani bajaradi. Indikator organizmlar qatoriga mikroorganizmlar, umurtqasiz va umurtqali hayvonlar, o'simliklar kiradi. Barcha moddalarni tirik organizmlarga ta'siri jihatidan hayotiy zarur, zaharli va fiziologik ahamiyatli bo'lmagan moddalarga ajratish mumkin.

Hayotiy zarur va zaharli moddalar tirik organizmlarning shiddatli reaksiyalariga sababchi bo'la oladi. Fiziologik ahamiyatli bo'lmagan moddalarning ta'siri esa juda kuchsizdir. Shuning uchun ularga bog'liq bo'lgan analitik signal ham sekin paydo bo'ladi va uning intensivligi pastdir. Bunday moddalarni aniqlash uchun ular aktiv holatga aylantirilishi kerak. Turli moddalar tirik organizmlarga har xil ta'sir ko'rsatadi. Bir modda bir organizmga, uning qaysidir organi yoki to'qimasiga keskin ta'sir ko'rsatsa, boshqasi uchun ta'sir ko'rsatmasligi mumkin. Shunga qarab, tirik organizm, uning organi yoki to'qimasi tanlanadi.

Tirik organizmning normal hayotiy sharoiti uchun mo'ljallangan vaziyat va undagi moddalarning kimyoviy tarkibi o'zgarsa, shu organizmning o'sishi, rivojlanishi, ko'payishi, nafas olishi, ovqat hazm qilishi, qonining tarkibi, umuman, xatti-harakati o'zgaradi. O'zgargan sharoitga u moslashishi va yashab ketishi yoki nobud bo'lishi mumkin. Shu davrdagi barcha o'zgarishlarni analitik signal deb qabul qilish va shu signal asosida analitik xulosalar qilish mumkin. Ayrim olingan bitta moddaga nisbatan tirik organizmning beradigan signali shu moddaning konsentratsiyasiga bog'liq. Olinadigan analitik signal bir turdagi tirik organizmlarga ham har xil ta'sir etishi mumkin, bu ta'sir shu biologik turning individual xususiyatlariga bog'liq bo'ladi. Masalan, insonni olsak, ayrim kishilar qaysidir hidni juda yaxshi sezgani holda, boshqa birovlar uni sezmaydi. Ta'm bilish organlari (*organoleptik analiz*) ham turlicha rivojlangan. Moddalar o'zgarishiga bo'lgan organizm reaksiyasi biologik turning sog'lomligi, boqilish darajasi va boshqalarga bog'liq.

Analizda ishlatiladigan mikroorganizmlarga mog'or zamburug'lari, achitqilar, shu'lalanuvchi bakteriyalar va boshqalar, umurtqasiz

organizmlarga infuzoriylar (mukammallashgan eng oddiy organizmlar), umurtqalilarga amfibiyalar (baqalar va boshqalar) kiradi. Hozirgi vaqtda zamburug'lar tuproq tarkibidagi rux, mis, marganets, temir, molibden, fosfor, uglerod, oltinugurt, azot, mishyak, simob, kadmiy, xrom va boshqalarni aniqlash uchun ishlatilmoqda. Ularning sezuvchanligi keng oraliqda o'zgaradi. Agar zamburug'lar xromatning 10 mkg/ml konsentratsiyasini aniqlashga imkon bersa, marganetsning $2 \cdot 10^{-4} \text{ mkg/ml}$ konsentratsiyasini aniqlash imkonini beradi.

Mikroorganizmlar yordamida hayotiy muhim moddalar miqdorini aniqlash mumkin. Adenozintrifosfat (ATF) to'qimalarning energetik holatini belgilaydi, uning kamayishi mikroorganizmlar reaksiyasini o'zgartiradi. Ayrim mikroorganizmlar moddalarni konsentrlash uchun ham ishlatiladi. Masalan, mog'or zamburug'lari xloridli eritmalardagi oltinni o'z organizmida to'playdi.

Infuzoriylar yordamida og'ir metallarni aniqlash mumkin. Infuzoriylarning yashash muhitiga etanol, sirka kislota, saxaroza, kalsiy va ammoniy xloridlari kiritilsa, ularning harakatlanishi kuchayadi, bariy xlorid kiritilsa, aksincha harakati kamayadi. Elementorganik moddalar infuzoriylarning ko'payishini kuchaytiradi.

Qisqichbaqalar suvning sanitariya holatini aniqlashda keng qo'llanilmoqda. Bunda ular harakatlanishining normalga nisbatan o'zgarishi analitik signal vazifasini bajaradi. Pestitsidlar va boshqa zaharli moddalar bilan ishlangan joylarda pashshalar va boshqa uchuvchan organizmlar uchmay qo'yadi. Bu shu joylardagi zaharli moddalarning bor-yo'qligi, ular miqdorini (qisman) aniqlash imkonini beradi. Arilar shira va go'sht hidini juda olisdan sezadilar. Bularning barchasi analiz maqsadlarida qo'llanilishi mumkin. Baqalar og'ir metallarni, ishqor, kislota va boshqalarni aniqlashda ishlatiladi.

**MAVZUNI MUSTAHKAMLASH
UCHUN SAVOLLAR**

1. *Biologik analiz usullari nimaga asoslangan?*
2. *Sezgi organlari qanday qilib biologik indikatorlar vazifasini bajaradi?*
3. *Biologik katalizatorlar nima va ular tirik organizmlarda qanday vazifalarni bajaradi?*
4. *Biokimyoviy va immunokimyoviy analiz usullari nimaga asoslangan?*
5. *Biokimyoviy analiz usullarida analitik signal qanday paydo bo'ladi?*
6. *Biokimyoviy analizda moddalarni aniqlashning yuqori va pastki chegaralari nimalar bilan cheklangan?*
7. *Radioimmunologik va immunoferment analiz usullari negiziga qanday tamoyillar qo'yilgan?*
8. *Antizarracha va immunokompleks nima? Ularning qanday analitik ahamiyati bor?*
9. *Biologik turlarning yashash sharoiti va uning o'zgarishiga moslashuvi qanday kechadi?*
10. *Biologik indikatorlarning qanday turlari bor va ular qanday xulosalar qilishga imkon beradi?*
11. *Mikroorganizmlarning qanday turlari qaysi moddalarni aniqlashda qo'llanilmoqda?*
12. *Umurtqasizlar va umurtqalilarning analizda ishlatilishiga misollar keltiring.*
13. *To'qimalar, organlar, membranalarning indikatorlar sifatida ishlatilishini asoslang.*

ANALIZNI AVTOMATLASHTIRISH

Analizni avtomatlashtirish analitik amallarning barchasini mexanizmlar va elektron jihozlar zimmasiga yuklash bilan bog'liq. Namuna olishdan to analizni bajarib, uning natijasini tegishli asbob yordamida qayd qilishgacha va analitik amallarni optimallashtirishgacha bo'lgan barcha ishlarni inson ishtirokisiz bajarish avtomatik analiz tushunchasi doirasiga kiradi. Analizni bajarishda qaysidir amalning inson tomonidan bajarilishi bu tushuncha doirasidan chetga chiqishga, ya'ni qisman avtomatlashgan analiz haqida fikr yuritishga olib keladi. Hozirgi vaqtda avtomatlashtirish va kompyuterlashtirish birgalikda qaralishi kerak. Zamonaviy analizni kompyuterlashtirmasdan turib, avtomatlashtirib bo'lmaydi. Hozirgi analizatorlar to'liq yoki qisman avtomatlashtirilgan holda ishlab chiqarilayotganligi bu sohadagi ishlarning ancha izchil olib borilayotganligidan darak beradi. Xromato-mass-spektrometriya, ko'p kanalli suyuqlik xromatografiyasi, furiye spektroskopiyasi va ayrim boshqa usullarni kompyuterlarsiz tasavvur qilib bo'lmaydi. Analitik asboblarda kompyuter olingan natijani taqqoslash, saqlash, ishlash, umumlashtirish va shular asosida oxirgi xulosani chiqarish vazifasini bajaradi.

Analizni avtomatlashtirishga turli xil yondoshishlar mavjud: analizni mexanizatsiyalash, uni avtomatlashtirish va avtomatik analizni amalga oshirish.

Mexanizatsiyalashgan analizda qo'l bilan qilinadigan barcha amallar mashina va mexanizmlar zimmasiga yuklanadi. Buning uchun analizning turli bosqichlarida turli mexanik va elektron qurilmalardan foydalaniladi. Analizni avtomatlashtirish deganda, analizning barcha jarayonlarini nazorat qilish va boshqarishning mashina-mexanizmlar, kompyuterlar tomonidan amalga oshirilishi tushuniladi. Avtomatik analiz tushunchasi keng ma'noda bo'lib, insonni umuman bu doiradan chetlashtirishni nazarda tutadi. Shuni aytib o'tish lozimki, avtomatik analiz usullarini ishlab chiqish va joriy etish sohasida muntazam ishlar olib borilmoqda. Biroq uni amalga oshirish oson ish emas. Bugungi kunda ko'p sonli

laboratoriya robotlari mavjud. Robot – inson bajaradigan ishlarni qisman yoki to'liq bajara oladigan mashinadir. Robotlarda harakatlanadigan mexanik «qo'l» bo'lib, u barcha amallarni bajara olishi kerak. Laboratoriya robotlarida asosiy o'rin robotga berilib, u o'rtaga joylashtiriladi, uning atrofida turli asboblari, mexanizmlar joylashadi. Robot o'z xotirasiga kiritilgan amallarni bosqichma-bosqich, ketma-ket bexato bajaradi. Biroq, u o'zgarayotgan vaziyatni hisobga ololmaydi. Robotning kompyuterlashtirilishi o'zgarib turgan vaziyatni hisobga olishga yordam beradi. Bir-biriga o'xshash analitik amallarni bajarishda robotlar juda qulay. Hozirgi vaqtda bunday analizatorlar ko'plab klinik analizlarni bajarishda ishlatilmoqda.

FOYDALANILGAN ADABIYOTLAR

Основы аналитической химии. В 2 кн. /Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 1999.

Основы аналитической химии. В 2 кн. Серия «Классический университетский учебник». /Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Высшая школа, 2004. т. 1. Общие вопросы. Методы разделения, т. 2. Методы химического анализа.

М.Отто. Современные методы аналитической химии. В 2-х томах. — М.: Мир, 2003.

Основы аналитической химии. Практическое руководство. /Под ред. Ю.А.Золотова. — М.: Высшая школа, 2003.

Основы аналитической химии. Задачи и вопросы. /Под ред. Ю.А.Золотова. — М.: Высшая школа, 2002.

В.П.Васильев. Аналитик кимё. /Русчадан А.Тошхўжаев таржимаси. – Ўзбекистон, 1999.

А.П.Крешков. Основы аналитической химии. В 3 кн. – М.: Химия, 1977.

В.Н.Алексеев. Ярим микрометод билан қилинадиган химиявий сифат анализи курси. – «Ўқитувчи», 1975.

А.Т.Пилипенко, И.В.Пятницкий. Аналитическая химия. В 2 кн. – М.: Химия, 1990.

Д.Скуг, Д.Уэст. Основы аналитической химии. В 2 кн. Пер. с англ. /Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Мир, 1979.

Г.А.Лайтинен, В.Е.Харрис. Химический анализ. Пер. с англ. /Под ред. Ю.А.Клячко. – М.: Химия, 1979

Дж.Фритц, Г.Шенк. Количественный анализ. Пер. с англ. /Под ред. Ю.А.Золотова. – М.: Мир, 1978.

А.П.Крешков. Аналитическая химия неводных растворов. – М.: Химия, 1982.

Ю.А.Золотов. Аналитическая химия: проблемы и достижения. – М.: Наука, 1992.

Р.Кельнер и др. Аналитическая химия. Проблемы и подходы. Т. 1, 2. — М.: Мир, 2004.

D.Harvey. Modern Analytical Chemistry. Copyright @2000 by The McGraw-Hill Companies. USA.

Analytical chemistry. Ed. R.Kellner et al. Weinheim etc.: Wiley. 1998.

Who's Who in Analytical Chemistry. Europe. /Ed.: M.Valcarcel Cases and A.Rios Castro. — Berlin etc.: Springer-Verleg. 2002.

К.Доерфель. Статистика в аналитической химии. Пер. с англ. /Под ред. В.В.Налимова. — М.: Мир, 1994.

Сборник вопросов и задач по аналитической химии. /Под ред. В.П.Васильева. — М.: Высшая школа, 1976.

Internet saytlari

<http://www.anchem.ru> — Журнал аналитической химии (РФ).

<http://www.chemport.ru> — Kimyo bo'yicha barcha jurnallar ro'yxati.

<http://www.chemdex.org>; books.consultant.ru; lib.jinr.ru — Kimyoviy adabiyotlar haqida ma'lumotlar.

<http://www.chem.msu.su> — AQSH ning Analytical Chemistry jurnallari katalogi.

<http://www.chemistry.bsu.by/abc/current/a.htm> — To'la matnli tekin ilmiy jurnallar (1876-1997-yillar).

<http://www.Rcs.chph.ras.ru/rcsout.htm> — Xemometrikaning analitik kimyoda ishlatilishi.

<http://txt.elibrary.ru> — Elektron kutubxona.

<http://www.rusanalytchem.org> Analitik kimyoning turli sohalarda qo'llanilishi.

<http://www.sbras.nsc.ru> — Konferensiyalar haqida ma'lumotlar.

<http://www.Alhimik.ru> — Kimyo yangiliklari, savol-javob, muloqot.

M U N D A R I J A

So‘z boshi	3
------------------	---

I BOB

ANALITIK KIMYOGA KIRISH

1.1-§. Analitik kimyo fani	5
1.2-§. Zamonaviy analitik kimyoning tuzilishi	5
1.3-§. Analitik kimyo usullari	8
1.4-§. Analiz usullariga qo‘yiladigan talablar	9
1.5-§. Analitik kimyoning metodologik masalalari	10
1.6-§. Analitik kimyoning ahamiyati	11
1.7-§. Analitik kimyoning qisqacha tarixi	11
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	18

II BOB

KIMYOVIY ANALIZNING METROLOGIK ASOSLARI

2.1-§. Kimyoviy analiz bosqichlari	20
2.2-§. Analiz usuli va sxemasini tanlash	22
2.3-§. Tahliliy jarayonlar va axborotlar	25
2.4-§. Analitik kimyoda xatolar	27
2.5-§. Analizning qayta takrorlanuvchanligi va to‘g‘riligi	28
2.6-§. Analiz natijalarini matematik statistika usullari yordamida baholash	29
2.7-§. Statistik tekshirish usullari	33
2.8-§. Dispersion analiz	34
2.9-§. Regression va korrelyatsion analiz	36
2.10-§. Analizning to‘g‘riligini baholash usullari	38
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	40

III BOB

ANALIZNING ASOSIY OBYEKT LARI

3.1-§. Analiz obyektlari	42
3.2-§. Analiz uchun namuna olish	43
3.3-§. Taxminiy sinashlar	45
3.4-§. Tekshiriladigan moddani eritish	48
3.5-§. Qiyin eriydigan moddalarni eruvchan holatga o‘tkazish	51
3.6-§. Noma'lum moddani sistematik analiz qilish	53
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	55

IV BOB

REAKSIYA VA JARAYONLAR TERMODINAMIKASI

4.1-§. Analizning kimyoviy usullari	57
4.2-§. Analitik kimyoda ishlatiladigan reaksiyalarning turlari	57
4.3-§. Ionlarning analitik klassifikatsiyalari va davriy qonun	58
4.4-§. Reaksiyalarning seziluvchanligi	66
4.5-§. Reaksiyalarning qaytarligi	68
4.6-§. Kimyoviy termodinamika haqida tushuncha	70
4.7-§. Massalar ta'siri qonuni	72
4.8-§. Muvozanatni chizma shaklida tasvirlash	75
4.10-§. Analitik reaksiyalarni o'tkazish sharoitlari	76
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	77

V BOB

KISLOTA-ASOSLI REAKSIYALARNING ANALIZDA ISHLATILISHI

5.1-§. Kislota va asoslar haqidagi hozirgi tasavvurlar	79
5.2-§. Suvning dissotsilanishi	84
5.3-§. Kuchsiz kislotalar va kuchsiz asoslar eritmalaridagi muvozanat	86
5.4-§. Ko'p negizli kislotalar eritmalaridagi muvozanat	87
5.5-§. Bufer eritmalar va ularning analizda ishlatilishi	88
5.6-§. Gidroliz va amfoterlikning analizda ishlatilishi	92
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	95

VI BOB

KOMPLEKS HOSIL BO'LISH REAKSIYALARIDAN ANALIZDA FOYDALANISH

6.1-§. Kompleks hosil qilish reaksiyalari	98
6.2-§. Analitik kimyoda ishlatiladigan komplekslarning turlari	99
6.3-§. Komplekslarning analizda ishlatilishi	103
6.4-§. Organik analitik reagentlar	104
6.5-§. Organik analitik reagentlarning analitik effektlari	106
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	107

VII BOB

OKSIDLANISH-QAYTARILISH REAKSIYALARIDAN ANALIZDA FOYDALANISH

7.1-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari	108
7.2-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining ishlatilishi	112

7.3-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining muvozanat konstantalari	113
7.4-§. Oksidlanish-qaytarilish reaksiyalarining turli omillarga bog'liqligi	115
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	119

VIII BOB

CHO'KTIRISH-ERITISH REAKSIYALARI

8.1-§. Cho'ktirish reaksiyalaridan analizda foydalanish	121
8.2-§. Kolloid eritmalar	122
8.3-§. Cho'kmalarning hosil bo'lishi	125
8.4-§. Cho'kmalar eruvchanligining turli omillarga bog'liqligi	130
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	132

IX BOB

AJRATISH VA KONSENTRLASH USULLARINING ANALIZDA ISHLATILISHI

9.1-§. Ajratish usullarining umumiy tavsifi	133
9.2-§. Konsentrlash usullarining tavsifi	134
9.3-§. Xalaqit beruvchi moddalarni niqoblash	137
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	139

X BOB

EKSTRAKSIYA

10.1-§. Ekstraksiya usuli	140
10.2-§. Ekstraksiya jarayonining qonuniyatlari	141
10.3-§. Ekstraksiyalanuvchi birikmalarning turlari	144
10.4-§. Ekstraksiyon jarayonlarning turlari	144
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	146

XI BOB

XROMATOGRAFIYA

11.1-§. Xromatografiyaning asosiy qoidalari	147
11.2-§. Xromatografiyaning nazariy asoslari	149
11.3-§. Xromatografiyaning ayrim usullari	153
11.4-§. Xromatografik miqdoriy analiz	156
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	157

XII BOB

AJRATISH VA KONSENTRLASHNING CHO'KTIRISH, ELEKTROLIZ, DISTILLATSIYA VA BOSHQA USULLARI

12.1-§. Cho'ktirish va birgalashib cho'kish asosida ajratish va konsentrlash	160
12.2-§. Elektrolitik ajratish va konsentrlash	162
12.3-§. Distillatsion ajratish va konsentrlash	163
12.4-§. Qayta kristallash	166
12.5-§. Diffuzion va boshqa usullar	166
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	167

XIII BOB

MIQDORIY ANALIZ. GRAVIMETRIYA

13.1-§. Miqdoriy analiz	169
13.2-§. Gravimetrik analiz	170
13.3-§. Cho'kmalar hosil qilish	173
13.4-§. Gomogen cho'ktirish	176
13.5-§. Gravimetrik analiz natijalarini hisoblash	178
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	179

XIV BOB

TITRIMETRIYA

14.1-§. Titrimetrik analiz	181
14.2-§. Standart eritmalar tayyorlash	183
14.3-§. Titrimetrik analiz natijalarini hisoblash	184
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	188

XV BOB

KISLOTA-ASOSLI TITRLASH

15.1-§. Kislota-asosli titrlash	190
15.2-§. Titrlash egri chiziqlari	190
15.3-§. Indikatorlar	195
15.4-§. Indikatorlar nazariyasi	198
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	201

XVI BOB

OKSIDLANISH-QAYTARILISH USULLARI

16.1-§. Oksidlanish-qaytarilish usullari	204
16.2-§. Oksredmetrik titrlash egri chiziqlari	204

16.3-§. Taxminiy qaytarish hamda oksidlash usullari	208
16.4-§. Ekvivalent nuqta	209
16.5-§. Oksredmetriya usullarining sinflanishi	211
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	214

XVII BOB

CHO'KTIRISHGA ASOSLANGAN TITRIMETRIK ANALIZ

17.1-§. Cho'ktirish reaksiyasiga asoslangan titrimetrik analiz	216
17.2-§. Titrlash egri chiziqlari	216
17.3-§. Cho'ktirish usullarining sinflanishi	219
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	221

XVIII BOB

KOMPLEKSIMETRIYA

18.1-§. Kompleksimetriya usullarining sinflanishi	223
18.2-§. Kompleksonlar	224
18.3-§. Kompleksimetrik titrlash egri chiziqlari	226
18.4-§. Kompleksonometrik titrlashning oxirgi nuqtasi	229
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	230

XIX BOB

REAKSIYALAR TEZLIGINING KIMYOVIY ANALIZDAGI O'RNI

19.1-§. Reaksiyalar tezligi	233
19.2-§. Kinetik analiz	235
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	238

XX BOB

ELEKTR KIMYOVIY ANALIZ USULLARI

20.1-§. Elektr kimyoviy analiz usullari	239
20.2-§. Elektr kimyoviy zanjir	239
20.3-§. Elektr kimyoviy reaksiyalar	243
20.4-§. Elektr kimyoviy muvozanat	244
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	250

XXI BOB

POTENSIOMETRIYA

21.1-§. Voltometriya	252
21.2-§. Potensiometriya	252
21.3-§. Bevosita potensiometriya	270
21.4-§. Potensiometrik titrlash	272

21.5-§. Potensiometriyada titrlashning oxirgi nuqtasini aniqlash	282
21.6-§. Differensial titrlash	288
21.7-§. Potensiometriyada ishlatiladigan asbob va uskunalar	291
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	293

XXII BOB

KULONOMETRIYA

22.1-§. Kulonometrik analiz usulining mohiyati	296
22.2-§. Kulonometrik tahlil usulining nazariy asoslari	299
22.3-§. Galvanostatik kulonometriya	306
22.4-§. Kislota-asosli kulonometrik titrlash	309
22.5-§. Kulonometrik asbob va qurilmalar	314
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	317

XXIII BOB

VOLTAMPEROMETRIYA

23.1-§. Voltamperometriya usullari	320
23.2-§. Polyarografiya	320
23.3-§. Polyarografik maksimumlar	324
23.4-§. To'yingan diffuzion tok	326
23.5-§. Polyarografiyaning ishlatilishi	332
23.6-§. Differensial polyarografiya	337
23.7-§. Inversion voltamperometriya	340
23.8-§. Ossillografik voltamperometriya	341
23.9-§. O'zgaruvchan tokli voltamperometriya	345
23.10-§. Amperometrik titrlash	347
23.11-§. Turli omillarning tok kuchiga ta'siri	349
23.12-§. Depolyarizatorning tabiati va titrlash egri chiziqlari	353
23.13-§. Titrlash uchun potensial (kuchlanish) tanlash	356
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	358

XXIV BOB

KONDUKTOMETRIYA

24.1-§. Konduktometrik analiz usullari	362
24.2-§. Past chastotali konduktometriya	363
24.3-§. O'zgaruvchan tokli tutashgan konduktometrik usulda polyarizatsiya hodisalari	369
24.4-§. Konduktometrik titrlash	373
24.5-§. Yuqori chastotali konduktometriya	379
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	386

XXV BOB

SPEKTROSKOPIK ANALIZ USULLARI

25.1-§. Elektromagnit nurlanish spektri.....	389
25.2-§. Elektromagnit nurlanishning paydo bo'lishi. Atomlarning spektrlari	392
25.3-§. Molekulalarning spektrlari	399
25.4-§. Yorug'likni monoxromatlash	402
25.5-§. Optik materiallar	404
25.6-§. Spektroskopiya usullarining sinflanishi	406
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	409

XXVI BOB

ATOM SPEKTROSKOPIYASI

26.1-§. Atom spektroskopiya usullari	411
26.2-§. Atom-emission spektroskopiya usuli	412
26.3-§. Atom-absorbsion analiz	421
26.4-§. Atom-fluorescent spektroskopiya usuli (AFS)	424
26.5-§. Rentgen spektroskopiya usullari	425
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	429

XXVII BOB

MOLEKULAR SPEKTROSKOPIYA

27.1-§. Molekulyar spektroskopiya usullarining sinflanishi	432
27.2-§. Fotometrik analiz. Elektromagnit nurlarning yutilish qonunlari	432
27.3-§. Fotometrik o'lchashlarning optimal sharoitini tanlash	437
27.4-§. Nefelometriya va turbidimetriya	446
27.5-§. Lyuminessent analiz	447
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	453

XXVIII BOB

ANALIZNING BOSHQA FIZIK VA FIZIK-KIMYOVIY USULLARI

28.1-§. Mass-spektrometriya usuli	456
28.2-§. Radiospektroskopik usullar	461
28.3-§. Radiometrik analiz	463
Mavzuni mustahkamlash uchun savol va masalalar	468

XXIX BOB

BIOLOGIK ANALIZ USULLARI

29.1-§. Biokimyoviy usullar	470
29.2-§. Biologik analitik indikatorlar	473
Mavzuni mustahkamlash uchun savollar	475

XXX BOB

ANALIZNI AVTOMATLASHTIRISH	476
Foydalanilgan adabiyotlar	478

Ilmiy-uslubiy nashr

OCHILDI FAYZULLAYEV

ANALITIK KIMYO

DARSLIK

Muharrir ***Bahrom AKBAROV***

Badiiy muharrir ***Bahriddin BOZOROV***

Tex. muharrir ***Yelena DEMCHENKO***

Musahhih ***Nargiza MINAHMEDOVA***

Kompyuterda sahifalovchi ***Nodir RAHIMOV***

IB № 41152

Bosishga 30.08.2006-y.da ruxsat etildi. Bichimi 84x108 1\32.

Bosma tobog'i 15,25. Shartli bosma tobog'i 25,62.

Adadi 2000 nusxa. Buyurtma № 196.

Bahosi kelishilgan narxda.

«Yangi asr avlodi» nashriyot-matbaa markazida tayyorlandi.

«Yoshlar matbuoti» bosmaxonasida bosildi.

700113. Toshkent, Chilonzor-8, Qatortol ko'chasi, 60.

Agar tekshiriladigan modda qattiq bo'lsa, uni aniqlash usulining imkoniyatlari asosida eritmaga o'tkazish kerak bo'lishi mumkin. Bunda uning erituvchilarga munosabati o'rganiladi.

3.3-jadval

Suyultirilgan sulfat kislota ta'siri asosida sinash

Ajraladi	Belgisi	Mavjud
O ₂	Hidsiz gaz	Karbonatlar, peroksidlar
SO ₂	Yonayotgan oltingugurt hidi	Sulfidlar, tiosulfatlar
H ₂ S	Palag'da tuxum hidi	Sulfidlar
HCN	Achchiq bodom hidi	Sianidlar
NO ₂	Qo'ng'ir rang gaz	Nitritlar
Cl ₂	Yashil, o'ziga xos hidli gaz	Gipoxloritlar

Moddani eritmaga o'tkazish uchun, avvalo, uning suvda eruvchanligi tekshirib ko'riladi. Modda suvda erimasa, uni sirka, xlorid, suyultirilgan nitrat kislotalarda erishi tekshiriladi. Agar modda birorta kislotalda ham erimasa, uning ammiak, ishqorlar, organik erituvchilarda erishi sinab ko'riladi. Modda sinalgan erituvchilardan birortasida erisa, uni shu erituvchida eritib, analizga tayyorlanadi. Agar modda sinalgan erituvchilarning birortasida ham erimasa, uni ketma-ket ayrim erituvchilarda eritib, alohida tekshirish uchun olib qo'yiladi. Agar modda ketma-ket sinalganda ham erimasa, boshqa moddalar ta'siridan eriydigan holatga aylantiriladi.

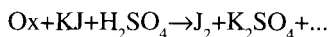
3.4-jadval

Konsentrlangan sulfat kislota ta'siri asosida sinash

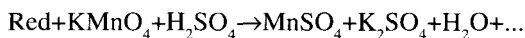
Ajraladi	Belgisi	Mavjud
HCl, Cl ₂	Yashil gaz	Xloridlar
CrO ₂ Cl ₂	Qizil-qo'ng'ir gaz	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +CrO ₄ ²⁻ +Cl ⁻
SO ₂	Yonayotgan oltingugurt hidi	Rodanidlar
CO+CO ₂	Hidsiz gaz	Oksalatlar
ClO ₂	Sariq rangli gaz	Xloratlar
HBr+Br ₂	Sariq-qo'ng'ir gaz	Bromidlar
J ₂	Binafsha bug'	Yodidlar
NO ₂	Qo'ng'ir gaz	Nitratlar
O ₂	Hidsiz gaz	Peroksidlar, oksidlar
HF	Uchuvchan gaz	Ftoridlar, ftorsilikatlar

Agar tekshiriladigan modda suyuqlik yoki suvda eritilgan bo'lsa, uning pH qiymati universal indikator qog'ozi yoki pH -metr yordamida aniqlanadi. *Eritmaning pH qiymati* bo'yicha quyidagi xulosalarni qilish mumkin: *Kuchli kislotali muhitda* karbonat, tiotsulfat, sulfit, sulfid, nitrit kislotalar va ularning tuzlari bo'lmaydi, chunki ular bunday muhitda parchalanib ketadi. Shuningdek, bunday muhitda ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining atsetat, borat, silikat, gipoxlorit, fosfat, arsenatlari ham bo'lmaydi. *Kuchsiz kislotali muhitda* bufer aralashmalar, ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining tuzlari bo'lishi mumkin. *Ishqoriy muhitda* kuchsiz asoslar va kuchli kislotalardan hosil bo'lgan tuzlar bo'lmaydi.

Oksidlovchi va qaytaruvchilarni topish. Analiz davomida tekshiriladigan eritmadagi oksidlovchi yoki qaytaruvchilar turli reaktivlar ta'siridan o'z oksidlanish darajasini o'zgartirishi mumkin. Shuning uchun analizni boshlashdan oldin ularning bor-yo'qligi tekshirib ko'riladi. Oksidlovchilarning borligini aniqlash uchun eritmaga kaliy yodid va sulfat kislotasi aralashmasi qo'shiladi. Agar tekshiriladigan eritma tarkibida oksidlovchi modda bo'lsa, eritma yodning qo'ng'ir rangiga bo'yaladi:



Qaytaruvchilarning borligini aniqlash uchun eritmaga kaliy permanganat va sulfat kislotalar eritmaları qo'shiladi. Agar tekshiriladigan eritmada qaytaruvchilar bo'lsa, kaliy permanganatning binafsha rangi yo'qoladi:



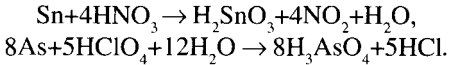
3.4-§. Tekshiriladigan moddani eritish

Analitik kimyoda qo'llaniladigan modda ayrim usullarda (spektroskopiya va yadrofizikaviy usullarning ko'rinishlari) qattiq holda tekshiriladi. Ba'zi usullarda eritma holdagi moddalar aniqlanadi. Binobarin, moddani eruvchan holatga o'tkazish uchun u biror erituvchida eritiladi. Bunday erituvchilar qatoriga suv, organik erituvchilar, kislotalar, ishqorlar va boshqa suyuqliklar kiritilishi mumkin. Agar tekshirish suvdagi eritmada o'tkaziladigan

bo'lsa, moddani suvda yoki suvli eritmalarda eritish maqsadga muvofiq. Moddani eritish uchun tanlanadigan erituvchi uni oson, tez va to'liq eritishi kerak. Ayrim hollarda moddaning eruvchanligini oshirish uchun suvga oz miqdorda kislota yoki organik erituvchi yoxud ishqor qo'shiladi, bu esa eritishni ancha osonlashtiradi. Ammoniy, ishqoriy metallarning ko'plab anorganik tuzlari, magniying galogenidlari, nitrat, sulfat va atsetatlari, kalsiy, stronsiy va bariyning nitrat, xlorid va atsetatlari, organik kislotalarning ko'plab tuzlari, aminlarning gidrogalogenidlari, aminokislotalar, uglevodlar va boshqa qator moddalar suvda yaxshi eriydi. Organik moddalar, asosan, turli xil organik erituvchilarda eritiladi. Moddalarning eruvchanligi umumiy holda ulardagi va erituvchilardagi kimyoviy bog'lanishning tabiatiga bog'liq. Ion va kuchli qutbli kovalent bog'lanishli moddalar suvda eriydi. Qutbsiz kovalent bog'lanishli moddalar kovalent bog'lanishli erituvchilarda eriydi. Mineral moddalarning ko'pchiligi kislotalarda yahshi eriydi. Ayrim hollarda qizdirish zarurati bo'lishi mumkin. Qiyin eriydigan moddalarni eritishda kislotalar aralashmasi yoki kislotalarning vodorod peroksid va boshqa moddalar bilan aralashmalaridan ham foydalaniladi. 3.5-jadvalda kislotalar va ular ayrim aralashmalarining moddalarni eritishda qo'llanilishiga misollar keltirilgan. Moddani eritish vaqtida sodir bo'ladigan barcha o'zgarishlarni kuzatib, yozib borish kerak. Agar modda erituvchilardan birortasida ham erimasa, unga kimyoviy ishlov berilib, so'ng eruvchan holatga o'tkaziladi. Tuzlar oldin suvda, suvda erimasa kislotalarda eritiladi. Agar tuzning bir qismi suvda, qolgani kislotada erisa, har bir eritma alohida tekshiriladi. Metallar (ishqoriy va ishqoriy-yer metallaridan tashqari) kislota yoki ishqorlarning eritmalarida eritilishi mumkin. Metallar oldin suyultirilgan xlorid va sulfat kislotalarda, so'ng konsentrlangan sulfat, suyultirilgan va keyin konsentrlangan nitrat kislotada, ularda ham erimasa, konsentrlangan nitrat va xlorid kislotalarning (3:1) aralashmasida (zar suvi) eritiladi. Metallarni eritish davomida sodir bo'layotgan barcha o'zgarishlar, ajralib chiqayotgan gazlar kuzatib (yuqoridagi jadvallarga qarang) boriladi. Tarkibida surma, qalay, mishyak, fosfor, volfram, oltingugurt bo'lgan qotishmalar nitrat va perxlorat kislotalar aralashmasida eritilganda tegishli kislotalar hosil bo'lib, cho'kmaga tushishi mumkin.

Moddalarni eritish uchun ishlatiladigan kislotalar

Kislota	Eritiladigan obyekt	Ayrim izohlar
HCl	Metallar, metall oksidlari, karbonatlar, oksalatlar, temir rudalari	Qizdirganda kislota uchib ketadi
HF	Silikatlar, silikatli jinslar, minerallar, shisha, sopol	Kremniy SiF ₄ holda chiqib ketadi. Ortiqcha HF xalaqit beradi, uni H ₂ SO ₄ bilan qizdirib yo'qotish mumkin
HNO ₃ (kons)	Au, Pt, Cr, Al dan boshqa metallar, qotishmalar, sulfidlar, arsenidlar, ayrim organik birikmalar	
HF+HNO ₃	Volfram, molibden, sirkoniy qotishmalari, silikatlar	Ftoridli komplekslar hosil bo'ladi
H ₂ SO ₄ (kons)	Sb, Sn, metall oksidlari, arsenidlar, ferrotitan va hk.	Shisha idishlar yemirilishi mumkin



Metallarning suv va kislotalar bilan ta'sirlashuvini ularning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallari asosida baholash mumkin. Metallning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiali qancha kichik bo'lsa, metall shuncha oson eriydi. 3.6-jadvalda ayrim metallarning normal oksidlanish-qaytarilish potentsiallari keltirilgan. Jadvaldan ko'rinadi eng kichik qiymat kalsiyga to'g'ri keladi, u hatto suvda ham eriydi. Potensialning orta borishi bilan metallarning suvda eruvchanligi kamayib boradi. Eng katta potensial oltinga to'g'ri keladi, u hatto konsentrlangan sulfat va nitrat kislotalarda ham erimaydi, uni faqat «zar suvi»dagina eritish mumkin.

3.6-jadval

Ayrim metallarning normal oks-red potentsiallari

Metall	Ca	Zn	Fe	Sn	Cu	Hg	Au
E _o , D	-2,87	-0,76	-0,44	-0,14	+0,34	+0,91	+1,68

Rux, alyuminiy singari metallar, kremniy va boshqa ayrim metallmaslar ishqorlar eritmalarida eriydi. Moddalarni eritish vaqtida ular erituvchi, kislota va hk. tarkibidagi moddalar hisobiga qisman ifloslanishi mumkin.

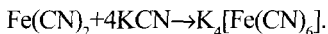
28. 340 ml sianid kislotaning 0,2 M eritmasida necha gramm kaliy sianid eritilganda pH qiymati 6,86 bo'lgan bufer aralashma hosil bo'ladi?
29. Agar monoxlorsirka kislotaning 5 % li 100 ml eritmasiga 2 % li natriy monoxloratsetat eritmasidan 40 ml qo'shilgan bo'lsa, eritmaning pH qiymati qanday o'zgaradi?
30. Agar 1,5 l suvda 2,3 g chumoli kislota va 4,2 g natriy formiat eritilgan bo'lsa, eritmaning pH qiymati qanday bo'ladi?
31. Sirka kislotaning 50 ml 0,5 M eritmasiga necha gramm natriy atsetat qo'shilsa, eritmaning pH qiymati 6,8 bo'ladi?
32. 0,3 M H_2SO_3 ($K'_a = 1,4 \times 10^{-2}$, $K''_a = 6,2 \times 10^{-8}$) eritmasining pH qiymatini hisoblang.
33. Hidroliz va amfoterlikning mohiyati qanday va ular analizda nima maqsadda qo'llaniladi?
34. Hidrolizning qanday turlarini bilasiz? Ularga misollar keltiring.
35. Hidroliz darajasi va konstantasining mohiyatini ko'rsating va ularni hisoblash formulalarini keltirib chiqaring.
36. 0,03 M natriy formiat ($K'_a = 1,8 \cdot 10^{-4}$) eritmasidagi vodorod ionlari konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.
37. $5 \cdot 10^{-2}$ M kaliy atsetat eritmasidagi ($K'_a = 1,74 \cdot 10^{-5}$) vodorod ioni konsentratsiyasi, eritmaning pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.
38. 0,05 M NH_4NO_3 tuzining gidroliz darajasi va eritmaning pH qiymati topilsin. Agar eritma 10 marta suyultirilsa, eritmaning pH qiymati qanday bo'ladi?
39. 0,5 M natriy atsetat eritmasining gidroliz darajasi 0,3 % bo'lsa, uning pH qiymati qanday bo'ladi?
40. 0,2 M natriy gidrokarbonat eritmasidagi $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ va pH topilsin ($K^I = 4,5 \cdot 10^{-7}$; $K^{II} = 4,8 \cdot 10^{-11}$).
41. pH qiymati 11,10 bo'lgan kaliy sianidning 150 ml eritmasida necha gramm KCN eritilgan?
42. Kaliy formiat 0,2 M eritmasining 120 ml va kaliy gidroksid 0,3 M eritmasining 180 ml hajmlari aralashtirilsa, eritmaning pH qiymati va tuzning gidroliz darajasi qanday bo'ladi?
43. Tarkibida 0,1 M natriy ishqori bo'lgan 0,1 M natriy karbonat eritmasining pH qiymati va gidroliz darajasini hisoblang.
44. Hidrolizni kuchaytirish va susaytirish uchun nima qilish kerak?
45. Amfoterlik xossasining analizda qo'llanilishiga misollar keltiring.

KOMPLEKS HOSIL BO‘LISH REAKSIYALARIDAN ANALIZDA FOYDALANISH

6.1-§. Kompleks hosil qilish reaksiyalari

Analitik kimyoda kompleks hosil qilish reaksiyalari ionlarni va moddalarni topish, ajratish, niqoblash, aniqlash, kislota-asos xossalarini kuchaytirish, oksidlanish-qaytarilish potensialini o‘zgartirish, cho‘kmalarni eritish va boshqa maqsadlarda keng qo‘llaniladi. Analitik kimyoda kompleks birikmalar ko‘pdan buyon ishlatilib kelinmoqda. Analizda faqat anorganik ligandli komplekslar emas, balki organik ligandli komplekslar ham keng qo‘llaniladi. Kompleks birikmalarning analizda qo‘llanilishini uch davrga bo‘lish mumkin. Birinchisi, A.Vernergacha (1890-y.) bo‘lgan davr. Bu davrda komplekslarning tabiati noma’lum bo‘lgan bo‘lsa-da, misni kolorimetrik aniqlash uchun ammiakatlar hosil bo‘lishidan, temirni aniqlash uchun yong‘oqdagi oshlovchi moddalar, fosfat kislotani aniqlash uchun molibdat ishlatilgan. Ikkinchi davrda A.Vernerning koordinatsion nazariyasi (1891-y.) paydo bo‘lishi bilan komplekslanishning tabiati oydinlashdi, komplekslarning hosil bo‘lish jarayoni tushuntirildi. Bu davrda ko‘plab yangi reaksiyalar va reagentlar taklif etildi. Masalan, L.A.Chugayev dimetilglioksimni, N.S.Kurnakov tiomochevina va guanidinni, G.Ley ichki kompleks birikmalarni analizda qo‘lladilar. A.Vernerning koordinatsion nazariyasiga muvofiq, kompleks birikma molekulasida markaziy o‘rinni markaziy ion (kompleks hosil qiluvchi), uning atrofini manfiy zaryadlangan yoki neytral zarrachalar – ligandlar (addend) egallaydi. Markaziy ionga birikuvchi ligandlar soni kompleks hosil qiluvchi ionning tabiatiga mos bo‘lib, unga *koordinatsion son* deyiladi. Koordinatsion son 2, 4, 6, ayrim hollarda 8 ga teng bo‘lishi mumkin. Bir ionning o‘zi turli birikmalarda turlicha koordinatsion songa ega bo‘lishi ham mumkin. Uchinchi davr – eritmalarda komplekslarni fotometrik va boshqa usullar yordamida tekshirish davri. Bugungi kunda «kompleks» yoki «koordinatsion» birikma atamalarining ko‘plab ta’riflari

bor, ular o'zaro faqat shaklan farq qiladi, mazmunan bir xil ma'noga ega. Masalan, A.A.Grinberg komplekslarga quyidagicha ta'rif bergan: *kompleks birikmalar* kristall holatida ham, eritmada ham musbat yoki manfiy zaryadli murakkab ionlar bo'lib tarkibiy qismlarning qo'shilishidan hosil bo'ladi. Bu ta'rifning ikkita o'ziga xos tomoni bo'lib, birinchidan, kompleks birikmalar molekulyar birikmalar deb qaraladi, ular tarkibiy qismlarning qo'shilishidan hosil bo'ladi:



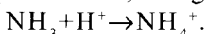
Ikkinchidan, komplekslar faqat kristall holida emas, balki eritmada ham mavjud. F.Rossoti va X.Rossoti «kompleks alohida holda erkin mavjud bo'la oladigan ikki yoki undan ko'proq tarkibiy qismlarning assotsitsiyasi natijasida hosil bo'ladigan shakl», degan ta'rifni berdilar. Shunday qilib, analitik kimyoda ishlatiladigan komplekslar ligandlarning tabiati, zaryadi, xossalari bilan farq qiladi.

6.2-§. Analitik kimyoda ishlatiladigan komplekslarning turlari

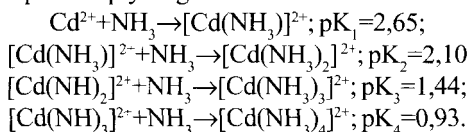
Analitik kimyoda ishlatiladigan komplekslar to'rt turga bo'linadi. *Birinchi tur* komplekslarga kovalent va donor-akseptor bog'lanish bitta yagona atom orqali amalga oshadigan komplekslar kiradi. Bularning ko'pchiligida kovalent bog'lanish $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $=\text{NOH}$, $=\text{NH}$, $=\text{SH}$ singari funksional gruppalaridagi vodorodning almashinishi hisobiga yuzaga keladi. *Ikkinchi tur* komplekslarda kovalent va donor-akseptor bog'lanish turli xil atomlar orqali ro'yobga chiqadi. Bularda kovalent bog'lanish yuqoridagi gruppalar atomlari bilan, donor-akseptor bog'lanish esa yulduzchalar bilan ko'rsatilgan $>\text{N}^*\text{H}$, $-\text{NO}^*\text{H}$, $-\text{O}^*\text{H}$, $-\text{CO}^*$, $>\text{S}^*$ atomlar orqali amalga oshadi. *Uchinchi tur* komplekslarga donor-akseptor bog'lanish bir necha bir yoki har xil atomlar bilan amalga oshadigan komplekslar kiradi. Ko'pincha, bu gruppaga azotli komplekslar mos keladi. *To'rtinchi tur* komplekslarda donor-akseptor bog'lanish bir xil turdagi atomlar bilan amalga oshadi. Bu gruppaga kompleksning zaryadi markaziy atomning zaryadiga mos keladigan ammiakat, akvo, organik aminlar, NO va boshqalar bo'lgan komplekslar kiradi. Ikkinchi va uchinchi tur komplekslarga ichki kompleks birikmalar kirib, analitik kimyoda qo'llaniladigan komplekslarning aksariyati ikkinchi turga taalluqlidir. Birinchi tur komplekslar esa, ko'pincha, niqoblash maqsadida ishlatiladi.

Xossalari. Anorganik ionlarning kompleks hosil qilish xususiyati har xil. Bu xossa tegishli elementlarning davriy sistemadagi o'rniga bog'liq.

Davriy sistemaning VIIIB gruppasida joylashgan elementlarning kompleks hosil qilish qobiliyati kuchli. Umuman, d-elementlarning kompleks hosil qilish qobiliyati kuchli bo'lib, p-elementlarniki ancha kuchsiz. Kompleks hosil bo'lishi tegishli erituvchilarda taqsimlanmagan elektron juftlarning mavjudligiga bog'liq. Masalan, ammoniy ioni ham kompleks iondir, uning hosil bo'lishi:



Kompleks hosil bo'lishida donor-akseptor (koordinatsion) bog'lanish muhim hisoblanadi. Ko'pchilik komplekslar bir necha bosqichda hosil bo'ladi. Bu jarayonni *kompleks hosil bo'lish konstantasi* yordamida ifodalash mumkin. Masalan, kadmiyning ammiakat kompleksi quyidagicha hosil bo'ladi:



Bundan ko'rinadiki, eng avvalo, koordinatsion soni birga teng bo'lgan eng oddiy kompleks, keyin koordinatsion son ikki, uch, to'rt va hk. bo'lgan komplekslar hosil bo'ladi. Komplekslarning beqarorlik konstantalariga (K) teskari bo'lgan barqarorlik konstantalari (β) ko'proq amaliy ahamiyatga ega. Yuqoridagi misolda keltirilgan $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ kompleks tarkibiy qismlarga teskari tartibda parchalanadi. Bu jarayonni ifodalashda beqarorlik yoki uning teskarisi bo'lgan barqarorlik konstantalaridan foydalaniladi. Masalan, quyidagi muvozanatni ko'rib chiqaylik:



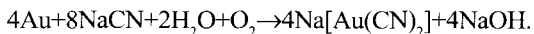
Bu jarayonga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa, beqarorlik konstantasining quyidagi ifodasi hosil bo'ladi:

$$K_1 = \frac{[\text{NH}_3][\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}.$$

Bu qiymatga teskari bo'lgan qiymat:

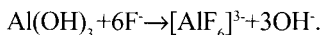
$$\beta_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3][\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$

barqarorlik konstantasi bo'lib, u ham bosqichli ifodalanadi. $\beta = 1/K$ yoki $\lg\beta = -pK$. Bu konstanta (β) qancha katta bo'lsa, kompleks shuncha barqaror bo'ladi. Kompleks ionning barqarorlik konstantasi bilan uning oksidlanish darajasi, radiusi, elektron konfiguratsiyasi orasida muayyan bog'liqlik bor. Ion oksidlanish darajasining ortishi bilan $\lg\beta$ qiymat



Sianidlar mis (II) sulfid, nikel (II), kadmiy, simob (II), rux oksidlari va gidroksidlarini kompleksga bog'laydi va eritadi.

4. Komplekslar hosil bo'lishidan birikmalarning kislota-asos xossalarini o'zgartirish uchun foydalanish mumkin. Masalan, borat kislolaning suvli eritmasiga glitserin yoki mannit qo'shilsa, glitserin yoki mannitborat kislota hosil bo'lib, proton va borat orasidagi bog'lanish susayadi, natijada, kislolaning kuchi ortadi. Temir (III), alyuminiy gidroksid kabilarning asoslik xossalarini kuchaytirish uchun ularga ftorid ion qo'shiladi, natijada, geksaftorid ioni hosil bo'ladi va gidroksid ion erkinlashib, masalan, alyuminiy gidroksidning asosligi kuchayadi:



5. Kompleks hosil bo'lishi moddalarning oksidlanish-qaytarilish potentsiallarining o'zgarishiga olib keladi. Bundan bu reaksiyalarining yo'nalishini boshqarishda foydalanish mumkin. Masalan, temir (II) ionini yod yordamida oksidlab bo'lmaydi. Agar eritmaga oz miqdorda fosfat yoki oksalat kislota, yoinki ftorid ion qo'shilsa, juda kam miqdorda hosil bo'ladigan temir (III) ion quyidagi: $[\text{Fe}(\text{PO}_4)_2]^{3-}$, $[\text{FeF}_6]^{3-}$, $[\text{Fe}(\text{C}_2\text{O}_4)_3]^{3-}$ tarkibli komplekslardan biriga bog'lanadi va temir (II) ioni yod ta'siridan oksidlanadi. Shuni ham aytish kerakki, ayrim hollarda komplekslarning hosil bo'lishi analizga xalaqit berishi mumkin. Masalan, OH^- ioni bilan cho'ktiriluvchi ko'pgina kationlar ayrim organik moddalar (vino, olma, limon kislotalari, glitserin va sh.k.) ishtirokida cho'kmaydi, chunki bu moddalar ko'plab ionlar bilan mustahkam komplekslar hosil qiladi. Shu sababli analizni boshlashdan oldin xalaqit beruvchi kompleks hosil qiluvchilar eritmadan yo'qotiladi.

6.4-§. Organik analitik reagentlar

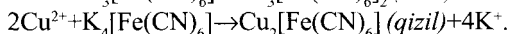
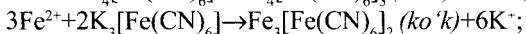
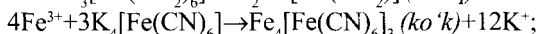
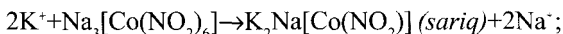
Analizda qo'llaniluvchi ligandlar anorganik va organik tabiatli bo'lishi, yuqorida aytib o'tilgan edi. Keyingi yillarda anorganik ligandli komplekslardan ko'ra organik ligandli komplekslar ko'proq ishlatilmoqda. Bunga ular ishtirokida seziluvchan, selektiv reaksiya bo'lishi, reaksiyalarning aniqligi yuqoriligi sabab bo'lmoqda. Organik ligandli komplekslarning ko'pchiligi ichki kompleks birikmalarga kiradi. Masalan, alyuminiy alizarin va 8-oksixinolin, nikelni dimetilglioksim, magniyni 8-

sharoit yaratiladi. *Dentantlik* (denta-tish) *koordinatsion sig'im koordinatsion sferadagi ligandning egallaydigan o'rinlari* (bog'lanishda qatnashuvchi qo'llari) *soni* bo'lib, u doimiy emas. H_2O , Cl^- , J^- , OH^- , CN^- singari ligandlar – monodentant, etilenglikol, glitserin, atsetilatseton, dietilamin singari ligandlar – bidentant, natriy digidroetilendiamintetraatsetat – polidentant komplekslar hosil qiladi.

6.3-§. Komplekslarning analizda ishlatilishi

Kompleks birikmalar va kompleks hosil bo'lishning analizda ishlatilishi turli-tumandir.

1. Kompleks birikmalar kam eruvchan moddalarni cho'ktirish maqsadida ishlatiladi.



2. Kompleks birikmalardan ionlarni niqoblashda foydalaniladi. Masalan, agar analizga Fe (III) ioni xalaqit bersa, uni $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$ va $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ shaklida niqoblash mumkin. Niqoblovchi moddalar sifatida birinchi tur komplekslardan tashqari komplekslar ham ishlatiladi. Kadmiy ionini topishga xalaqit beruvchi mis (II) ioni tetrasianokompleks holida niqoblanadi va so'ngra kadmiy topiladi. Bunda hosil bo'luvchi kadmiyning shunday kompleksi beqarorroq bo'lganligi uchun u vodorod sulfid bilan ta'sirlashib sariq cho'kma hosil qiladi. Bunga ko'plab boshqa misollarni ham keltirish mumkin.

3. Komplekslar hosil bo'lishidan kam eruvchan moddalarni eritmaga o'tkazish uchun foydalaniladi. Masalan, xlorid, bromid va yodid anionlari aralashmasi analiz qilinganda, ularning kumush bilan hosil qilgan kumush xlorid (oq), kumush bromid (och sariq) va kumush yodid (sarg'ish) cho'kmalari olinadi. Ularni ketma-ket eritib, xlorid, bromid va yodidlarni topish va aniqlash mumkin. Cho'kmalar aralashmasiga ammoniy karbonat va ammoniy gidrokarbonatlarning aralashmasi qo'shilsa, kumush diammin kompleksi hosil bo'ladi, xlorid ion eritmaga o'tadi. Eritma cho'kmadan ajratilgandan so'ng qolgan cho'kmalar aralashmasiga ammiak eritmasi qo'shiladi. Bunda kumush diammin va bromid ion eritmaga o'tadi. Shunday qilib, cho'kmalar ketma-ket eritilib, ionlar topiladi. Kompleks hosil bo'lish natijasida hatto oltin ham eriydi, buning uchun unga kislorod ishtirokida natriy (kaliy) sianid ta'sir ettiriladi:

olib keladi va aksincha, ligandning konsentratsiyasini kamaytirish kompleks ion dissotsiatsiyasining oshishiga sabab bo'ladi. Kompleks birikmalarning barqarorlikdan tashqari, analiz uchun muhim bo'lgan eruvchanlik, ranglilik va uchuvchanlik xossalari ham ma'lum. Birinchi tur komplekslar eruvchanligi jihatidan ko'pchilik hollarda ionli birikmalardan farq qilmaydi. Ular suvda, asosan, yaxshi eriydi. Ikkinchi va uchinchi tur komplekslar – ichki kompleks birikmalar – birinchi tur komplekslardan farqli ravishda suvda yomon, organik erituvchilarda yaxshi eriydi.

Komplekslarning rangliliği ionlarni topish va aniqlashda muhim ahamiyatga ega. Komplekslarning *rangliliği* moddalardagi valent elektronlarning bir orbitaldan ikkinchisiga o'tishi va bunda sarflanadigan energiyaning miqdoriga bog'liq. Komplekslarning rangliliği ular tarkibidagi xromofor gruppalarining mavjudliliği bilan tushuntiriladi. Xromofor gruppalar markaziy atomning elektron bulutini deformatsiyalaydi, natijada, ushbu deformatsiyalanishning darajasiga qarab turli intensivlikdagi rangli birikmalar hosil bo'ladi. Biroq rangning bunday o'zgarish intensivligi katta bo'lmaydi. Markaziy atomda elektronlar $d-d$ va $f-f$, ligandlarda esa $\pi-\pi^*$ (bog'lovchi va *bo'shashtiruvchi) va $n-\pi^*$ (n – bog'lanishda qatnashmagan erkin elektron) orbitallardagi o'tishlarda qatnashadi. Natijada, hosil bo'ladigan birikmalar rangining intensivligi yuqori bo'ladi.

Yuqori haroratda barcha moddalar *uchuvchan* bo'lishi bizga ma'lum. Ayrim moddalar past haroratda ham uchuvchan bo'ladi. Jumladan, ayrim ichki kompleks birikmalar (mis va alyuminiy atsetilatsetonatlari, ferrotsen va boshqalar) qizdirilganda parchalanmasdan uchuvchan holatga o'tadi. 270-630°C da kobalt bromid ustidan dilyuminiy geksabromid bug'lari o'tkazilganda kobalt dilyuminiy oktabromidning to'q yashil rangli kompleksi hosil bo'ladi. Bug' holdagi komplekslarni tekshirishda masspektrometriya usuli samaralidir. Magniy xlorid 650°Cda sublimatsiyalanadi, gaz fazada, asosan, $MgCl_2$ bo'lib, u bilan birgalikda Mg_2Cl_4 va Mg_3Cl_6 larning talaygina miqdori va hatto oz miqdorda Mg_4Cl_8 ham bo'ladi. Komplekslarning uchuvchanligi ularning tuzilishi bilan bevosita bog'liq bo'lib, molekulyar tuzilishli, kovalent bog'lanishli moddalar uchuvchan bo'ladi. Ko'pchilik d- va p-elementlar oson uchuvchan komplekslar hosil qiladi. Ma'lumki, gaz fazada elektrostatik o'zaro ta'sir kuchliroq bo'ladi. Demak, kompleks hosil bo'lish ham gaz fazada eritmadagidan ko'ra kuchliroqdir. Gaz fazada erituvchining raqobat reaksiyalari ham, dielektrik xossalari ham deyarli bo'lmaydi, natijada, ko'p sonli ligandlarning polidentant koordinatsiyalanishi uchun qulay

ortadi. Markaziy atom ionlanish potensialining ortishi ham komplekslar barqarorligining oshishiga olib keladi. Bu qiymatlarning barqarorlikka ($Ig\beta$) ta'siri 6.1-jadvaldagi mis (I) va mis(II) hamda kobalt (II) va kobalt (III) ammiakatlari misollaridan ko'rinib turibdi.

Keltirilgan kompleks ionlar orasida eng barqarori kobalt (III) geksaammin hisoblanadi.

6.1-jadval

Komplekslar barqarorligining markaziy atom ion radiusi va ionlanish potensialiga bog'liqligi

Kompleks ion	Markaziy atom ion radiusi, nm	Markaziy atom ionlanish potentsiali, eV	Barqarorlik konstantasi
$[Ag(NH_3)_2]^+$	0,113	7,576	7,23
$[Cu(NH_3)_2]^+$	0,098	7,726	10,86
$[Cu(NH_3)_4]^{2+}$	0,080	20,292	12,03
$[Co(NH_3)_6]^{2+}$	0,078	17,06	4,39
$[Co(NH_3)_6]^{3+}$	0,064	33,49	35,21

Ko'pchilik hollarda d-elementlarning komplekslari s va p-elementlarning komplekslaridan barqaror bo'ladi.

Ligandlarning kimyoviy xossalari asosida ligand almashinish reaksiyalarini izohlash mumkin. Umumiy holda ligand kovalent radiusining oshishi bilan kompleksning barqarorligi oshadi. Biroq bunga teskari bo'lgan misollar ham mavjud (6.2-jadval).

6.2-jadval

Komplekslar barqarorligining bog'lanish kovalentligi va ligand radiusiga bog'liqligi

Ligand	Ligand radiusi, nm	Cd^{2+}	Hg^{2+}	Bi^{3+}	Zn^{2+}	In^{3+}	Sn^{2+}
F ⁻	0,133	0,30	1,56	4,70	1,26		4,85
Cl ⁻	0,181	2,05	6,74	2,43	-0,19	1,00	1,51
Br ⁻	0,196	2,23	9,05	2,26	-	1,30	0,90
J ⁻	0,220	2,17	12,87	2,89	-0,47	1,64	-

Barqarorlik konstantasining tenglamasidan quyidagi xulosalar kelib chiqadi: kompleksga bog'lovchi agentning (ligand, addend) konsentratsiyasi oshishi kompleks ion dissotsiatsiyasining kamayishiga

Eritmadagi biror ionga boshqa ion eritmasini qo'shganda, hosil bo'layotgan moddadagi kimyoviy bog'lanishning tabiati o'zgarib, eritmadagi ionlar konsentratsiyasi eruvchanlik ko'paytmasi qiymatiga teng yoki undan ortiq bo'lsa, dastlab *ionlar jufti*, undan tegishli modda *molekulalari* hosil bo'ladi. Bu molekularlar hosil bo'layotgan cho'kmaning dastlabki *kurtaklari (agregatlari)* hisoblanadi. Cho'kma kurtagini hosil bo'lish jarayoniga *kurtaklanish (agregatsiya)* deyiladi. Kurtaklarning muayyan tartib bo'yicha joylashishi natijasida cho'kma zarrachasi shakllana boradi. Cho'kma zarrachasining shakllanishi quyidagi bosqichlar orqali o'tadi. Hosil bo'lgan molekularlar (kurtaklar) induksiya natijasida *molekulyar komplekslar* (kurtaklarning batartib joylashishi oqibati) yuzaga kelishiga olib keladi. Bu davrda hali biz eritma bilan ish ko'rayotgan, lekin geterogen fazaga yaqinlashayotgan bo'lamiz. Molekulyar komplekslar birikib, ancha barqaror *kolloidlar, suspenziyalar* hosil bo'ladi. Kolloid zarrachalar sekin-asta *amorf cho'kma*, undan esa *yashirin kristallar*, yashirin kristallardan *kristallar* hosil bo'ladi. Cho'kma eritma bilan muayyan muddat qoldirilganda, cho'kmaning (kristallarning) *yetilishi* natijasida kristallar o'sadi. Aslini olganda, barcha jarayonlarda massa almashinishi kuzatiladi. Cho'kish jarayonida kristall panjara sirtida kurtaklarning muayyan tartib bilan joylashishi natijasida kristallning o'sishi *orientatsiya* hodisasi deyiladi. Cho'kish o'ta to'yinish orqali bo'lishini 1794-yilda Lovits topgan edi. Cho'kish jarayonlarini Lovits, Nilson, Gaber va boshqa olimlar tekshirib, agregatsiya tezligi orientatsiya tezligidan katta bo'lganda, amorf cho'kmalar, orientatsiya tezligi agregatsiya tezligidan katta bo'lganda, kristall cho'kmalar hosil bo'lishini aniqlashgan. Veynmarn cho'kmaning shakliga ta'sir etuvchi N koeffitsientni taklif etgan:

$$N = pk/s.$$

Bu yerda, p — cho'kayotgan moddaning konsentratsiyasi (mol/l); s — cho'kmaning eruvchanligi (mol/l); k — diffuziya, gidratlanish va qovushoqlik koeffitsientlariga bog'liq bo'lgan konstanta. Bu formula nisbatan yaxshi eriydigan cho'kmalar uchun

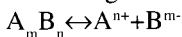
$$N = (p-s)/s$$

shaklida yozilishi mumkin. N qiymat qancha katta bo'lsa, yashirin kristall yoki amorf cho'kma va u qancha kichik bo'lsa, kristall cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmaning tuzilishi eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga bog'liq. Bu bog'liqlikni dastlab Koltgoff aniqlagan. Amorf va mayda kristall cho'kmalar yomon filtrlanadi, ular yirikroq tirqishli filtrlardan o'tib ketishi mumkin.

Kristall cho'kmalar birmuncha toza bo'lganligi uchun amalda kristall tuzilishli cho'kmalar olishga intiladilar. Kristall cho'kmalar olish uchun quyidagilarga rioya qilish zarur.

Eruvchanlik ko'paytmasi qiymatining ma'nosi shundan iboratki, muayyan muvozanatda turgan kam eruvchan moddaning suvdagi (yoki boshqa erituvchidagi) eritmasida berilgan harorat va bosimda tegishli ionlar konsentratsiyalarining o'zgarishiga qaramasdan K_s^o qiymat o'zgarmaydi. Masalan, $AgCl$ cho'kmasi ustidagi eritmaga kumush ionidan qo'shsak, eritmadagi xlorid ion konsentratsiyasi kamayadi, chunki qo'shilgan kumush ion eritmadagi xloridni cho'ktiradi.

Umumiy holda $A_m B_n$ cho'kmaning eruvchanligi:



muvozanat uchun

$$K_{s,A_m B_n}^o = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$$

shaklida yoziladi. Masalan, Ag_2CrO_4 turidagi cho'kma uchun

$$K_s^o = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$$

bo'ladi. Cho'kmalarning eruvchanligini ularning eruvchanlik ko'paytmasi orqali topish mumkin. Buning uchun yuqoridagi umumiy formuladan ionlar konsentratsiyalari quyidagicha topiladi:

$$s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s,A_m B_n}^o}{m^m n^n}}, \text{ mol/l.}$$

Eruvchanlik 100 g erituvchida erigan moddaning miqdori, shuningdek, eruvchanlik koeffitsienti

$$k_s = \frac{m_B}{m_{H_2O}},$$

bilan (bu yerda, m_B – erigan moddaning kristallizatsiya suvisiz massasi; m_{H_2O} – suvning massasi) ifodalanadi.

8.1-misol. Kumush yodidning eruvchanligi $9,11 \cdot 10^{-9}$ mol/l. Shu tuzning eruvchanlik ko'paytmasini toping.

Yechish: $K_s^o = [Ag^+][J] = 9,11 \cdot 10^{-9} \cdot 9,11 \cdot 10^{-9} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

8.2-misol. Kalsiy karbonatning $20^\circ C$ dagi eruvchanligi $6,5 \cdot 10^{-3}$ g, $30^\circ C$ dagi eruvchanligi $5,2 \cdot 10^{-3}$ g ekanligini bilgan holda, uning shu haroratlardagi eruvchanlik ko'paytmalarini hisoblang.

Yechish: Agar 100 g suvda $6,5 \cdot 10^{-3}$ g ($5,2 \cdot 10^{-2}$ g) modda erisa, uning 1000 g suvdagi eruvchanligi: $6,5 \cdot 10^{-2}$ g. ($5,2 \cdot 10^{-2}$ g) bo'ladi (Moddaning eruvchanligi juda kam bo'lganligi uchun 1000 g eritmani 1000 ml eritmaga teng deb olish mumkin). Tuzning molyar konsentratsiyasi: $20^\circ C$ da – $c = 6,5 \cdot 10^{-2} / 100 \cdot l = 6,5 \cdot 10^{-4}$ mol/l. $K_s^o = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} = 4,23 \cdot 10^{-9}$. $30^\circ C$ da – $c = 5,2 \cdot 10^{-2} / 100 \cdot l = 5,2 \cdot 10^{-4}$ mol/l. $K_s^o = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot 5,2 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^{-9}$.

8.3-misol. CuS ning eruvchanlik ko'paytmasi $6,3 \cdot 10^{-36}$ bo'lsa, uning eruvchanligini (mol/l) toping. *Yechish:* $s = (6,3 \cdot 10^{-36})^{1/2} = 2,51 \cdot 10^{-18}$.

$$K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

ifoda hosil bo'ladi. Ushbu ifodadagi K va $[BaSO_4]$ qiymatlar doimiy sonlar bo'lib, ularni umumiy ko'paytma shaklida ifodalash mumkin:

$$K[BaSO_4].$$

Bu ko'paytma ham doimiy son bo'lib, *eruvchanlik ko'paytmasi* deyiladi.

$$K_s^r = K \cdot [BaSO_4].$$

Eruvchanlik ko'paytmasi yuqoridagi tenglamadan

$$K_{s,BaSO_4}^r = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

ekanligini ko'rish mumkin. Bu ifoda *real eruvchanlik ko'paytmasi* deyiladi. Agar eruvchanlik ko'paytmasi umumiy konsentratsiyalar orqali ifodalangan bo'lsa, bunday eruvchanlik ko'paytmasi *shartli eruvchanlik ko'paytmasi* deb ataladi:

$$K_{s,BaSO_4}^o = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$$

Formuladagi konsentratsiyalar aktivliklar bilan almashtirilsa, ushbu formula quyidagicha bo'ladi:

$$K_{s,BaSO_4}^o = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$$

Bunday ifodalangan eruvchanlik ko'paytmasi *termodinamik eruvchanlik ko'paytmasi* deb yuritiladi. Eruvchanlik ko'paytmasi qiymatlarining turli ifodalari orasida quyidagicha bog'liqlik mavjud:

$$K_s^o = f_A f_B \gamma_A \gamma_B K_s^r K_s^r$$

Cho'kmalarning eruvchanligi haroratga bog'liq. Bu bog'liqlik maxsus jadvallarda berilgan bo'ladi. Eruvchanlik ko'paytmasi qiymati tegishli cho'kmani hosil qiluvchi ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasiga teng bo'lsa, ya'ni

$$K_{s,BaSO_4}^o = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

eritma *to'yingan* bo'ladi. To'yingan eritmalardan cho'kmalar tushadi. Agar jadvaldagi K_s^o qiymati eritmadagi ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasidan katta bo'lsa,

$$K_{s,BaSO_4}^o > [Ba^{2+}][SO_4^{2-}],$$

eritma *to'yinmagan* bo'ladi; to'yinmagan eritmalardan esa cho'kmalar hosil bo'lmaydi. Aksincha bo'lsa, ya'ni

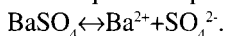
$$K_{s,BaSO_4}^o < [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

eritma *o'ta to'yingan* bo'ladi. O'ta to'yingan eritmalardan mayda kristall yoki amorf cho'kmalar hosil bo'ladi.

maqsadga muvofiq. Binobarin, toza cho'kma olish uchun hosil bo'lgan cho'kmani bir necha bor eritib, qayta cho'ktirish kerak. Qayta cho'ktirishga kirishishdan oldin cho'kma eritmadan ajratiladi, bunda begona moddalar miqdori ancha kamayadi. Analitik kimyodagi sifat va miqdoriy aniqlashlarning aniqligi va to'g'riligi hosil bo'ladigan cho'kmaning xossalari bog'liq, shuning uchun ham analizda muayyan tuzilishli cho'kmalari olish uchun sharoit yaratish zarur. Hosil bo'layotgan cho'kmaning tuzilishi va xossalari cho'ktiriluvchi modda va cho'ktiruvchining konsentratsiyalari, cho'ktirish tezligi, harorat va aralashtirishga bog'liq. Masalan, suyultirilgan eritmalardan BaSO_4 ning mayda kristallari cho'kadi, konsentrlangan eritmalardan esa uning amorf cho'kmasi hosil bo'ladi. Shuning uchun ham kristall va amorf moddalar haqida emas, balki kristall va amorf holat haqida gapirish mumkin, chunki ko'pchilik moddalar bir sharoitda kristall cho'kma hosil qilsa, boshqa sharoitda amorf cho'kma hosil qiladi.

8.3-§. Cho'kmalarning hosil bo'lishi

Eritmadagi bir ionga ikkinchi ion eritmasi qo'shilganda nima uchun cho'kma hosil bo'ladi, degan savol tug'ilishi, tabiiy. Bunday savolga javob berish uchun moddalardagi kimyoviy bog'lanish tabiatining o'zgarishi va cho'kish uchun zarur konsentratsiyaning mavjud bo'lishi kerakligini ta'kidlash kerak. Masalan, bariy xlorid yoki bariy nitrat eritmasiga natriy, kaliy, ammoniy sulfatlari yoki sulfat kislotaning suyultirilgan eritmasidan qo'shganda, bariy sulfat cho'kmasi hosil bo'ladi. Birinchidan, cho'kmaning hosil bo'lishi uchun erituvchi va erigan moddalar qutblanganliklarini hisobga olish kerak bo'ladi. Bariy xlorid va bariy nitrat eritmalarida bariy, xlorid va nitrat ionlari, natriy, kaliy, ammoniy sulfatlari va suyultirilgan sulfat kislota eritmalarida natriy, kaliy, ammoniy, vodorod va sulfat ionlari mavjud, demak, bu birikmalar – ion bog'lanishli. Bariy sulfatda esa qutbli kovalent bog'lanish mavjud. Shuning uchun ham bariy sulfat cho'kmaga tushadi. Ikkinchidan, bariy sulfatning cho'kmaga tushishi uchun eritmadagi bariy va sulfat ionlari yetarli bo'lishi kerak. Buni eruvchanlik ko'paytmasi tushunchasini qarab chiqib, tushunib olishimiz mumkin. Ma'lumki, har qanday kam eriydigan modda ham u yoki bu erituvchida muayyan miqdorda eriydi. Buni ushbu bariy sulfatning eruvchanligi misolida qarab chiqsak, quyidagini ko'ramiz:



Mazkur muvozanatga massalar ta'siri qonuni tatbiq etilsa:

sistemaning samaradorligi shuncha kam bo'ladi. Moddaning ushlanish vaqti nazariy tarelkalar soniga mutanosib, ya'ni:

$$\tau_R = bN,$$

bu yerda, b — mutanosiblik koeffitsienti. NTEB tushunchasi xromatografiyaning samaradorligini baholashda muhimdir. Bu nazariyadan mukammalroq bo'lgan *kinetik nazariyaga* muvofiq xromatografik sistema zonalarining yuvilishi quyidagi uch bosh sababga asosan sodir bo'ladi:

- 1) turli konsentratsiyali zonalarining sorbent qatlamida har xil tezlik bilan harakatlanishi (termodinamik tarqalish);
- 2) moddalar diffuziyasi (diffuzion tarqalish);
- 3) sorbsiya va desorbsiya jarayonlari tezliklarining har xilligi (kinetik tarqalish).

*Termodinamik tarqalish*da sorbsiya izotermasi (sorbentdagi modda miqdorining gaz yoki suyuqlikdagi konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik) egri chiziqli ko'rinishda bo'ladi. Bu xromatografik analizda nomaqbul bo'lgani bois, uning kuzatilmasligi uchun sharoit yaratish zarur. Buning uchun bir jinsli sorbentlardan foydalanadilar. Diffuzion tarqalishning oldini olish maqsadida kolonka sorbent bilan astoydil va ravon to'ldiriladi. Kinetik tarqalish analiz qilinadigan modda oqimining tezligi tufayli yuzaga keladi. Bunda fazalar orasida muvozanat o'rnatilmay qoladi. Muvozanatning o'rnatilishini ta'minlash uchun oqim tezligini kamaytirish talab etiladi. Bundan tashqari, sorbent mayda zarrali bo'lishi ham foydalidir. Xromatografik sistemaning selektivligi bilan NTEB qiymati orasida bevosita bog'liqlik bor. Buni 11.2-jadvaldagi qiymatlardan ko'rish mumkin.

11.2-jadval

**Samarador nazariy tarelkalar sonining
xromatografik sistemaning selektivligiga (α) ta'siri**

$R_s=1$		$R_s=1.5$	
α	N_{sam}	α	N_{sam}
1,01	160000	1,01	360000
1,05	6800	1,05	15700
1,10	1940	1,10	4360
1,15	940	1,15	2110
1,20	575	1,20	810

11.2-jadvaldagi qiymatlardan ko'rinishicha, α birga yaqinlashganda xromatografik sistemaning samaradorligiga talablar keskin oshadi.

$$N = \frac{L}{h} = \frac{16}{t_R^2} W^2.$$

Samarador tarelkalar soni:

$$N_{\text{cavi}} = \frac{16(\tau_R - \tau_o)^2}{W^2} = \frac{k'}{1+k'} N.$$

Bundan h qanchalik kichik bo'lsa, xromatografik sistema shuncha samarador bo'ladi va ushbu kolonkada ko'p sondagi moddalarni ajratish mumkin, degan xulosa qilish mumkin. Ikki modda xromatogrammalarining ajratish darajasini quyidagicha miqdoriy ifodalash mumkin:

$$R_s = \frac{2(\tau_{R_1} - \tau_{R_2})}{W_1 - W_2}.$$

Agar $R_s = 1$ bo'lsa, xromatogrammalar bir-biriga faqat 2% gina kirishgan bo'ladi. Agar $R_s < 0,8$ bo'lsa, ajratish qoniqsiz bo'ladi. Ushbu tenglamadagi kattaliklarni boshqa xromatografik qiymatlar bilan almashtirib, xromatografiya uchun juda muhim tenglamani olish mumkinki, bu tenglama kelajakdagi aniqlashlarda qaysi qiymatga e'tibor berish kerakligini ko'rsatadi:

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k_2'}{1+k_2'} \sqrt{N_2} \text{ yoki } R_s = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \sqrt{N_{2,\text{sam}}},$$

bu yerda, indekslardagi 1 va 2 birinchi va ikkinchi tarkibiy qismlarni ko'rsatadi. Ajratishning samaradorligini oshirish uchun nazariy tarelkalar sonini oshirish, buning uchun esa kolonkaning uzunligini oshirish yoki h ni kamaytirish kerak bo'ladi. Samaradorlik xromatografiyada asosiy muammolardan biri hisoblanadi. Xromatografiyada moddalarning ajralishi va xromatografik zonalarning yuvilishi kuzatiladi. Martin va Sinj NTEB tushunchasini xromatografiyaga qo'llab, xromatografik zonalardagi harakatni ifodalashdi.

Xromatografik kolonkani bir necha o'zaro ajralgan tarelkalar qatori, deb qarash mumkin. Bunda har bir tarelkada muvozanat holati (taqsimlanish) o'rnatiladi va harakatchan faza moddaning bir qismini bir tarelkadan ikkinchisiga va h.k. tashiydi. Fazalararo tashilishda zonada moddaning turg'un sorbent va harakatchan faza orasida yangicha taqsimlanishi kuzatiladi. Oqibatda modda bir necha qatlamlarda taqsimlanadi, uning konsentrasiyasi, ayniqsa, o'rta qatlamlarda eng ko'p bo'ladi. Modda qatlamlar orasida qancha ko'p tarqalsa, xromatografik

$$V_R = \tau_R v,$$

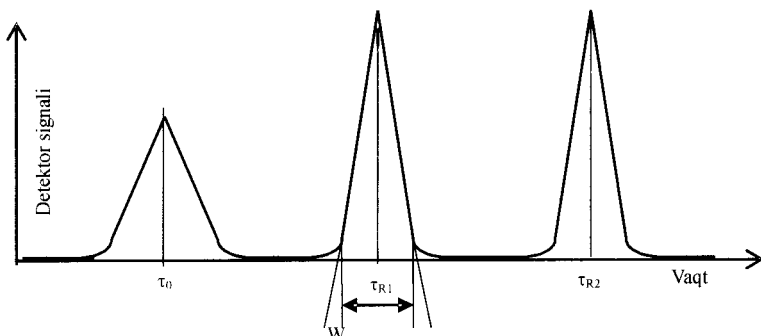
bu yerda, v – elyuyentning hajmiy tezligi. Hajmiy tezlik hisobga olinsa,

$$k' = \frac{V_R - V_o}{V_o}$$

tenglamani yozish mumkin. Bu yerda $V_o = V_m$ kolonkadagi turg'un fazaning hajmi. Har qanday xromatografik jarayonda ushlanish hajmi

$$V_R = V_x + kV_m$$

tarzda ifodalanadi. Jarayonni chizma shaklida quyidagicha (11.2-chizma) tasvirlash mumkin.



11.2-chizma. Xromatogramma

Ushlanish vaqtlari orasidagi farq sistemaning selektivligini (α) ifodalaydi:

$$\alpha = \frac{\tau_{R2} - \tau_o}{\tau_{R1} - \tau_o} = \frac{k'_2}{k'_1} = \frac{K_2}{K_1}.$$

Moddaning kolonka bo'ylab harakati natijasida diffuziya tufayli cho'qqilarning kengligi yemiriladi (yuviladi). Cho'qqilarning kengligi xromatografik sistemaning samaradorligi bilan belgilanadi. Xromatografik yo'l yemirilishining o'lchovi sifatida uzunlik o'lchamiga ega bo'lgan kattalik – nazariy tarelkaga ekvivalent balandlik (h) (NTEB) qabul qilingan:

$$h = \frac{L W^2}{16 \tau_R^2},$$

bu yerda, L – kolonkaning uzunligi; W – cho'qqining kengligi.

Xromatografiyada ham distillyatsiyadagi singari nazariy tarelkalar soni uchun N kattaligi ishlatiladi:

Xromatografik sistemaga namuna kiritish tartibiga mos ravishda xromatografiya usullari frontal, elyuyent va surib chiqarish xromatografiyasi usullariga bo‘linadi. Agar aralashma eritmasi xromatografik kolonkaga uzluksiz kiritilib turilsa, toza holda faqat eng yomon adsorbilanadigan moddani ajratish mumkin. Bu usul *frontal xromatografiya* deyiladi. Frontal xromatografiya usulida qolgan barcha moddalar aralashma holida chiqadi. Agar xromatografik sistemaga harakatchan faza (elyuyent) kiritilsa, u kolonka bo‘ylab harakat qiladi va natijada zonalarga ajralib, har bir zona kolonkadan alohida-alohida ajralib chiqadi. Bu usul *elyuyent xromatografiya* deb yuritiladi. Moddalarni toza holda ajratishga asoslangan elyuyent xromatografiya eng ko‘p rivojlangan va keng tarqalgan. Agar xromatografik kolonkaga oldin namuna, keyin esa boshqa tarkibli eritma kiritilsa, oldingi moddani keyingisi surib chiqara boshlaydi. Bunda moddalar zonalab ajraladi. Bu usulga *surib chiqarish xromatografiyasi* deyiladi.

11.2-§. Xromatografiyaning nazariy asoslari

Xromatografiya usuli 1903-yilda rus botanigi M.S.Svet tomonidan tavsiya qilingan.

Har qanday xromatografik sistemada A modda molekulasi turg‘un va harakatchan fazalar orasida dinamik muvozanatda bo‘ladi.



bu jarayon muvozanat konstantasi bilan quyidagicha tasvirlanadi:

$$K = \frac{[A_m]}{[A_x]} = \frac{m_m V_x}{m_x V_m} = k' \frac{V_x}{V_m},$$

bu yerda, m_x va m_m – moddaning harakatchan va turg‘un fazalardagi miqdori; V_x va V_m – harakatchan va turg‘un fazalarning hajmlari; k' — sig‘im koeffitsienti. Sig‘im koeffitsienti k' va moddaning ushlanish vaqti orasida quyidagi bog‘lanish mavjud:

$$k' = \frac{\tau_R - \tau_o}{\tau_o},$$

bu yerda, τ_R – A moddaning ushlanish vaqti; τ_o – turg‘un faza bilan ta’sirlashmaydigan moddaning ushlanish vaqti. Ushlanish vaqti elyuyent oqimining tezligiga bog‘liq, shuning uchun kolonkali xromatografiyada ushlanish hajmi (V_R) qabul qilingan bo‘lib, u

II. *Ajratish mexanizmi* bo'yicha: adsorbsion, taqsimlanish, ion-almashinish, cho'ktirish, oksidlanish-qaytarilish, adsorbsion-komplekslanish xromatografiyasi.

III. *Jarayonni o'tkazish usuli* (texnikasi) bo'yicha: kolonkali, kapillyar, yuzaviy (qog'oz, yupqa qavatli) xromatografiya.

IV. *Xromatogrammalarni olish usuli* (xromatografik sistemaga namuna kiritish tartibi) bo'yicha: frontal, elyuyent va surib chiqarish xromatografiyasi.

Xromatografiya usullarining boshqa xossalari bo'yicha ham sinflari mavjud. Xromatografiya usullarining turg'un va harakatchan fazalar, bajarish texnikasi va taqsimlanish mexanizmlari bo'yicha sinflanishini 11.1-jadvalda berilgan.

11.1-jadval

Xromatografiya usullarining sinflanishi

Xromatografiya turi	Turg'un faza	Harakatchan faza	Texnika	Taqsimlanish mexanizmi
Gaz				
Gaz-adsorbsion	Qattiq	Gaz	Kolonka	Adsorbsion
Gaz-suyuqlik	Suyuqlik	Gaz	Kolonka	Taqsimlanish
Suyuqlik				
Qattiq-suyuq	Qattiq	Suyuqlik	Kolonka	Adsorbsion
Suyuqlik-suyuqlik	Suyuqlik	Suyuqlik	Kolonka	Taqsimlanish
Ion-almashinish	Qattiq	Suyuqlik	Kolonka	Ion-almashinish
Yupqa qavatli	Qattiq	Suyuqlik	Yupqa qavat	Adsorbsion
Yupqa qavatli	Suyuqlik	Suyuqlik	Yupqa qavat	Taqsimlanish
Qog'oz	Suyuqlik	Qog'oz	Taqsimlanish	
Elak (gel o'tkazish)	Suyuqlik	Suyuqlik	Kolonka	Molekulalar o'lchami bo'yicha

Xromatografiyaning barcha sinflari o'zaro bog'liq. Masalan, gaz xromatografiyasida qattiq turg'un faza ishlatilgani uchun bu usul gaz-adsorbsion kolonkali va yuzaviy xromatografiya usullariga, suyuqlik xromatografiyasi suyuqlik-adsorbsion kolonkali va yuzaviy; suyuqlik-taqsimlanish va gaz-suyuqlik taqsimlanish xromatografiyasi kolonkali, kapillyar va yuzaviy; suyuqlik ion-almashinish xromatografiyasi kolonkali va yuzaviy; suyuqlik cho'ktirish, oksidlanish-qaytarilish, komplekslash xromatografiyasi usullari kolonkali va yuzaviy usullarga bo'linadi.