

О. Файзуллаев

**АНАЛИТИК
КИМЁ
АСОСЛАРИ**

«Абдулла Қодирий номидаги халқ мероси» нашриёти
Тошкент – 2003

УДК 543

Файзуллаев О. Аналитик кимё асослари. Университетлар талабалари учун дарслик. –Тошкент: Янги аср авлоди, 2006 й. – 443 б.

Китобда аналитик кимёнинг ҳозирги аҳволи, ривожланиш тенденциялари, йўналишлари, аҳамияти, вазибалари, қисқача тарихи, асосий таҳлилий объектлар, улардан намуна олиш, намунани анализга тайёрлаш, кимёвий метрологиянинг назарий ва амалий масалалари, аналитик сигнал, тўғрилиқ ва қайта такрорланувчанликнинг статистик мезонлари қараб чиқилган. Таҳлилда ишлатиладиган асосий реакциялар (кислота-асосли, оксидланиш-қайтарилиш, комплексланиш, чўктириш-эритиш), кимёвий кинетика ва мувозанатнинг назарий асослари, уларнинг анализга татбиқи батафсил муҳокама қилинган. Унда анализнинг кимёвий (сифат, миқдорий: гравиметрия ва титриметрия), электр кимёвий (потенциометрия, кулонометрия, полярография, амперометрия, кондуктометрия ва бошқа), спектроскопия (атом-эмиссион, атом-абсорбцион, фотоколориметрик, спектрофотометрик, люминесцент ва бошқа), сорбцион (хроматография) усуллари баён қилинган. Китобда масс-спектрометрия, ядро физикавий: активацион, изотоп суюлтириш, радиокимёвий анализ усуллари ҳақида маълумот ва биологик анализ усуллари ва анализни автоматлаштириш тўғрисида қисқача тушунча берилган. Ажратиш ва концентрлаш (экстракция, электролиз, чўктириш, ҳайдаш, флотация, зоналаб қайта кристаллаш) усуллари ва назарий асослари, анализда қўлланилиши, имкониятлари батафсил қараб чиқилган.

Дарслик университетларнинг кимё факультетлари ва бошқа олий ўқув юртларининг кимёдан ихтисос берадиган факультетлари талабаларига мўлжалланган. Ундан ўқув режасида аналитик кимё бўлган бошқа олий ўқув юртларининг талабалари, шу фанга қизиқувчилар, магистрант ва аспирантлар ҳамда ўқитувчилар фойдаланишлари мумкин.

Тақризчилар: Ўзбекистон Миллий университети анорганик ва аналитик кимё кафедраси (кимё фанлари номзоди, доцент Н.Т.Туробов);

Кимё фанлари доктори, профессор: Ш.Н.Назаров (Самарқанд кишлққ хўжалиқ институти) ва техника фанлари доктори, профессор А.М.Насимов (Самарқанд давлат университети).

© Файзуллаев О., 2003 й.

УДК 543

Файзуллаев О. Основы аналитической химии. Учебник для студентов университетов. –Ташкент: Янги аср авлоди, 2006 г. – 443 с.

В книге рассмотрены современное состояние, тенденции развития, направления, значение, задачи, краткая история, основные аналитические объекты, отбор пробы, подготовка пробы к анализу, теоретические и практические проблемы химической метрологии, аналитический сигнал, статистические критерии правильности и воспроизводимости анализа, теоретические основы и возможности методов разделения и концентрирования (экстракция, электролиз, осаждение, дистилляция, флотация, зонная перекристаллизация). Подробно обсуждаются основные реакции, применяемые в аналитической химии (кислотно-основные, окислительно-восстановительные, комплексообразования, осаждения-растворения), основы теории химической кинетики и равновесия, их применение в анализе. В ней освещены химические (качественный, количественный: гравиметрия и титриметрия), электрохимические (потенциометрия, кулонометрия, полярография, амперометрия, кондуктометрия и др.), спектроскопические (атомно-эмиссионный, атомно-абсорбционный, фотоколориметрический, спектрофотометрический, люминесцентный и др.), сорбционные (хроматография) методы анализа. В книге даны краткие сообщения о масс-спектрометрии, ядерно физических методах (активационный анализ, метод изотопного разбавления, радиохимические методы), а также биологических методах анализа и об автоматизации анализа.

Учебник предназначен студентам химических факультетов университетов и химических специальностей других высших учебных заведений. Он будет полезен студентам вузов, изучающих аналитическую химию, а также лицам, интересующимся аналитической химией, магистрантам, аспирантам, а также преподавателям.

М у н д а р и ж а

Сўзбоши.....	
1. Кириш	
1.1. Аналитик кимё фани.....	
1.2. Замоनावий аналитик кимёнинг тузилиши.....	
1.2.1. Таркибий қисмлар аналитик кимёси.....	
1.2.2. Динамик аналитик кимё.....	
1.2.3. Локал-тақсимланиш анализи.....	
1.2.4. Структур аналитик кимё.....	
1.3. Аналитик кимё усуллари.....	
1.4. Анализ усулларига қўйиладиган талаблар.....	
1.5. Аналитик кимёнинг методологик масалалари.....	
1.6. Аналитик кимёнинг аҳамияти.....	
1.7. Аналитик кимёнинг асосий вазифалари.....	
1.8. Аналитик кимёнинг қисқача тарихи.....	
2. Кимёвий анализнинг метрологик асослари	
2.1. Кимёвий анализ босқичлари.....	
2.2. Модда микдори ва эритмалар концентрациялари.....	
2.3. Анализ усули ва схемаси, уларни танлаш.....	
2.4. Таҳлилий жараёнлар ва ахборотлар.....	
2.5. Аналитик кимёда хатолар.....	
2.6. Анализнинг қайта такрорланувчанлиги ва тўғрилиги.....	
2.7. Анализ натижаларини математик статистика усуллари ёрдамида баҳолаш..	
2.8. Статистик текшириш усуллари.....	
2.9. Дисперсион анализ.....	
2.10. Регрессион ва корреляцион анализ.....	
2.11. Анализнинг тўғрилигини баҳолаш усуллари.....	
2.12. Топиш ва аниқлашнинг пастки ва юқориги чегаралари.....	
2.13. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
3. Анализнинг асосий объектлари	
3.1. Анализ объектлари.....	
3.2. Ваколатли намуна.....	
3.3. Анализ учун намуна олиш.....	
3.4. Тахминий синашлар.....	
3.5. Текшириладиган моддани эритиш.....	
3.6. Қийин эрийдиган моддаларни эрувчан ҳолатга ўтказиш.....	
3.7. Номаълум моддани систематик анализ қилиш.....	
3.7.1. Индивидуал модда анализи.....	
3.7.2. Аралашмалар анализи.....	
3.8. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
4. Аналитик кимёда ишлатиладиган реакция ва жараёнлар термодинамикаси	
4.1. Анализнинг кимёвий усуллари.....	
4.2. Аналитик кимёда ишлатиладиган реакцияларнинг турлари.....	
4.3. Умумий ва хусусий аналитик реакциялар.....	
4.4. Ионларнинг аналитик классификацияси ва даврий қонун.....	
4.5. Реакцияларнинг сезилувчанлиги.....	
4.6. Реакцияларнинг қайтарлиги.....	
4.7. Кимёвий термодинамика ҳақида тушунча.....	

4.8. Массалар таъсири қонуни.....	
4.9. Мувоzanатни чизма шаклида тасвирлаш.....	
4.10. Аналитик реакцияларни ўтказиш шароитлари.....	
4.11. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
5. Кислота-асосли реакцияларнинг таҳлилда ишлатилиши.....	
5.1. Кислота ва асослар ҳақидаги замонавий тасаввурлар.....	
5.1.1. Оствальд-Аррениус назарияси.....	
5.1.2. Лионий ва лиат ионлари.....	
5.1.3. Сольвосистема назарияси.....	
5.1.4. Бренстед-Лоурининг протон назарияси.....	
5.1.5. Льюиснинг электрон назарияси.....	
5.1.6. Протон-электрон-гидрид концепцияси.....	
5.2. Сувнинг диссоциланиши.....	
5.3. Кучсиз кислоталар ва кучсиз асослар эритмаларидаги мувоzanат.....	
5.4. Кўп негизли кислоталар эритмаларидаги мувоzanат.....	
5.5. Буфер эритмалар ва уларнинг анализда ишлатилиши.....	
5.6. Гидролиз ва амфотерликнинг анализда ишлатилиши.....	
5.7. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
6. Комплекс ҳосил бўлиш реакцияларининг таҳлилда ишлатилиши.....	
6.1. Аналитик кимёда комплекс ҳосил қилиш реакциялари.....	
6.2. Аналитик кимёда ишлатиладиган комплексларнинг турлари.....	
6.3. Комплекс бирикмаларнинг хоссалари.....	
6.4. Комплексларнинг анализда ишлатилиши.....	
6.5. Органик аналитик реагентлар.....	
6.6. Органик аналитик реагентларнинг аналитик эффектлари.....	
6.7. Органик аналитик реагентларнинг асосий тавсифлари.....	
6.8. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
7. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг анализда ишлатилиши.....	
7.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари.....	
Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари аналитик кимёда.....	
Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг мувоzanат константалари.....	
Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турли омилларга боғлиқлиги.....	
7.4.1. Реакцияга киришувчи моддалар ва водород иони таъсири.....	
7.4.2. Ҳароратнинг таъсири.....	
7.4.3. Катализатор таъсири.....	
7.4.4. Комплекланиш реакцияларининг оксред потенциалларига таъсири.....	
7.4.5. Чўкмалар ҳосил бўлиши.....	
7.5. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва машқлар.....	
8. Чўктириш-эритиш реакцияларининг анализда ишлатилиши.....	
8.1. Чўктириш реакциялари.....	
8.2. Чўкмалар ифлосланиши.....	
8.3. Коллоид эритмалар.....	
8.4. Чўкмаларнинг ҳосил бўлиш механизми.....	
8.5. Чўкмалар эрувчанлигининг турли омилларга боғлиқлиги.....	
8.6. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
9. Ажратиш ва концентрлаш усулларининг анализда ишлатилиши.....	
9.1. Ажратиш усулларининг умумий тавсифи.....	
9.2. Концентрлаш усулларининг тавсифи.....	
9.3. Халақит берувчи моддаларни ниқоблаш.....	
9.4. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
10. Экстракция.....	

10.1. Экстракция усули.....	
10.2. Экстракция жараёнининг қонуниятлари.....	
10.3. Экстракцияланувчи бирикмаларнинг турлари.....	
10.4. Экстракцион жараёнларнинг турлари.....	
10.5. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
11. Хроматография.....	
11.1 Хроматографиянинг асосий қондалари.....	
11.2. Хроматографиянинг назарий асослари.....	
11.3 Колонкали суюқлик хроматографияси.....	
11.4 Ион алмашилиш хроматографияси.....	
11.5. Гель-хроматография.....	
11.6. Юпқа қаватли хроматография.....	
11.7. Газ хроматографияси.....	
11.7. Газ хроматографиясида сифатий таҳлил.....	
11.8. Хроматографик миқдорий анализ.....	
11.9. Мавзуни мустаҳкамлаб учун саволлар.....	
12. Ажратиш ва концентралашнинг чўктириш, электролиз, дистилляция ва бошқа усуллари.....	
12.1. Чўктириш ва биргаллашиб чўкиш асосида ажратиш ва концентрлаш.....	
12.2. Электролитик ажратиш ва концентрлаш.....	
12.3. Дистилляция ажратиш ва концентрлаш.....	
12.4. Флотацион ажратиш.....	
12.5. Қайта кристаллаш.....	
12.6. Диффузион ва бошқа усуллар.....	
12.7. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
13. Миқдорий анализ. Гравиметрия.....	
13.1. Миқдорий анализ.....	
13.2. Миқдорий анализ усуллари.....	
13.3. Гравиметрик анализ.....	
13.4 Чўкмалар ҳосил қилиш.....	
13.4.1. Чўктириш тезлигининг таъсири.....	
13.4.2. Концентрация таъсири.....	
13.4.3. Аралаштиришнинг таъсири.....	
13.4.4. Температура таъсири.....	
13.4.5. рН нинг таъсири.....	
13.4.6. Туз эффекти таъсири.....	
13.4.7. Комплекс ҳосил бўлишнинг тўла чўкишга таъсири.....	
13.4.8. Чўктирувчини танлаш.....	
13.4.9. Чўктирувчининг миқдори.....	
13.4.10. Ювиш учун суюқлик танлаш.....	
13.5. Гомоген чўктириш.....	
13.6. Термогравиметрия.....	
13.7. Гравиметрик анализ натижаларини ҳисоблаш.....	
13.8. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
14. Титриметрия.....	
14.1. Титриметрик анализ.....	
14.2. Титриметрик анализ усуллари.....	
14.3. Стандарт эритмалар тайёрлаш.....	
14.4. Титриметрик анализ натижаларини ҳисоблаш.....	
14.5. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
15. Кислота-асосли титрлаш.....	

15.1. Кислота-асосли титрлаш.....	
15.2. Протолитометрик титрлаш эгри чизиклари.....	
15.2.1. Кучли кислоталарни кучли ишқорлар билан титрлаш.....	
15.2.2. Титрлаш эгри чизикларининг таҳлили.....	
15.2.3. Титрлаш эгри чизикларига турли омилларнинг таъсири..	
15.2.4. Кучсиз кислотани ишқор эритмаси билан титрлаш.....	
15.3. Индикаторлар.....	
15.3.1. Кислота-асосли индикаторлар.....	
15.3.2. Титрлаш хатолари.....	
15.6. Индикаторлар назарияси.....	
15.4.1. Индикаторларнинг ион назарияси.....	
15.4.2. Индикаторлар рангининг эритма рН қийматига боғлиқлиги.....	
15.4.3. Индикаторларнинг хромофор назарияси.....	
15.4.4. Индикаторларнинг ион-хромофор назарияси.....	
15.4.5. Индикаторларнинг ўзгариш соҳасини топиш.....	
15.4.6. Титрлаш учун индикатор танлаш.....	
15.5. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
16. Оксидланиш-қайтарилиш усуллари.....	
16.1. Оксидланиш-қайтарилиш усуллари.....	
16.2. Оксредметрик титрлаш эгри чизиклари.....	
16.3. Тахминий қайтариш ва тахминий оксидлаш усуллари.....	
16.4. Оксидланиш-қайтарилиш усулларида эквивалент нуқта.....	
16.4.1. Оксред (редокс) индикаторлар.....	
16.5. Оксидиметрия усуллари синфланиши.....	
16.5.1. Перманганатометрия.....	
16.5.2. Йодометрия.....	
16.5.3. Дихроматометрия.....	
16.6. Мавзун мустаҳкамлаб учун саволлар ва масалалар.....	
17. Чўктиришга асосланган титриметрик анализ.....	
17.1. Чўктириш реакциясига асосланган титриметрик анализ.....	
17.2. Титрлаш эгри чизиклари.....	
17.3. Чўктириш усуллариининг синфланиши.....	
17.3.1. Аргентометрия усули.....	
17.3.2. Меркурометрия усули.....	
17.4. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
18. Комплексиметрия.....	
18.1. Комплексланиш реакциялари.....	
18.2. Комплексиметрия усуллариининг синфланиши.....	
18.3. Комплексонлар.....	
18.4. Комплексиметрик титрлаш эгри чизиклари.....	
18.5. Комплексонометрик титрлашнинг охириги нуқтаси.....	
18.6. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
19. Реакциялар тезлигининг кимёвий анализдаги ўрни.....	
19.1. Реакциялар тезликлари аналитик кимёда.....	
19.2. Кинетик анализ усуллари.....	
19.3. Ферментатив кинетик усуллар.....	
19.4. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
20. Электр кимёвий анализ усуллари.....	
20.1. Электр кимёвий анализ усуллари.....	
20.2. Электр кимёвий занжир.....	
20.3. Электр кимёвий реакциялар.....	

20.4. Электр кимёвий мувозанат.....	
20.4.1. Вольтампер эгри чизиклари.....	
20.4.2. Вольтампер эгри чизикларининг турли омилларга боғлиқлиги.....	
20.5. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
21. Потенциометрия.....	
21.1. Вольтаметрия.....	
21.2. Потенциометрия.....	
21.2.1. Электрод жараёнларининг механизми.....	
21.2.2. Потенциометрияда ишлатиладиган электродлар.....	
21.2.2.1. Индикатор электродлар.....	
21.2.2.2. Такқослаш электродлари.....	
21.3. Бевосита потенциометрия.....	
21.3.1. Ионометрия.....	
21.3.2. Бевосита потенциометрияда микдорий усуллар.....	
21.4. Потенциометрик титрлаш.....	
21.4.1. Кислота-асосли титрлаш.....	
21.4.2. Чўктириш реакцияси асосида титрлаш.....	
21.4.3. Комплексиметрик титрлаш.....	
21.4.4. Оксредметрик титрлаш.....	
21.5. Потенциометрияда титрлашнинг охириги нуктасини аниқлаш.....	
21.5.1. Ҳисоблаш усуллари.....	
21.5.1.1. Каванагнинг табакалаш усули.....	
21.5.1.2. Эквивалентлик нуктасига яқин икки нуктадаги потенциал қийматларини ўлчашга асосланган усул.....	
21.5.2. Чизма усуллар.....	
21.5.2.1. Интеграл усули.....	
21.5.2.2. Дифференциал усул.....	
21.5.2.3. Иккинчи тартибли ҳосила.....	
21.5.2.4. Граннинг эгри чизикларни тўғрилаш усули.....	
21.5.3. Дифференциал титрлаш.....	
21.5.4. Эквивалентлик нуктаси потенциалигага титрлаш усули.....	
21.5.5. Автоматик титрлаш.....	
21.6. Потенциометрияда ишлатиладиган асбоб ва ускуналар.....	
21.6.1. Потенциални ўлчаш.....	
21.6.2. Вестоннинг нормал элементи.....	
21.7. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
22. Кулонометрия.....	
22.1. Усул ҳақида умумий маълумотлар.....	
22.2. Кулонометрик анализ усулининг моҳияти.....	
22.3. Кулонометрик таҳлил усулининг назарий асослари.....	
22.3.1. Бевосита потенциостатик кулонометрия.....	
22.3.1.1. Электролиз токининг самарадорлиги.....	
22.3.1.2. Электр кимёвий ва кимёвий реакциянинг тугаш пайти.....	
22.3.1.3. Электр микдори.....	
22.4. Гальваностатик кулонометрия.....	
22.4.1. Бевосита гальваностатик кулонометрия.....	
22.4.2. Гальваностатик кулонометрик титрлаш.....	
22.4.2.1. Кислота-асосли кулонометрик титрлаш.....	
22.4.2.2. Оксредметрик кулонометрик титрлаш.....	
22.4.2.3. Комплексиметрик кулонометрик титрлаш.....	
22.4.2.4. Чўктириш реакцияси асосида титрлаш.....	

22.5. Кулонометрик асбоб ва курилмалар.....	
22.5.1. Электродлар.....	
22.5.2. Электролитик бўғин.....	
22.6. Электр гравиметрия.....	
22.7. Ички электролиз.....	
22.8. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
23. Вольтамперометрия.....	
23.1. Вольтамперометрия усуллари.....	
23.2. Полярорафия.....	
23.2.1. Полярограммалар.....	
23.2.2. Полярографик максимумлар.....	
23.2.3. Тўйинган диффузион ток.....	
23.2.4. Кинетик ток.....	
23.2.5. Томчилайдиган симоб электроди.....	
23.2.6. Полярографиянинг қўлланилиши.....	
23.2.7. Ярим тўлқин потенциалини аниқлаш.....	
23.2.8. Полярографик тўлоиннинг баландлигини аниқлаш.....	
23.2.9. Деполяризаторнинг концентрациясини аниқлаш.....	
23.2.9.1. Ҳисоблаш усули.....	
23.2.9.2. Даражалаш чизмаси усули.....	
23.2.9.3. Стандартлар усули.....	
23.2.9.4. Кўшимчалар усули.....	
23.2.10. Электр кимёвий реакцияда иштирок этувчи электронлар сонини аниқлаш	
23.3. Дифференциал полярография.....	
23.4. Фаркли полярография.....	
23.5. Инверсион вольтамперометрия.....	
23.6. Осциллографик вольтамперометрия.....	
23.6.1. Потенциостатик осциллографик полярография.....	
23.6.2. Импульс полярография.....	
23.6.3. Гальваностатик осциллографик полярография.....	
23.6.4. Хронопотенциометрия.....	
23.7. Ўзгарувчан токли вольтамперометрия.....	
23.7.1. Квадрат тўлқинли полярография.....	
23.7.2. Вектор полярография.....	
23.7.3. Иккинчи гармоникадаги полярография.....	
23.8. Амперометрик титрлаш.....	
23.8.1. Турли омилларнинг ток кучига таъсири.....	
23.8.1.1. Битта индикатор электродли амперометрик титрлаш.....	
23.8.1.2. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш.....	
23.8.2. Деполяризаторнинг табиати ва титрлаш эгри чизиқлари.....	
23.8.2.1. Битта индикатор электродли амперометрик титрлаш.....	
23.8.2.2. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш.....	
23.8.3. Титрлаш учун потенциал (кучланиш) танлаш.....	
23.8.3.1. Битта индикатор электродли амперометрик титрлаш.....	
23.8.3.2. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш.....	
23.9. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
24. Кондуктометрия.....	
24.1. Кондуктометрик анализ усуллари.....	
24.2. Паст частотали кондуктометрия.....	
24.2.1. Кольрауш қонуни.....	
24.2.2. Электр ўтказувчанликнинг турли омилларга боғлиқлиги.....	

24.2.3.	Бевосита кондуктометрия.....
24.2.4.	Ўзгарувчан токли кондуктометрик усулда поляризация ҳодисалари.....
24.2.5.	Поляризация қаршилиқ қийматиға таъсир этадиган омилар.....
24.3.	Кондуктометрик титрлаш.....
24.3.1.	Титрлашнинг назарий эгри чизиклари.....
24.3.2.	Кондуктометрик титрлашнинг қўлланилиши.....
24.4.	Юқори частотали кондуктометрия.....
24.4.1.	Назарий асослари.....
24.4.2.	Бўғиннинг доимийси.....
24.4.3.	Юқори частотали титрлаш эгри чизикларининг турли омиларға боғлиқлиги.....
24.5.	Диэлкметрия.....
24.6.	Мавзунни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....
25.	Спектроскопик анализ усуллари.....
25.1.	Электромагнит нурланиш спектри.....
25.2.	Нурланишнинг тўлқин хоссаси.....
25.3.	Нурланишнинг дискрет хоссалари.....
25.4.	Электромагнит нурланишнинг пайдо бўлиши.....
25.5.	Атомларнинг спектрлари.....
25.5.1.	Чизикларнинг спектрдаги ўрни.....
25.5.2.	Спектрал чизикларнинг интенсивлиги.....
25.6.	Молекулаларнинг спектрлари.....
25.6.1.	Айланиш спектрлари.....
25.6.2.	Тебраниш спектрлари.....
25.7.	Нур энергиясини монохроматлаш.....
25.8.	Оптик материаллар.....
25.8.1.	Фотоэлементлар.....
25.8.2.	Фотокўпайтиргичлар.....
25.9.	Спектроскопия усуллариининг синфланиши.....
25.10.	Мавзунни мустаҳкамлаш учун саволлар.....
26.	Атом спектроскопияси.....
26.1.	Атом спектроскопияси усуллари.....
26.2.	Атом–эмиссион спектроскопия усули.....
26.2.1.	Атомлаш ва кўзгатиш манбалари.....
26.2.2.	Эмиссион усулларда анализға халақит берувчи омилар.....
26.2.3.	Атом–эмиссион сифат анализи.....
26.2.4.	Атом–эмиссион миқдорий анализ.....
26.3.	Атом–абсорбцион анализ.....
26.3.1.	Атом–абсорбцион анализда атомизаторлар.....
26.3.2.	Атом–абсорбцион анализда нурланиш манбаси.....
26.3.3.	Атом–абсорбцион анализға халақит берувчи омилар.....
26.4.	Атом–флуоресцент спектроскопия.....
26.5.	Рентген спектроскопияси усуллари.....
26.5.1.	Рентгеноспектрал асбобларнинг асосий қисми.....
26.5.2.	Рентгеноспектрал сифат анализи.....
26.5.3.	Рентгеноспектрал миқдорий анализ.....
26.6.	Мавзунни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....
27.	Молекуляр спектроскопия.....
27.1.	Молекуляр спектроскопия усуллариининг синфланиши.....
27.2.	Фотометрик анализ усуллари.....
27.2.1.	Электромагнит нурларнинг ютилиш конунилари.....
27.2.1.1.	Бугер–Ламберт–Бер конуни.....

27.2.1.2. Оптик зичликларнинг аддитивлик қонуни.....	
27.2.1.3. Ютилишнинг асосий қонунидан четлашиш.....	
27.2.1.4. Спектрофотометрик аниқлашларнинг метрологик катталиклари.....	
27.2.2. Фотометрик ўлчашларнинг оптимал шароитини танлаш.....	
27.2.3. Спектрофотометрик миқдорий анализ.....	
27.2.4. Спектрофотометрик сифатий анализ.....	
27.3. Нефелометрия ва турбидиметрия.....	
27.4. Люминесцент анализ.....	
27.4.1. Фотолюминесценция.....	
27.4.2. Люминесценциянинг квант ва энергетика.....	
27.4.4. Люминесценциянинг сўниши.....	
27.4.5. Сифатий ва миқдорий люминесцент анализ.....	
27.4.6. Хемилюминесценция.....	
27.5. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар.....	
28. Анализнинг бошқа физикавий ва физик-кимёвий усуллари.....	
28.1. Масс-спектрометрия усули.....	
28.1.1. Масс-спектрометрик анализнинг асослари.....	
28.1.2. Масс-спектрометр.....	
28.1.3. Масс-спектрометриянинг қўлланилиши.....	
28.2. Радиоспектроскопик усуллар.....	
28.2.1. Ядро магнит резонанси усули.....	
28.3. Радиометрик анализ усуллари.....	
28.3.1. Радиоактивацион анализ.....	
28.3.2. Изотоп суюлтириш усули.....	
28.3.3. Радиометрик титрлаш.....	
28.4. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
29. Биологик анализ усуллари.....	
29.1. Биокимёвий усуллар.....	
29.1.1. Ферментатив анализ усуллари.....	
29.1.2. Иммунокимёвий анализ усуллари.....	
29.2. Биологик аналитик индикаторлар.....	
29.3. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар.....	
30. Анализни автоматлаштириш.....	
Адабиётлар.....	

СЎЗ БОШИ

Аналитик кимё кўплаб кимёвий, нефть кимёвий, фармацевтика, металлургия, озиқ-овқат, енгил саноат, геология, геокимё, тиббиёт ва ишлаб чиқариш тармоқларида маҳсулотлар сифатини назорат қилишда, шунингдек, олинган илмий натижаларни баҳолашда муҳим аҳамиятга эга. Атроф-муҳит объектлари таркибидаги захарли моддаларни аниқлаш, тупрокнинг таркиби ва структурасини ўрганиш, табиатнинг сирларидан воқиф бўлиш, улардан инсон манфаатлари йўлида фойдаланиш каби масалаларни ечишда анализнинг ўрни бекиёсдир. Янги конларнинг очилиши, ишлаб чиқариш корхоналарининг ташкил қилиниши, кишлоқ хўжалиги ва чорвачилик, тиббиёт, металлургия ва бошқа соҳаларни анализсиз тасаввур қилиб бўлмайди. Шу боис анализ ва аналитик кимёга доимо инсоннинг қизиқиши чексиз бўлган. Кимёнинг ривожланиш тарихида аналитик кимёнинг ўрни алоҳида бўлиб, муайян даврларда аналитик кимё кимёда етакчи ўрин эгаллаган. Бугунги аналитик кимё кимёвий, физикавий, физик-кимёвий ва биологик усулларни ривожлантиради ва улардан самарали фойдаланади. Бу усулларнинг барчаси турли тамойил ва қоидаларга асосланган.

Ҳали узоқ вақт давомида классик кимёвий усуллар ўз аҳамиятини йўқотмайди, аксинча, бу усулларнинг соддалиги ва аниқлиги улар ўрнини янада мустаҳкамлайди.

Бугунги кунда кимёвий усуллар билан бир қаторда физикавий ва физик-кимёвий усуллар ҳам жадал суръатлар билан ривожланмоқда. Охириги 15-20 йил давомида аналитик кимёга биологик анализ усуллари дадил кириб келди ва ҳозирги вақтда тез ривожланмоқда. Шуни алоҳида таъкидлаш керакки, ҳар қандай таҳлилий масалани ҳал қилишга киришган аналитик кимё мутахассиси кимёвий билимларни кенг ва чуқур эгаллаган бўлиши, ўлчов асбоблари ва уларда ишлашни мукамал билиши керак.

Фан ва техниканинг ҳозирги ривожланиш босқичида замонавий усулларнинг бирига афзаллик бериб, иккинчисини камситиш катта хатодир. Бугунги аналитик ўз ихтиёридаги барча усулларни мукамал билиши ва конкрет масалани ҳал этиш учун энг қулай, арзон, тез ва аниқ усулни танлай олиши керак.

Ҳар қандай анализнинг муваффақияти текшириш учун намуна олиш, уни анализга тайёрлаш, зарур ҳолларда текшириладиган моддани бошқаларидан ажратиш ва концентрлаш амалларининг қай даражада мукамал бажарилишига боғлиқ. Аналитик учун намуна олиш, моддаларни ажратиш, концентрлаш, анализни бажаришгина аҳамиятли бўлиб қолмасдан, ўлчаш, олинган натижаларни математик усуллар ёрдамида баҳолаш, уларни талқин қила билиш жуда

муҳимдир. Шунинг учун унутмаслик керакки, анализнинг ҳар бир босқичи, ҳар бир амали аниқ бажарилиши керак. Акс ҳолда арзимасдай туюлган амал катта хатоларни келтириб чиқаради. Шу боис аналитик кимёни ўрганиш барча кимёвий билимларни татбиқ этиш, майда-чуйда амалларни ҳам диққат билан эгаллашни тақозо этади.

Дарсликда аналитик кимёнинг, жумладан, кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий анализ усулларининг назарий ва амалий асослари атрофлича ёритилган. Китобда кимёвий ва физик-кимёвий усуллар билан бир қаторда замонавий физикавий усуллардан масс-спектрометрия, ядро физикавий усуллар, шунингдек, биологик усуллар ҳақида қисқача маълумот берилган.

Ушбу дарсликдаги ўқув материалининг ўзлаштирилишини осонлаштириш мақсадида унга дастурий талаблар, таянч иборалар, саволлар, машқ ва масалалар киритилди, масалаларнинг намуналари ечими билан берилди. Агар талаба ҳар бир дастурий талаб, таянч ибора, савол, машқ ва масалалар устида жиддий мулоҳаза қилса, уларни ечса, материални пухта ўзлаштиришига шубҳа қолмайди. Дастурий материални чуқур ўзлаштириш учун қўшимча адабиётларга мурожаат қилиш тавсия қилинади. Китобнинг охирида тавсия қилинадиган қўшимча адабиётлар рўйхати келтирилган. Назарий маълумотларни пухта ўзлаштиришда лаборатория ва семинар машғулотларининг аҳамияти бекиёс бўлиб, бундай машғулотлар давомида ҳар бир реакция, амалий иш ва ҳисоблашга доир масалаларга жиддий эътибор бериш тавсия қилинади.

Дарсликдан фойдаланишни енгиллаштириш учун у атамалар (иборалар) кўрсаткичлари билан жиҳозланди.

Ушбу дарслик университетларнинг кимё фанлари бакалаври ихтисоси дастури асосида яратилди, ундан кимё ихтисоси бўйича таълим оладиган талабалардан ташқари, аорганик ва органик моддалар табиатдан фойдаланиш, биология, биокимё, геология, геохимия, экология ва табиатдан фойдаланиш, тупроқшунослик, фармацевтика ва бошқа ихтисосларни оловчи талабалар ҳам фойдаланишлари мумкин. Китоб, шунингдек, магистрантлар, аспирантлар, ўрта махсус ва олий таълим соҳаси ўқитувчилари учун фойдалидир.

Муаллиф китобни синчиклаб ўқиб чиқиб, қимматли маслаҳатлар берганликлари учун Ўзбекистон Миллий университети аналитик кимё кафедраси мудирини, доцент Н.Т.Туробовга, кимё фанлари номзоди доцент Э.А.Рўзиевга ва физика-математика фанлари номзоди, доцент А.Қуватовга, шунингдек, тақризчилар кимё фанлари докторлари, профессорлар: Ш.Н.Назаров (Самарқанд кишлоқ хўжалиги институти) ва А.М.Насимовга ўз миннатдорчилигини изҳор этади.

Муаллиф китобхонларнинг дарсликни такомиллаштиришга қаратилган ҳар бир фикр-мулоҳазасини мамнуният билан қабул қилади.

1. КИРИШ

Аналитик кимё фани. Аналитик кимёнинг структураси. Аналитик кимёнинг методологик жиҳатлари: алоҳидалик, фанлар тизимидаги ўрни, амалиёт билан алоқалари. Ана-

литик кимёнинг табиатинослик, техника ва халқ хўжалиги учун аҳамияти. Асосий аналитик муаммолар: топши чегарасининг пасайиши, аниқликнинг ошиши, тезкорликни таъминлаш, микрообъектлар анализи, емирмасдан текшириш, чекланган (локал) анализ, дистанцион анализ. Анализ турлари: изотоп, элемент, функционал, структур, молекуляр ва фазавий. Анализ усуллари: кимёвий, физикавий, физик-кимёвий, биологик. Макро-, микро- ва ультрамикрoанализ. Аналитик кимё ривожланишининг асосий босқичлари, фан ривожланишининг қисқача тарихи. Аналитик кимёнинг ҳозирги аҳволи ва ривожланиш тенденциялари: асбоблаштириш, автоматлаш, математиканинг қўлланилиши, физикавий усуллар улушининг ортиши, кўп таркибли ва тоза моддалар анализи.

1.1. Аналитик кимё фани. Аналитик кимё кимёвий билимларни тўплаб, тартибга солувчи соҳа бўлмасдан, инсон ва жамият ҳаётида жуда катта амалий аҳамиятга эга бўлган, кимёвий анализнинг усул ва воситаларини яратадиган, моддаларни анализ қилиш учун зарурий усуллар билан таъминлайдиган, саноат, атроф муҳит ва соғлиқни сақлашда муҳим аҳамиятга эга бўлган фан ҳисобланади. У илмий изланишларнинг жозибадор соҳаси бўлиб, кимёгар-аналитик жуда кўп билимларга эга бўлиши, уларни амалда қўллаш олиши керак. У мавжуд анализ усулларини такомиллаштириш, янги анализ усулларини яратиш, уларни назарий асослаш, турли аналитик асбоблар, реактивлар, шу жумладан, эталон намуналар яратиш, яратилган анализ усулларининг имкониятларини кенгайтириш, уларнинг аниқлиги, сезирлиги ва селективлигини таъминлаш, усулларни автоматлаштириш ва бошқаларни амалга ошира билиши керак. Янги аналитик усуллар яратиш учун бугунги кунда фақат кимёвий билимлар етарли эмас, замонавий кимёгар-аналитик физика, биология, математика, информатика сингари фанларни мукамал билиши керак. Замонавий аналитик компьютер техника ва технологиясини чуқур ўзлаштирган бўлиши керак.

Фаннинг ривожланиш тарихида аналитик кимё узок тарихий йўлни босиб ўтди. Бугунги аналитик кимё кимёнинг муҳим бир тармоғи сифатида ривожланиб келмоқда. Инсоният доимо ўзини ўраб турган бутун мавжудотни билиб олиш ва уни ўз мақсадлари учун қўллашга интилиб келади.

Аналитик кимё – моддаларнинг кимёвий таркиби ва тузилишини аниқлаш учун қўлланиладиган, анализ усуллари ва воситалари ҳақидаги фандир. Анализ усуллари ва воситалари доимо ўзгариб турадиган, янги ёндошувлардан фойдаланадиган, ҳар қандай кузатишни асосий деб билган фан соҳасидир. Шу негизда аналитик кимёнинг назарий масалалари қараб чиқиши мумкин.

1.2. Замонавий аналитик кимёнинг тузилиши. Аналитик кимё ташқи кўриниши жиҳатидан анализнинг умумий масалаларини ҳал этиш, аниқ соҳалар учун усуллар яратиш, анализ усулларининг метрологиясини ишлаб чиқиш ва такомиллаштириш вазифалари билан

шуғулланади. Аналитик кимё *ички қурилиши* жиҳатидан сифатий ва миқдорий анализларга бўлинади. *Сифат анализи* модда ёки моддалар аралашмасининг қандай таркибий қисмлардан иборатлиги, тузилиши, унинг таркибидаги функционал гуруҳлар ва бошқалар, *миқдорий анализ* эса модданинг миқдори ва ундаги таркибий қисмларнинг миқдорлари ҳақида маълумот беради.

Ҳозирги аналитик кимёни қуйидагиларга бўлиш мумкин:

- 1) таркибий қисмлар аналитик кимёси;
- 2) динамик (жараёнлар) аналитик кимё;
- 3) локал-тақсимланган аналитик кимё;
- 4) структур (тузилиш) аналитик кимё.

1.2.1. Таркибий қисмлар аналитик кимёси намуналарнинг сифат ва миқдор таркибини ўрганади. Бунда таркибий қисм – атомлар, молекуларлар, радикаллар, функционал гуруҳлар, ионлар ва макромолекулардир. Макроскопик маънода таркибий қисм элементлар ва бирикмаларни ўз ичига олади. Сифат анализда олинadиган ахборот «бор» («ҳа») ёки «йўқ» тарзида олинади. Масалан, эритмада барийнинг борлигини унинг $K_2Cr_2O_7$ реакциясида ҳосил бўладиган сариқ чўкма кўрсатади. Аслини олганда сифат анализи билан миқдор анализи орасида кескин фарқ йўқ. Сифат анализда модданинг миқдори кенг маънодаги яхлитланган шаклда ишлатилади ва бунда тегишли таркибий қисмнинг бор ёки йўқлигини топиш етарли бўлиб, аналитик сигналнинг интенсивлигига эътибор берилмайди. Миқдорий анализда аналитик сигналнинг интенсивлиги асосида тегишли миқдорий хулоса қилинади.

1.2.2. Динамик аналитик кимё текширишнинг мақсади ва анализ методикасига боғлиқ равишда *динамик анализ* (жараёнлар анализи) билан *молекуляр-динамик анализ*га бўлинади. *Динамик анализ* материалларнинг макроскопик оқимини, бошқача қилиб айтганда, ишлаб чиқариш жараёнини назорат қилиш учун хизмат қилади. Бундай анализни бажариш учун кўпгина кимёвий классик, электр кимёвий ва замонавий физикавий усулларни қўллаш қулайдир. Электр кимёвий ва физикавий усулларни қўллаш кам вақтни (1–10 мин) талаб этади. Молекуляр-динамик анализ молекуларлар даражасидаги анализи ўз ичига олади ва у молекуларлардаги ўзгаришларнинг характери, механизми ва тезлиги сингариларни ўрганишга имкон беради. Амалда бундай анализ *ўта тез спектроскопик* ва *релаксацион ўлчалар*га асосланади. Бундай ўлчалар 10^{-3} секунддан 10^{-9} секундгача бўлган оралиқда тақрорланиши мумкин.

1.2.3. Локал-тақсимланиш анализи (таркибий қисмларнинг тақсимланиш анализи) ҳақида намунанинг ҳеч бўлмаганда битта,

кўпчилик ҳолларда, икки ёки учта қиймати (координатаси) мустақил ўзгарувчи сифатида намоён бўлганда гап боради. Локал-тақсимланиш анализи усуллари *электрон нур дастали микроанализ, лазерли микро-спектрал анализ* ёки *учқунли масс-спектроскопия* ёрдамида намуна сирти қатламларини кетма-кет, нуқтама-нуқта текшириш ва шу асосда намунанинг таркибидаги таркибий қисмларнинг табиати ва миқдори ҳақида хулосалар қилишга имкон беради. *Авторадиография* ёки *максус электронли ва ионли микроскопия* усуллари ёрдамида элементларнинг намуна сиртида тақсимланишини бевосита аниқлаш мумкин. Локал-тақсимланиш анализ усуллари қаттиқ жисмлар сиртидаги бир жинсли бўлмаган соҳаларни топиш ва шулар билан боғлиқ кўплаб масалаларни ҳал этишга ҳам имкон беради.

1.2.4. Структур аналитик кимё. Структур аналитик кимё молекулалар ёки қаттиқ моддалардаги элементар заррачаларнинг ўзаро жойлашиши ва боғланишларини аниқлашга хизмат қилади. Шунинг учун ҳам структур анализни аслида *фазовий локал-тақсимланиш анализи*нинг атом соҳасидаги тури сифатида қараш мумкин. Бу усулда аналитик ахборот $z=f(x_i, x_j, x_k)$ тарзида бўлади, бунда таркибий қисмнинг миқдори ҳар бир таркибий қисм учун бир структур бирлик сифатида қаралади. Структур аналитик кимё *сифатий структур* (эмпирик ёки эвристик структур аналитик кимё) ва *миқдорий структур аналитик кимё*га бўлинади. *Сифатий структур ахборот* z_1, z_2, \dots, z_n элементлар (атомлар, функционал гуруҳлар ва бошқа) орасидаги боғланишнинг табиати ҳақида, бинобарин, шу структур бирликлар орасида қандай муносабат мавжудлигини, бошқача қилиб айтганда, молекулалар ва элементар тузилмаларнинг структурасини кўрсатади. Сифатий структур анализнинг натижаси структур формулалар деб қаралиши мумкин. Структур формулаларни тузиш учун, аввало, структур бирликларнинг табиати (қайси элемент, атом, функционал гуруҳ ва ҳ.к.) ва сони, сўнгра боғланишларнинг эмпирик кетма-кетлиги аниқланади. Миқдорий структур анализ мазкур структур бирликларнинг фазода жойлашиши ҳақида ахборот беради.

Аналитик кимё анализи турлари бўйича *ялли ёки чекланган анализ, емириб ёки емирмасдан қилинадиган анализ, бевосита ёки масофадан туриб (дистанцион) анализ, дискрет ва узлуксиз анализга*, топиладиган ёки аниқланадиган моддаларнинг табиатига кўра *изотоп, элемент (атом, ион), структур-гуруҳли (функционал), молекуляр, моддавий, фазавий* усулларга бўлинади. *Изотоп анализи* - модда таркибидаги у ёки бу изотопнинг борлигини аниқлаш учун бажариладиган анализдир, бунда физикавий усуллардан фойдаланилади. *Элемент анализи* - текшириладиган модданинг қандай элементлардан ташкил топганлигини

аниқлаш учун хизмат қилади. *Моддавий анализда* текширилаётган таркибий қисм (элемент ёки модданинг оксидланиш даражаси, бирикмасининг тузилиши) объект таркибида қандай шаклдалиги, унинг миқдори аниқланади. *Молекуляр анализ* - кимёвий бирикмаларни (кислород, азот, углерод диоксиди ва бошқаларни) топиш ва аниқлаш усулидир. Органик моддалар текширилганда *функционал анализ*, яъни текширилаётган модда таркибида қандай функционал гуруҳлар (карбонил, карбоксил, гидроксил, амин ва бошқа) борлиги аниқланади. *Фазавий анализ* - таркибий қисмларнинг турли фазаларда (газ, суюқ, қаттиқ) бўлишини аниқлайди. Бунда ҳар бир таркибий қисмдан алоҳида фазаларда қанчадан борлиги баҳолашиб, умумий ҳулоса қилиниши мумкин.

1.3. Аналитик кимё усуллари. Аналитик кимёнинг барча мавжуд усулларини текшириладиган хоссалар, қайд қилинадиган катталиқ ёки аналитик белгиларнинг турларига кўра *кимёвий, физикавий, биологик ва физик-кимёвий усулларга* бўлиш мумкин. *Кимёвий усуллар* моддаларнинг кимёвий хоссаларини (кимёвий реакциялар) текширишга асосланган. *Физикавий усуллар* моддаларнинг физикавий хоссаларини (суюқланиш ва қайнаш ҳароратлари, иссиқлик ва электр ўтказувчанликлари, иссиқлик таъсиридан нур чиқариш, нур ютиш, нурнинг модда билан таъсирлашуви, аланга рангининг бўялиши ва бошқалар) текширишга асосланган. *Биологик усуллар* инсон ва бошқа биологик турларнинг турли сезги органлари ёрдамида моддаларнинг хоссаларини текширишга асосланган. *Физик-кимёвий анализ усуллари* моддаларнинг кимёвий реакциялар натижасида ўзгарадиган физикавий хоссаларини текширишга асосланган усуллар бўлиб, кейинги йилларда улар кимёвий усуллар қаторига киритилмоқда. Усулларни биз юқорида келтиргандай бўлиш кўп жиҳатдан шартли ҳисобланади. Масалан, кондуктометрия усули кимёвий усулларга ҳам, физикавий усулларга ҳам киритилиши мумкин. Электролит эритмасининг электр ўтказувчанлиги асосида модданинг концентрациясини топиш физикавий, моддани титрлаш асосида унинг концентрациясини топиш эса кимёвий усулларга киритилиши мумкин. Колориметрия, фотометрия, радиокимёвий усуллар ҳақида ҳам худди шундай дейиш мумкин. Шунинг учун ҳам биз физик-кимёвий усулларни алоҳида усуллар гуруҳи шаклида сақлашни маъқул кўраемиз.

Аналитик кимёда ҳар қандай анализни амалга ошириш учун моддадан намуна олинади, у анализга тайёрланиб, сифатий, миқдорий, структур ва бошқа аниқлашлар бажарилади. Шу нуқтаи-назардан аналитик кимё усулларини *намуна олиш, намунани парчалаш, уни таркибий қисмларга ажратиш, таркибий қисмларни топиш* ва *аниқлаш*

усулларига бўлиш мумкин. Аналитик кимё усуллари ишлатиладиган реактивларнинг миқдорларига кўра ИЮПАК (*International Union of Pure and Applied Chemistry - Назарий ва амалий кимё бўйича халқаро уюшма*) нинг тавсиясига биноан куйидагиларга бўлинади: макро усул - 0,1 граммдан ортиқ модда; яриммикро усул – 0,1–0,01 грамм; микро усул – 10^{-2} граммдан кам. Микроусуллар катта чегарани ўз ичига олиб, улар субмикро (10^{-3} - 10^{-4} грамм) ва ультрамикро (10^{-4} граммдан кам) усулларга бўлинади.

1.4. Анализ усулларига қўйиладиган талаблар. Анализ усулларининг барчаси *тўғрилиқ* ва *қайта такрорланувчанлик*ни таъминлаши керак. Шунинг учун уларнинг ҳар бири *аниқ* ва *астойдил* *бажарилиши* лозим. Одатда, моддаларни *топиш* деганда, биз *сифатий* *анализ*ни, *аниқлаш* деганда эса *миқдорий* *анализ*ни назарда тутамиз.

Таркибий қисмларни топиш учун сезгирлиги юқори бўлган селектив усуллардан фойдаланилади. Бунда кимёвий реакциянинг охиригача бориши шарт эмас, балки реакция сезиларли аналитик белги билан содир бўлса, бас. Моддаларни аниқлаш усулларида эса, жараён тўлиқ ўтиб, миқдорий содир бўлиши шарт. Бунда модданинг таркиби билан унинг хоссалари орасидаги боғлиқлик текширилади.

Анализ усуллари *топишнинг пастки чегараси*, *селективлик*, *тезкорлик* (экспреслик), *соддалик*, *арзонлик* ва *автоматлаштиришга мослик* билан ажралиб туришлари керак. Айрим моддаларнинг маълум бир қисми анализ қилинса (*локал*), айрим моддалар радиоактив, захарли ёки портловчи бўлганлиги учун уларни узоқдан туриб (дистанцион) анализ қилишга тўғри келади. Булар аналитик кимёнинг *ривожланиши тенденциялар*ини ташкил этади. Кўп ҳолларда буларни амалга ошириш *асбоблаштирилган* усулларни қўллашни талаб этади. Асбобли усулларни эса *автоматлаштириш* осон бўлади. Табиатда тоза, таркиби бир хил моддадан иборат бўлган объектлар деярли йўқ, улар доимо *мураккаб таркибли* бўлади, шунинг учун *аралашмалар анализи* муҳим йўналишлардан бири ҳисобланади. Айрим ҳолларда (радиоэлектроника, космонавтика, ярим ўтказгичлар, телемеханика ва бошқа соҳаларда) *тоза моддалар анализи* муҳим бўлиб қолиши ҳам мумкин. Ҳозирги анализ усуллари анча ҳисоблашларни, чизмалар тузишни, натижаларни статистик ишлашни талаб этганлиги учун *анализни математика* ва *ҳисоблаш техникаси* - *компьютерлар билан боғлаш* муҳимдир. Биз юқорида санаб ўтган анализ усуллари рангбаранг бўлганлиги, турли хосса ва хусусиятларга асосланганлиги учун уларнинг *ягона назарий базаси бўлиши* тақозо қилинади. Бу назарий база *аналитик кимёнинг негизини* ташкил этади.

1.5. Аналитик кимёнинг методологик масалалари. Аналитик кимё кимёвий ва у билан боғлиқ фанлар: техника, геология, геокимё, биология, медицина, агрокимё, тупроқ илми ва бошқаларнинг ривожланиши учун зарур бўлган усул ва асбобларни яратади. Яратилажак усуллар ва асбобларнинг аниқлиги, сезувчанлиги, имкониятлари олдингиларидан яхшироқ бўлиши керак. Замонавий фан ва ишлаб чиқариш узлуксиз анализнинг зарурлиги билан боғлиқ. Аналитик кимёнинг бошқа фанлар билан алоқалари ҳар томонлама кенг бўлиб, у бошқа фанлар ва техникадан турли янги тамойиллар ва қонуниятларни олиб, уларни анализ усуллари даражасига кўтаради. Кимёвий анализ усуллари ривожланиши учун аорганик, органик, физикавий, коллоид ва кристаллокимё сингари кимёвий фанлар ютуқлари, физикавий усулларнинг равнақи учун физика, электроника, спектроскопия, ярим ўтказгичлар физикаси ва бошқа соҳаларнинг ютуқларидан фойдаланилади. Ҳозирги вақтда фундаментал тадқиқотлар амалий ишлар билан чатишиб кетган, улар орасидаги фарқлар аста-секин камайиб бормоқда. Аналитик кимёни кўпроқ амалий фан сифатида қараш тенденцияси мавжуд. Аслини олганда бу тўғри эмас. Бу аналитик кимё билан аналитик хизматнинг фарқига бормаслик оқибатидир. Ишлаб чиқариш корхоналари аналитик хизмат билан таъминланган бўлиши керак. Ишлаб чиқаришда, кўпинча, тадқиқот ишлари олиб борилмасдан, тайёр усул ва воситалардан фойдаланилади. Бу усул ва воситалар эса жиддий тадқиқотларсиз юзага келиши мумкин эмас.

Ҳар қандай "фаннинг мақсади - олдиндан кўра билиш ва фойда келтиришдир" деганда, Д.И.Менделеев жуда ҳақ эди. Аналитик кимё бу фикрни тўлиқ тасдиқлайди, у барча ишлаб чиқариш тармоқларининг технологик жараёнларини ҳам, фанларни ҳам зарур усуллар билан таъминлайди ва шу соҳаларга бевосита фойда келтиради. Аналитик назорат йўлга қўйилмаган бўлса, ҳар қандай корхона ҳам катта зиён билан ишлаб, халқ хўжалигида яроқсиз маҳсулотларнинг кўпайишига олиб келади. Аналитик кимё фақатгина юқорида санаб ўтилган фанлар ва саноатнинг равнақига ҳисса қўшиб қолмасдан, криминалистика, тарих ва бошқа фанлар учун ҳам муҳим аҳамиятга эга. Бугунги кунда арзимасдай кўринган ашёвий далил кимёвий анализ қилинса, жиноят осонгина очилади. Ўтмишдан қолган ёдгорлик буюмлар (уй-рўзғор ва бошқа) анализ қилинса, тарих саҳифаларини varaқлаш енгиллашади. Шулардан келиб чиқиб, бугунги аналитик кимёни фанлараро фан сифатида қараш мумкин.

1.6. Аналитик кимёнинг аҳамияти ҳақида Оствальд бундай деган эди: "Аналитик кимё ёки модда ёинки унинг таркибий қисмларини ўрганиш санъати илмий кимё татбиқ этадиган нарсалар орасида асосий

ўринни эгаллайди. Шу туфайли аналитик кимё ўзи ҳақида қадимдан буён доимий ғамхўрликка эга". Кимёгарлар синтез қилаётган ҳар бир янги модданинг таркиби, тузилиши ва хоссаларини ўрганиш учун уни анализ қилишга тўғри келади. Анализ натижалари асосидагина тегишли тўғри хулосалар қилиниши мумкин.

1.7. Аналитик кимёнинг асосий вазифалари сифатида қуйидагиларни санаб ўтиш мумкин: маълум анализ усулларининг назарий асослари ва амалиётининг такомиллашиши ҳамда равнақини таъминлаш; фан ва саноатнинг ўсиб бораётган талабларига жавоб берадиган янги анализ усулларини яратиш, уларнинг назарий асосларини ишлаб чиқиш, автоматлаштирилган ва компьютерлаштирилган аналитик методикалар ва системаларни яратиш ҳамда уларни амалиётга татбиқ этиш; айрим объектлар таркибидаги моддаларнинг таркибий қисмларини (элементлар, ионлар, функционал гуруҳлар) интенсив аниқлаш усулларини ишлаб чиқиш; мураккаб аралашмалар таркибидаги моддаларни ажратишнинг мукамал усулларини яратиш, илмий тадқиқот ишларининг кимёвий аналитик назорат қилинишини таъминлаш; моддалар таркибидаги асосий (бош) таркибий қисмлар (100-1 %) ни ва бегона моддаларнинг асарини (киришмани) (10^{-8} - 10^{-12} %) топишга имкон берадиган усуллар яратиш; атроф-муҳит мониторингини, олинадиган ҳар бир натижанинг тўғри, аниқ ва қайта такрорланувчан бўлишини таъминлаш; моддаларни анализ қилишнинг тез, арзон ва аниқ усулларини яратиш; моддаларнинг тузилишини, турли объектларда тарқалишини аниқлашга имкон берадиган усул, восита ва методикалар ишлаб чиқиш.

1.8. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Аналитик кимё фани нимани ўрганади ва ҳозирги аналитик кимёнинг структураси қандай?
2. Таркибий қисмлар аналитик кимёси нима?
3. Сифат ва миқдор анализи деганда нималарни тушунасиз?
4. Топиш ва аниқлаш тушунчалари нималарни билдиради?
5. Динамик аналитик кимё нима? У қандай мақсадларда қўлланилади?
6. Локал-таксимланиш анализи нима? У қандай усуллар ёрдамида амалга оширилади?
7. Структур сифатий ва структур миқдорий анализлар нима? Улар қандай мақсадларни кўзлайди?
- 8 .Аналитик кимёнинг методологик асослари, унинг алоҳидалиги, фанлар тизимидаги ўрни, амалиёт билан алоқаларини қандай мисолларда асослаш мумкин?
9. Аналитик кимёнинг табиатшунослик, техника ва халқ ҳўжалигининг ривожланиши учун қандай аҳамияти бор?
10. Асосий аналитик муаммолар нималардан иборат?
11. Топиш чегарасининг пасайиши деганда нимани тушунасиз?
12. Аникликнинг оширилиши нимани кўзлайди?
13. Анализнинг тезкорлиги нима, у қандай таъминланади?
14. Аналитик кимёнинг асосий вазифаларини санаб беринг.

15. Микрообъектлар анализи қачон ва қаерларда қўлланилади?
16. Объектни емирмасдан текширишдан мақсад нима?
17. Локал анализ қай вақтларда ишлатилади?
18. Дистанцион анализ нима, у қачон ва қандай текширишларда қўлланилади?
19. Анализнинг қандай турларини биласиз?
20. Изотоп, элемент, функционал, структур, молекуляр ва фазавий анализ деганда нималарни тушунаси?
21. Анализнинг кимёвий, физикавий, физик-кимёвий ва биологик усуллари қандай таъминлашга асосланган?
22. Макро-, микро- ва ультрамикрoанализ нима?
23. Аналитик кимё ривожланишининг асосий тенденциялари нималардан иборат?
24. Аналитик кимё ривожланишининг асосий босқичларини санаб беринг.
25. Қадимий давр ўз ичига қайси даврни олади ва бу давр аналитик кимё тарихида қандай ўрин тутди?
26. Аналитик кимёнинг ривожланишида алкимё даври қандай аҳамиятга эга?
27. А.Р.Беруний ва А.Р.Хазинийлар аналитик кимё ривожланишига қандай ҳисса қўшишган?
28. Ибн Синонинг қайси ишлари кимё тарихида муҳим ўрин тутди?
29. Кимё тарихида ятрокимё (медицина кимёси) даври қандай ўрин тутди? Бу даврда аналитик кимёга қандай тушунчалар киритилди?
30. Чўқтириш, чўкма тушунчаларини фанга қимлар киритган?
31. Р.Бойль аналитик кимё ривожланишига қандай ҳисса қўшган?
32. Фанга кимёвий анализ тушунчасини қим киритган ва бу олимнинг яна қандай ишларини биласиз?
33. Флогистон даврида аналитик кимё қандай тушунчалар билан бойитилди?
34. Фанда қумушни аниқлашда хлориддан, темирни аниқлашда берлин лазуридан фойдаланишни қим киритган?
35. Ломоносов, Ловиц, Бергман ва бошқа олимларнинг қандай ишларини биласиз?
36. Систематик анализ дастлаб қим томонидан ишлаб чиқилган ва унинг ривожланишига қимлар сезиларли ҳисса қўшган?
37. Кимёвий метрологияга қим асос солди?
38. Органик моддаларнинг элемент анализи соҳасида қимлар қандай ишларни амалга оширдилар?
39. Сифат анализини миқдорий анализдан фарқлаш лозимлигини қим кўрсатди?
40. Илмий кимё даври қайси кашфиётлар ва қонунларнинг очилиши билан бошланди? Бу даврда аналитик кимёнинг ривожланиши қандай янгиликларни ўз ичига олади?
41. Титриметрик анализ қим томонидан, қачон ва қай тарзда тақлиф этилди?
42. Бунзен ва Кирхгоф аналитик кимёга қандай усулни киритдилар?
43. Органик реагентлар аналитик кимёга дастлаб қимлар томонидан киритилган?
44. П.Бугер, И.Ламберт ва А.Берлар фанга қандай қонунни киритишган?
45. Аналитик кимё ривожланишининг ҳозирги даври қайси усулларнинг очилиши билан боғлиқ?
46. Хроматография усулини аналитик кимёга қим ва қачон киритган?
47. Гравиметрия усулининг ривожланишига қимлар салмоқли ҳисса қўшган?
48. Аналитик кимёнинг ривожланишига қўшган қайси улкан ҳиссалари учун қимлар Нобель мукофоти олишган?
49. Аналитик кимёнинг Ўзбекистонда ривожланиши ҳақида нималарни биласиз?
50. Аналитик кимёнинг ривожланишини таъминлашда қайси олимларнинг қандай қўлланма ва дарсликлари муҳим ўрин эгаллаган?

2. КИМЁВИЙ АНАЛИЗНИНГ МЕТРОЛОГИК АСОСЛАРИ

Кимёвий анализ босқичлари. Аналитик кимёда эритмалар, эритмалар концентрацияси. Анализ усули ва схемаси, уларни танлаш. Усулларнинг селективлиги, сезгирлиги, аниқлиги ва тезкорлиги. Анализнинг таннархи, автоматлаштирилиши. Анализнинг мутлақ (эталонсиз) ва nisбий усуллари. Аналитик белги (сигнал). Ўлчаш, усуллари ва воситалари. Ўлчаш натижаларининг ҳақиқийлиги, уларни таъминлайдиган асосий таъминотлар ва усуллар. Анализда хатолар, турлари. Систематик ва тасодифий хатолар. Айрим анализ босқичларининг хатолари. Анализ натижаларини статистик ишлаш.

Ўртача қиймат, четлашиш, дисперсия, стандарт четлашиш, Нормал, t ва F тақсимотлар. Регрессион ва корреляцион анализ. Энг кичик квадратлар усулидан даражаси чизмасини ҳосил қилишида фойдаланиши. Натижаларнинг тўғрилиги, қайта такрорланувчанлиги, аниқлаш чегараси, миқдорий аниқлашларнинг қуйи ва юқори чегаралари. Тўғрилиқни баҳолаш усуллари: стандарт намуналар, қўшимчалар, тортимни ўзгартириш, бошқа анализ усуллари билан таққослаш. Стандарт намуналарни тайёрлаш, шаҳодатлаш, улардан фойдаланиши. Анализ объекти ва мақсадига кўра метрологик баҳолаш усуллари қўйиладиган талаблар. Анализ натижаларининг қайта такрорланувчанлиги ва тўғрилигини ошириш усуллари. Аналитик хизматни метрологик таъминлаш, асбоб, восита ва лабораторияларни метрологик шаҳодатлаш.

2.1. Кимёвий анализ босқичлари. Кимёвий анализ мураккаб, кўп босқичли жараён бўлиб, ўз ичига вазифанинг қўйилиши, анализ усули ва схемасини танлаш, намуна олиш, уни анализга тайёрлаш, анализни бажариш, натижаларни математик ишлаш, уларни тақдим этиш ва сақлаш босқичларини олади. Анализдан кутилган охириги натижа модданинг миқдори, тақсимлиниши ёки тузилиши билан боғлиқ.

2.2. Модда миқдори ва эритмалар концентрациялари. Кимёда модда миқдорининг ўлчов бирлиги сифатида *моль* қабул қилинган. Ҳар қандай модданинг бир моль миқдорида Авогадро сонига ($6,02045 \cdot 10^{23}$) тенг бўлган заррачалар (молекула, ион, функционал гуруҳ, молекуланинг қисми, ассоциат, радикал) бўлади. Бу қиймат санаш мумкин бўлмаган микрообъектларнинг миқдорини баҳолаш учун қулайдир. Модда миқдорининг белгиси сифатида *n* қабул қилинган бўлиб, у

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

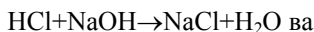
формула ёрдамида (бу ерда *m* - модда массаси, *g*; *M* - модданинг моляр массаси, *g/моль*) топилиши мумкин. Модда эквивалентининг моляр массаси тушунчаси ҳам аналитик кимёда кенг ишлатилади.

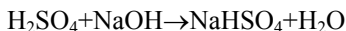
Модда эквивалентининг моляр массаси

$$\mathcal{E} = \frac{M}{B}$$

(бу ерда \mathcal{E} – модда эквивалентининг моляр массаси, *B* – модданинг негизлиги ёки реакцияларда қатнашадиган электронлар сони) формула билан ифодаланади. Модданинг моляр массаси сон жиҳатидан унинг нисбий молекуляр массасига тенг қилиб, граммларда олинадиган массасидир. Шундай қилиб, модда эквивалентининг моляр массаси унинг нисбий молекуляр массасининг негизлиги ёки тегишли реакцияда қатнашувчи электронлари сонига нисбати бўйича аниқланади.

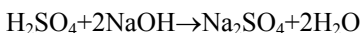
Масалан,





реакциялар учун HCl ва H_2SO_4 эквивалентининг моляр массалари

$$M = \mathcal{E},$$



реакция учун

$$\mathcal{E} = \frac{1}{2} M,$$



реакция учун

$$\mathcal{E} = \frac{1}{5} M$$

(бу ерда $1/2$, $1/5$ – қийматлар эквивалентлик омиллари бўлиб, $f_{\text{экс}}$ билан белгиланади) формулалар билан ҳисобланади.

Газсимон моддалар учун модда миқдори

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

(V - газнинг ҳажми, $л$; V_o - газнинг моляр ҳажми, $22,4 л$ га тенг) формула ёрдамида топилади. Аналитик кимёда, шунингдек, моляр заряд (Q) қийматидан ҳам фойдаланадилар, у бир зарядли заррачалар учун $96485 Кл/моль$ бўлиб, z зарядли заррачалар учун $Q = zF = z96485$ га тенг бўлади.

Аналитик кимёда, кўпинча, моляр ва нормал концентрацияли эритмалар билан ишланади. Айрим ҳолларда, улушли концентрациялар ҳам ишлатилади. Шунинг учун уларни билиш эритмалар тайёрлашда муҳим аҳамиятга эга. *Моляр концентрация* (c_M) – эриган модда *моль* миқдорининг унинг ҳажмига ($л$, $дм^3$) бўлган нисбати

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

билан ифодаланади (*моль/л*, *моль/дм³* ёки *M*). Модда эквивалентининг моляр массаси асосида тайёрланадиган эритмаларга *нормал эритмалар* дейилади. *Нормал концентрация* (c_N , N) - эриган модда эквивалентли моляр массасининг унинг ҳажмига ($л$, $дм^3$) нисбати билан ифодаланади. *Масса улушли (фойиз) (ω) концентрациядан* ҳам кенг фойдаланилади:

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

бу ерда m' – эритманинг умумий массаси, $г$). Шунингдек, *ҳажмий, моль улушли концентрациялардан* ҳам фойдаланадилар:

$$\varphi = \frac{V}{V'} \text{ ва } \chi = \frac{n}{n'},$$

бу ерда n' – модданинг умумий миқдори, моль; V' – эритманинг умумий ҳажми, л, мл.

Моляль концентрация тушунчаси ҳам мавжуд бўлиб (ҳароратга боғлиқ эмас), у аналитик кимёда жуда кам ишлатилади. Булардан ташқари, миллион улуш (*ppm*), миллиард улуш (*ppb*), триллион улуш (*ppt*), титр (1 мл эритмадаги модданинг граммлар сони, *г/мл*) сингари концентрация ифодалари ҳам кенг қўлланилади.

2.3. Анализ усули ва схемасини танлаш. Моддани анализ қилишдан олдин анализдан кўзда тутилган мақсад ва буюртмачининг қўйган вазифаси аниқ бўлиши керак. Ушбу мақсад ва вазифалардан келиб чиққан ҳолда аналитик ўз ихтиёрида бўлган усуллардан энг қулай, аниқ, арзон, сезувчанлиги ва селективлиги текширилаётган моддани анализ қилиш учун етарли бўлган усулни танлайди. *Анализ усули* деганда, анализнинг негизига қўйилган текширишнинг умумий тамойиллари тушунилади. Танланган усул муайян методикалар асосида анализни бажаришни кўзда тутлади. *Методика* – анализни бажаришнинг барча шарт-шароити, амаллари ва босқичларини батафсил камраб олади. Ҳар қандай моддани анализ қилиш учун усул танлашда текшириладиган модданинг объект таркибида тахминан қанча миқдорда эканлигини билиш муҳим ҳисобланади. Бу, айниқса, аниқлашнинг пастки чегарасини ҳисобга олиш учун зарурдир. Танланадиган усулнинг сезувчанлиги модданинг объектдаги миқдоридан юқори бўлиши керак. Турли хил усуллар турли сезувчанликка эга. *Сезувчанлик* – аниқланадиган модданинг берилган усул ёрдамида топилиши мумкин бўлган энг кам миқдоридир. Анализ учун турли табиий, ишлаб чиқариш, озик-овқат, атроф-муҳит, криминалистик, археологик, тиббий ва бошқа объектлар олиниши мумкин. Ҳар бир объект муайян хусусиятларга эга. Анализ усули, методикаси, схемаси танланганда, шу хусусиятлар ҳисобга олиниши керак. Энг аввало, объектнинг агрегат ҳолати, эрувчанлиги, учувчанлиги, намлиги, барқарорлиги, унинг таркибида бошқа таркибий қисмларнинг бўлиши, ҳар бир таркибий қисмнинг, шу жумладан, асосий модданинг кимёвий хоссалари муҳим аҳамиятга эга. Текшириладиган объектнинг таркибидаги таркибий қисмлардан қайси бири аниқланиши кўзда тутилганлигига мос равишда усулнинг *селективлиги (танловчанлиги)* ҳақида фикр юритилади. Объектнинг тахминий кимёвий таркиби, ундаги моддаларнинг кимёвий хоссалари ва турли ҳалақит берувчи омилларни билган ҳолда, селективлиги юқори бўлган усул танланиши керак. *Усулнинг селектив-*

лиги бегона моддалар иштирокида топиладиган ёки аниқланадиган моддани анализ қила билиш хусусиятидир. Берилган усул, реакция ёки методика ёрдамида фақат битта моддани топиш (аниқлаш) мумкин бўлса, бу ўзига хослик тушунчаси билан умумлаштирилади. Анализ давомида унинг ўтказилиш шароити, реагентлар концентрацияси, эритувчи, эритманинг pH қиймати, халақит берувчи таркибий қисмларни ажратиш, ниқоблаш ва бошқа шароитларни ўзгартириб анализнинг селективлигини ошириш мумкин. Усулнинг селективлиги билан бир қаторда унинг мураккаб таркибли моддаларни анализ қилиш учун қўлланилишини кўрсатадиган *умумийлиги* ҳам муҳим ҳисобланади. Масалан, айрим усуллар 10–15, ҳатто 25–30 та ва ундан зиёд моддаларни бир вақтнинг ўзида аниқлашга имкон беради (хроматография, квантометрлар). Анализнинг *аниқлиги* тушунчаси ҳам унинг муҳим катталикларидан ҳисобланади. Анализнинг аниқлиги тўғрилиқ ва қайта такрорланувчанликни ўзида акс эттирадиган катталикдир. Аниқ натижа олинди, деганда, унинг тўғрилиги, олинган ҳар бир қийматнинг ўзаро бир-бирига мос келиши тушунилади. Аниқлик, кўпинча, фойизларда нисбий хато тарзида ифодаланади. Анализ натижасининг аниқлиги текшириладиган модданинг табиати ва анализнинг мақсадидан келиб чиққан ҳолда белгиланади. Масалан, кўпчилик ҳолларда, 5–10 % хато катта саналмайди, айрим ҳолларда эса 0,5 % хато ҳам жуда катта ҳисобланади. Бу қўйилган вазифадан ва анализ объектининг табиатидан келиб чиққан ҳолда белгиланади. Ярим ўтказгич моддалар анализида йўл қўйиладиган хато 0,1 % дан кичик бўлиши керак, чунки жуда оз миқдор бегона жинс ҳам унинг физикавий хоссаларини ёмонлаштиради. Агар гравиметрия усулининг аниқлиги 0,05–0,2 %, титриметрик анализники 0,1–0,5 % бўлса, кулонометрик анализнинг аниқлиги эса 0,001–0,01 %.

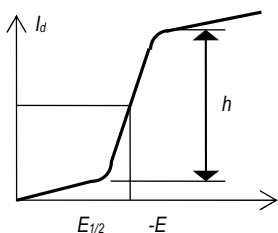
Ҳамма вақт ҳам юқори аниқлик билан анализ қилиш шарт эмас, зарур бўлмаган ҳолларда аниқликни ошириш учун интилиш анализ вақтини чўзиши ва уни қимматлаштириши мумкинлиги ҳисобга олиниши керак. Ҳисоблашлар ва тажрибаларнинг кўрсатишича, хатони 10 марта камайтириш вақтнинг 20 марта ошишига олиб келади. Шунинг учун ҳам ҳар бир конкрет анализ талабларидан келиб чиққан ҳолда, аниқлик танланиши керак.

Анализнинг *тезкорлиги* халқ хўжалиги, саноат ишлаб чиқариши ва бошқа соҳалар учун катта аҳамиятга эга. Ишлаб чиқаришда технологик жараён қанча қисқа бўлса, анализ вақти ҳам шунча қисқа бўлиши керак, акс ҳолда, кўплаб яроксиз маҳсулот ишлаб чиқарилиши мумкин. Бу эса иқтисодиёт ва халқ хўжалигига катта зарар етказиши мумкин. Бу эса иқтисодиёт ва халқ хўжалигига катта зарар етказиши мумкин. Масалан, касалди шундай ҳолат тиббиётда ҳам кузатилиши мумкин.

ликни белгилайдиган моддаларни аниқлаш қанча тез амалга оширилса, оғир аҳволдаги касалларга ташхис қўйиш ва уларни қутқариб қолиш шунча тез ва осон бўлади. Айрим анализ усуллари жуда қисқа вақт ичида натижа бера олади. Масалан, квантометрлар 20-30 элементни бир неча секундда анализ қила олади. Замонавий иономерлар ёрдамида ионларни бир минутдан қисқа вақт ичида аниқлаш мумкин. Ҳар қандай анализни бажарганда, вақтнинг талай қисми моддани анализга қулай бўлган ҳолатга ўтказиш учун сарфланади. Шу боис, селективроқ усул танланса, анализ вақти анча қисқариши мумкин. Бажариладиган ҳар қандай анализ мумкин қадар *арзон* бўлиши керак. Анализнинг *таннархи* муҳим катталик бўлиб, унга реактив, жиҳоз, асбоб, аналитикнинг иш вақти, объектнинг нархи ва бошқалар таъсир кўрсатади. Қиммат асбоб ва реактивлар ёрдамида қилинадиган анализ ҳам қиммат бўлади. Гравиметрия, титриметрия, потенциометрия, кулонометрия, колориметрия ва бошқа қатор усуллар арзон ҳисобланади. Вольтамперометрия, спектрофотометрия ва бошқа айрим усулларда қўлланиладиган асбоблар анча қиммат бўлганлиги учун бу усуллар ёрдамидаги анализ ҳам қиммат бўлади. ЯМР, ЭПР ва бошқа қатор усуллар анча қиммат асбоблар ёрдамида бажарилганлиги учун анализлар ҳам анча қиммат туради. Шунинг учун ҳам анализни арзонлаштириш ва қисқа муддат ичида бажариш зарурати доимо аналитик кимёда кун тартибидаги вазибалардан саналиб келган. Саноатда, кўпинча, кўп сонли анализлар бажарилади. Айрим ҳолларда заҳарли, радиоактив моддаларни, космик объектлар, океан ва денгизлар ости объектлари ва бошқаларни анализ қилишга тўғри келади. Бундай вақтда анализни *автоматлаштириш* муҳим бўлади. Анализни автоматлаштириш жуда ўхшаш, зерикарли ишларни бажариш учун автоматик роботлардан фойдаланишни тақозо этади. Автоматик анализ анча арзон ҳам бўлади. Шунингдек, автоматик анализни *масофадан туриб (дистанцион анализ)* амалга ошириш мумкин. Шунинг учун ҳам анализни автоматлаштириш қимматбаҳо бўлишига қарамасдан ҳозирги вақтда аналитик кимё олдида кескин бўлиб турган масалалардан ҳисобланади. Биз юқорида қараб чиққан масалалардан ташқари, анализ усули ва схемасини танлашда санъат асарлари, археологик объектлар, суд экспертизаси, турли тақинчоқлар ва бошқалар анализида *намунанинг ташқи кўринишини бузмасдан (деструктив анализ)* текшириш муҳим ҳисобланади. Бундай мақсадларда рентген флуоресцент ва ядро физикавий усуллар, лазер спектроскопияси ва бошқалардан фойдаланилади. Айрим ҳолларда *локал анализ*нинг ўрни бекиёсдир. Бунга юпқа қатламли пленкаларни қатламлаб текшириш, суд экспертизаси, кўлэмаларни идентификациялаш, турли буюмлардаги доғларнинг

таркибини аниқлаш, археологик, геологик ва бошқа намуналарни текшириш кабиларни киритиш мумкин. Бундай анализга усулнинг фазовий ажрата олиши, яъни намунанинг яқин жойлашган соҳаларини фарқлаши каби янги талаблар қўйилади. Ҳозирги вақтда замонавий усуллар 1 мкм юза ва 1 нм чуқурликни текшириш имконини беради. Локал анализни амалга ошириш учун рентгеноспектрал анализнинг электрон зондли микроанализаторларидан, лазерли атом-эмиссион ва масс-спектрометрик усуллардан фойдаланадилар. Биз юқорида қараб чиққан масалалар жуда муҳим бўлиб, уларни ҳал қилиш анча мураккабдир. Бундай мураккаб масалаларни ҳал этишда тажрибаларни режалаштириш ва оптималлаш, шунингдек, замонавий ЭХМ техникаси аналитикка ёрдамга келади.

2.4. Таҳлилий жараёнлар ва ахборотлар. Анализ давомида модданинг сифат ва миқдорий таркиби ҳақида ахборот – маълумот олингани учун уни *ахборот олиш жараёни* деб қараш мумкин. Бундай ахборот кўз билан кузатиш ёки бирор асбобда ўлчаш билан боғлиқ. Тўпланган ахборот *аналитик белги (сигнал)* бўлиб ҳисобланади.



2.1-чизма. Полярограмма.

ИЮПАК нинг тавсиясига кўра *аналитик белги* аниқланадиган модданинг объект таркибидаги миқдори билан бевосита боғлиқ бўлган, таҳлилнинг охириги босқичидаги ўлчанган физикавий катталиқнинг ўртача қийматидир. Одатда, бу қиймат масса ёки концентрация билан боғлиқ бўлади. Тортиш натижалари, моддаларнинг спектрлари, потенциал ёки электр ўтказувчанлиги, ток қиймати, электр миқдори, оптик зичлик ва бошқалар аналитик белгилардир. Кимёвий сифат анализда эритма рангининг ўзгариши ёки ранг пайдо бўлиши, чўкма тушиши ёки газ ажралиб чиқиши ҳам аналитик белгилардир. Ҳар қандай аналитик белги модда, унинг таркиби ва ҳоссалари ҳақида жуда катта ахборот беради. Бу ахборот асосида кўплаб масалаларни ҳал қилиш мумкин. Мисол тариқасида полярографик тўлқинни (2.1-чизма) олиб қарасак, у модданинг сифатий ($E_{1/2}$) ва миқдорий (I_d ёки h) таркибларидан ташқари, унинг ҳоссалари, турли хил константалари ҳақида маълумот беради. Аналитик кимёда таҳлилий белгини олишнинг кенг тарқалган усули *ўлчашидир*. Эритманинг ҳажми, модданинг массаси, потенциали, оптик зичлиги, тўлқин узунлиги, pH , ярим тўлқин потенциали, диффузион ток, электр ўтказувчанлик, қаршилик ва бошқаларни ўлчаш бунга мисол бўла олади. Ўлчаш ҳақидаги фан бўлмиш *кимёвий метрология* нуктаи-назаридан кимёвий таҳлил модданинг кимёвий таркибини ўлчашдир.

Аналитик белги модданинг таркиби билан боғлиқ бўлиб, уни математик жиҳатдан $y = f(x)$ шаклида тасвирлаш мумкин, бу ерда y – аналитик белги; x – модданинг миқдорини белгиловчи катталиқ, масалан, концентрация. Ўлчаш натижаси формула, жадвал ёки чизма шаклида тасвирланиши мумкин. Аналитик сигнал фойдали ва аралашган киришмалар белгилари, ўлчашдаги шовқинлардан ташкил топади. Тадқиқотчи–аналитик уларнинг таъсирини мумкин қадар камайтириш чораларини кўриши керак. Бегона моддалар ва шовқинлар таъсирини камайтириш учун *халис (салт) тажриба* ўтказилади. Ҳар иккала тажрибада олинган натижалар фарқи фойдали белгига мос келади.

Метрология нуктаи-назаридан кимёвий таҳлилнинг қуйидаги хусусиятларини келтириш мумкин: 1) Бир модданинг миқдорини аниқлаётганда, кўпинча, кўп моддалар ўлчанаётган бўлади. Шунинг учун ҳам ўлчашдан олдин модданинг таркибини билишга тўғри келади. Сифатий таҳлилнинг миқдорий таҳлилдан олдин бажарилиши ҳам шундан. 2) Ўлчашнинг ўзи, кўпинча, бевосита бўлмайди. Одатда, у ёки бу заррачаларнинг сони эмас, балки массаси (гравиметрия), ҳажми (титриметрия), потенциали (потенциометрия) сингарилар ўлчанади. Юқорида кимёвий таҳлилнинг кўп босқичли, кўплаб амаллардан иборат бўлиши кўриб ўтилди. 3) Кимёвий анализ вақтида текширилаётган объект таркибида бир неча модда бўлганлиги учун бир таркибий қисм иккинчисига албатта таъсир кўрсатади. Бу таъсир муайян хатоларга олиб келади. Анализ натижалари тўғри бўлиши учун хатолар мумкин қадар кам бўлиши, уларнинг олди олинishi, юзага келган хатолар эса ҳисобга олинishi ва баҳоланиши зарур.

Ўлчашнинг турли усул ва воситалари мавжуд. Аналитик кимёда массани ўлчаш учун техник, аналитик ва микрокимёвий тарозилардан фойдаланилади. Кўплаб ўлчашлар аналитик тарозиларда бажарилади, техник тарозилар ёрдамчи восита сифатида қўлланилади, чунки техник тарозилар $0,01$ г аниқликкача, аналитик тарозилар эса $0,0001$ г аниқликкача тортиш имконини беради. Жуда кам миқдор моддаларни аниқлашда асосий ўлчов воситаси сифатида микроаналитик тарозилар ($0,000001$ г аниқликкача ўлчайди) ишлатилади. Эритма ва суюқликларнинг ҳажмини ўлчаш учун турли ҳажм ва аниқликка эга бўлган ўлчов колба, пипетка, бюретка, цилиндр, мензурка ва бошқалардан фойдаланилади. Аналитик кимёда модданинг таркиби ҳақидаги хулоса ўлчаш натижаси асосида қилинади, шунинг учун ҳам у мумкин қадар аниқ бўлиши керак. Ўлчаш натижаларининг тўғрилигини ва ишончлилигини таъминлаш учун тегишли қоида ва усуллардан фойдаланилади. Масалан, тортиш натижаларининг

аниқлиги ва ишончилигини таъминлаш учун тортиш қоидаларига тўлиқ риоя қилиш, бир анализ доирасида фақат бир тарози ва тошлардан фойдаланиш, тортишни бир хил ҳароратда ўтказиш, ҳарорат ўзгарганда уни ҳисобга олиб, анализ натижасига тузатишлар киритиш зарур бўлади.

2.5. Аналитик кимёда хатолар. Ҳар қандай ўлчашда у ёки бу хатога йўл қўйилади. Хато тушунчаси оддий тушунчадай кўринса-да, у жуда мураккаб, назорат қилиш жиҳатидан тўлиқ тушуниб етиш ва олдини олиш қийин бўлган ҳодисадир. Ҳозирги вақтда хатоларни турлича синфлайдилар. Кўпинча хатолар ўзаро уйғунлашиб кетади. Қуйида хатоларнинг кўп тарқалган кўринишларини қараб чиқамиз:

1. *Ифодалаш (ҳисоблаш)* усуллари бўйича хатолар мутлақ (абсолют) ва нисбий хатоларга бўлинади. *Мутлақ хатолар* стандарт четлашиш, *нисбий хатолар* нисбий стандарт четлашиш, фойизлар билан ифодаланади.

2. Таркибий қисмнинг ҳақиқий қийматидан юқори ёки пастлигини кўрсатиш бўйича хатолар *мусбат* ва *манфий* хатоларга бўлинади.

3. Ўлчанадиган қиймат билан хатонинг боғлиқлигига кўра хатолар *доимий* (ўлчанадиган қийматга боғлиқ бўлмаган) ва *мутаносиб* (ўлчанадиган қийматга мос) хатоларга бўлинади.

4. Юзага келиш сабабларига кўра хатолар *систематик*, *тасодиқий* ва *қўпол хатоларга* бўлинади.

5. Юзага келиш манбаларига кўра хатолар: *асбоб*, *реактив*, *услубий*, *намуна олиш* хатоларига бўлинади.

Булардан ташқари *объектив* ва *субъектив*, *чегара*, *йўл қўйиладиган*, *кафолатли*, ҳар бир усулнинг ўзига хос ва бошқа хатолар ҳам учрайди.

Тасодиқий хатолар – келиб чиқиши маълум бир қонуниятга асосланмаган, катталиги ва ишораси номаълум бўлган хатолардир. Тасодиқий хатолар аналитикнинг ўзига боғлиқ бўлмаган ташқи факторлар, масалан, ҳарорат, намликнинг ўзгариши, лаборатория ҳавосининг ифлосланиши, биноларнинг тебраниши, ток манбасида кучланишнинг ўзгариши ва бошқалар билан боғлиқ. Улар статистик усуллар ёрдамида ҳисобга олиниши ва баҳолаши мумкин. У ёки бу даражада тасодиқий хатоларнинг олдини олиш мумкин, айниқса, қўпол хатоларнинг олдини олиш осон. Бунинг учун анализ астойдил, диққат билан ўтказилиши, эритма ёки моддалар тўкиб юборилмаслиги, ўлчаш натижалари аниқ ёзиб олиниши, ҳисоблашлар аниқ бажарилиши зарур. Ўлчаш натижаларини баҳолашда уларнинг ёзилиш тартиби жуда муҳим ҳисобланади. Масалан, техник тарозида тортиш натижаси билан аналитик тарозида тортиш натижалари ҳар хил ёзилиши ҳисобга олиниши

даркор. Масалан, натижа 2,5 ёки 2,50 ε деб ёзиб олинган бўлса, бу техник тарозида тортилганликни, 2,5000 ε тарзида ёзиб олинган бўлса, аналитик тарозида тортилганликни кўрсатади.

Систематик хатолар – катталиги доимий бўлиб, маълум қонуният бўйича ўзгарадиган хатолардир. Систематик хатоларнинг олдини тузатиш киритиш орқали олиш мумкин. Агар ўлчаш бир тарози (ва тошлардан) ёки асбобдан фойдаланиб ўтказилса, систематик хато йўқолади. Систематик хатоларга қуйидагиларни киритиш мумкин: *Услубий (методик) хатолар* – қўлланилаётган анализ усули ва реакциянинг хусусиятлари (масалан, аниқлаш асосланган реакциянинг микдорий жиҳатдан тўла бормаслиги, чўкманинг қисман эриши, чўкма билан бегона киришмаларнинг биргалашиб чўкиши), айрим амалларни бажариш кетма-кетлигига қатъий риоя қилинмаслиги, амалларнинг аниқ бажарилмаслиги, чўкманинг қиздирилганда қисман парчаланиши, эриб кетиши ёки учиб кетиши, модданинг гигроскопиклиги кабиларга боғлиқ. *Асбобларга боғлиқ хатолар* – асбобнинг ҳақиқий қийматдан силжиши, масалан, тарози ноль нуқтасининг нотўғрилиги, тошлар массаларининг номиналдан фарқи сингарилар туфайли пайдо бўлади. *Реактивларга боғлиқ хатолар* – тайёр ёки тайёрланган реактивлар концентрацияларининг ҳақиқий қийматдан фарқ қилиши натижасида юзага келиши мумкин.

2.6. Анализнинг қайта такрорланувчанлиги ва тўғрилиги. Анализ вақтида натижанинг тўғри бўлишини таъминлаш учун бир неча параллел тажрибалар ўтказилади. Параллел тажрибаларда олинган натижалар ўзаро бир-бирига тўғри келса, натижалар қайта такрорланувчан ҳисобланади. Қайта такрорланувчанлик математик статистика усуллари ёрдамида баҳоланади. Барча анализ усуллари олинadиган натижаларнинг тўғрилигига кўра *мутлақ (эталонсиз)* ва *нисбий* усулларга бўлинади. Мутлақ усуллар қаторига гравиметрия, бевосита кулонометрия сингари усулларни киритиш мумкин. Анализ усуллари ва натижаларнинг *тўғрилиги (E)* анализ вақтида олинган қиймат (x_a) билан модда таркибидаги аниқланаётган таркибий қисмнинг ҳақиқий қиймати (x) орасидаги фарқ билан ифодаланади:

$$E = x_a - x.$$

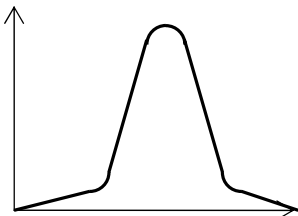
Бу фарқ қанча кичик бўлса, натижа шунча тўғри ва хато шунча кичик бўлади. Тўғриликни ифодаловчи ушбу тенглама *абсолют хатони* ҳам ифодалайди. Ҳақиқий деб қабул қилинган x қиймат аслидан фарқ қилиши ҳам мумкин. Бундай ҳолларда нисбий хатодан фойдаланилади. *Нисбий хато* деб, абсолют хато (E) нинг ҳақиқий (x) қиймат ёки

аниқланаётган ўртача қийматга (\bar{x}) нисбатининг процент ифодасига айтилади:

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

Қайта такрорланувчанликни баҳолаш учун бир хил шароитда тажрибани бир неча марта такрорлаш ва олинган натижаларни солиштириш керак. Олинган натижаларнинг тўғрилиги ва қайта такрорланувчанлигини ошириш учун анализда қўлланиладиган асбоб, реактив ва эритмалар вақт-вақти билан даражаланиб турилиши, таҳлилчилар етарли малакага эга бўлиши, тажрибахона ҳавоси тоза бўлиши, чанг ва бошқа турли ифлосликлар бўлмаслиги, бинолар имкони борича кам тебраниши зарур.

2.7. Анализ натижаларини математик статистика усуллари ёрдамида баҳолаш. Қайта такрорланувчанликни баҳолашда *математик статистика усуллари*дан фойдаланилади. Математик статистика усуллари ёрдамида олинган натижалар қайта ҳисобланади. Математик статистикада ҳар бир олинган қиймат варианты (x_i) деб юритилади.



2.2-чизма. Таксимот чизмаси.

Ўлчанган (ҳисобланган, аниқланган) қийматлар асосида арифметик ўртача қиймат (\bar{x}) ҳисобланади:

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

бу ерда n – параллел аниқлашлар сони.

Параллел тажрибалар сони қанча кўп бўлса, анализ натижалари шунча аниқ бўлади, шунинг учун ҳам

ИЮПАК тавсиясига биноан 5-9 параллел тажриба ўтказиш лозим. Параллел тажрибалар сони жуда кўп бўлганда, олинган натижаларни таксимот чизмасида тасвирлаш ўртасида максимуми бўлган чўкки ҳосил бўлишига олиб келади (2.2-чизма). Чўкки қанча симметрик бўлса, олинган натижалар шунча қайта такрорланувчан бўлади. Бу ҳол олинган ўртача қийматнинг ҳақиқий қийматга яқинлигидан ҳам далолат беради. Бундай таксимот чизмаси нормал таксимотга (Гаусс таксимоиига) мос деб қаралади. Агар таксимот чизмасида бир нечта максимумлар бўлса, ўртача қийматни бундай қийматлар асосида ҳисоблаб бўлмайди.

Шуни ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, ўртача қийматни ҳисоблашда энг паст ва энг юқори четлашган қийматларни ташлаб юбормаслик керак, акс ҳолда, ҳисобланган ўртача қиймат қўпол хатога айланиб қолиши мумкин. Бундан жуда кескин фарқланадиган тасодифий нати-

жалар мустанасно. Олинган қийматларни ошиб бориш кетма-кетлигида ёзиш орқали *медиана* (Me) (ўрталик қиймат) топилади. Масалан, анализда агар 0,69; 0,67; 0,68; 0,71; 0,70; 0,74; 0,72 қийматлари олинган бўлса, уларни ошиб бориш тартибда 0,67; 0,68; 0,69; 0,70; 0,71; 0,72; 0,74 кетма-кет ёзиб, медианга тўғри келадиган $Me=0,70$ қиймат топилади. Агар тажрибалар сони n тоқ бўлса, медиана энг ўртадаги битта қийматга (мазкур мисол), агар тажрибалар сони n жуфт бўлса, медиана энг ўртадаги иккита қиймат йиғиндисининг ярмисига тенг бўлади. Ўртача қиймат билан медиана орасидаги фарқ тақсимот чизмасидаги асимметрия ҳақида маълумот беради. Бу фарқ қанча катта бўлса, асимметрия шунча сезиларли бўлади. Тарқоклик чегарасининг бошқа ифодаси сифатида *стандарт четлашиш* ва натижаларнинг *ўзгаруши* (*вариация*) *кўлами* (R) қийматидан фойдаланадилар.

Ўтказилган параллел тажрибалар сони чекланган ҳол учун *стандарт четлашиш* қуйидагича ифодаланади:

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

Бундай ҳисобланган стандарт четлашиш (арифметик ўртача квадратик хато) *танланма тўплам* учундир. Жуда кўп сонли параллел аниқлашлар учун стандарт четлашиш ҳам ушбу формула билан ҳисобланиб, бу қиймат σ ҳарфи билан белгиланади ва *бош тўпламнинг стандарт четлашиши* деб юритилади. Стандарт четлашишнинг квадрати *дисперсия*ни ташкил этади. Тенгламининг махражидаги $f=n-1$ қиймат *эркинлик даражаси сони* дейилади. Стандарт четлашиш қиймати ўрганилаётган миқдорнинг ўзгарувчанлигини тўлиқ ифодамайди. Шунинг учун ҳам *нисбий стандарт четлашиш* (вариация коэффициентини) ҳисобланади. Бу қиймат турли ўлчов бирликларига эга бўлган тўпламларнинг ўзгарувчанлигини таққослашга имкон беради. Агар вариантлар турли қийматларга эга бўлса, *ўртачалаштирилган стандарт четлашиш* топилиши талаб этилади. Ўртачалаштирилган стандарт четлашиш ҳар бир қатор учун ҳисобланган ўртача қийматлар ёрдамида топилган четлашишлар:

$$d_i = (x_i - g)$$

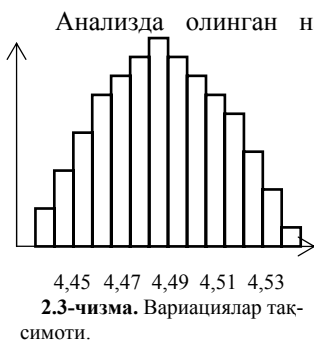
асосида қуйидагича ҳисобланиши мумкин:

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

бу ерда g – вариантлар қаторлари сони. Натижаларнинг *ўзгарувчанлик кўлами* (R) энг катта ва энг кичик вариантлар орасидаги фарқ бўлиб, унинг ишончилиги параллел тажрибалардан олинган натижаларнинг *танланмасига* боғлиқ.

Эҳтимоллар назариясида ҳодиса тушунчаси муҳим тушунча бўлиб, у рўй берадиган ва рўй бермайдиган воқеаларни ўз ичига олади. Барча ҳодисалар *муқаррар, мумкин бўлмаган ва тасодифий ҳодисаларга* бўлинади. Маълум шарт-шароит бажарилганда албатта рўй берадиган ҳодиса *муқаррар ҳодиса* дейилади. Маълум шарт-шароит бажарилганда мутлақо рўй бермайдиган ҳодиса *мумкин бўлмаган ҳодиса* дейилади. Маълум шарт-шароит бажарилганда рўй бериши ҳам, рўй бермаслиги ҳам мумкин бўлган ҳодиса *тасодифий ҳодиса* дейилади. Кузатилаётган ҳодисанинг рўй беришига имкон берувчи ҳоллар сонининг (m) ҳамма рўй бериши мумкин бўлган ва биргаликда бўлмаган тажрибаларнинг умумий сонига (n) нисбати тасодифий ҳодисанинг эҳтимоли дейилади:

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



Агар қандайдир x тасодифий миқдор $-\infty$ дан $+\infty$ гача бўлган барча қийматларни қабул қила олса, бу миқдор эҳтимолининг зичлиги

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

бўлади, бу ерда \bar{x} – вариантларнинг ўртача арифметик қиймати; $e=2,71828$ (натурал логарифм асоси); σ - бош тўплам учун стандарт

четлашиш; $\pi=3,14159$. Нормал тақсимот қонуни статистикада муҳим аҳамиятга эга. Узлуксиз вариацияли жуда кўп эмпирик тақсимотлар нормал тақсимотга яқинлашади. Нормал тақсимотда ўртача қиймат сон жиҳатдан медианага тенг. Тақсимотнинг ўртасидан узоқлашиш билан эгри чизиқ пасайиб боради, демак, катта фарқлар кичикларига қараганда камдир. t тақсимот (2.1-жадвал) асосида максимал хато (ts) ва ишончлилик оралиғи ҳисобланади:

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

Бундан кўринадики, ишончлилик оралиғи $2ts$ қийматга тенг бўлар экан. Усулнинг ёки анализнинг аниқлиги қанча юқори бўлса, s қиймат шунча кичик ва, демак, ишончлилик оралиғи шунча тор бўлади. Шунини таъкидлаш ўринлики, t тақсимотнинг қиймати *ишончлилик эҳтимолига* (P) боғлиқ.

2.1-жадвал

Муқаррарлик мезонини аниқлаш учун t тақсимланиш қийматлари жадвали

$f=n-1$	$P=0,95$	$P=0,98$	$P=0,99$	$P=0,999$
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

Ишончлилик эҳтимоли қанча катта деб олинса, t қиймат кам сонли тажрибалар учун шунча катта бўлади, кўп сонли тажрибалар учун эса t қийматлар кичик бўлади. Ишончлилик эҳтимоли P олинган натижаларнинг қанча қисми Гаусс эгри чизиғи чегарасига тўғри келишини кўрсатади. Кўпинча аналитик ҳисоблашларда P қиймат 0,95 деб олинади, яъни олинган натижаларнинг 95 % қисми Гаусс эгри чизиғи чегарасига тушади, деб ҳисобланади. Агар олинган натижага бўлган талаб оширилса, P қийматни 0,98, 0,99 ёки 0,999 олиш мумкин, бунда t тақсимотнинг қиймати ошади (2.1-жадвал) ва, демак, *ишончли оралиқ* ҳам кенгайди. Ишончли оралиқ қанча кенг бўлса, натижалар шунча тарқок ва уларнинг қайта такрорланувчанлиги етарли эмас, деб ҳисобланади.

2.8. Статистик текшириш усуллари. Математик статистика усуллари натижаларни текшириш асосида хатоларни баҳолаш, анализ усули ва схемасини танлаш имконини беради. Бундай масалани ҳал қилиш учун Фишер (F) мезонидан $F = \frac{s_1^2}{s_2^2}$ фойдаланилади. Анализ

учун усул ва схема танлаш мақсадида F -мезондан фойдаланганда бир объектни анализ қилишнинг икки усули дисперсиялари олиниб, f_1 ва f_2 эркинликлар даражалари учун ҳисобланади. Ҳисобланган F қиймат (доимо катта дисперсия – s_1^2 суратга, кичик дисперсия – s_2^2 эса маҳражга қўйилади) жадвалдагисидан (2.2-жадвал) кичик бўлса, шу шартни таъминлаган усул танланади.

Бундай масалаларни ҳал қилишда Бартлет (χ^2) ва t мезонлардан ҳам фойдаланинилади. χ^2 – мезон асосида эҳтимоллик ёки такрорланувчанлик орқали ифодаланган натижаларнинг назарий қийматларга мослигини текшириш жуда қулайдир. Бунинг учун $\chi^2 = \sum \frac{(f_i - F_i)^2}{F_i}$ (бу ерда

f_i – кузатилган такрорланувчанлик; F_i – кутилган такрорланувчанлик) ҳисобланади.

Математик статистика усуллари ёрдамида қўпол хатони (Q) ҳам аниқлаш ва баҳолаш мумкин. Бунинг учун $Q = \frac{x_c - x}{R}$ ҳисобланади. Бу

ерда x_c ва x – шубҳали ажралиб турган ва унга қўшни қийматлар. Агар ҳисобланган Q қиймат жадвалдагисидан катта бўлса, қўпол хатонинг мавжудлигига шубҳа йўқ; ҳисобланган Q қиймат жадвалдагисидан кичик бўлса, қўпол хато мавжуд эмас.

2.2-жадвал

P=0,95 ишончлилик эҳтимоли учун F функция қийматлари

f_1	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
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6
	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5

2.9. Дисперсион анализ. Хатоларнинг манбалари биттадан кўп бўлса, дисперсион анализдан фойдаланилади. Бунда анализга таъсир этувчи ҳар бир омилнинг таъсир улушини ва уларнинг аналитик белгининг ўзгарувчанлигига ҳар томонлама таъсирини аниқлаш талаб этилади.

Бу анализ жараёнида белгининг ҳисобга олинган ва олинмаган турли омиллар таъсиридан умумий, хусусий (тадқиқотчи ҳисобга олган омиллар таъсиридан келиб чиқадиган) ва қолдиқ (тадқиқотчига номаълум сабабларга кўра келиб чиқадиган) дисперсияни ифодаловчи маълумотлар ҳосил бўлади. Мисол тарикасида бирор эритма титрининг T аналитиклар томонидан n ўрнатилиши олинса, усулга хос тасодифий хатолардан ташқари тарқоқликнинг асосий манбаси турли аналитиклар бўлиб, бу манба учун дисперсияни ҳисоблаш мақсадга мувофиқдир.

Агар кузатишлар қаторлари $j=1, 2, \dots, n$, ва $i=1, 2, \dots, k$ берилган бўлса, умумий ўртача

$$N = kn$$

кузатиш учун \bar{x} ва \bar{x}_i учун қуйидагини ёзиш мумкин:

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

Тенгликнинг ҳар иккала томонини квадратга кўтариб ва уларнинг i ва j қаторлар бўйича йиғиндилари топилса:

$$\sum (x_{ij} - \bar{x})^2 = \sum (x_{ij} - \bar{x}_i)^2 + \sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2. \quad (A)$$

Ушбу (A) тенгламанинг чап томони умумий ўртачадан айрим четлашишларнинг квадратларини қўшиш асосида олинган квадратлар йиғиндисидир (S). Ҳисоблашларни соддалаштириш учун қуйидаги айниятдан фойдаланиш мумкин:

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

Юқоридаги (A) тенгламанинг ўнг томонидаги ҳад тўпламлар бўйича умумий ўртача қийматдан айрим четлашишлар квадратларини қўшиш асосида олинган тўпламлараро квадратлар йиғиндисидир (S_b). Бу қиймат

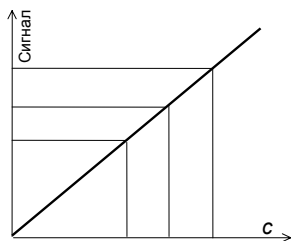
$$S_b = n \sum (\bar{x}_i - \bar{x})^2 \equiv \sum \left(\frac{\sum \bar{x}_i^2}{n} - \frac{\sum \bar{x}_i}{N} \right). \quad (D)$$

(A) тенгламанинг ўнг томонидаги биринчи ҳад тўпламлараро квадратлар йиғиндиси (S_w) бўлиб, S дан S_b ни айтириш орқали ҳосил қилинади:

$$S_w = S - S_b.$$

Барча вариантлар қийматларидан олинган умумий s^2 дисперсиядан турли ҳисобга олинган омиллар таъсиридан келиб чиқадиган s_f^2 ва тасодифий сабабларга кўра келиб чиқадиган s_t^2 дисперсиялар ажратиб

олинади, сўнгра улар (s_f^2 ва s_t^2) таққосланади. Шу асосда вариантларга турли омилларнинг кўрсатган таъсирлари фарқланади ва баҳоланади. Дисперсион анализ нормал тақсимотдан четга чиқадиган ҳар қандай хатога нисбатан жуда сезгир бўлганлиги учун уни тегишли тартибда ўзгартирилган қийматларга қўллаш мумкин. Агар $F_{\text{хис}} < F(P, f_1, f_2)$ бўлса, "ноль гипотеза" қабул қилинади. Бундай ҳолатда натижалар аниқ ва бир жинсли деб ҳисобланади. Агар $F_{\text{хис}} > F(P, f_1, f_2)$ бўлса, "ноль гипотеза" қабул қилинмайди, натижалар ноаниқ ва бир жинсли эмас, деб ҳисобланади. Бу вақтда анализ усулининг хатоси турли хусусий хатолардан иборат бўлади. Уларни хатолар тақсимои қонуни асосида қўшиб, янги анализ усулини ишлаб чиқиш ёки мазкур анализ усулини дастлабки босқичдан бошлаб такомиллаштириш мумкин. Бунинг учун хусусий хатоларни ва уларнинг сабабларини аниқлаш талаб этилади. Хатоларнинг сабаблари аниқлангандан сўнг дисперсион анализ ёрдамида уларнинг олди олинади. Бунинг учун намуна бир неча қисмларга бўлиниб, уларнинг ҳар бири бир неча текширишдан ўтказилади. Буларнинг ҳар бири яна параллел текширишларга бўлинади. Хатоларнинг олдини олишда ҳар бир анализнинг бошланиши жуда муҳимдир.



2.4-чизма. Даражалаш чизмаси.

2.10. Регрессион ва корреляцион анализ. Даражалаш чизмалари билан ишлаганда регрессион анализдан фойдаланадилар. Аналитик кимёда олинган натижаларнинг ўзаро боғлиқлигини топиш ва уни ифодалаш жуда муҳим ҳисобланади. Айниқса, даражалаш чизмалари (2.4-чизма) билан ишлашда бунинг аҳамияти катта. Кўпинча, бир неча ёки кўпроқ ўзгарувчиларнинг

боғлиқлигини баҳолаш учун регрессион анализдан фойдаланилади. Шунингдек, регрессион анализ чизмаларни ўтказишда ҳам муҳим аҳамиятга эга. 2.5-чизма регрессия чизиғини нуқталар тарқоқлиги жуда катта бўлганда ўтказишнинг тартибини тасвирлайди. Бу усулда нуқталар туташтирилгандан сўнг улар орасидаги масофа тенг иккига бўлинади ва янги нуқталар ҳосил қилинади. Янги ҳосил бўлган нуқталар туташтирилганда тўғри чизик ҳосил бўлса, шу чизик аналитикни қониктириши мумкин. Агар янги ҳосил қилинган нуқталар ҳам тўғри чизик ўтказишга яроқсиз бўлса, бу янги нуқталар яна туташтирилади. Сўнг улар оралиғи тенг иккига бўлиниб, яна янги нуқталар ҳосил қилинади. Янги ҳосил қилинган нуқталар тўғри чизикка туташтирилади. Бу амал оқибатда тўғри чизик ҳосил бўлмагунча давом эттирилиб, регрессия чизиғи ўтказишга эриши-

лади. Агар тажрибавий нуқталар сони жуда кўп бўлса, канал усули деб аталадиган усулдан фойдаланиш қулай. Бу усулнинг моҳияти шундаки, барча нуқталар чегараси тўғри чизиқлар билан белгиланиб олингандан сўнг, уларнинг тенг ўртаси топилади ва регрессия чизиғи ўтказилади.

Регрессион анализ энг кичик квадратлар усулига асосланган. Одатда ўзгармас қийматлар x ва ўзгарувчан қийматлар y билан белгиланади. Ҳар бир ўзгармас x қиймат учун нормал боғланган тасодифий y қиймат бўлиши керак. Шунинг учун ҳам ҳар бир x қиймат учун кўплаб y қийматлар мавжуд бўлади. Шунингдек, олдиндан иккита тасодифий қийматнинг ўзаро боғлиқлиги маълум бўлмаслиги мумкин. Уни текшириш учун корреляциядан фойдаланадилар. Регрессион анализга зид равишда корреляцияни ҳисоблашда ҳар иккала ўзгарувчи хатолар билан бир хил даражада боғланган бўлади.

Энг кичик квадратлар усули ёрдамида константалар аниқланади. Бунинг учун ўзгарувчилар орасидаги чизиқли боғланишдан фойдаланилади. Чизиқли боғланиш

$$Y = a + bx$$

тарзда тасвирланади ва ундаги a ва b ларни аниқлаш талаб этилади. Бунда ўлчанган y_i ва тенглама бўйича ҳисобланган Y_i қийматлар орасидаги фарқ мумкин қадар кичик бўлсин. Бу масалаларни чизма ва ҳисоблаш усуллари ёрдамида ҳал қилиш мумкин. Ўзаро боғлиқ қийматлар жуфтлари x_i ва y_i қийматлар бўлганда:

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

тенгламалар тузилади ва уларнинг чап томонида ўлчанган, ўнг томонида эса ҳисобланган қийматлар жойлашади. Ушбу икки тур қийматлар орасидаги фарқ хатони белгилайди. Агар квадратлар суммаси

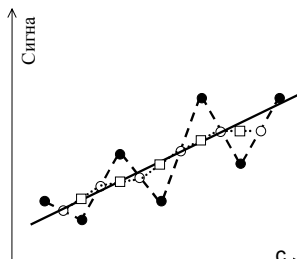
$$\Sigma(y_i - Y_i)^2 = \Sigma(y_i - a - bx)^2$$

минимал бўлса, ўлчанган ва ҳисобланган қийматлар ўзаро мос келади, дейиш мумкин. Тегишли математик амалларни бажаргандан сўнг константалар ва олдин ўлчанган қийматлар дисперсияси қуйидаги формулалар ёрдамида ҳисобланиши мумкин:

$$b = \frac{m\Sigma x_i y_i - \Sigma x_i \Sigma y_i}{m\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2}; \quad a = \frac{y_i - b\Sigma x_i}{m}; \quad s_0^2 = \frac{\Sigma(y_i - Y_i)^2}{m - 2}.$$

ва кейин баҳоланган константалар учун дисперсиялар $f=m-2$ эркинлик даражаси учун ҳисобланади:

$$s_0^2 = \frac{ms_0^2}{m\Sigma x_i^2 - (\Sigma x_i)^2} \quad \text{ва} \quad s_0^2 = \frac{s_0^2 \Sigma x_i^2}{m}.$$



2.5-чизма. Регрессия чизиғи.

Ҳисобланган константалар дисперсион анализ ёрдамида текширилади ва баҳоланади. Тасодифий хатолар кичик бўлса, x ва y қийматларнинг ўзаро боғлиқлигини аниқлаш оsonдир. Бунинг учун корреляция коэффициентини r баҳоланади:

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

Ушбу ҳисобланган қиймат жадвалдаги $m-2$ эркинлик даражаси учун олинган қиймат билан таққосланади. Агар у жадвалдаги қийматдан катта бўлса, текшириладиган қийматлар орасида боғлиқлик мавжуд, деб ҳисобланади. (Эслатма. Жадвалларни К.Доерфель. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1969 дан қаранг).

2.11. Анализнинг тўғрилигини баҳолаш усуллари. Агар систематик хатоларнинг олдини олиш мумкин бўлса, таҳлилнинг тўғрилигини баҳолаш мумкин, анализнинг тўғрилигини ҳисоблаш асосида эса баҳолаб бўлмайди. Кўпинча, тўғрилиқни баҳолаш учун тажрибавий усуллардан фойдаланилади. Бундай усуллар қаторига анализни икки ёки ундан ортик усуллар ёрдамида ўтказиш, стандартлар, қўшимчалар, анализ учун олинган намуна миқдорини ўзгартириш ва бошқаларни киритиш мумкин. 1) *Таҳлилни икки ёки ундан кўпроқ усуллар* ёрдамида ўтказиб, ҳар бир усулда олинган натижалар таққосланади. Олинган натижалар бир хил ёки яқин бўлса, натижа тўғри ҳисобланади. 2) *Стандарт намуналар* махсус давлат стандартлари асосида ишлаб чиқарилган, таркиби аниқ намуналардир. Текшириладиган модда миқдори стандарт намунани текшириш натижаси билан солиштирилади. Агар ҳар иккала натижа мос келса, усул ва методика аниқ, олинган натижа эса тўғри, деб ҳисобланади. Текширувчи ихтиёрида давлатнинг махсус стандартлари асосида тайёрланган стандарт намуналар (эталонлар) бўлмаса, уларни лаборатория шароитида тайёрлаш ва шаҳодатлаш зарурати туғилади. Эталон намуналар тайёрлаш учун тегишли модданинг тозалиги юқори, таркиби аниқ бўлган нусхаларидан фойдаланилади. Масалан, "ўта тоза", "махсус тоза", "кимёвий тоза", "анализ учун тоза" сингари нусхаларидан фойдаланиш мумкин. Тайёрланган намуна алоҳида аниқликка эга усуллардан бир нечаси ёрдамида шаҳодатланади. 3) *Қўшимчалар усули*да бир неча параллел тажрибалар ўтказилади ва ҳар бир тажриба учун олинган намунага текшириладиган моддadan аниқ ҳар хил миқдорларда қўшилади. Ҳар бир намуна анализ қилингандан сўнг қўшимчалар фарқи асосида тўғрилиқ баҳоланади. Масалан, темир (III) оксиди намунасини анализ қилганда анализ натижасига кўра унинг массаси 0,2378 г эканлиги аниқланган, шунча намунага 0,1000 г Fe₂O₃ қўшимчаси қўшилгандан сўнгги анализда 0,3375 г натижа олинган бўлса, анализ натижалари орасида фарқ 0,0997 г ни ташкил этади, бу қўшилган 0,1000 қийматга жуда яқиндир. Демак, усулнинг тўғрилиги етарли экан. 4) Анализ учун олинадиган *намуна массасини ўзгартириб туриш* асосида ҳам тўғрилиқни баҳолаш мумкин. Масалан, анализ учун 5,

10, 15 мл намуна эритмасидан олиб, уларни алоҳида-алоҳида анализ қилганда олинган натижалар мутаносиб ўзгарса, усул (методика) тўғри, деб қабул қилиниши мумкин. Таҳлилнинг тўғрилиги ва қайта такрорланувчанлигини ошириш учун қўлланиладиган асбоблар, реактив ва эритмалар, лаборатория метрологик шаҳодатланган бўлиши, таҳлилчи етарли малакага эга бўлиши, тоза ва яроқли реактивлар ишлатилиши, идишлар ва ўлчов воситалари тоза ва шаҳодатланган бўлиши, хона имкони борича камроқ тебраниши керак. Ҳар қандай кўрсатиладиган аналитик хизмат метрологик баҳоланган бўлиши зарур.

2.12. Топиш ва аниқлашнинг пастки ва юқориги чегаралари. Усул ва реакцияларнинг топиш ва аниқлаш чегаралари тасодифий қийматлар тақсимоли орқали тушунтирилиши мумкин. *Топиш чегараси* ($c_{min,p}$) – таркибий қисмнинг белгиланган ишончлилик эҳтимоли бўйича топилиши мумкин бўлган энг кам миқдоридир. Бу сифатий катталиқ бўлиб, у минимал концентрация ёки минимал миқдор (m_{min}) тушунчаси билан ҳам ифодаланади. Шунингдек, у минимал аналитик сигнал билан ҳам акс эттирилиши мумкин, бу сигнал салт тажрибанинг сигналидан сезиларли фарқ қилиши керак. Миқдорий анализда *аниқлашнинг пастки ва юқориги чегаралари* ишлатилади. *Аниқлашнинг юқориги чегараси* ($m_{ю,c_{ю}}$) берилган таркибий қисмнинг аниқланиши мумкин бўлган энг кўп миқдоридир. Бу қиймат тегишли оралиқ ёки аналитик сигнални ўлчашнинг аниқлиги билан чекланиши мумкин. Кўпчилик ҳолларда *аниқлашнинг пастки чегараси* билан иш қўрилади. *Аниқлашнинг пастки чегараси* (m_m, c_n) – берилган модданинг танланган методика ёрдамида аниқланиши мумкин бўлган энг кам миқдоридир.

2.13. Мавзун и мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Кимёвий анализнинг қандай асосий босқичларини биласиз?
2. Аналитик кимёда ишлатиладиган эритмаларнинг концентрациялари қандай ифодаланади?
3. 0,1 М (500 мл), 0,1 N (200 мл) ва 10 % лик (50 г) H_2SO_4 эритмаларини тайёрлаш учун зичлиги 1,84 г/мл бўлган 98 % лик кислотадан неча мл дан олиш талаб этилади?
4. Текшириладиган модда ва анализ усули ва схемасини танлаш нималарга асосланган?
5. Аналитик усул ва реакцияларнинг селективлиги ва сезгирлиги нима?
6. Анализ усулининг аниқлиги, қайта такрорланувчанлиги ва тўғрилиги нима?
7. Анализнинг тезкорлиги ва таннархнинг қандай аҳамияти бор?
8. Анализнинг мутлақ (эталонсиз) ва нисбий усуллари ҳақида нималарни биласиз?
9. Мусбат ва манфий хатолар деб қандай хатоларга айтилади?
10. Доимий ва мутаносиб хатолар нима?
11. Аналитик кимёда қандай хатолар учрайди? Систематик ва тасодифий хатолар деганда нимани тушунасиз? Уларнинг олдини олиш мумкинми?
12. Аналитик белги (сигнал) нима ва у қандай маълумотларни бериши мумкин?
13. Ўлчашнинг қандай усуллари ва воситаларини биласиз? Ўлчаш натижаларининг ҳақиқийлигини қандай таъминлаш мумкин?
14. Анализ натижаларини статистик ишлашда ўртача қиймат, четлашиш, дисперсия, стандарт четлашиш қандай ҳисобланади?

15. Анализ натижасида қуйидаги қийматлар олинган бўлса, $n=6$ учун стандарт четлашиш ва ишончлилик чегараларини аниқланг.

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

16. Олдинги масалада келтирилган қийматлар учун фойиз хатоларни ҳисобланг.

17. Нормал, t ва F тақсимотларнинг қандай статистик аҳамияти бор?

18. Регрессион ва корреляцион анализ қандай мақсадларда қўлланилади?

19. Энг кичик квадратлар усулининг моҳияти ва қўлланилишини айтиб беринг.

20. Натижаларнинг тўғрилиги ва қайта такрорланувчанлиги нима?

21. Аниқлаш чегараси, микдорий аниқлашларнинг қуйи ва юқори чегаралари деганда нималарни тушунасиз?

22. Тўғриликни баҳолашнинг стандарт намуналар усули нимага асосланган? Стандарт намуналар қандай тайёрланади? Стандарт намуналарни шаҳодатлаш усулларини айтиб беринг.

23. Калий перманганат эритмасининг молярлигини ўрнатиш учун стандарт ўрнатувчи сифатида тоза калий йодид ва мишьяк (III) оксид ишлатилганда қуйидаги натижалар олинган:

KJ бўйича молярлик	As ₂ S ₃ бўйича молярлик	KJ бўйича Молярлик	As ₂ S ₃ бўйича молярлик
0,44109	0,44118	0,44128	0,44117
0,44125	0,44122	0,44119	0,44124
0,44107	0,44127	0,44112	0,44122

Ҳар бир қатор учун стандарт четлашишни баҳоланг. Усуллардан бири бошқасидан фарқлими? Икки усулда аниқланган молярликлар ўзаро фарқлими?

24. Анализ объекти ва мақсадига кўра метрологик баҳолаш усулларига қандай талаблар қўйилади?

25. Анализ натижаларининг қайта такрорланувчанлиги ва тўғрилигини оширишнинг қандай усулларини биласиз?

26. Аналитик хизматни метрологик таъминлаш, асбоб, восита ва лабораторияларни метрологик шаҳодатлаш учун нима қилинади?

27. Кумуш танга анализ қилинганда, унинг таркибидаги кумушнинг масса улуши 90,04, 90,06, 89,98, 89,89, 89,96, 90,07, 90,03 % эканлиги маълум бўлди. Аниқлашнинг стандарт четлашиши ва $P=0,95$ бўлган ҳол учун ишончлилик чегараси топилсин.

28. Эритмадаги мисни аниқлаганда қуйидаги натижалар (г/л) олинган бўлса, анализнинг стандарт четлашиш ва ишончлилик чегараси ($P=0,95$) қийматлари аниқлансин: $5,3 \cdot 10^{-3}$, $5,5 \cdot 10^{-3}$, $5,7 \cdot 10^{-3}$, $4,96 \cdot 10^{-3}$, $5,8 \cdot 10^{-3}$, $5,4 \cdot 10^{-3}$, $5,3 \cdot 10^{-3}$.

29. Тупрокдаги марганецнинг микдорини аниқлашда қуйидаги натижалар (%) олинган бўлса, анализнинг стандарт четлашиш ва ишончлилик чегараси ($P=0,95$) қийматлари аниқлансин: $5,1 \cdot 10^{-2}$, $5,0 \cdot 10^{-2}$, $5,4 \cdot 10^{-2}$, $4,9 \cdot 10^{-2}$, $5,3 \cdot 10^{-2}$, $5,1 \cdot 10^{-2}$, $5,2 \cdot 10^{-2}$.

30. Бешта ферромарганец қотишмаси анализ қилинганда, намуналардаги марганецнинг масса улушлари қуйидагича бўлса, аниқлашнинг стандарт четлашиши ва медианаси баҳолансин: а) 21,78, 21,80, 20,98, 21,76, 21,59; б) 21,56, 21,58, 21,59, 21,49, 21,65; в) 21,48, 21,50, 21,53, 21,39, 21,47; г) 21,54, 21,53, 21,46, 21,51, 21,50; д) 21,37, 21,39, 21,46, 21,38, 21,50; е) 21,36, 21,49, 21,43, 21,46, 21,44.

31. Топаз анализ қилинганда, унинг таркибидаги алюминий оксидининг масса улуши: 53,98, 53,96, 53,99, 54,17, 54,08, 54,65 % эканлиги аниқланган бўлса, охириги натижа кўпол хатоми?

32. Намуна таркибидаги сульфатнинг масса улуши 15,54, 15,49, 15,51, 15,53, 16,68 % эканлиги аниқланган бўлса, охириги натижа қўпол хатоми?

33. Хлорли оҳак таркибидаги актив хлорнинг масса улуши 37,13, 37,11, 37,18, 37,46, 37,35 % эканлиги баҳоланган. Бош тўплам ($n=50$) учун ўртача қиймат 37,05 % бўлса, танланма ва бош тўпламлар ўртачалари орасида сезиларли фарқ борми?

34. Сут таркибидаги ёғнинг миқдорини аниқлашда қуйидаги натижалар олинган бўлса, аниқлашнинг стандарт четлашиш, ишончлилик чегараси, медиана қийматлари, қўпол хато бор ёки йўқлиги, мутлақ ва нисбий хато қийматлари ҳисоблансин:

Вариантлар							
А	Б	В	Г	Д	Е	Ё	И
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

3. АНАЛИЗНИНГ АСОСИЙ ОБЪЕКТЛАРИ

Анализнинг асосий объектлари. Табиий, синтетик, анорганик, органик моддалар, заҳарли ва радиоактив моддалар, биологик, тиббий ва геологик объектлар. Силикатлар, металллар, қотишмалар, металлмаслар, газлар. Асосий экологик объектлар. Сув, ҳаво, тупроқ, озиқ моддалар. Намунанинг ваколатчилиги, намуна, анализ объекти ва схемаси. Ўртача гомоген ва гетероген намуна олиш. Қаттиқ, суюқ ва газсимон моддалардан намуналар олиш, бунда ишлатиладиган қурилмалар, усуллар. Намуналарни

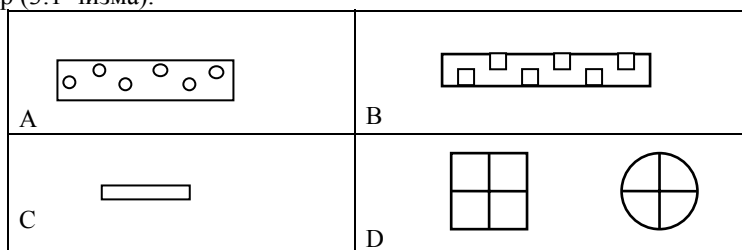
бирламчи ишлаш ва сақлаш. Моддани анализга тайёрлаш, тахминий синашлар, моддани анализ учун қўлай шаклга айлантириш. Модданинг эрвчанлигини синаш ва эрийдиган ҳолатга ўтказиш усуллари, бу жараёнда модда ифлосланишининг олдини олиш. Анализ қилинадиган модданинг таркиби ва анализнинг мақсадига кўра анализ усули ва схемасини танлаш. Анорганик ва органик моддалар атомлари, ионлари ва молекулаларини кимёвий бўлиб-бўлиб, систематик ва физикавий анализ қилиш. Анализнинг микрокристаллоскопик, томчи, куқунларни ишқалаш ва бошқа усуллари.

3.1. Анализ объектлари. Инсон атроф-теварагини ўраб олган барча моддалар, жисмлар, тирик ва ўлик олам аналитик кимёда таҳлил объектлари ҳисобланади. Уларни кимёвий, геологик, биологик, тиббий, табиий, сунъий, синтетик, саноат ва ишлаб чиқариш объектларига, моддаларнинг табиати бўйича анорганик ва органик объектларга, металллар, қотишмалар, радиоактив ва заҳарли моддаларга, металлмаслар, газлар, атроф-муҳит объектларига (сув, ҳаво, тупроқ, озик-овқат моддалар ва бошқаларга) ажратиш мумкин.

3.2. Ваколатли намуна. Ҳар қандай объектни текшириш учун, энг аввало, ундан таркиби ушбу объектга мос бўлган намуна ола билиш зарур. Ўтказиладиган анализнинг натижаси текшириш учун намунанинг қанчалик тўғри олинганига боғлиқ. Намуна қанчалик тўғри олинган бўлса, анализ натижаси шунча тўғри ва аниқ бўлади. Агар намуна объектни ҳар жиҳатдан тўла акс эттира олса, бундай намунага *ваколатли намуна* дейилади. Анализ объекти қаттиқ, суюқ ва газ ҳолатларда бўлиши мумкин. Объектнинг агрегат ҳолати, табиати, нархи ва миқдорига кўра намуна олиш турлича бўлади. Бундан ташқари анализдан кўзда тутилган мақсад ва буюртмачининг талабига қараб ҳам намуна олиш фарқланади. Одатда ваколатли намуна – ўртacha намуна ҳисобланади. Текшириш учун олинadиган намуна текшириш усули ва схемасига ҳам боғлиқ. Ҳар қандай текшириш усули ўзининг хусусиятларига эга, шунинг учун ҳам текшириш усули фақат намуна олишни белгилаб қолмасдан, анализ схемасини ҳам белгилайди. Анализ схемаси эса олинadиган намунанинг агрегат ҳолати, хоссалари ва, демак, анализ усулининг имкониятларига боғлиқ (2.3-банд). Ўртacha намуна олиш текшириладиган моддани синчиклаб қараб чиқишдан бошланади. Текширишнинг тури, усули ва мақсадидан келиб чиқиб, модда анализга тайёрланади. Анализнинг ютуғи модданинг анализга қанчалик тўғри тайёрланганлигига боғлиқ. Одатда анализни тўлиқ амалга ошириш учун текшириладиган объектнинг озгинаси етарли. Анализ натижасида текшириладиган объектнинг ўртacha таркиби аниқланади, бунинг учун ўртacha намуна олинади. *Ўртacha намуна* – кимёвий таркиби, таркибий қисмларнинг объектда тақсимланиши ва хоссалари билан текшириладиган объектга тўғри келадиган, анализ

учун етарли миқдордаги моддадир. Моддани анализга тайёрлагандан сўнг уни анализ қилишга киришадилар.

3.3. Анализ учун намуна олиш анализнинг мақсади ва объектнинг агрегат ҳолатига кўра турлича бўлади. Объектнинг таркибига кирадиган модда, атом, атомлар гуруҳлари (ион, функционал гуруҳ) ва бошқаларнинг сифат ва миқдорий таркибини аниқлаш талаб этилганда, *қаттиқ* текшириладиган намуна (объект) олдин синчиклаб қараб чиқилади, сўнг унинг тасодифий нукталаридан муайян миқдордаги модда пармалаб олинади. Ажратиб олинган намуна, зарур бўлса, махсус ховончаларда ёки тегирмонларда зарурий ўлчамгача майдаланади. Модда махсус элақлар ёрдамида эланиб, унинг зарурий ўлчамли қисмидан ўртача намуна олинади. Моддалар турли қаттиқликка эга бўлгани учун унинг бир қисми чанг ҳолида йўқотилиши ҳам мумкин. Бунинг олдини олиш учун йирик заррачалар майдаларидан ажратилиб, алоҳида майдаланади. Ўртача намуна олиш учун ажратилган улуш астойдил аралаштирилиб, доира ёки квадрат шаклида махсус идишларда бир хил қалинликда ёйилади ва тенг тўрт бўлакка бўлинади. Тенг қатламли ёйилган ва тўрт бўлакка бўлинган объектдан қарама-қарши томонлари ажратиб олинади. Шу тарздаги амал зарурий тортимли намуна қолмагунча давом эттирилади. Бунда ҳар гал олдингидан кичик ёки юққа қатламли квадрат ёки доиралардан фойдаланадилар (3.1-чизма).



3.1-чизма. Қаттиқ объектлардан ўртача намуна олиш: а, б - металлдан пармалаб намуна олиш; с - махсус шаклда намунани ёйиш; д - тенг ёйилган намунани тенг бўлақларга бўлиш.

Агар текшириладиган модда *суюқлик* бўлса, унинг томонен еки гетероген фазали эканлигига қараб, намуна олиш фарқланади. Суюқ намуна олиш стационар суюқлик ёки қувурда оқаётган суюқликдан турлича олинади. Оқаётган суюқликдан муайян вақт оралиғи ва турли жойлардан, турли чуқурликлардан олинади. Стационар суюқлик ўзаро аралашувчан бўлса, уни аралаштиргандан сўнг зарур ҳажмли миқдори олинishi мумкин. Агар у ўзаро аралашмайдиган бўлса, суюқлик тиниклашгандан сўнг унинг тенг чуқурликларидан тенг миқдорларда махсус *батометр*лар ёрдамида намуна олинади ва олинган барча намуналар қўшилиб, мазкур амал зарур миқдорли модда олинмагунча

давом эттирилади. Агар текшириладиган модда *газ* бўлса, намунани махсус газ пипеткаси ёрдамида тўғридан тўғри олиш мумкин. Олинadиган газнинг эритмада эримаслигини таъминлаш учун идиш (газ пипеткаси, газометр) натрий хлориднинг тўйинган эритмаси билан тўлдирилган бўлиши керак. Айрим ҳолларда, намуна олишдан олдин газларни аралаштиришга тўғри келади.

Анализ учун зарур бўлган намуна миқдори объектнинг турига қараб турлича бўлади. Қаттиқ моддалардан *бош намуна* деб аталадиган бирламчи намуна бир неча килограмм (рудалар учун 500-1000 кг) бўлиши мумкин. Лаборатория намунаси анча кам бўлиб, одатда, лаборатория анализлари учун кўпи билан 1 кг намуна олинади. Анализ учун олинadиган намуна массаси намуна заррачаларининг ўлчамига боғлиқ бўлади. Заррачалар қанча кичик бўлса, намуна массаси шунча кам бўлади. Ваколатли намунанинг тақрибий массасини Ричердс-Чечот формуласидан фойдаланиб ҳисоблаш мумкин: $m = kd^2$, бу ерда m – ваколатли намуна массаси, кг; d – заррачаларнинг энг катта диаметри, мм; k – 0,02–1 оралиғидаги қийматларни олувчи эмпирик коэффициент. Аниқроқ ҳисоблашлар учун кўпинча Бенедетти-Пихлер формуласидан фойдаланилади: $\omega = \frac{\rho_0}{s_r^2 P_A \rho N}$, бу ерда ω – намунанинг

оптимал массаси, г; s_r – намуна олиш хатосини акс эттирадиган нисбий стандарт четлашиш; P_A – таркибида аниқланадиган А модда бўлган текшириладиган фазанинг улуши; ρ ва ρ_0 – таркибида аниқланадиган А модда бўлган материалнинг анализ қилинадиган объект ва фазадаги зичлиги, г/см³; N – диаметри энг катта бўлган тегишли зичликка эга заррачаларнинг 1 г материалдаги сони.

Ажратиб олинган намуна уч бўлакка бўлиниб, унинг бир қисми тахминий синашлар учун, иккинчи қисми анализнинг ўзи учун ишлатилади. Намунанинг учинчи қисми эса, ҳар эҳтимолга қарши арбитраж анализ учун сақлаб қўйилиши керак. Текшириш учун олинган модда қанча кўп бўлса, намуна шунча ваколатли, олинган натижа эса шунча ишончли бўлади. Модда майдаланиш ва намуна олиш вақтида қисман ифлосланиши ва йўқотилиши мумкин. Булар умумий хатони кўпайтиради. Умумий хато кам миқдорли моддаларни анализ қилишда катта бўлади. Олинган намуна дарҳол анализ қилинмаса, ифлосланиш ва йўқотишларнинг олдини олган ҳолда сақланиши мумкин. Тез парчаланадиган, беқарор объектлардан олинган намуна мумкин қадар тез анализ қилиниши керак.

Ҳар қандай анализ камида икки босқичда, аксарият ҳолларда эса уч босқичда ўтказилади. Даставвал тахминий синашлар, сўнгра анализ ўтказилади. Объект таркибида аниқланадиган таркибий қисм кам бўлса, концентрлаш амаллари бажарилади. Анализга халақит берадиган моддалар эса ажратилиши зарур бўлиб қолиши мумкин.

3.4. Тахминий синашлар. Анализ вақтида анализ объектига турли реактивларни қўшиш оқибатида унинг таркиби ўзгариши мумкин. Шунинг учун, энг аввало, анализ давомида қўшилиши мумкин бўлган ионлар, моддалар, оксидловчи ва қайтарувчилар, бошқа таркибий қисмларнинг борлиги текшириб кўрилади. Тахминий синашлар, кўпинча, қуйидагиларни ўз ичига олади. *Модданинг ташқи кўриниши:* ранги, агрегат ҳолати ва ҳиди асосида турли фойдали хулосалар қилиниши мумкин. Масалан, мис (II) бирикмалари ҳаворанг–кўк, никель бирикмалари оч яшил, кобальт бирикмалари пушти, хром (III) бирикмалари тўқ яшил ва ҳ.к. бўлганлиги учун бундай ранглар асосида тегишли хулосаларни қилиш мумкин. Айрим моддалар, жумладан, айрим ионлар *рангсиз алангани* турли хил рангларга бўяйди. Масалан, натрий рангсиз алангани сариқ, калий – бинафша, кальций - ғиштсимон қизил, стронций - қирмизи қизил, барий яшил-сарик, бор, мис, висмут - яшил, кўрғошин, қалай, сурьма, мишьяк – оч кўк рангга бўяйди. Бундай рангларнинг пайдо бўлиши аналитикка тегишли хулосани қилиш учун ёрдам беради. *Буранинг рангли марваридларини олиш* асосида ҳам тегишли хулосалар қилинади. Текшириладиган модда платина сими учидан натрий тетраборат ёки натрий-аммоний гидрофосфат билан қиздирилганда объект таркибидаги моддага хос рангли "марваридлар" ҳосил бўлади. Бура марваридларининг ранги аланганинг оксидловчи ёки қайтарувчи қатламлари учун ҳар хил бўлади (3.1-жадвал).

3.1-жадвал

Айрим элементлар бура марваридларининг ранги

Элемент	Оксидловчи аланга	Қайтарувчи аланга
Никель	Қизил-кўнғир	Бинафша-кўнғир
Кобальт	Кўк	Тўқ кўк
Темир	Кўнғир-яшил	Яшил
Марганец	Бинафша	Рангсиз
Хром	Зумрад-яшил	Сариқ яшил
Мис	Кўк	Қизил-кўнғир

Аланганинг сиртки қисми оксидловчи, ички қисми эса қайтарувчи бўлади. Маълумки, бура марваридларининг ранги уни олиш шароитига, жумладан, ҳарорат, концентрация ва бошқаларга боғлиқ бўлади.

Шунинг учун ҳам бура марваридлари асосида аниқ хулосалар қилиш мумкин бўлмасда, ундан фойдаланиш мумкин.

Текшириладиган модда ёпиқ най ёки иссиқликка чидамли пробир-када қиздирилса (*қиздириши найида иситиши*), модда тўлиқ ёки қисман ҳайдалиши ёхуд мутлақо ҳайдалмаслиги мумкин. Агар модданинг бир қисми ҳайдалса, у қисман учувчан, қисман учмайдиган моддалардан иборат, деган хулосага келиш мумкин. Модда учувчан бўлмаса, унинг таркибида симоб, аммоний, карбонат, органик ва элемент органик бирикмалар йўқлиги ҳақида хулоса қилиш мумкин. Модда учувчан бўлса, у ҳосил қилган *сублимат*нинг ранги (3.2-жадвал) бўйича тегишли хулосаларни қилиш мумкин.

Текшириладиган объектга *суюлтирилган* (2 N) (3.3-жадвал) ва *концентрланган* (3.4-жадвал) *сульфат кислота* таъсир эттирилганда турли хил газ, ҳид ва бошқа белгиларни кузатиш мумкин. Бу белгилар ҳам тегишли хулосалар қилишга ёрдам беради.

3.2-жадвал

Сублимат ранги билан моддалар табиати орасидаги боғлиқлик

Сублимат ранги	Объект таркиби
Оқ	Аммоний тузлари, симоб хлорид, симоб бромид, мишьяк ва сурьма оксидлари
Сарик	Симоб ва мишьяк сульфидлари, симоб йодид
Кулранг ёки қора	Органик бирикмалар, айрим йодидлар

Агар текшириладиган модда каттиқ бўлса, уни аниқлаш усулининг имкониятлари асосида эритмага ўтказиш керак бўлиши мумкин. Бунда унинг *эритувчиларга муносабати* ўрганилади.

3.3-жадвал

Суюлтирилган сульфат кислота таъсири асосида синаш

Ажралади	Белгиси	Мавжуд
O ₂	Ҳидсиз газ	Карбонатлар, пероксидлар
SO ₂	Ёнаётган олтингугурт ҳиди	Сульфитлар, тиосульфатлар
H ₂ S	Палагда тухум ҳиди	Сульфидлар
HCN	Аччик бодом ҳиди	Цианидлар
NO ₂	Қўнғир ранг газ	Нитритлар
Cl ₂	Яшил, ўзига хос хидли газ	Гипохлоритлар

Моддани эритмага ўтказиш учун, аввало, унинг сувда эрувчанлиги текшириб кўрилади. Модда сувда эримаса, уни сирка, хлорид, суюлтирилган нитрат кислоталарда эритиш чоралари кўрилади. Агар модда бирорта кислотада ҳам эримаса, унинг аммиак, ишқорлар, органик эритувчиларга муносабати текширилади. Модда синалган эритувчилардан бирортасида эриса, уни шу эритувчида эритиб, анализга тайёр-

лайдилар. Агар модда синалган эритувчиларнинг бирортасида ҳам эримаса, уни кетма-кет айрим эритувчиларда эритиб, алоҳида текшириш учун олиб қўядилар. Агар модда кетма-кет синалганда ҳам эримаса, бошқа моддалар таъсиридан эрийдиган ҳолатга айлантирилади (3.5 ва 3.6-бандлар).

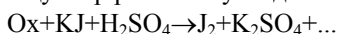
3.4-жадвал

Концентрланган сульфат кислота таъсири асосида синаш

Ажралари	Белгиси	Мавжуд
HCl, Cl ₂	Яшил газ	Хлоридлар
CrO ₂ Cl ₂	Қизил-қўнғир газ	Cr ₂ O ₇ ²⁻ +CrO ₄ ²⁻ +Cl ⁻
SO ₂	Ёнаётган олтингугурт хиди	Роданидлар
CO-CO ₂	Ҳидсиз газ	Оксалатлар
ClO ₂	Сарик рангли газ	Хлоратлар
HBr+Br ₂	Сарик-қўнғир газ	Бромидлар
J ₂	Бинафша буг	Йодидлар
NO ₂	Қўнғир газ	Нитратлар
O ₂	Ҳидсиз газ	Пероксидлар, оксидлар
HF	Учувчан газ	Фторидлар, фторсиликатлар

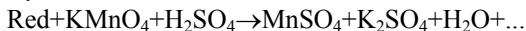
Агар текшириладиган модда суюқлик бўлса ёки сувда эритилган бўлса, унинг *pH* қиймати универсал индикатор қоғози ёки *pH*-метр ёрдамида аниқланади. *Эритманинг pH қиймати* бўйича қуйидаги хулосаларни қилиш мумкин: *Кучли кислотали муҳит*да карбонат, тиосульфат, сульфит, сульфид, нитрит кислоталар ва уларнинг тузлари бўлмайди, чунки улар бундай муҳитда парчаланиб кетади. Шунингдек, бундай муҳитда ишқорий ва ишқорий-ер металлари ацетат, борат, силикат, гипохлорит, фосфат, арсенатлари ҳам бўлмайди. *Кучсиз кислотали муҳит*да буфер аралашмалар, ишқорий ва ишқорий-ер металлари ацетат, борат, силикат, гипохлорит, фосфат, арсенатлари ҳам бўлмайди. *Кучсиз кислотали муҳит*да буфер аралашмалар, ишқорий ва ишқорий-ер металлари ацетат, борат, силикат, гипохлорит, фосфат, арсенатлари ҳам бўлмайди. *Ишқорий муҳит*да кучсиз асослар ва кучли кислоталардан ҳосил бўлган тузлар бўлмайди.

Оксидловчи ва қайтарувчиларни топши. Анализ давомида текшириладиган эритмадаги оксидловчи ёки қайтарувчилар турли реактивлар таъсиридан ўз оксидланиш даражасини ўзгартириши мумкин. Шунинг учун анализни бошлашдан олдин уларнинг бор-йўқлиги текшириб кўрилади. Оксидловчиларнинг борлигини аниқлаш учун эритмага калий йодид ва сульфат кислота эритмалари аралашмаси қўшилади. Агар текшириладиган эритма таркибида оксидловчи модда бўлса, эритма йоднинг қўнғир рангига бўялади:



Қайтарувчиларнинг борлигини аниқлаш учун эритмага калий перманганат ва сульфат кислоталар эритмалари қўшилади. Агар текшири-

ладиган эритмада қайтарувчилар бўлса, калий перманганатнинг би-нафша ранги йўқолади:



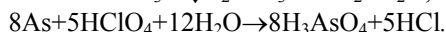
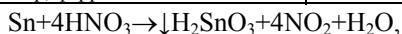
3.5. Текшириладиган моддани эритиш. Аналитик кимёда қўлланиладиган айрим усуллар (спектроскопия ва ядрофизикавий усулларнинг кўринишлари) моддани қаттиқ ҳолда текширади. Лекин кўпчилик усулларда модда эритмалар ҳолида текширилади. Биноба-рин, моддани эрувчан ҳолатга ўтказиш учун у бирор эритувчида эри-тилади. Бундай эритувчилар қаторига сув, органик эритувчилар, ки-слоталар, ишқорлар ва бошқа суюқликлар киритилиши мумкин. Агар текшириш сувдаги эритмада ўтказиладиган бўлса, моддани сувда ёки сувли эритмаларда эритиш мақсадга мувофиқ. Моддани эритиш учун танланадиган эритувчи уни осон, тез ва тўлиқ эритиши керак. Айрим ҳолларда модданинг эрувчанлигини ошириш учун сувга озроқ кислота ёки органик эритувчи, ишқор сингарилар қўшилади, бу ишни анча осонлаштиради. Аммоний, ишқорий металлларнинг кўплаб анорганик тузлари, магнийнинг галогенидлари, нитрат, сульфат ва ацетатлари, кальций, стронций ва барийнинг нитрат, хлорид ва ацетатлари, орга-ник кислоталарнинг кўплаб тузлари, аминларнинг гидрогалогенидлари, аминокислоталар, углеводлар ва қатор бошқа моддалар сувда яхши эрийди. Органик моддалар, асосан, турли хил органик эритувчиларда эритилади. Моддаларнинг эрувчанлиги умумий ҳолда улардаги ва эритувчилардаги кимёвий боғланишнинг табиа-тига боғлиқ. Ион ва кучли кутбли ковалент боғланишли моддалар сув-да эрийди. Кутбсиз ковалент боғланишли моддалар ковалент боғланишли эритувчиларда эрийди. Кўплаб минерал моддаларни ки-слоталарда эритишга тўғри келади. Айрим ҳолларда киздириш зарура-ти бўлиши мумкин. Қийин эрийдиган моддаларни эритишда кислота-лар аралашмаси ёки кислоталарнинг водород пероксид ва бошқа мод-далар билан аралашмалари ҳам яхши натижалар бериши мумкин. 3.5-жадвалда кислоталар ва улар айрим аралашмаларининг моддаларни эритишда қўлланилишига мисоллар келтирилган. Моддани эритиш вақтида содир бўладиган барча ўзгаришлар кузатиб, ёзиб борилиши керак. Агар модда эритувчилардан бирортасида ҳам эримаса, унга кимёвий ишлов берилиб, сўнг эрувчан ҳолатга ўтказилади. Тузлар олдин сувда, сувда эримаса кислоталарда эритилади. Агар тузнинг бир қисми сувда, қолгани кислотада эриса, ҳар бир эритма алоҳида текширилади. Агар туз кислотада ҳам эримаса, унга кимёвий ишлов берилади. Ме-таллар (ишқорий ва ишқорий-ер металларида ташқари) кислота ёки ишқорларнинг эритмаларида эритилиши мумкин. Металлар олдин су-юлтирилган хлорид ва сульфат кислоталарда, сўнг концентранган

сульфат, суолтирилган ва кейин концентрланган нитрат кислотада, уларда ҳам эримаса, концентрланган нитрат ва хлорид кислоталарнинг (3:1) аралашмасида (зар суви) эритилади. Металларни эритиш давомида содир бўлаётган барча ўзгаришлар, ажралиб чиқаётган газлар кузатиб (юқоридаги жадвалларга қаранг) борилади. Таркибида сурьма, калай, мишьяк, фосфор, вольфрам, олтингугурт сингарилар бўлган қотишмалар нитрат ва перхлорат кислоталар аралашмасида эритилганда тегишли кислоталар ҳосил бўлиб, чўкмага тушиши мумкин.

3.5-жадвал

Моддаларни эритиш учун ишлатиладиган кислоталар

Кислота	Эритиладиган объект	Айрим изоҳлар
HCl	Металлар, металл оксидлари, карбонатлар, оксалатлар, темир рудалари	Қиздирганда кислота учиб кетади
HF	Силикатлар, силикатли жинслар, минераллар, шиша, сопол	Кремний SiF ₄ ҳолида чиқиб кетади. Ортикча HF халақит беради, уни H ₂ SO ₄ билан киздириб йўқотиш мумкин
HNO ₃ (конц)	Au, Pt, Cr, Al дан бошқа металллар, қотишмалар, сульфидлар, арсенидлар, айрим органик бирикмалар	
HF+HNO ₃	Вольфрам, молибден, цирконий қотишмалари, силикатлар	Фторидли комплекслар ҳосил бўлади
H ₂ SO ₄ (конц)	Sb, Sn, металл оксидлари, арсенидлар, ферротитан ва х.к.	Шиша идишлар емирилиши мумкин



Металларнинг сув ва кислоталар билан таъсирлашувини уларнинг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари асосида баҳолаш мумкин. Металнинг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали қанча кичик бўлса, металл шунча осон эрийди. Қуйидаги 3.6-жадвалда айрим металлларнинг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари келтирилган. 3.6-жадвалдаги қийматлардан энг кичиги кальцийга тўғри келади, у ҳатто сувда ҳам эрийди. Потенциалнинг орта бориши билан металлларнинг сувда эрувчанлиги камайиб боради. Энг катта потенциал олтинга тўғри келади, у ҳатто концентрланган сульфат ва нитрат кислоталарда ҳам эримайди, уни фақат зар сувидагина эритиш мумкин.

Рух, алюминий сингари металллар, кремний ва бошқа айрим металлмаслар ишқорлар эритмаларида эритилиши мумкин. Моддаларни эритиш вақтида улар эритувчи, кислота ва х.к. таркибидаги моддалар ҳисобига қисман ифлосланиши мумкин.

3.6-жадвал

Айрим металлларнинг нормал оксред потенциаллари

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

3.6. Қийин эрийдиган моддаларни эрувчан ҳолатга ўтказиш.

Агар текшириладиган модда сувда, кислота ёки ишқорларда эримаса, у куйидаги усуллардан бири ёрдамида эрувчан ҳолатга ўтказилиши мумкин. Бу усуллардан бири *котишмалар ҳосил қилиш*дир.

Анорганик моддаларни анализ қилиш учун уларга суюқлантирувчи моддалар қўшиб, 300-1000°C ҳароратда бир неча минут ёки соат қиздирилади. Бунда қийин эрийдиган моддалар осон эрийдиган шаклга ўтади. Бундай мақсадда кислотали, ишқорий, оксидловчили суюқлантирувчилардан фойдаланилади. Кислотали суюқлантирувчилар сифатида калий пиросульфат, калий гидросульфат ва бошқаларни ишлатиш мумкин. Суюқлантирувчи таъсири натижада ҳосил бўлган сульфат ва бошқа моддалар ҳатто сувда ҳам эрийди. Ишқорий ва оксидловчили суюқлантирувчилар сифатида натрий карбонат, натрий тетраборат, натрий гидроксид, уларга қўшилган калий ёки натрий нитрат, калий хлорат, натрий пероксид ва бошқалар ишлатилади. 3.7-жадвалда баъзи намуналарни суюқлантирувчи айрим моддалар келтирилган.

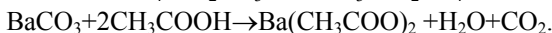
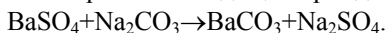
3.7-жадвал

Текшириш объектларини суюқлантиришда ишлатиладиган моддалар

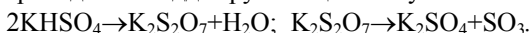
Суюқлантирувчи модда	Суюқлантириш ҳарорати, °C	Суюқлантириладиган модда	Тигель материали
Na ₂ CO ₃	853	Силикатлар, сульфатлар, фосфатлар	Платина
K ₂ CO ₃	903	Силикатлар, сульфатлар, фосфатлар	Платина
Na ₂ CO ₃ +K ₂ CO ₃	712	Силикатлар, сульфатлар, фосфатлар	Платина
Na ₂ B ₄ O ₇	1000-1100	Аломосиликатлар, Al, Zr, Sn, Ta, Nb ва бошқа металлларнинг кислородли бирикмалари, нодир металллар минераллари	Платина
NaOH	321	Табиий шиша силикатлар, бокситлар, фторидлар	Никель, темир, циркон
K ₂ S ₂ O ₇	419	Металл оксидлари	Платина, кварц, фарфор
B ₂ O ₃	577	Силикатлар, металл оксидлари	Платина
Na ₂ O ₂	495	Хромли, ниобийли, вольфрамли полиметалл рудалар, металллар, котишмалар	Никель, темир, циркон

Содали эритма тайёрлаш орқали кўплаб эримайдиган моддаларни ҳатто кучсиз кислоталарда ҳам эрийдиган карбонатларга айлантириш

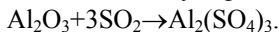
мумкин. Содали эритма тайёрлаш учун модда чинни идишда концентранган Na_2CO_3 эритмасининг мўл миқдориди 5-6 минут давомида қайнатилади. Бунда натрий карбонат таъсиридан эрмайдиган моддалар карбонатларга айланади. Масалан, барий сульфат кислоталарда ҳам, ишқорларда ҳам, бошқа эритувчиларда ҳам эрмайди, уни натрий карбонат билан қайнатганда барий карбонат ҳосил бўлади, барий карбонат эса ҳатто кучсиз сирка кислотада ҳам эрийди.



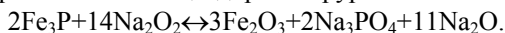
Калий пиросульфат ёки калий гидросульфат билан куйдириши орқали текшириладиган модда эрувчан ҳолатга ўтказилиши мумкин.



Ажралиб чиқаётган олтингугурт (VI)-оксид металллар оксидлари билан сувда эрувчан тузлар ҳосил қилади. Масалан, алюминий оксиди билан сувда осон эрийдиган алюминий сульфат ҳосил бўлади:



Моддаларни *натрий карбонат ва унинг турли аралашмалари билан куйдириши* орқали ҳам эрувчан ҳолатга ўтказиш мумкин. Бундай аралашмалар қаторига натрий карбонатнинг натрий гидрокарбонат, калий карбонат, калий нитрат ва натрий пероксид билан аралашмалари киради. Масалан, Fe_3P ни эрувчан ҳолатга айлантириш учун уни натрий пероксидли аралашма билан қиздириш зарур:



Суюқланма иссиқ сув билан ишланганда унда ҳосил бўлган натрий фосфат, натрий оксид ва ортиқча натрий пероксид эриб кетади. Сувли эритма ажратилгандан кейин чўкма кислотада эритилади ва айрим-айрим анализ қилинади. Айрим ҳолларда қиздириш орқали суюқланма олишининг иложи бўлмайди. Бундай моддаларни карбонатлар ёки бошқа бирикмалар иштирокида қиздирганда яхлит қотишма ҳосил бўлади (*қиздириб яхлитлаш*). Бу турдаги қотишма моддаларнинг кимёвий яқинлиги, диффузия, алмашилиш сингари жараёнлар туфайли содир бўлиб, моддани пастроқ ҳароратда осонроқ эрийдиган ҳолатга ўтказишга қаратилган. Айниқса, силикатлар билан ишлаш мураккаб. Силикатларни кальций ёки магний карбонат билан аммоний тузлари иштирокида қиздирганда моддаларнинг босқичма-босқич парчаланиши туфайли эрувчан силикатлар ҳосил бўлади. Лоуренс-Смит усули бўйича силикатларни кальций карбонатнинг аммоний хлоридли аралашмаси билан қиздирганда аммоний хлорид сублиматланиб, ундан водород хлорид ажралади. Водород хлорид кальций карбонат билан таъсирлашиб, кальций хлорид ҳосил қилади. Ҳарорат юқорирак (1000–

1100°C) кўтарилганда кальций карбонатдан кальций оксид ҳам ҳосил бўлади. Кальций хлорид ва кальций оксид намунани кальций силикат ва хлоридларга айлантиради.

3.7. Номаълум моддани систематик анализ қилиш. Ўтказилган барча синов ва текширишлардан сўнг моддани систематик анализ қилишга киришилади. Анализ қилинувчи объект индивидуал (металл ёки металлмас, бирор туз ёки шунга ўхшаш) моддадан ёки моддалар аралашмасидан иборат бўлиши мумкин. Бунда анализ қилинадиган объектнинг тури, таркиби ва агрегат ҳолатига кўра анализ усули ва схемаси танланади. Моддага кимёвий ишлов берилганда уни янги моддалар билан ифлослантириш хавфи туғилади. Бунинг олдини олиш учун махсус тоза реактивлардан фойдаланиш керак. Объектни ифлослантириши мумкин бўлган реактивлар таркибидаги киришмалар миқдори танланган усулнинг сезувчанлигидан кам бўлиши керак.

3.7.1. Индивидуал модда анализи. Индивидуал модда маълум таркибли ёки номаълум таркибли бўлиши мумкин. Таркиби маълум модда анализида, кўпинча, ундаги аралашмалар аниқланиши талаб этилади. Бу ҳозирги куннинг муҳим масалаларидан бири ҳисобланади. Номаълум таркибли модда анализ қилинганда, унинг кимёвий таркибини аниқлаш керак бўлади. Бунда анализнинг аниқлиги ва сезгирлиги жуда муҳим аҳамият касб этади. Кимёгар-аналитик объект таркибидаги асосий модда ва киришмаларни аниқ топа билиши керак. Аралашмаларни топиш ва аниқлаш учун жуда сезгир реакция ва усуллардан фойдаланилади. Булардан ташқари, моддани концентрлаш усули ҳам ишлатилади.

3.7.2. Аралашмалар анализи. Аралашмалар анализ қилинганда, энг аввало, анализ тахминий синашдан бошланади. Бундай синаш вақтида аммоний, темир (III) ва темир (II), рух, фосфат сингари ионлар, албатта, текширилиши керак. Тахминий синашнинг барча юқорида келтирилган турлари бажарилгандан сўнг систематик анализ бошланади. Халақит берувчи таркибий қисмларни кетма-кет ажратиб, бажариладиган анализга *систематик анализ* дейилади. Агар эритмада халақит берувчи таркибий қисмлар бўлмаса, объектдаги таркибий қисмларни эритманинг айрим улушларидан *бўлиб-бўлиб анализ* қилиш асосида текшириш мумкин. Бўлиб-бўлиб анализ қилиш учун анорганик ва органик моддаларнинг характерли *ўзига хос реакцияларидан* фойдаланилади. Систематик анализ схемаси танланган усулга кўра турлича бўлади. Биз буни кейинроқ қараб чиқамиз (4.4-банд). Кўпчилик ҳолларда текшириладиган объектлар мураккаб таркибли бўлганлиги учун уларни турли анализ усулларидан фойдаланган ҳолда текширишга тўғри келади. Ҳозирги вақтда *анализнинг физикавий усул-*

лари бундай мақсадда кенг қўлланилмоқда. Физикавий усуллар орасида спектрал ва кимёвий спектрал анализ, масс-спектрометрия, ядро магнит резонанси, атом абсорбцион спектроскопия, рентген спектроскопияси усуллари муҳим аҳамиятга эга. Уларнинг сезувчанлиги юқори, аниқлиги ҳам етарли ҳисобланади. Шунингдек, *хроматографик анализ* усуллари ҳам кенг қўлланилади (11-боб). Айрим моддаларни улар ҳосил қилган кристалларининг шаклига кўра билиб олиш мумкин. Бунинг учун кристаллар микроскоп остида текширилади. Анализнинг бундай турига *микрориссталлоскопик анализ* дейилади. Шунингдек, кам миқдорли моддаларни текширишда *томчи анализ*дан фойдаланилади. Томчи анализ филътр қоғози ёки шишача устида ба-жарилади. Реакция натижасида ҳосил бўлган рангли эритма ёки чўкманинг хусусиятига кўра тегишли хулоса қилинади. Геологик қидирув ишларида *куқунларни ишқалаш усули* кенг қўлланилади. Геологик қидирув экспедицияларида аналитикларнинг ўзлари билан машиналарда эритмаларни ташиб юриб анализ қилишлари анча ноқулай. Шунинг учун геологик қидирув ишларида геолог-аналитиклар курук реактивлар, дастали ҳовонча сингари жиҳозлар билан куруланган бўлсалар етарли. Улар текшириладиган объектдан олинган (ҳўл бўлса курутган маъқулрок) намунани ҳовончага солиб, реактив билан ара-лаштириб, ишқалаганда тегишли ранг пайдо бўлади. Шу асосда аналитик хулоса қилинади. Айрим ҳолларда сифат анализини тез бажаришга тўғри келади. Ҳозирги вақтда геологлар учун кичик портатив асбоблар ҳам мавжуд. Марказий лабораторияларда бир вақтнинг ўзида ўнлаб ионларни аниқлашга имкон берадиган квантометрлар ва бошқа му-камал асбоблардан фойдаланилади.

3.8. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Анализнинг асосий объекларини санаб беринг ва уларни тавсифланг.
2. Асосий экологик объектлар деганда қандай объектларни тушунасиш?
3. Ваколатли намуна нима? Уни қандай олиш мумкин? Намуна олишга анализнинг мақсади таъсир кўрсатадими?
4. Ваколатли намунага қандай асосий талаблар қўйилади?
5. Ўртача гомоген ва гетероген намуна нима?
6. Текшириладиган объектни гомогенлаштириш деганда нимани тушунасиш?
7. Қаттиқ моддалардан намуналар олишнинг асосий қоидаларини келтиринг.
8. Суюқ моддалардан ўртача намуна қандай олинади?
9. Газсимон моддалардан намуналар олишнинг қандай асосий қоидаларини биласиз?
10. Намуна олишда қандай қурилма, асбоб ва усуллар қўлланилади?
11. Намунанинг миқдори ва намуна олиш усули нима асосида танланади?
12. Намуналарни бирламчи ишлаш деганда нимани тушунасиш ва бирламчи ишланган намуналар қандай сақланади?
13. Намуна олиш ва уни анализга тайёрлашда хатоларнинг манбалари нималардан иборат?
14. Моддани анализга тайёрлашнинг асосий боскичларини санаб беринг.

15. Анализ объекти, анализдан кўзланган мақсадга кўра анализ усули ва схемаси қандай танланади?
16. Қандай асосий тахминий синаш амалларини бажариш доимо зарур ҳисобланади?
17. Тахминий синашлардан қандай мақсад кўзланади?
18. Модданинг ташки кўриниши бўйича қандай хулосалар қилиш мумкин?
19. Аланга ранги бўялишининг қандай аҳамияти бор?
20. Аланга рангини бўяш амали қандай ўтказилади?
21. Рангли бура марваридлари қандай ҳосил қилинади? Улар асосида қандай хулосалар қилиш мумкин?
22. Қиздириш найида иситиш орқали олинадиган сублиматларнинг қандай аналитик аҳамияти бор?
23. Суюлтирилган сульфат кислота таъсиридан қандай моддаларнинг ҳосил бўлиши қанақа хулосалар қилишга имкон беради?
24. Концентрланган сульфат кислота таъсир эттирилганда қандай моддаларнинг ҳосил бўлиши қанақа хулосалар қилишга имкон беради?
25. Моддаларнинг эрувчанлиги қандай аниқланади?
26. Моддаларнинг эрувчанлиги қандай аналитик аҳамиятга эга бўлиши мумкин?
27. Моддаларнинг эрувчанлигини аниқлаш тартиби ва кетма-кетлиги қандай?
28. Сувда эрмаган объектларни қандай эритувчиларда эритиб кўриш мақсадга мувофиқ?
29. Ҳосил қилинган эритманинг *pH* қиймати аналитикка қандай белгидан дарак бериши мумкин?
30. Агар эритма кучли кислотали муҳитда бўлса, қандай моддалар бўлиши ҳақида хулоса қилиш мумкин?
31. Агар эритма кучсиз кислотали муҳитга эга бўлса, унда қандай моддалар бўлиши мумкин?
32. Ишқорий муҳитли эритмада қандай моддалар бўлиши мумкин?
33. Нейтрал муҳитли эритмаларда қандай моддалар бўлиши мумкин?
34. Оксидловчиларнинг иштирокини қандай текшириб кўриш мумкин?
35. Намуна таркибидаги қайтарувчилар қандай аниқланади?
36. Моддани қандай қилиб анализ учун қулай шаклга айлантириш мумкин?
37. Модданинг эрувчанлигини синаш орқали уни қандай қилиб эрийдиган ҳолатга ўтказиш мумкин?
38. Моддани қимёвий усуллар билан ишлашда қандай хавф туғилиши мумкин?
39. Модда ифлосланишининг олдини қандай олиш мумкин?
40. Моддаларнинг эрувчанлиги уларнинг қандай хусусиятларига боғлиқ?
41. Текшириладиган объектни эритиш учун эритувчи танлашнинг асосий тамойиллари нимага асосланган?
42. Эритувчиларга қўшиладиган қўшимчаларни киритишнинг боиси нимада?
43. Силикатларни қандай эритувчиларда эритиш мумкин?
44. Силикатларни эритишда қандай идишлардан фойдаланиш мумкин?
45. Тоғ жинсларини қандай қилиб эритмага ўтказиш мумкин?
46. Анализ қилинадиган модданинг таркиби, ундаги аниқланадиган таркибий қисмнинг тақрибий миқдорига кўра анализ усули ва схемаси қандай тамойиллар асосида танланади?
47. Кислоталар, ишқорлар ва органик эритувчиларда эрмайдиган моддаларни қандай қилиб эрувчан ҳолатга айлантириш мумкин?
48. Турли объектларнинг кислоталарга муносабати қандай?
49. Бўлиб-бўлиб анализ қилиш деганда нимани тушунасиз?
50. Систематик анализ қилишнинг моҳияти нимада?

51. Тога моддалар қандай анализ қилинади?
52. Моддалар аралашмасини анализ қилиш қайси амалдан бошланади?
53. Моддалар аралашмасини анализ қилишнинг умумий схемасини келтиринг.
54. Микрокристаллоскопик анализ қай вақт, қандай моддаларни анализ қилиш учун қўлланилади?
55. Томчи анализи нима, унинг қандай афзаллик ва камчиликлари бор? У қайси вақт қўлланилади?
56. Кукунларни ишқалаш усулининг моҳияти нимада? У қачон ва қаерда қўлланилади?
57. Номаълум моддани анализ қилишнинг қайси босқичи, Сизнингча, энг муҳим?
58. Салт (холис) тажриба нима? У қандай мақсадларни кўзда тутуди?
59. Номаълум моддани анализ қилишнинг умумий схемасини баён қилинг.
60. Металларни анализ қилишнинг умумий схемаси келтиринг.
61. Экологик объектларни анализ қилишнинг қандай хусусиятларини айта оласиз?
62. Радиоактив моддалар анализи қандай бажарилади?
63. Заҳарли моддалардан намуналар қандай олинади ва анализ қандай бажарилса мақсадга мувофиқ?
64. Биологик объектлар деганда нимани тушунасиз?
65. Тиббий объектлар нима ва улардан намуналар қандай олинади?
66. Анализ натижалари асосида конларнинг очилиши, корхоналарнинг қурилиши қандай тамойилларга асосланган?

4. АНАЛИТИК КИМЁДА ИШЛАТИЛАДИГАН РЕАКЦИЯ ВА ЖАРАЁНЛАР ТЕРМОДИНАМИКАСИ

Аналитик кимёда ишлатиладиган реакциялар ва уларга қўйиладиган талаблар. Ана-

литик реакцияларнинг вазифалари. Умумий ва хусусий реакциялар. Катион ва анионлар, уларнинг гуруҳларга бўлиниши, турли классификациялар. Даврий қонун ва ионларнинг аналитик классификацияси. Катионларнинг водород сульфидли, кислота-асосли ва бошқа классификациялари. Анионларнинг классификациялари. Бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш усуллари. Ионлар эрувчанлигининг тегишли элементларнинг даврий системадаги ўрнига боғлиқлиги. Элементлар ва ионлар электрон тузилиши, атом ва ион радиуслари, ионланиш потенциалининг улар бирикмаларининг эрувчанлигига таъсири. Ионларнинг электрон тузилиши ва бирикмаларининг ранглилиги, электрон булутларнинг деформацияси ва рангнинг ўзгариши. Реакцияларнинг сезувчанлиги (сезилувчанлиги), селективлиги ва спецификлиги. Топилиш минимуми, минимал концентрация, суьолтириш чегараси. Эритмадаги ионларнинг ҳолати. Аналитик реакцияларнинг йўналиши. Реакцияларнинг термодинамикаси ва кинетикаси. Кимёвий мувозанат ва мувозанат константаси. Концентрацион, реал ва термодинамик константалар. Эритманинг ион кучи, активлик, активлик коэффициентлари.

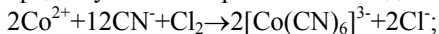
4.1. Анализнинг кимёвий усуллари. Моддаларнинг кимёвий таркибини уларнинг кимёвий хоссаларидан фойдаланиб, яъни кимёвий реакциялар асосида аниқлаш усуллари *кимёвий анализ* усуллари дидир. Аналитик кимёда ишлатиладиган реакцияларга *аналитик реакциялар* дейилади ва уларга қуйидаги талаблар қўйилади: 1) Реакция тегишли ташқи эффект (характерли ранг, чўкма ёки газ ҳосил бўлиши) билан содир бўлиши керак; 2) Реакция тезлиги катта бўлиши керак; 3) Реакция амалда қайтмас бўлиши, яъни миқдорий тўлиқ ўтиши (охиригача бориши) керак; 4) Реакция ўзига хосликка эга бўлиши керак; 5) Реакциянинг сезувчанлиги юқори бўлиши керак.

Ҳар қандай аналитик реакция тегишли шароитда: pH , реагент концентрацияси, қиздирилганда ёки совутилганда, бегона ионлар, оксидловчи ва қайтарувчилар, комплексловчилар иштирок этмаганда ўтишини таъминлайдиган реагентлар иштирокида содир бўлади.

Аналитик реакциялар қуйидаги *вазифаларни* бажаради: 1) сифатий ва миқдорий аниқлашлар; 2) кам эрувчи моддаларни чўктириш; 3) эритувчиларда эримайдиган моддаларни эрувчан ҳолатга ўтказиш; 4) аниқланадиган моддани паст оксидланиш даражасидан юқори оксидланиш даражасига ёки, аксинча, ўтказиш; 5) элемент ва улар бирикмаларини ажратиш, аралашмаларни таркибий қисмларга бўлиш; 6) аниқлашга ҳалақит берувчи моддаларни ниқоблаш ва аксинча; 7) анализ қилинувчи объектга ҳар томонлама таъсир кўрсатиш (қуйдириш, қориштириш, оксидлаш, қайтариш, кислота ёки ишқорлар билан иш-лаш, пиролиз, пирогидролит ва ҳ.к.).

4.2. Аналитик кимёда ишлатиладиган реакцияларнинг турлари. Аналитик кимёда қуйидаги турдаги реакциялар ишлатилади: 1) кислота-асосли (протолитик); 2) буфер таъсирли; 3) гидролиз; 4) протон-донор ва протон-акцептор; 5) чўктириш, чўкмаларни эритиш; 6)

комплекс ҳосил бўлиш ва ниқоблаш; 7) оксидланиш-қайтарилиш; 8) ион алмашилиш; 9) электр кимёвий, 10) каталитик, 11) аралаш (оксидланиш-қайтарилиш ва чўктириш-эритиш, кислота-асосли ва ҳ.к.). Масалан: кобальт (II) ионини оксидлаб, сўнгра комплексга боғлаш ёки мишьяк (III)-сульфиди чўкмасини эритиш ва оксидлаш:



4.3. Умумий ва хусусий аналитик реакциялар. Аналитик реакциялар *умумий ва хусусий* реакцияларга бўлинади. *Умумий реакциялар* деб, бир нечта ион (субстрат) билан реагент орасидаги реакцияларга айтилади. Бундай реакцияларга кальций, магний, стронций ва барий ионларининг натрий карбонат таъсирдан карбонатлар чўкмаларини ҳосил қилишини мисол қилиш мумкин. Умумий реакциялар асосида ионларни бир-биридан ажратиш мумкин. Ионларни гуруҳларга ажратиш учун қўлланиладиган умумий реакцияларга киришувчи реагентларга *гуруҳ реактиви* (реагенти) дейилади. Гуруҳ реактивлари асосида катион ва анионларнинг турли классификациялари тавсия қилинган. *Хусусий реакциялар* деб, бир-икки ион (субстрат) билан реагент орасидаги реакцияларга айтилади. Масалан, барий ионига калий дихромат натрий ацетат иштирокида таъсир эттирилса, сариқ рангли барий хромат чўқади. Хусусий реакциялар *ўзига хос (специфик) ва танлаб таъсир этувчи (селектив)* реакцияларга бўлинади. Масалан, барий ва кўрғошин (II) ионлари калий дихромат билан сариқ рангли чўкмалар ҳосил қилади, бошқа ионлар бундай чўкма ҳосил қилмайди. Шунинг учун бу реакция танлаб таъсир этувчидир. Кўрғошин иони ажратилса, бу реакция специфик реакцияга айланади. Специфик реакцияларга кирувчи реагентлар қанча кўп бўлса, анализ шунча енгил бўлади.

4.4. Ионларнинг аналитик классификациялари ва даврий қонун. 1869 йилда Д.И.Менделеевнинг даврий қонуни эълон қилинганидан кейинги ўтган давр ичида бу қонун кимё, физика, бошқа табиий фанлар, фалсафа, мантиқ ва ўзга фанларнинг ривожланишига катта ҳисса қўшди. Даврий қонун аналитик кимёнинг ривожига ҳам улкан роль ўйнаб келмоқда. Элементларнинг даврий системадаги ўрнига қараб, улардан ҳосил бўлган моддаларнинг хоссаларини олдиндан айтиб бериш мумкин бўлганлиги оқибатида янги аналитик реакцияларни очиш имконияти бор. Элементларнинг даврий системадаги ўрни асосида уларнинг юқори ва паст валентликларини, улардан ташкил топган моддаларнинг турлари ва хоссаларини, бу моддаларнинг сувда, кислота, ишқор ва бошқа эритувчиларда эрувчанлигини, оксидланиш-қайтарилиш, кислота-асос, комплексланиш сингари хоссаларини изоҳлаш мумкин. Элементларнинг даврий системадаги

ўрнига қараб, уларнинг рангли бирикмалар ҳосил қилиш имкониятларини ҳам баҳолаш мумкин. Хуллас, даврий қонун ва система аналитик кимё учун бекиёс аҳамиятга эга. Катион ва анионларнинг аналитик классификацияларини ҳам даврий қонун ва система асосида изоҳлаш мумкин. Катион ва анионларнинг мавжуд классификациялари уларнинг умумий реакциялари бўйича ҳосил қилган бирикмаларининг эрувчанлигига асосланган. Анорганик катионларни (NH_4^+ дан ташқари) даврий система гуруҳлари бўйлаб ҳам бўлиш мумкин, бироқ анионларни бундай бўлишнинг имкони йўқ, чунки кўплаб анионлар икки ёки ундан ортиқ элементлар гуруҳларидан ташкил топган, шунингдек, бир элементнинг ўзи бир неча анион ҳосил қилади. Масалан, олтингугурт 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^- ва шулар сингари анионлар ҳосил қилади. Шубҳасиз, бу анионлар турли хоссаларга эга. Бундан ташқари, айрим катионларни ташкил қиладиган металллар ҳам бир неча хил валентликка эга бўлган ионлар ҳосил қилади. Масалан, Cr^{2+} , Cr^{3+} , CrO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, Mn^{2+} , Mn^{3+} , MnO_4^{2-} , MnO_4^- ва Ҳоказо. Даврий системада элементлар гуруҳларга ўз ташқи энергетик поғонасидаги электронлари асосида бўлинса, катионлар ва анионлар турли хил реактивларга бўлган муносабати асосида бўлинади. Ионларнинг аналитик классификациялари билан даврий қонун ўртасида муайян боғлиқлик бўлиб, уни қуйида қараб чиқамиз.

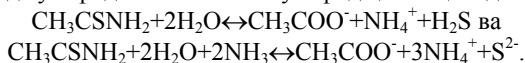
Ионларни аналитик гуруҳларга бўлишда турли тамойилларга асосланадилар: 1) ионларни кам эрувчан бирикмалар ҳолида чўктириш; 2) ионларни металллар билан қайтариш; 3) ионларнинг адсорбцион хусусиятлари ва бошқалар.

Анорганик моддаларни сифат жиҳатидан текширганда, асосан, тузлар, кислоталар ва асослар эритмалари ишлатилади. Бу моддалар сувдаги эритмаларда, кўпчилик ҳолларда, диссоциланган бўлади. Шунинг учун ҳам электролитлар сувдаги эритмаларининг кимёвий анализи ионларни топишга қаратилади. Ионларни топишни енгиллаштириш учун уларни турли гуруҳларга бўлиш қулай. Ионларнинг энг кенг тарқалган *водород сульфидли* классификацияси бўйича барча анорганик катионлар икки катта гуруҳга бўлинади: 1) водород сульфид ёки аммоний сульфид билан чўкадиган катионлар; 2) водород сульфид ёки аммоний сульфид билан чўкмайдиган катионлар. Сульфидлари сувда эрийдиган металлларнинг ионлари ўз навбатида аммоний карбонат билан чўкадиган ва чўкмайдиган ионларга бўлинади. Бу классификация бўйича катионлар қуйидаги 5 гуруҳга бўлинади: Биринчи гуруҳ катионлари: аммоний, калий, натрий, рубидий, цезий, литий, франций, магний. Бу гуруҳнинг гуруҳ реагенти йўқ, буларнинг кўпчилиги (аммоний ва магний ионларидан ташқари) даврий системанинг IA гуруҳида жой-

лашган *s-элементлардан* ташкил топган. Иккинчи гуруҳ катионлари: кальций, стронций, барий ва радий. Бу катионлар аммиакли буфер (аммоний гидроксид+аммоний хлорид, $pH=9,26$) иштирокида аммоний карбонат таъсирдан карбонатлар холида чўкади. Уларни ташкил этган элементлар даврий системанинг ПА гуруҳидаги *s-элементлардир*. Учинчи гуруҳ катионлари: бериллий, алюминий, титан (IV), хром (III), марганец (II), темир (II), темир (III), кобальт (II), никель (II) ва рух. Бу ионлардан алюминий, бериллий, хром (III) нейтрал ёки кучсиз ишқорий муҳитда ($pH=9,26$) аммоний сульфид таъсирдан сувда эримайдиган гидроксидлар ва қолганлари сульфидлар ҳосил қилади. Учинчи гуруҳ катионлари биринчи ва иккинчи гуруҳлар катионларидан сульфидларининг сувда эримаслиги билан фарқланади. Биринчи ва иккинчи гуруҳларнинг сульфидлари эса сувда яхши эрийди. Бу катионлардан бериллий *s-элемент*, алюминий *p-элемент* ва қолганлари *d-элементлардир*. Тўртинчи гуруҳ катионлари: мис (II), симоб (II), висмут (III), кадмий, қалай (II) ва қалай (IV), сурьма (III) ва сурьма (V), мишьяк (III) ва мишьяк (V) водород сульфид билан хлорид кислотали ($pH=0,5$) эритмада сульфидлар ва полисульфидлар ҳосил қилиб чўкади. Учинчи гуруҳ сульфидлари эса бу шароитда чўкмайди. Бу гуруҳ катионларидан висмут, қалай, сурьма ва мишьяк *p-элементлар*, қолганлари эса *d-элементлардан* ташкил топган. Ушбу гуруҳ икки гуруҳчага бўлинади. Мис гуруҳчаси ионлари (мис(II), симоб(II), висмут(III) ва кадмий) ҳосил қилган сульфидлар кислота ва ишқорларда амалда эримайди ёки кислоталарда қийинчилик билан эрийди. Қалай гуруҳчаси катионлари (Sb^{3+} , сурьма (V), мишьяк (III) ва мишьяк (V), Sn^{2+} , Sn^{4+}) ҳосил қилган полисульфидлар ишқорларда ва ишқорий муҳитда натрий сульфидда эрийди. Бу ионларни ташкил этувчи Cu, Hg ва Cd d-элементлар бўлиб, қолганлари p-элементлардир. Бешинчи гуруҳ катионларидан кумуш (I), симоб (I) *d-элементлардан* ва қўрғошин (II) эса *p-элементдан* ташкил топган. Бу катионлар совуқ шароитда хлорид кислота ёки хлоридлар таъсирдан чўкади. Тўртинчи ва бешинчи гуруҳ катионларини бошқача бўлиш ҳам мумкин, бироқ бундай бўлиш методик мантиққа эга эмас, чунки барча катионлар аралашмаси анализ қилинганда, энг аввало, хлорид кислота таъсирдан хлоридлар ҳосил қилиб чўкадиган кумуш, симоб (I) ва қўрғошин (II) ионлари чўктирилади. Сўнгра IV гуруҳ катионлари $pH=0,5$ бўлганда сульфид ва полисульфидлар шаклида, ундан сўнгра III гуруҳ катионлари $pH=9,26$ бўлганда гидроксид ва сульфидлар шаклида, кейин II гуруҳ катионлари карбонатлар шаклида ($pH=9,26$) чўктирилади. Халақит берувчи ионларни кетма-кет ажратиш тартибида қилинадиган бу тарздаги анализга *систематик анализ* дейилади.

Ҳозирги вақтда катионларнинг кислота-асосли ва бошқа классификациялар ҳам маълум бўлиб, кислота-асосли классификацияга кўра катионлар сульфат ва хлорид кислоталар, ўювчи ишқорлар ва аммиакка бўлган муносабатига мос равишда 6 та гуруҳга бўлинади. Биринчи гуруҳ катионларига минерал кислоталар ва ишқорларда чўкмайдиган, гуруҳ реагентига эга бўлмаган аммоний, калий ва натрий катионлари киради. Иккинчи гуруҳ катионларига хлорид кислота таъсиридан хлоридлар ҳолида чўкадиган кумуш, симоб (I) ва кўрғошин (II) катионлари, учинчи гуруҳ катионларига барий, стронций, кальций сингари сульфат кислота таъсиридан чўкадиган, тўртинчи гуруҳ катионларига мўл ишқор қўшилганда чўкмага тушмайдиган рух, алюминий, хром (III), қалай (II) ва қалай (IV), мишьяк (III) ва мишьяк (V) катионлари, бешинчи гуруҳ катионларига эса ишқорлар таъсиридан чўкадиган темир (II) ва темир (III), марганец (II), магний, висмут (III), сурьма (III) ва сурьма (V) катионлари киради. Олтинчи гуруҳ катионларига 25 % ли аммиак таъсиридан (айниқса аммоний хлорид иштирокида) чўккан гидроксидлари эриб, аммиакатлар ҳосил қиладиган симоб (II), мис (II), кадмий, кобальт (II) ва никель (II) катионлари киради. Бу классификациялардан ташқари фосфатли-аммиакли, сульфидли-ишқорли (икки кўринишда), тиоацетамидли ва бошқа классификациялар (4.1-жадвал) ҳам таклиф қилинган.

Фосфатли-аммиакли классификация фосфатларнинг сув, кучли ва кучсиз кислоталар, ишқорлар, шунингдек, аммиакнинг сувли эритмаларидаги эрувчанлигига асосланган. Сульфидли-ишқорли классификация аммоний сульфидни ишлатишга асосланган бўлиб, бу усул водород сульфидли ва водород сульфидсиз усулларнинг оралиқ кўринишидир. Тиоацетамидли усул водород сульфид ва аммоний сульфидни тиоацетамид билан алмаштиришга асосланган бўлиб, тиоацетамид сувли эритмаларда гидролиз туфайли водород сульфид ёки аммоний сульфид ҳосил қилади:



Бу усулда катионларни гуруҳларга ажратиш учун кетма-кет хлороводород кислота, тиоацетамид (рН нинг турли қийматлари) ва аммоний карбонат ишлатилади.

4.1-жадвал

Катионларнинг бошқа классификациялари

Гуруҳлар	Аммиакли-фосфатли	Сульфидли-ишқорли		Тиоацетамидли
		1-кўриниш	2-кўриниш	
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	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺ , Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Bi ³⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Sn ²⁺ , Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Bi ³⁺ , (Pb ²⁺)
	Fe ³⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Bi ³⁺	Sn ²⁺ , Sn ^{IV} , Sb ^{III} , Sb ^V , As ^{III} , As ^V , Zn ²⁺		Hg ²⁺ , Sn ^{IV} , Sb ^{III} , Sb ^V , As ^{III} , As ^V
III	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co, Ni ²⁺ , Zn ²⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺	Sn ²⁺ , Sn ^{IV} , Sb ^{III} , Sb ^V , As ^{III} , As ^V , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺	Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Zn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺
IV	Sn ²⁺ , Sn ^{IV} , Sb ^{III} , Sb ^V , As ^{III} , As ^V	Mg ²⁺ , Mn ²⁺ , Al ³⁺ , Cr ³⁺	Cu ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , Co ²⁺ , Fe ²⁺ , Fe ³⁺ , Ni ²⁺ , Bi ³⁺	Ba ²⁺ , Sr ²⁺ , Ca ²⁺
			Mg ²⁺ , Mn ²⁺	
V	Ag ⁺ , [Hg ₂] ²⁺ , Pb ²⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺	Na ⁺ , K ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺

Юкориди санаб ўтилган классификациялар ичида энг мукамал ва энг изчил классификация водород сульфидли классификациядир. Шунинг учун ҳам, кўпинча, шу классификация қўлланилади. Кейинги йилларда водород сульфиднинг заҳарли эканлиги ҳисобга олиниб, кислота-асосли классификация қўлланилмоқда.

Анионларни гуруҳларга ажратиш учун турли схемалар таклиф этилган бўлса-да, изчил ва мукамал схема ҳамон йўқ. Анионларни ҳам катионлар сингари тартибда гуруҳларга бўлиш мақсадга мувофиқ. Шундай классификация А.П.Крешков томонидан (Основы аналитической химии, т.І) таклиф қилинган: Биринчи гуруҳ анионларига барийли тузлари сувда эрувчан анионлар: нитрат, нитрит, ацетат, перманганат, манганат, хлорид, бромид, йодид, роданид, цианид, сульфид, ферроцианид ва феррицианидлар киради. Бу гуруҳ анионларининг гуруҳ реагенти йўқ, бироқ бу гуруҳ анионларини кумушнинг сувда эрувчан тузи кумуш нитрат таъсиридан икки гуруҳга ажратиш мумкин. Кумуш нитрат таъсиридан хлорид, бромид, йодид, сульфид, роданид, цианид, ферроцианид ва феррицианидлар чўкмалар ҳосил қилади. Иккинчи гуруҳ анионларига барийли тузлари сувда кам эрийдиган сульфат, сульфит, тиосульфат, борат, карбонат, оксалат, фторид, хромат, силикат, ди-хромат, фосфит, фосфат сингари анионлар киради. Бу гуруҳ анионлари барий хлорид ёки барий нитрат таъсиридан тегишли чўкмаларни ҳосил қилади. Анионларни анализ қилишнинг систематик, ярим систематик ва бўлиб-бўлиб қилинадиган уч усули маълум. Систематик анализ усулида анионлар гуруҳларга махсус гуруҳ реагентлари таъсиридан ажратилади ва сўнгра кетма-кет топилади. Бу усул одатда кам сонли аралашмалар анализи учун қўлланилади. *Ярим систематик анализ*да анионлар гуруҳларга ажратилгандан сўнгра эритманинг айрим улушларидан бўлиб-бўлиб анализ қилиш усулида текширилади.

Бўлиб-бўлиб анализ қилиш усулида анионлар эритманинг айрим улушларидан тегишли селектив реагентлар ёрдамида текширилади. Бу усуллар орасида ярим систематик анализ энг қулайи бўлиб, унда систематик ва бўлиб-бўлиб анализ қилиш усулларининг афзалликларидан фойдаланилади.

Биз юқорида элементларнинг даврий системадаги ўрни уларнинг ва бирикмаларининг хоссаларига таъсир кўрсатишини айтиб ўтган эдик. Элементлар бирикмаларининг эрувчанлиги муҳим аҳамиятли қиймат бўлиб, эрувчанлик ионларни ҳосил қилган элементларнинг радиуси, заряди, электрон тузилиши ва ионнинг потенциалига боғлиқ (4.2-жадвал). Маълумки, ионлар электрон поғоналарининг ошиб бориши улар ядроларининг ташқи электронларни тортиш кучининг камайишига ва қутбланганлигининг ортишига олиб келади. Водород сульфидли классификациянинг IV ва V гуруҳлари катионлари кучли поляризаторлар бўлиб, улар жуда енгил деформацияланиши мумкин. Деформация натижасида ташқи электрон поғоналар ионнинг ядросига нисбатан бирмунча силжийди ва электронларнинг ўзаро тортилиши ўзгаради. Шунинг учун ҳам уларнинг сульфидлари амалда сувда эримайди. Қалай гуруҳчаси катионларининг ион потенциали (z/r , z -заряд, r -радиус) анча юқори бўлганлиги учун улар минерал кислоталарда қийин эрийдиган сульфидлар ва тиотузлар ҳосил қилади. Агар рух, кадмий ва симоб (II) ионларининг сульфидларига назар ташласак (4.2-жадвал), элементлар тартиб рақамлари, ионларнинг радиуслари, электрон поғоналарининг ошишига ва ион потенциалининг камайишига ҳамда оқибатда сульфидлар барқарорлигининг ошишига гувоҳ бўламыз.

4.2-жадвал

Рух, кадмий ва симоб (II) сульфидларининг эрувчанлиги

Ион	Элементнинг тартиб рақами	Ионнинг электрон тузилиши	Ион потенциали, эВ	Ион радиуси, Е	Сульфиднинг эрувчанлик кўпайтмаси
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

Жадвалдан кўринадики, ионлар потенциаларининг камайиши сульфидлар эрувчанлигининг камайишига олиб келади. Агар шу ионларнинг гидроксидлари олинса, ион потенциали қанча катта бўлса, уларнинг эрувчанлиги шунча кам бўлишини кўрамыз. Бундай ҳол катионни қуршаб олган анионнинг хоссалари билан тушунтирилади. Чўкмаларнинг эрувчанлиги кристалл панжаранинг тузилиши, ундаги ионлар орасидаги боғланиш энергиясининг кучи ва гидратланиш энергиясига боғлиқ. Боғланиш энергияси қанча катта бўлса, чўкма шунча

кам эрувчан бўлади. Боғланиш энергияси эса ионларнинг радиусига боғлиқ. Масалан, магнийнинг ($r=0,66$ E) фторид ($r=1,33$ E) ион билан ҳосил қилган бирикмаси сувда ёмон эригани ҳолда, унинг хлорид ($r=1,82$ E) ион билан ҳосил қилган бирикмаси сувда яхши эрийди. Шунингдек, кальций ($r=1,06$ E), стронций ($r=1,27$ E), барий ($r=1,43$ E) катионларининг карбонатлари ($r=2,57$ E) сувда ёмон эрийди, бироқ сульфатлари ($r=2,95$ E) турли эрувчанликка эга (4.2-жадвал). Кальций сульфат анча яхши, стронций сульфат камроқ ва барий сульфат эса кам эрийди. Агар анионнинг радиуси янада ошса, эрувчанликнинг анча ортишини кўрамиз. Масалан, шу катионларнинг хроматлари ($r=3,0$ E) олинса, барийнинг хромати кам, қолган катионларнинг хроматлари анча яхши эришини кўрамиз (4.3-жадвал).

Биз ҳар хил ионлар бирикмаларининг турли рангга эга эканлигини кўплаб мисоллардан биламиз. Ионларнинг турли рангга бўялган бирикмалар ҳосил қилиши, уларнинг нурни турлича ютишига боғлиқ. Ионларга тушаётган нур уларга ҳар хил таъсир этиб, турлича кўзгатади. Ионни нур қанча энгил кўзгатадса, спектр шунча кўринадиган соҳада бўлади ва эритма рангли бўлади. Шунинг учун ҳам d-электрон орбиталлари тўла бўлмаган ионлар энгил қутбланади ва уларнинг эритмалари рангли бўлади.

4.3-жадвал

Иккинчи гуруҳ катионлари сульфат, хромат ва карбонатларининг эрувчанлиги

Катион	Катион радиуси, E	Карбонат (ион радиуси, 2,57 E)	Сульфат (ион радиуси, 2,95 E)	Хромат (ион радиуси, 3,00 E)
Ca²⁺	1,06	$4,8 \cdot 10^{-9}$	$2,37 \cdot 10^{-5}$	$7,1 \cdot 10^{-4}$
Sr²⁺	1,27	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$3,2 \cdot 10^{-7}$	$3,6 \cdot 10^{-5}$
Ba²⁺	1,43	$5,1 \cdot 10^{-9}$	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$

Мисол тариқасида куйидаги ионларнинг (4.4-жадвал) хлоридлари-ни олсак, элементлар d-орбиталларида электронлар тўла бўлмагани учун улар турли интенсивликка эга рангли бирикмалар ҳосил қилади. Ушбу қаторда d-электрон орбиталида электронлар сонининг ошиши ранг интенсивлигининг камайишига олиб келишини кўрамиз. Эритмалар рангининг ўзгаришини ҳам ионлар деформацияланишининг ўзгариши билан тушунтириш мумкин. Масалан, Co^{2+} ионининг пушти рангли эканлиги жадвалдан кўриниб турибди, агар шу эритмага рангсиз сульфид эритмаси қўшилса, кобальт ионининг кучли интенсивликка эга бўлган қора рангли CoS чўкмаси ҳосил бўлади.

4.4-жадвал

Айрим ионлар электрон тузилишининг рангига таъсири

Ион	Элементнинг электрон тузилиши	Ионнинг электрон тузилиши	Эритмасининг ранги
Cr^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5 4s^1$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^3$	Тўқ яшил
Fe^{3+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$	Қўнғир
Co^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^7$	Пушти
Ni^{2+}	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^8 4s^2$	$1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^9$	Оч яшил

Ионлар ранги интенсивлигининг ўзгариши ионнинг осон кутбланиши ва деформацияланиши билан тушунтирилиши мумкин. Шунингдек, рангсиз ионлар эритмаларига рангсиз ионлар эритмалари қўшилса, ҳосил бўлган янги модда эритмаси рангли бўлиши мумкин. Масалан, рангсиз симоб (II) иони эритмасига рангсиз калий йодид эритмаси қўшилса, қизил рангли Hg_2 чўкмаси, унга рангсиз сульфид эритмаси қўшилганда эса симоб ($r=1, 1 \text{ E}$) ионининг осон деформацияланиши натижасида унинг қора рангли HgS чўкмаси ҳосил бўлишини кўрамиз.

4.5. Реакцияларнинг сезилувчанлиги. Реакцияларнинг сезилувчанлиги, юқорида айtilганидай, айна усул ёрдамида модданинг топилиши (аниқланиши) мумкин бўлган энг кам миқдоридир. Реакцияларнинг сезилувчанлиги уларни ўтказиш шароитига боғлиқ. Топилиш минимуми, минимал концентрация ва суолтириш чегараси тушунчалари реакцияларнинг сезувчанлиги билан бевосита боғлиқ. *Топилиш минимуми* – аниқланадиган модданинг берилган эритмадан ёки аралашмадан топилиши мумкин бўлган (микрограммларда ўлчанадиган, $1 \text{ мкг}=1 \text{ гамма}$) энг кам миқдоридир. Топилиш минимуми қанча кичик бўлса, реакция шунча сезилувчан бўлади. Шуни ҳам таъкидлаш ўринлики, топилиш минимуми реакцияларнинг сезилувчанлигини тўлиқ ифодалаб беролмайди, чунки эритмада модданинг абсолют миқдори (ε) эмас, балки унинг концентрацияси ҳам аҳамиятга эга. Шунинг учун минимал концентрация ва суолтириш чегараси тушунчалари киритилган. *Минимал концентрация* берилган реакция ёрдамида модданинг эритмадаги аниқланиши мумкин бўлган энг кам концентрациясидир. Таркибида 1ε аниқланадиган модда бўлган эритманинг ушбу реакция ёрдамида топиладиган миллилитрлар сонига *суолтириш чегараси* дейилади. Бу катталиклар ўзаро қуйидагича боғланган:

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

бу ерда m – топилиш минимуми; c_{\min} – минимал концентрация; $W_{\text{чек}}$ – суолтириш чегараси, V_{\min} – минимал ҳажм. Жуда сезилувчан реакциялардан фойдаланганда изланаётган ионнинг ниҳоятда оз миқдорини ҳам топиш мумкин. Шунинг учун ҳам реакцияларнинг се-

зилувчанлиги катта аҳамиятга эга. Жуда сезилувчан реакциялар асосий моддаларга аралашган бегона моддаларнинг "асари"ни ҳам аниқлашга имкон беради. Ҳозирги пайтда моддаларнинг асарини аниқлаш катта аҳамиятга эга. ИЮПАК нинг тавсиясига биноан моддаларнинг асарини қуйидагиларга бўлиш мумкин: аслий асар – 10^{-2} - 10^{-4} млн улуш; микроасар 10^{-4} - 10^{-7} млн улуш; нано-асар 10^{-7} - 10^{-10} млн улуш; пико-асар 10^{-10} - 10^{-14} млн улуш. Агар модда таркибидаги аниқланадиган таркибий қисм 100-1 % ни ташкил этса, у асосий, 1-0,01 % ни ташкил этса асосий бўлмаган таркибий қисм, 0,01 % дан кам бўлса асарий таркибий қисм дейилади. Ҳозирги вақтда асарий таркибий қисмларни аниқлашнинг тўғрилигини ошириш учун стандарт намуналар ишлаб чиқарилмоқда. Айрим ҳолларда асарий таркибий қисмларнинг анализида йўл қўйиладиган хатоларнинг олдини олиш (асарий таркибий қисмнинг реакцияси) учун *холис (салт)* тажриба ўтказилади. Реакцияларнинг сезувчанлигини ошириш мақсадида реакцияни ўтказишнинг зарурий шароити яратилади, эритма ёки модда концентрланади, халакит берувчилар ажратилади.

Аналитик кимёда кислота-асосли, оксидланиш-қайтарилиш, комплексланиш, чўктириш-эритиш ва бошқа реакциялар, моддаларни топиш, ажратиш, концентрлаш, анализга тайёрлаш, аниқлаш ва ш.к. жараёнларида кенг қўлланилади. Ҳар қандай реакция ва жараён мумкин қадар охиригача бориши керак. Айниқса, миқдорий аниқлашларда реакцияларнинг охиригача, миқдорий тўла содир бўлиши жуда муҳим ҳисобланади. Шунинг учун ҳам аналитик кимёда кимёвий мувозанатга катта эътибор берилади. Кимёвий мувозанатнинг константаси асосида реакцияларнинг йўналиши тўғрисида хулосалар қилинади. Аналитик кимёда, кўпинча, анализ эритмаларда ўтказилади. Маълумки, ҳар қандай эритувчи эриган модданинг ҳолатига тегишли таъсир кўрсатади. Бундан ташқари, модданинг эритмадаги ҳолатига муҳит ҳам катта таъсир этади. Муҳитга мос равишда эритмадаги ионлар турли ҳолатда бўлиши мумкин (4.5-жадвал).

4.5-жадвал

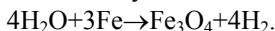
Муҳитнинг ионлар ҳолатига таъсири

Кислотали муҳит		Нейтрал муҳит	Ишқорий муҳит	
Кучли	Кучсиз		Кучсиз	Кучли
$\text{H}_2\text{SO}_4, \text{HSO}_4^-$	$\text{HSO}_4^-, \text{SO}_4^{2-}$	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}	SO_4^{2-}
$\text{H}_2\text{CO}_3,$	$\text{H}_2\text{CO}_3, \text{HCO}_3^-$	HCO_3^-	$\text{HCO}_3^-, \text{CO}_3^{2-}$	CO_3^{2-}
$\text{H}_3\text{PO}_4,$ H_2PO_4^-	H_2PO_4^-	$\text{H}_2\text{PO}_4^-, \text{HPO}_4^{2-}$	$\text{HPO}_4^{2-}, \text{PO}_4^{3-}$	PO_4^{3-}
$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ ёки Zn^{2+}	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$ $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_5\text{OH}]^+$ $\text{ZnOH}^+, \text{Zn}^{2+}$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_2$ $\text{Zn}(\text{OH})_2$	$[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3]^-$ $\text{HZnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})(\text{OH})_3^-$ $\text{ZnO}_2^{2-} \cdot \text{H}_2\text{O}$

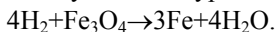
$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, Al^{3+}	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_5(\text{OH})]^{2+}$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_4(\text{OH})_2]^+$ Al^{3+} , AlOH^{2+} $\text{Al}(\text{OH})_2^+$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ $\text{Al}(\text{OH})_3$	$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_3(\text{OH})_3$ $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ $\text{Al}(\text{OH})_3$ $\text{H}_2\text{AlO}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$	$[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{OH})_4]^-$ $[\text{Al}(\text{OH})_6]^{3-}$ $\text{AlO}_2^- \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{HAIO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ $(\text{AlO}_3)^{3-}$ $\cdot 3\text{H}_2\text{O}$
--	--	--	---	--

Бу жадвалдан кўринадики, катионлар сувли эритмаларда гидратлар ҳосил қилади. Ион ва молекулалар эритувчи молекулалари билан ҳосил қилган бирикмалар умумий ҳолда *сольватлар* деб юритилади. Модда билан эритувчи орасида сольватлар ҳосил бўлиш жараёнига *сольватланиш* деб, хусусий ҳолда сув молекулалари билан модда орасидаги гидратлар ҳосил бўлиш жараёнига *гидратланиш* деб айтилади.

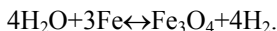
4.6. Реакцияларнинг қайтарлиги. Кимёда барча реакциялар қайтар ва қайтмас реакцияларга бўлинади. 1783 йилда француз олими А.Лавуазье сув буғи билан қаттиқ киздирилган темир метали орасидаги реакция ёрдамида сувнинг водород ва кислороддан иборатлигини исботлаган эди. Ушбу реакцияни қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Агар юқоридаги тажриба ўтказилган ҳароратда темир (II, III) оксиди устидан водород гази ўтказилса, тесқари реакция содир бўлиб, сув буғи ва темир метали ҳосил бўлишини кўрамыз:



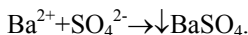
Бу тенгламалар бир-бирининг тесқариси эканлиги кўриниб турибди. Бундай реакцияларга *қайтар* реакциялар дейилади. У қуйидагича ёзилади:



Бир хил шароитда ҳар иккала реакция бир вақтнинг ўзида ҳам ўнгга, ҳам чапга йўналган. Бундай реакциялар амалда кўп учрайди.

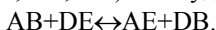


Аммоний гидроксид билан хлорид кислотаси орасидаги реакция ўнгга силжиганда кислота-асосли реакция бўлса, чапга силжиганда гидролизланиш реакцияси бўлади. Аксарият ҳолларда алмашилиш реакциялари бир томонга йўналган бўлади, бундай реакциялар амалда *қайтмас реакциялар* саналиб, уларни бир томонга йўналган стрелка билан тасвирлаш мумкин:

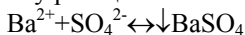


Бу реакцияда чўкма тушади, чўкманинг ҳосил бўлиши реакцияни ўнгга силжитади. Эритмаларда аналитик алмашилиш реакцияларининг содир бўлиши Бертолле қоидасига бўйсунди. Агар АВ ва DE моддалар аралаштирилса, реакция маълум вақтдан сўнг тўхтади ва эритма-

да тўртта бирикма (AB, DE, AE, DB) мавжуд бўлади:



Бундай ҳолатда реакцияга киришувчи ва реакция натижасида ҳосил бўлувчи моддалар сувда яхши эриши кузатилади. Агар ҳеч бўлмаганда битта модда сувда эримаса ёки газ ҳолида ажралиб чиқса, бундай реакциялар охиригача боради. Аслида реакция натижасида ҳосил бўлган моддалар реакция сферасидан чиқиб кетмайди. Шундай экан, ҳар қандай реакция маълум даражада қайтар бўлади, ҳатто эримасликнинг эталони, деб қабул қилинган барий сульфатнинг ҳосил бўлиш реакцияси ҳам қайтар бўлиб, эритмада, албатта, барий ва сульфат ионлари бўлади. Шунинг учун ҳам бу реакциянинг тенгламасини



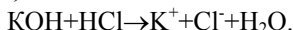
шаклда тасвирлаш керак.

Ҳозирги вақтда алмашиниш реакцияларининг йўналиши ҳақида қуйидаги қоидалар маълум:

1) Агар бир-бири билан тўқнашувчи ионлар нозлектролит моддалар ҳосил қилмаса, бундай реакциялар натижасида янги моддалар ҳосил бўлмайди, эритмада фақат ионларгина бўлади.

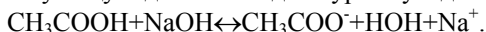
2) Агар бир-бири билан таъсирлашувчи моддалар нозлектролит моддалар, кучсиз электролитлар ёки оз эрувчан моддалар ҳосил қилса:

а) реакция кучсиз электролит ҳосил бўлиши томонига силжиб, амалда охиригача боради, масалан:

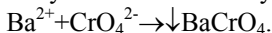


Ушбу реакцияда кучсиз электролит сувнинг ҳосил бўлиши реакцияни ўнгга йўналтиради.

б) реакцияда сувда эрувчан кучсиз электролит ҳосил бўлса, у охиригача бормайди. Буни қуйидаги мисолдан кўрса бўлади:



Бу реакцияда реакциянинг йўналтирувчилари сифатида H_2O ва CH_3COOH ни келтириш мумкин. Бу иккала модда ҳам кучсиз электролит бўлиб, H_2O CH_3COOH га нисбатан анча кучсиз бўлганлиги учун ушбу реакция H_2O ҳосил бўлиши томонига йўналган бўлади. в) агар реакцияга киришувчи моддалар кам эрувчан бирикма ҳосил қилса, реакция шу маҳсулот ҳосил бўлиши томонига йўналади, масалан:

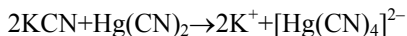


г) агар таъсирлашувчи моддалар сувда кам эрийдиган газ ҳосил қилса, реакция газ ҳосил бўлиши томонга силжийди, масалан:



д) агар таъсирлашувчи моддалардан кам диссоциланадиган кучсиз

электролит ёки комплекс бирикмалар ҳосил бўлса, реакция шундай маҳсулотлар ҳосил бўлиши томонга силжийди. Қуйидаги комплексланиш реакцияси:



комплекс ион $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ ҳосил бўлиши томонга силжийди. Охириги реакцияларда кам эрувчан чўкма барий хромат, кам эрувчан газ – водород сульфид ва кам диссоциланувчи комплекс ион – $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$ йўналтирувчилардир.

Хулоса қилиб айтганда, алмашиниш реакциялари кам эрувчан чўкма ёки газ, кучсиз электролитларнинг нейтрал молекулалари ёки комплекс (мураккаб) ионлар ҳосил бўлиши томонига йўналган бўлади.

4.7. Кимёвий термодинамика ҳақида тушунча. Статистик қонунларга бўйсунадиган кўплаб бетартиб ҳаракатланувчи макроскопик системалар заррачаларининг ҳолатини тушунтиришда термодинамиканинг асосий тушунчалари қўлланилади. Макросистемалар бир жинсли (гомоген) ва кўп жинсли (гетероген) бўлади. Системанинг гомоген соҳаси фазадан иборат бўлиб, унинг ҳолатини ҳарорат, босим, энтальпия, энтропия, ҳажм сингари катталиклар ифодалайди. Бу катталиклардан ҳарорат, босим, концентрация системадаги заррачаларнинг ўлчамига боғлиқ эмас, масса, ҳажм, энтальпия, энтропия ва модда миқдори заррачаларнинг ўлчамига мутаносиб. Ташқи куч таъсир этмаганда катталиклари узоқ вақт ўзгаришсиз қоладиган системалар *термодинамик мувозанатдаги системалар* дейилади. Система, одатда, бир неча мувозанат ҳолатларида бўлади. Мувозанат жараёни деб аталадиган бу ҳолатлар нисбатан қайтар бўлиб, биз ундан мувозатдаги идеал системаларни ифодалаш учун фойдаланамиз. *Идеал система* сифатида чексиз суолтирилган эритмалардаги ҳолатни қабул қилиш мумкин. Ҳар қандай система энергия билан ифодаланади. Системанинг тўлиқ энергияси унинг ички ва ташқи энергиялари йиғиндисидан иборатдир. Ички энергия система зарраларининг кинетик энергиялари йиғиндисидан иборат бўлиб, унга ички молекуляр ва молекулалараро таъсирлашувлар энергиялари ва бошқалар киради. Ўзгармас босимдаги система учун ички энергия ўрнида энтальпиядан фойдаланиш мумкин:

$$\Delta H = \Delta U + p\Delta V,$$

бу ерда p – системанинг босими ва V – ҳажми. Ташқи энергия термодинамика учун муҳим эмас. Ички энергия, ўз навбатида, боғланган ва эркин энергияларга бўлинади. Ички боғланган энергия (ΔU) ҳарорат (T) ва энтропиядан (S) ташкил топиб, қуйидагича ифодаланади:

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

Энтропия системанинг бетартиблигини ифодалайдиган ҳолат бўлиб, ҳароратнинг ортиши билан ошади. Одатда, ҳар қандай система батартиб ҳолатдан бетартиб, яъни хаотик ҳолатга интилади, бунда унинг энергияси ортади. Ички эркин энергия термодинамика учун муҳим катталик бўлиб,

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

(ΔG – Гиббс энергияси) ҳарорат ва босим ўзгармас бўлганда эркин энергиянинг ўз-ўзидан ўзгаришини тасвирлайди. Агар $\Delta G < 0$ бўлсагина, жараён ўз-ўзидан эркин содир бўлади. Ҳар қандай кимёвий мувозанат учун $\Delta G = \sum \Delta G_2 - \sum \Delta G_1 = 0$ ($\sum \Delta G_2$ ва $\sum \Delta G_1$ – реакция маҳсулотлари ва таъсирлашувчи моддаларнинг эркин энергиялари) бўлади. Агар бирор А модданинг ички эркин энергиясини қараб чиқсак, у идеал система учун:

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

(ΔG_A^o – А модданинг стандарт ҳолатдаги энергияси) тарзда ифодаланади.

4.8. Массалар таъсири қонуни. Биз юқорида кўпчилик реакцияларнинг қайтар бўлишини айтиб ўтган эдик. Ҳар қандай кимёвий реакциянинг йўналиши ва тезлиги турли омилларга боғлиқ. Кимёвий реакциялар тезлигининг таъсирлашувчи моддаларнинг концентрацияларига боғлиқлиги 1867 йилда Гульдберг ва Вааге томонидан *массалар таъсири қонуни* шаклида қуйидагича таърифланди: *Кимёвий реакцияларнинг тезлиги таъсирлашувчи массаларга, яъни реакцияга киришувчи моддалар концентрацияларига мутаносиб боғланган.*

Ҳар қандай кимёвий реакция учун Гиббс энергияси нолга тенг бўлганлиги учун $mA + nB \leftrightarrow pD + qE$ реакциянинг энергияси:

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

ёки қийматларни ихчамлаб,

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

ни олиш мумкин. ΔG^o қиймат доимий бўлганлиги учун логарифм остидаги ифода ҳам доимий бўлиб, уни K билан белгилаш мумкин. Иккинчи томондан $mA + nB \rightarrow pD + qE$ реакция учун ўнгга йўналган реакциянинг тезлиги v_l ўзгармас ҳароратда А ва В моддаларнинг концентрацияларига мутаносиб боғланган: $v_l = k_l [A]^m [B]^n$, бу ерда k_l – реакциянинг тезлик константаси, у реакцияга киришувчи моддаларнинг табиати, ҳарорат ва босимга боғлиқ; $[A]$ ва $[B]$ – А ва В моддаларнинг мувозанатдаги концентрациялари. Ушбу реакцияга тесқари бўлган реакциянинг тезлиги

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

бўлиб, k_2 – тескари реакциянинг тезлик константаси; $[D]$ ва $[E]$ - тегишли D ва E моддаларнинг мувозанатдаги концентрациялари. Реакция давомида A ва B моддаларнинг концентрациялари камайиб, D ва E моддаларнинг концентрациялари ортиб боради, оқибатда тўғри реакциянинг дастлаб катта бўлган тезлиги камайиб боради, D ва E моддаларнинг концентрациялари ортиши билан тескари реакция бошланиб, унинг тезлиги дастлаб катта бўлади ва тескари реакция давомида бу тезлик ҳам камайиб боради. Муайян вақт оралиғида ҳар икки реакциянинг тезлиги тенглашади: $v_1 = v_2$.

Бу вақтга *кимёвий мувозанатнинг ўрнатилиш вақти* дейилади. Ўрнатилган бу мувозанат динамик (ҳаракатчан) мувозанат бўлиб, доимо ўнгдан чапга ва чапдан ўнгга силжиб турган реакцияни акс эттиради. Ўнгга ва чапга силжиган реакция тезликларининг қийматлари ўрнига қўйилса, $k_1 [A]^m [B]^n = k_2 [D]^p [E]^q$ тенглама ҳосил бўлади. Тенгламадаги ўхшаш ҳадлар тегишли томонларга ўтказилиб, ихчамланса:

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

тенглама ҳосил бўлади. Бу тенгламадаги k_1/k_2 мувозанат константасини ифодалаганлиги учун уни K билан белгилаб: $K = \frac{[D]^p [E]^q}{[A]^m [B]^n}$ тенглама

олинади. Бу константа мувозанатнинг *концентрацион константаси* ҳисобланади. Реакциянинг мувозанат константаси ҳарорат ва босимга боғлиқ. Мувозанат константаси қиймати реакциянинг мувозанатига таъсирлашувчи ҳар бир таркибий қисмнинг таъсир этишини кўрсатади. Бирор модданинг концентрацияси ўзгарса, мувозанат ҳолати ҳам ўзгаради, натижада янги мувозанат ўрнатилади. Реакцияларнинг мувозанат константаларидан фойдаланиб турли кимёвий реакцияларнинг йўналишини назарий асослаш ва математик ҳисоблаш мумкин.

Масалан, $A+B \leftrightarrow D+E$ реакциянинг мувозанат константаси кўрсаткичи $pK=6$ бўлса, реакция маҳсулотларининг концентрациялари кўпайтмаси дастлабки моддалар концентрациялари кўпайтмасидан миллион марта кичик бўлади. Хулоса қилиб айтганда, мувозанат константаси қанча катта бўлса, реакция шунча ўнгга йўналган бўлади ва аксинча. Массалар таъсири қонуни ўзининг классик кўринишида фақат нозлектролитлар ва кучсиз электролитларнинг суюлтирилган эритмаларига татбиқ этилиши мумкин, чунки барча кучли электролитлар бунга бўйсунмайди. Бу қонунни кучли электролитларга татбиқ этиш учун уни термодинамик кўринишда тасвирлаш ва бунинг учун *активлик* (a) ни киритиш керак. Моддаларнинг активлиги уларнинг активлик коэф-

фициентлари (f) ва мувозанатдаги концентрацияларига боғлиқ, масалан, А модда учун: $a=f_A[A]$.

Юқоридаги мувозанат константаси формуласига моддаларнинг активликлари қўйилса, тенглама қуйидагича бўлади: $K = \frac{a_D a_E}{a_A a_B}$.

Бу тенгламада стехиометрик коэффициентлар бирга тенг деб олинди. Агар улар бирдан фаркли бўлса, активлик қиймати a нинг даражаси сифатида тасвирланади, яъни $K = \frac{a_D^p a_E^q}{a_A^m a_B^n}$.

Чексиз суюлтирилган эритмаларда активлик коэффициенти бирга тенг бўлиб, активлик концентрацияга тенглашади. Дебай-Хюккелнинг кучли электролитлар назарияси асосида ўртача активлик коэффициенти топилиши мумкин. Ўртача активлик коэффициенти эритманинг ион кучи билан боғлиқ бўлиб, эритманинг ион кучи умумий ҳолда

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

формула билан ифодаланади. Дебай-Хюккелнинг активлик коэффициенти ва эритманинг ион кучини боғловчи тенгламасига кўра

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

эритманинг ион кучи активлик коэффициентига тескари пропорционал бўлганлиги учун ион кучининг ортиши ион активлигининг камайишига олиб келади.

4.9. Мувоанатни чизма шаклида тасвирлаш. Аналитик кимёда қўлланиладиган ионли мувоанатни чизма тарзида тасвирлаш орқали системанинг ҳолатини кузатиш анча енгилдир. Чизма тасвирнинг аниқлиги катта бўлмаса-да, уни тақсимланиш диаграммаси, концентрацион-логарифмик диаграмма, ҳосил бўлиш ва диссоциация диаграммаси шаклларида тасвирлашдан кенг фойдаланилади. Тақсимланиш диаграммаси бир неча эгри чизиклардан иборат бўлиб, уларнинг ҳар бири модданинг бир қўринишини тасвирлайди. Масалан, чумоли кислотанинг диаграммасини кўрсак, унда $a_{\text{HCOOH}} = a_{\text{HCOO}^-}$ бўлганда эгри чизиклар кесишади. Бу вақтда $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$ бўлганлиги учун $K = \frac{[\text{H}^+][\text{HCOO}^-]}{[\text{HCOOH}]}$ тенгламадан $pK = pH$ бўлади. Агар

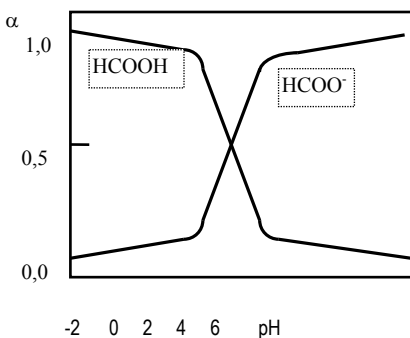
диссоциланишнинг pH га боғлиқлиги чизмаси тузилган бўлса, унда берилган pH қийматида эритманинг таркибини осонгина аниқлаш мумкин.

Бунда қуйидагиларни кузатиш мумкин:

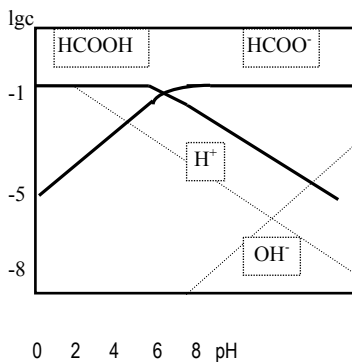
1) $[\text{H}^+] \gg K_a$ бўлганда $a_{A^+} = K[\text{H}^+]$ ва $\alpha_{\text{H}^+} = 1$; $\lg[\text{HA}] \approx \lg c_{A^+}$.

2) $[H^+] \ll K_a$ бўлганда $\alpha_{A^-} = 1$ ва $\alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{K_a}$, $\lg[A^-] \approx \lg c_{A^-}$

3) $[H^+] = K_a$ бўлганда $\alpha_{A^-} = \alpha_{HA}$.



4.1-чизма. Чумоли кислотанинг тақсимланиш диаграммаси.



4.2-чизма. Чумоли кислотанинг концентрацион-логарифмик диаграммаси.

4.10. Аналитик реакцияларни ўтказиш шароитлари. Аналитик кимёда қўлланиладиган реакциялар мумкин қадар тез бўлиши кераклигини биз юқорида айтдик. Тез содир бўладиган реакциялар сифат анализда ҳам, микдорий анализда ҳам жуда муҳим ҳисобланади. Кимёда секин ва жуда секин реакциялар ҳам борки, улар аналитик кимёда деярли қўлланилмайди (қўлланилиш ўринлари 19-бобда келтирилган), чунки уларни ўтказиш учун кўп вақт талаб этилади, бундан ташқари, бундай реакциялар тўғри натижалар бермайди. Аналитик кимёда қўлланиладиган реакциялар муайян pH қиймати, ҳарорат, ион кучи, эритманинг туз таркиби, газлар орасидаги реакциялар, шунингдек, муайян босимда содир бўлади. Реакцияларни ўтказиш учун зарур бўлган pH қиймати буфер эритмалар (5.5-банд) ёрдамида ўрнатилади. Агар реакция тегишли pH қийматида ўтказилмаса, кутилган аналитик натижага эришиб бўлмайди. Масалан, иккинчи гуруҳ катионларининг карбонатлари фақат кучсиз ишқорий ёки нейтрал муҳитда чўктирилиши мумкин. Агар чўктириш кислотали муҳитда олиб борилса, карбонат ион кислота билан таъсирлашиб, карбонат ангидрид ва сувга парчаланади, ҳеч қандай чўкма ҳосил бўлмайди. Тўртинчи гуруҳ катионлари фақат $pH=0,5$ бўлганда сульфидлар холида тўлиқ чўқади, pH нинг ундан каттароқ қийматларида гуруҳ катионлари тўлиқ чўкмайди. Учинчи гуруҳ катионлари фақат pH нинг кучсиз асосли муҳитида сульфидлар ҳосил қилади ва тўлиқ чўқади. Ҳар қандай хусусий реакция ҳам тегишли pH қийматидагина содир бўлади. Реакция-

ларнинг содир бўлишига pH нинг таъсирини кўплаб мисолларда кўриш мумкин. Масалан, темир (II) ионини перманганатометрик титрлашни кўриб чиқсак: MnO_4^- кислотали муҳитда – Mn^{2+} гача, нейтрал муҳитда – MnO_2 гача ва ишқорий муҳитда – MnO_4^{2-} гача қайтарилади. Демак, сарфланган титрантнинг ҳажми ҳам турлича бўлади, бу эса модда миқдорини аниқлашда pH қиймати нотўғри ўрнатилган бўлса, анализ хатосига олиб келади. Айрим реакциялар киздирганда, айримлари уй ҳароратида, айримлари эса совуқ шароитда ўтказилади. Бу реакцияларнинг экзотермик ёки эндотермик эканлигига боғлиқ. Экзотермик реакциялар реакцияон аралашма совутилганда, эндотермик реакциялар эса – иситилганда содир бўлади.

4.11. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар:

1. Аналитик кимёда ишлатиладиган реакцияларга қандай талаблар қўйилади?
2. Аналитик реакциялар таҳлилда қандай вазифаларни бажаради?
3. Умумий ва хусусий реакциялар деб, қандай реакцияларга айтилади?
4. Умумий реакцияларга мисоллар келтиринг ва уларни изоҳланг.
5. Хусусий реакцияларни изоҳлаб, уларга мисоллар келтиринг.
6. Селектив реакция деб қандай реакцияларга айтилади?
7. Специфик (ўзига хос) реакциялар қандай реакциялар?
8. Даврий қонун қачон ва ким томонидан тавсия қилинган? Унинг катион ва анионларнинг синфланиши ва хоссаларига қандай боғлиқлиги бор?
9. Ионларнинг аналитик классификациялари нималарга асосланган?
10. Катионлар ва анионларнинг қандай классификацияларини биласиз?
11. Водород сульфидли классификация нимага асосланган ва унда ионлар қандай гуруҳларга бўлинган?
12. Кислота-асосли классификация негизига нима қўйилган ва унда ионлар гуруҳларга қандай бўлинган?
13. Фосфатли-аммиакли классификация бўйича ионларнинг гуруҳларга бўлиниши негизига нима қўйилган? Бу классификация бўйича ионлар неча гуруҳга ва қандай бўлинади?
14. Сульфидли-ишқорли классификация негизига қўйилган асосий реакцияларни таърифланг ва ионларнинг гуруҳларга бўлинишини келтиринг.
15. Тиаоцетамидли классификация нимага асосланган? Бу классификацияда ионлар гуруҳларга қандай бўлинган?
16. Бўлиб-бўлиб ва систематик анализ қилиш усулларининг моҳияти нимада? Уларга мисоллар келтиринг.
17. Элементлар ва ионлар электрон тузилиши, атом ва ион радиуслари, ионлиниш потенциалнинг бирикмаларнинг эрувчанлигига таъсири қандай?
18. Ионларнинг электрон тузилиши ва бирикмаларнинг ранглилиги орасида қандай боғлиқлик бор?
19. Реакцияларнинг сезувчанлиги (сезилувчанлиги) деганда нимани тушунасиз?
20. Топилиш минимуми, минимал концентрация, суюлтириш чегараси деганда нималарни тушунасиз?
21. Эритмадаги ионлар ҳолати эритма муҳитига қандай боғланган?
22. Аналитик реакцияларнинг йўналиши қандай қоида асосида аниқланади? Уни мисоллар билан тушунтиринг.
23. Реакциялар тезлигининг анализда қандай аҳамияти бор?
24. Реакциялар тезлиги қандай ифодланади? Реакция тезлигини қандай бошқариш мумкин?

25. Ички энергия, энтальпия ва энтропия орасида қандай боғланиш мавжуд?
26. Кимёвий мувозанат константаси анализда қандай аҳамиятга эга?
27. Концентрацион, реал ва термодинамик константалар қандай боғланган ва уларнинг анализда қандай ўрни бор?
28. Эритманинг ион кучи, активлик ва активлик коэффициентлари орасида қандай боғлиқлик бор?
29. Чизмада тасвирланган мувозанатдан қандай маълумотлар олиш мумкин?
30. Мувозанатни чизмада тасвирлашнинг қандай турлари бор?
31. Аналитик реакцияларни ўтказиш шарт-шароитларини мисоллар билан изоҳланг.

5. КИСЛОТА-АСОСЛИ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ ТАҲЛИЛДА ИШЛАТИЛИШИ

Кислота ва асослар ҳақидаги ҳозирги тасаввурлар. Оствальд-Аррениус, Бренстед-Лоури, Льюис, сольвосистема ва Крешков назариялари. Кислота-асосли реакциялар. Кислота ва асосларнинг хоссаларига эритувчи табиатининг таъсири. Сувнинг диссоциацияси. pH ҳақида тушунча. Сувнинг ион қўнаймаси, эритувчиларнинг авто-

протолиз константалари. Лионий ва лиат ионлари. Кислоталик ва асослик константаларининг анализда ишлатилиши. Кучли ва кучсиз кислота ва асослар эритмаларининг рН қийматини баҳолаш. Буфер эритмалар, уларнинг анализда ишлатилиши. Буфер механизми, буфер сизими, буфер эритмаларнинг рН қийматини ҳисоблаш. Муайян рН қийматига эга бўлган буфер эритмалар тайёрлаш. Гидролиз ва амфотерлик, уларнинг анализда қўлланилиши. Гидролиз турлари (катион, анион ва ҳам катион, ҳам анион бўйича), гидролиз реакцияларининг қайтарлиги, гидролиз даражаси ва константаси, уларни ҳисоблаш. Гидролизланувчи тузлар эритмаларининг рН қийматини ҳисоблаш. Гидролизни кучайтириш ва сусайтириш. Гидролизнинг турли омилларга боғлиқлиги.

5.1. Кислота ва асослар ҳақидаги замонвий тасаввурлар. Ки-мёнинг ривожланиш тарихида кислота ва асослар ҳақидаги тасаввурлар мукаммаллашиб, тўлдирилиб ва ойдинлаштирилиб борилди. Агар илгари олимлар, асосан, сувдаги эритмалар билан ишлаган бўлсалар, ҳозирги вақтда кўплаб бошқа эритувчилардан фойдаланмоқдаларки, улар бизнинг одатдаги тушунчаларимизни тубдан ўзгартириб юборди. Ҳозирги вақтда кислота ва асосларнинг ўзига хос хусусиятлари – кислота ва асослик хоссалари фақат сувдаги эритмалардагина эмас, балки сувсиз эритмаларда ва эркин ҳолда ҳам мавжуд эканлиги исботланган.

5.1.1. Оствальд–Аррениус назарияси. Бизнинг кислота ва асослар ҳақидаги одатдаги тасаввурларимиз *Оствальд* томонидан *Аррениус* тавсия қилган электролитик диссоциация назарияси асосида таклиф қилинган. Бу назарияга кўра сувдаги эритмаларда *кислоталар* деб, водород иони, *асослар* деб, эса гидроксид иони ҳосил қилиб диссоциланувчи моддаларга айтилади. Сувсиз эритмаларда бу тушунчалар ноаниқ бўлиб, кислота ва асосларни тўлиқ тавсифлаб беролмайди. Ушбу ноаниқликни ойдинлаштириш мақсадида кўплаб назариялар тавсия қилинган.

5.1.2. Лионий ва лиат ионлари. Ҳатто сувли эритмаларда ҳам водород иони эркин ҳолда бўлмасдан, гидратлар ҳолида бўлади. Кислоталарнинг сувсиз эритмаларда диссоцилланиши натижасида водород ионининг турли сольватлари ҳосил бўлади. H^+ иони сувда H_3O^+ (*гидроксоний*), аммиакда NH_4^+ (*аммоний*), пиридинда $C_5H_5NH^+$ (*пиридиний*) сингари *сольватланган ионлар* ҳосил қилади. Эритувчи молекулалари билан сольватланган водород иони (катион) – *лионий* деб, эритувчининг ионланиши натижасида ҳосил бўлган анион – *лиат* иони деб аталади. Масалан: сув диссоциланганда $2H_2O \leftrightarrow H_3O^+ + OH^-$ ҳосил бўлган: H_3O^+ ва OH^- , аммиак диссоциланганда $NH_3 \leftrightarrow NH_4^+ + NH_2^-$ ҳосил бўлган NH_4^+ ва NH_2^- , водород фторид диссоциланганда $2H_2F_2 \leftrightarrow H_3F_2^+ + HF_2^-$ ҳосил бўлган $H_3F_2^+$ ва HF_2^- , сирка кислота диссоциланганда $2CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COOH_2^+ + CH_3COO^-$

ҳосил бўлган $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ ва CH_3COO^- , сульфат кислота диссоциланганда $2\text{H}_2\text{SO}_4 \leftrightarrow \text{H}_3\text{SO}_4^+ + \text{HSO}_4^-$ ҳосил бўлган H_3SO_4^+ ва HSO_4^- ионлар лионий ва лиат ионларига мисол бўла олади.

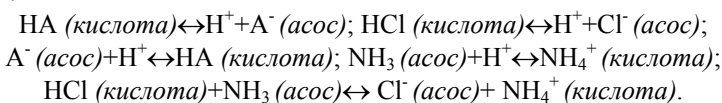
5.1.3. Сольвосистема назарияси. Суюлтирилган аммиакда KNH_2 (калий амид) сувдаги эритмада KOH қандай кучли асос бўлса, шундай кучли асос ҳисобланади. Калий амид ҳам, калий гидроксид ҳам тегишли эритувчилар муҳитида фенолфталеинни қизил рангга бўяйди (кучли ишқорларнинг хоссаси), кислоталарни бирдай нейтраллайди ва электр токини яхши ўтказади. Суюлтирилган аммиак муҳитида NH_4Cl сувдаги HCl ($K_{\text{HCl}} \approx 1,6 \cdot 10^6$) сингари кучли кислотадир. Аммоний хлорид ва хлорид кислоталарнинг бирдай кучли кислоталигини исботлаш учун уларни тегишли эритувчиларда асослар билан нейтраллаш керак. Бинобарин, кислота ва асослик хоссаларини фақат H^+ ва OH^- ионлари намоён қилиб қолмасдан, бошқа ионлар ҳам намоён қилар экан. Кислота ва асосларнинг айрим нейтраллаш реакциялари натижасида эритувчи молекулалари ҳосил бўлади.

Масалан, сувда $\text{HCl} + \text{NaOH} \leftrightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$,
суюлтирилган аммиакда $\text{NH}_4\text{Cl} + \text{KNH}_2 \leftrightarrow \text{KCl} + 2\text{NH}_3$,
сувсиз сирка кислотада $\text{HClO}_4 + \text{CH}_3\text{COONa} \leftrightarrow \text{NaClO}_4 + \text{CH}_3\text{COOH}$.

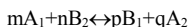
Сольвосистема назариясига асосан, сув эритмалардаги аквобирикмаларнинг ва бошқа эритмалардаги бирикмаларнинг реакциялари орасида жуда катта ўхшашлик бор. Сольвосистема назариясига биноан *кислоталар* деб, берилган эритувчи катионига мос катион ва *асослар* деб, эритувчи анионига мос анион ҳосил қиладиган моддаларга айтилади. Масалан, аммиак NH_4^+ ва NH_2^- ионларини ҳосил қилади, суюлтирилган аммиак эритмасида NH_4Cl NH_4^+ ионини ҳосил қилгани учун кислота, KNH_2 эса шу эритмада NH_2^- ионини ҳосил қилгани учун асосдир. HClO_4 сирка кислота эритмасида $\text{CH}_3\text{COOH}_2^+$ катионини ҳосил қилгани учун кислота ва CH_3COONa тегишли ацетат ионини ҳосил қилгани учун асосдир. Бу назариянинг асосий камчилиги ионлашмайдиган эритувчилар муҳитида кислота ва асосликни тушунтириб беролмаслигидир.

5.1.4. Бренстед-Лоурининг протон назарияси. Бу назария кислоталик ва асосликни протонли реакциялар ёрдамида тушунтиради. *Кислота* – протон донори, *асос* – протон акцептори. Демак, ушбу назарияга кўра, кислоталар водород иони-протонга эга бўлишлари керак. Бренстед-Лоури назариясига кўра, ҳар бир кислотага тегишли *туташи* асос ва ҳар бир асосга мос туташ кислота тўғри келади. Протон донори бўлмиш HA кислотанинг диссоциацияси натижасида ҳосил бўладиган A^- асос, бошқа бирор кислотадан протон қабул қилиб кислотага айла-

нади:



Бу мисоллардан кўринадики, мувозанатда бир жуфт кислота ва бир жуфт асос иштирок этмоқда, бошқача қилиб айтганда, мувозанатда HCl/Cl^- ва $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ туташ кислота-асос жуфтлари қатнашмоқда. Бу жуфтлар орасидаги мувозанатни математик ифодаласак, умумий ҳолда



мувозанат учун

$$K = \frac{[B_1]^p [A_2]^q}{[A_1]^m [B_2]^n}$$

тенгламани ёзиш мумкин. Мазкур назарияга асосан, кучсиз кислота ва кучсиз асосларнинг диссоциация жараёни куйидагича ифодаланadi:

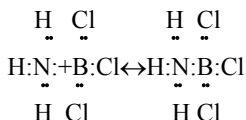


Бренстед-Лоури назариясига кўра, кислота ва асосларнинг кучи эритувчининг табиатига боғлиқ. Кучли асослик хоссаларини намоён қилувчи суяқ аммиак эритмасида ҳамма кислоталар тўлиғича диссоциланади ва уларнинг барчаси бу муҳитда кучли кислота ҳисобланади. Аммиакка нисбатан акцепторлик хоссалари камроқ ифодаланган эритувчиларда кислоталар тўлиғича диссоциланмайди. Бренстед-Лоури назарияси таркибида протони бўлмаган моддаларнинг кислоталик хоссаларини намоён этишини тушунтириб беролмайди.

5.1.5. Льюиснинг электрон назарияси. Моддаларнинг тузилиши уларнинг хоссаларини (шу жумладан, кислота-асослик хоссаларини ҳам) белгилайди. Льюис назариясига кўра, *асослар* деб, молекуласида боғлар ҳосил қилишда иштирок этмаган электрон жуфтлари бўлган ва ушбу жуфтлар мустаҳкам октет ҳосил қилишга мойил бўлган кимёвий бирикмаларга айтилади. Масалан, аммиак асосдир, чунки унинг молекуласида эркин электрон жуфти мавжуд: $:\text{NH}_3$. *Кислоталар* деб, молекуласида барқарор электрон группаси ҳосил қилиш учун электрон жуфтлари бўлмаган ва асосларнинг шундай электрон жуфтлари билан бирикиб барқарор октет ҳосил қилишга мойил, бўш орбитали бўлган моддаларга айтилади. Бу назарияга асосан, BCl_3 , FeCl_3 ва бошқалар кислота ҳисобланади, чунки уларнинг молекулаларида бир жуфт электрон учун бўш (вакант) орбитал мавжуд. Бинобарин, *электрон жуфти донорларига асослар, акцепторларига эса кислоталар* дейилади. Таркибида протони бўлмаган кислоталар *апротон (Льюис) кислоталар* ҳисобланади. Бу назария аналитик кимёда математик ҳисоблашлар

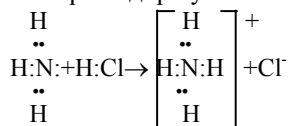
учун кўп қўлланилмаса-да, таркибида протони бўлмаган кислоталарни ва асосларни кислота-асосли титрлашда катта аҳамиятга эга.

Льюис кислоталари ва асослари орасидаги кимёвий мувозанатни қуйидагича тасвирлаш мумкин:

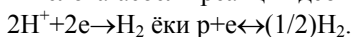


Таркибида протон бўлмаса-да, апротон кислоталар орасида ҳам анча кучлилари мавжуд. Масалан, бизнинг текширишларимиз натижаларига кўра FeCl_3 анча кучли кислота бўлиб, унинг кислоталик константаси кўрсаткичи $\text{pK}_a=1,98$.

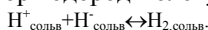
Координацион ковалент боғланишнинг ҳосил бўлиши кислота-асосли реакциянинг бирламчи жараёни бўлиб, унинг кетидан ионизация ва диссоциация жараёнлари содир бўлиши мумкин:



5.1.6. Протон-электрон-гидрид концепцияси. Қараб чиқилган барча кислота-асос назариялари кислота ва асосликнинг табиатини тўлиғича тушунтириб беролмади. Шунинг учун А.П.Крешков барча маълум назарияларни умумлаштириб, протон-электрон-гидрид концепциясини (1979 й.) олға сурди. Унга кўра, протон билан электрон орасидаги реакцияни кислота-асосли реакция деб қараш мумкин:



Водород иони (протон) нинг кислота эканлигини барча назариялар тан олади, унга электроннинг бирикиб, водород элементи атоми ҳосил бўлиши, водород атомининг беқарорлиги, водород молекуласининг эса барқарорлиги бизга аорганик кимёдан маълум. Протон билан гидрид бирикканда барқарор водород молекуласи ҳосил бўлади:



Бинобарин, протон кучли кислота, гидрид эса кучли асос, гидрининг асослик кучи электронниқидан катталиги водород молекуласининг водород атомидан кўра барқарорлиги билан тушунтирилиши мумкин. Хулоса қилиб айтганда, барча эркин протон тутган (водород эмас) моддаларни кислоталар дейиш мумкин. Шуни ҳам айтиш керакки, шароитга қараб, битта модданинг ўзи ҳам кислота, ҳам асос бўлиши мумкин:





Бу концепция бўйича кислоталарнинг асосий белгиси – уларнинг электронлар билан нейтралланиши, асосларнинг асосий белгиси – уларнинг яққол ифодаланган протонга мойиллиги ҳисобланади. Асосларнинг кучи уларнинг протонга мойиллиги ортиши билан кучаяди. Демак, энг кучли асоснинг протонга мойиллиги энг катта бўлади. Барча манфий зарядли зарраларнинг, шу жумладан, ионларнинг протонга мойиллиги бўлганлиги учун уларни асослар, деб қараш мумкин. Худди шу негизда барча катионларнинг электронга мойиллиги бўлгани учун уларни кислоталар, дейиш мумкин. Аналитик кимёда кислота-асосли реакциялар кенг қўлланилиши юқорида айтиб ўтилган эди. Амалда, биз у ёки бу назариядан фойдаланган ҳолда, моддаларни текширамыз, айрим ҳолларда назарияларнинг хусусий ҳоллари қўлланилади. Жумладан, гидролиз кислота-асосли таъсирлашишнинг хусусий ҳолидир. Бунда эритувчи сифатида сув олинади ва эриган модда билан сув орасидаги мувозанат барча жараёнларни бошқаради. Эритувчининг эриган модда хоссаларига таъсири юқорида кўриб ўтилган эди. Кўпчилик моддалар сувда эриганда эритма муҳити ўзгаради. Масалан, кучли асос ва кучсиз кислотадан ташкил топган тузларнинг сувдаги эритмаси кислотали, кучсиз асос ва кучли кислотадан иборат тузларнинг эритмаси эса асосли бўлади. Бу ҳол, фақатгина сув билан эриган модда орасидаги гидролиз реакцияси оқибати бўлиб қолмасдан, эриган модда таркибидаги ионларнинг табиатига ҳам боғлиқлигини юқорида айтиб ўтдик.

5.2 Сувнинг диссоциланиши. Кўпчилик аналитик реакциялар сувда ўтказилади, шунинг учун ҳам кучсиз электролит бўлмиш сувнинг диссоциланиш жараёнини кўриб ўтиш муҳимдир. Кимёвий тоза суюқ сув энг оддий гомоген системадир. Сув молекуласидаги водород атомлари орасидаги бурчак $104,5^\circ$; ядроларо масофа $\text{O}-\text{H}$ $0,978 \text{ \AA}$ ва $\text{H}-\text{H}$ $1,63 \text{ \AA}$ ни ташкил этади, сувнинг диполь моменти $1,8 \cdot 10^{-18}$ эл.ст. бирликка тенг. Сув диполь моментининг юқорилиги, унинг бирикиш маҳсулотлари ҳосил қилишга мойиллиги ва ионлаш хусусиятининг кучлилигини кўрсатади. Сувнинг диэлектрик ўтказувчанлиги $80,4$. Бу қиймат кўпчилик суюқликларникидан анча катта. Такқослаш учун айрим суюқликларнинг диэлектрик ўтказувчанликларини келтирамыз: формамид $-109,5$; цианид кислота $-106,8$; сувсиз сульфат кислота –

101; суюқ водород фторид – 83,6; чумоли кислота – 58,5; этанол – 24,3; сирка кислота – 6,15; диоксан – 2,2. Уй ҳароратида ҳам, ноль градусда ҳам сувнинг устида сезиларли миқдорда буг босими бўлади, бу сув устидаги газларнинг ҳажмини ўлчашда эътиборга олиниши керак. Суюқ ҳолатда сув молекулалари бириккан, ассоциланган $(\text{H}_2\text{O})_n$ ҳолда бўлади. Ассоциация босимнинг ошиши ва ҳароратнинг пасайиши билан кучаяди. Органик эритувчиларда сув тўлиғича *димер* молекула $(\text{H}_2\text{O})_2$ ҳолида бўлади. Одатда, сувнинг ассоциация даражаси $n=2-4$, ҳарорат нолга яқинлашганда 8 га тенг бўлади. Димер молекула мустақкам бўлиб, унда кучли водород боғланиш мавжуд. Сув электролит сифатида кучсиз диссоциланади: $\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-$.

Ушбу тенглама сувнинг ҳам кислотали, ҳам ишқорий муҳитни намён қилиши мумкинлигини кўрсатади. Мувозанатга массалар таъсири қонунини татбиқ этсак: $K_{\text{H}_2\text{O}} = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$ ҳосил бўлади (бу

ерда $K_{\text{H}_2\text{O}}$ – сувнинг электролитик диссоциация константаси). Сувнинг диссоциланган молекулаларининг мувозанатдаги концентрацияси $[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O}} - [\text{H}^+] = c_{\text{H}_2\text{O}} - [\text{OH}^-]$,

$c_{\text{H}_2\text{O}}$ – сувнинг диссоциланган ва диссоциланмаган молекулаларининг умумий концентрацияси (доимий катталиқ). Сувнинг электролитик диссоциация даражаси жуда кичик бўлганлиги учун айирмадаги $[\text{H}^+]$ ва $[\text{OH}^-]$ қийматларни ташлаб юбориш мумкин, у вақтда $[\text{H}_2\text{O}] = c_{\text{H}_2\text{O}} \cdot 1$ литр сувда тахминий ҳисоблашга кўра $1000:18=55,5$ моль H_2O бор. Бу қиймат массалар таъсири қонунининг математик ифодаси

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

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

$[\text{H}^+][\text{OH}^-]$ катталиқка сувнинг *ион кўпайтмаси* деб айтилади ва уни K_w деб белгилайдилар. Бу катталиқ сувнинг электролитик диссоциация константаси қийматидан 55,5 марта каттадир.

Сувнинг ион кўпайтмаси кислота, ишқор, туз ва бошқа бирикмаларнинг эритмалари учун доимийдир. Бирок, бу қиймат ҳароратга боғлиқ бўлиб, ҳароратнинг ошиши билан тез ошиб кетади. Қайнаш ҳароратида сувнинг ион кўпайтмаси деярли 100 марта ортади ва у қарийб 10^{-12} га тенг бўлади. Ўзгармас ҳароратда $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$ қийматнинг доимийлиги билан бир вақтда, унда $[\text{H}^+]$ ва $[\text{OH}^-]$ қийматлар ўзгарувчандир. Эритмадаги $[\text{H}^+]$ ва $[\text{OH}^-]$ ларнинг қийматларига қараб, унинг кислотали ёки ишқорий муҳити тўғрисида

хулоса қилинади. Нейтрал эритмаларда $[H^+] = [OH^-]$ бўлади, бинобарин,

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

$[H^+]$ ва $[OH^-]$ қийматларнинг ошиши ёки камайиши муҳитнинг ўзгаришига олиб келади. Масалан, $[OH^-]$ камайса, муҳит кислотали, ошса эса ишқорий бўлади.

Кислотали муҳитда $[H^+] > [OH^-]$; $[H^+] > 10^{-7}$, $[OH^-] < 10^{-7}$ моль/л.

Ишқорий муҳитда $[H^+] < [OH^-]$; $[H^+] < 10^{-7}$, $[OH^-] > 10^{-7}$ моль/л.

Муҳитни бундай белгилаш ноқулайлиги учун фанга водород кўрсаткич – pH тушунчаси киритилган. У $pH = -\lg[H^+]$ ёки $[H^+] = 10^{-pH}$. $pOH = -\lg[OH^-]$ ёки $[OH^-] = 10^{-pOH}$ тарзда ифодаланади. $[H^+]$ камайганда pH ортади ва $[OH^-]$ камайганда pOH ортади. Агар эритмадаги $[H^+]$ қиймати берилган бўлса, сувнинг ион кўпайтмаси (*автопротолиз константаси*) формуласидан фойдаланиб, ундаги $[OH^-]$ қийматини, $[OH^-]$ берилган бўлса, $[H^+]$ қийматини ҳисоблаб топиш мумкин. Шунингдек, бу қийматлар асосида эритманинг pH қийматини баҳолаш мумкин.

5.1-мисол. 0,01 N хлорид кислота эритмасининг pH қийматини ҳисобланг.

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

5.3. Кучсиз кислоталар ва кучсиз асослар эритмаларидаги мувозанат. Кучли кислота ва кучли асослар сувдаги эритмаларда тўла диссоциланади, шунинг учун уларнинг pH ва pOH қийматлари

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

формулалар ёрдамида бевосита ҳисобланади. Бирок, кучсиз кислота ва асослар сувдаги эритмаларда тўла диссоциланмайди. Масалан, сирка кислота сувдаги эритмада кучсиз кислота эканлиги юқорида кўрсатилган эди, унинг диссоциацияси (сувнинг ҳосил қилувчи ассоциати – гидроксоний ҳисобга олинмаганда): $CH_3COOH \leftrightarrow H^+ + CH_3COO^-$ бўлади. Бу мувозанатга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса,

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

ҳосил бўлади. Масалан, фараз қилайлик, сирка кислотанинг сувдаги эритмасида унинг умумий концентрацияси 0,01 M бўлса ва кислотанинг "x" улуши диссоциланган бўлса, бу қисм $[H^+]$ ва $[CH_3COO^-]$ ларга тенг бўлади, демак, кислотанинг умумий концентрацияси ана шу "x" қиймат қадар камайди, у ҳолда унинг диссоциланмай қолган қисми концентрацияси $[CH_3COOH] = 0,01 - x$ бўлади. Ҳосил қилинган қийматларни юқоридаги мувозанат константаси формуласига қўйсақ:

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

бўлади. K_a - кислотанинг диссоциация константаси, унинг сон қиймати $1,74 \cdot 10^{-5}$. Ушбу тенглама ечилса $x=4,3 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Кучсиз кислоталар учун, умумий ҳолда, шартли равишда

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

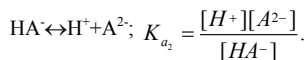
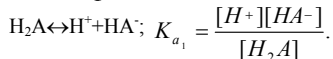
деб, (бу ерда c_a - кислотанинг умумий концентрацияси) олиниши мумкин. Кучсиз асослар учун ҳам, мос равишда, $[OH^-] = \sqrt{K_b \cdot c}$ (c_b - асоснинг умумий концентрацияси) деб олиниши мумкин. Бу катталиқлар асосида эритманинг pH ёки pOH қийматлари ҳисобланади:

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

5.2-мисол. Диссоциация константаси $K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$ бўлган 0,05 М CH_3COOH эритмасининг pH қийматини ҳисобланг.

Ечилиш: Тегишли қийматлар $pH=-1/2(\lg K_a + \lg c)$ ёки $pH=(1/2)(pK - \lg c)$ тенгламага қўйилса: $pH=(1/2)(pK - \lg c)=(1/2)4,76 - (1/2)5 \cdot 10^{-2}=2,38 + 1 - 0,7=2,68$.

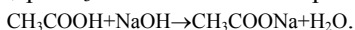
5.4. Кўп негизли кислоталар эритмаларидаги мувозанат. Кўп негизли кислоталар босқичли диссоциланади, уларнинг диссоциация константалари қуйидагича ифодаланади:



Бу тенгламалардан ташқари, стехиометрик $c_{\text{HA}}=[\text{H}_2\text{A}]+[\text{HA}^-]+[\text{A}^{2-}]$ ва электр нейтраллик $[H^+]=[\text{HA}^-]+2[\text{A}^{2-}]$ тенгламаларида тўртта номаълум бўлиб, бу тенгламаларни аниқ ечиш анча мураккабдир. Бироқ, айрим фаразлар қилинса, ҳисоблашларни соддалаштириш мумкин. Улардан биринчиси ва, асосийси, диссоциациянинг иккинчи босқичини ташлаб юборишдир. Бунда $[H^+] \approx [\text{HA}^-]$ бўлиб, у деярли аниқ натижалар беради.

5.5. Буфер эритмалар ва уларнинг анализда ишлатилиши. Агар бирор кислота ёки ишқор эритмасига эритувчи – сув қўшилса, эритмадаги водород ва гидроксид ионларининг концентрациялари мос равишда камаяди. Масалан, 0,001 N HCl эритмасини 10 марта суюлтирсак, эритмадаги кислотанинг концентрацияси 10 марта камаяди, яъни $0,001:10=0,0001$ моль/л бўлади. Агар шундай эритмага тенг ҳажмли кучлироқ кислота эритмаси қўшилса, водород ионининг концентрацияси ортади. Агар 0,01 N HCl эритмасига тенг ҳажмли 0,01 N NaOH эритмаси қўшилса, эритма нейтралланади. Кучсиз кислота ва унинг тузи, кучсиз асос ва унинг тузи аралашмасининг сувдаги эритмасида $[H^+]$ ва $[OH^-]$ қийматлари уларнинг абсолют миқдорларга эмас, балки таркибий қисмларнинг ўзаро нисбатларига боғлиқ. Демак, $[H^+]$ қиймати, бундай аралашмаларда суюлтиришга боғлиқ эмас. Агар би-

рор кислота ва унинг тузи эритмаси 10 марта суюлтирилса, эритмадаги таркибий қисмлар концентрациялари 10 марта камаяди. Бирок, аралашмадаги кислота ва унинг тузи орасидаги ўзаро нисбат ўзгаришсиз қолади ва бунда $[H^+]$ катталиқ ўзгармайди. Айрим эритмаларни суюлтириш натижасида ҳам, кислота ёки ишқор эритмаларидан оз миқдорда қўшганда ҳам водород иони концентрацияси ўзгаришсиз қолади. Эритмаларнинг бундай хоссасига *буфер механизми (таъсири)* дейилади. Бир вақтнинг ўзида қандайдир кучсиз кислота (асос) ва унинг тузи бўлган ва буфер таъсири кўрсатаётган эритмаларга *буфер эритмалар* дейилади. Буфер эритмаларни бир исмли иони бор электролитлар аралашмаси, деб қараш мумкин. Буфер эритмалар қаторига аммиакли (NH_3+NH_4Cl), ацетатли ($CH_3COOH+CH_3COONa$), карбонатли ($Na_2CO_3+NaHCO_3$), формиатли ($HCOOH+HCOONa$) ва бошқа буфер системалар киради. Буфер аралашмага бирор кислота ёки ишқордан оз миқдорда қўшилса, водород ва гидроксид ионлари ўзаро таъсирлашади, натижада кучсиз электролит ҳосил бўлади. Масалан, $CH_3COOH+CH_3COONa$ га кислота қўшилса, кислота CH_3COONa билан реакцияга киришади: $CH_3COONa+HCl \rightarrow CH_3COOH+NaCl$, агар унга ишқор қўшилса, ишқор CH_3COOH билан таъсирлашади:



Бошқа буфер аралашмаларга кислота ёки ишқор қўшилганда ҳам худди шунга ўхшаш реакциялар амалга ошади. Бу хилдаги реакциялар *буфер механизми*ни тасвирлайди. Бундай реакциялар натижасида эритмадаги $[H^+]$ иони концентрацияси сезиларли ўзгармайди. Бирок, $[H^+]$ қўшиладиган кислота ёки ишқорнинг миқдорига (концентрацияси ва ҳажми) боғлиқ. Агар буфер аралашмага кўп миқдорда кислота ёки ишқор қўшилса, эритманинг *pH* қиймати сезиларли даражада ўзгаради. Буфер аралашмалар таркибларига қараб турлича буфер таъсирига эга. Бинобарин, буфер аралашмаларни кислота ёки ишқорга кўрсатаётган қаршилик кучи билан фарқлаш мумкин. Буфер аралашманинг *pH* қийматини бир бирликка ўзгартириш учун кетган кислота ёки ишқор миқдорига *буфер сиғими* дейилади. Агар икки хил буфер аралашмага бир хил миқдордаги кислота ёки ишқор эритмаси томизилса, бу эритмалардан бирининг *pH* қиймати иккинчисиникидан камроқ ўзгарса, шу аралашманинг буфер сиғими катта ҳисобланади. Буфер системанинг сиғими, унинг таркибий қисмларининг концентрацияларига боғлиқ бўлиб, концентрация ортиши билан эритманинг буфер сиғими ҳам ортади. Буфер аралашмалар эритмаларидаги водород иони концентрацияси муҳим катталиқ бўлганлиги учун уни *аниқлашни* куйида кўриб чиқамиз.

Маълумки, муайян концентрацияли кучсиз кислота (асос) эритма-

сига шу кислота (асос) нинг муайян концентрацияли тузи эритмасидан кўшсак, бу эритмалар ўзаро бир-бирини суолтиради, натижада, уларнинг концентрациялари камаяди. Масалан, 30 мл 0,1 М сирка кислота эритмасига 50 мл 0,3 М натрий ацетат эритмаси кўшилди, дейлик. Бунда концентрация камайишини қуйдагича баҳолаш мумкин:

$$c_{HA} = \frac{30}{30+50} \cdot 0,1 = 0,0375M / л; \quad c_{NaA} = \frac{50}{30+50} \cdot 0,3 = 0,1875M / л,$$

бу ерда 30+50 эритманинг умумий ҳажми. Олинган мисолда H^+ иони сирка кислотанинг диссоциацияси натижасида ҳосил бўлади. Буни қуйдаги тенгламадан $CH_3COOH \leftrightarrow CH_3COO^- + H^+$ кўриш мумкин. Ушбу тенгламага массалар таъсири қонуни татбиқ этилса:

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

формула юзага келиб, унга кўра $[H^+] = [CH_3COO^-]$ эканлиги маълум. Диссоциланмай қолган кислотанинг концентрациясини қуйдагича ифодалаш мумкин: $[CH_3COOH] = c_{HA} - [H^+]$.

Одатда, тузлар тўла диссоциланганлиги боис, CH_3COONa учун диссоциация жараёнининг тенгламаси $CH_3COONa \rightarrow CH_3COO^- + Na^+$ ёзилиши мумкин.

$[CH_3COO^-]$ ҳар иккала мувозанатда ҳам ҳосил бўлганлиги учун:

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

бўлади. Ҳосил қилинган қийматларни юқоридаги мувозанат константаси тенгламасига қўйсак: $K_a = \frac{[H^+](c_{NaA} + [H^+])}{c_{HA} - [H^+]}$ юзага келади. Бу тенг-

ламада йиғинди ва айирмадаги $[H^+]$ қийматлар кичик сон бўлганлиги учун уларни ташлаб юбориб (катта бўлса, ташлаб юбориш мумкин эмас), кўпайтмадан $[H^+]$ ни топсак: $[H^+] = \frac{K_a \cdot c_{HA}}{c_{NaA}}$. Бундан pH топилса:

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

Худди шундай кучсиз асос ва унинг тузидан иборат бўлган буфер системанинг pH қийматини ҳисоблаш мумкин, бунда $pH + pOH = 14$ формуладан фойдаланиб $pH = 14 - pK_b + \lg c_b - \lg c_{BH^+}$ формулани ёзиш мумкин.

Буфер системалар эритманинг pH қийматини аниқ сақлаш ва реакциянинг тўлалигини таъминлаш мақсадида ишлатилади. Кўпчилик буфер аралашмаларнинг pH қийматлари қуйдагича: ацетатли буфер ≈ 5 ; формиатли буфер ≈ 4 ; аммиакли буфер ≈ 9 ; фосфатли буфер ≈ 8 ва х.к.

Шуни ҳам таъкидлаш керакки, ҳар қандай аралашма ҳам буфер аралашма бўлолмайди. Буфер аралашма таркибида халақит берувчи

ионлар ёки аникланиши кутилаётган ионлар (моддалар) бўлса, бундай буферни ишлатиб бўлмайди. Буфер аралашмалар анализ қилинадиган модданинг (объектнинг) табиати, таркиби ва реакция учун зарур бўлган pH қиймати асосида танланади.

5.3-мисол. $K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$ ($pK_a=3,75$) бўлган НСООН нинг 30 мл 0,05 М эритмасига 60 мл 0,02 М НСООК эритмаси қўшилганда, ҳосил бўлган буфер аралашманинг pH қиймати топилсин.

Ечиш: Эритмаларни аралаштириш натижасида уларнинг концентрациялари камаяди. Янги концентрацияларни топамиз:

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

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

Энди топилган қийматларни $pH = pK_a - \lg c_{\text{НА}} + \lg c_{\text{КА}}$ тенгламага қўйсақ:

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

5.4-мисол. Эритманинг pH қиймати 9,26 бўлган буфер аралашма тайёрлаш учун 50 мл 0,1 М аммиак ($K_b=1,8 \cdot 10^{-5}$ ёки $pK_b=4,76$) эритмасида қанча масса NH_4Cl эритиш керак? Шу эритмадаги водород иони концентрацияси қандай бўлади?

Ечиш: $[H^+] = 10^{-pH} = 10^{-9,26} = 10^{-10} \cdot 10^{0,74} = 5,5 \cdot 10^{-10}$. Масала шартида берилган қийматларни $pH = 14 - pK_b + \lg c_{\text{б}} - \lg c_{\text{вн}^+}$ формулага қўйсақ:

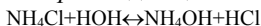
$$9,26 = 14 - 4,76 + \lg 10^{-1} - \lg c_{\text{вн}^+}$$

Бундан $\lg c_{\text{вн}^+} = 14 - 4,76 + \lg 10^{-1} - 9,26 = -0,02$. Бу қийматни антилогарифмлаб, $c_{\text{вн}^+} = 0,955$ топилади. Тузнинг массаси: $m = CMV = 0,955 \cdot 53,492 \cdot 0,05 = 2,5542 \text{ г.}$

5.6. Гидролиз ва амфотерликнинг анализда ишлатилиши.

Юқорида айтилганидай, туз ва сув орасида эритма pH қиймати ўзгариши билан содир бўладиган реакцияларга гидролиз реакциялари дейилади. Тузнинг таркибига қўра катион бўйича, анион бўйича ва ҳам катион, ҳам анион бўйича гидролиз турлари фарқланади.

Катион бўйича гидролизда тузнинг (кучсиз асос ва кучли кислотадан ҳосил бўлган) катиони қатнашиб, муҳит кислотали бўлади, шунинг учун уни кислотали гидролиз деб ҳам атайдилар, масалан:

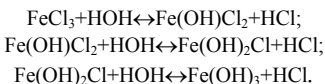


Қискартирилган ҳолда: $\text{NH}_4^+ + \text{НОН} \leftrightarrow \text{NH}_4\text{ОН} + \text{H}^+$.

Бу мувозанатга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, қуйидаги тенглама ҳосил бўлади: $K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{ОН}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$, бу ерда K_h – гидролиз кон-

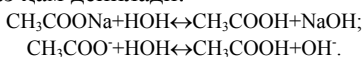
стантаси.

Қўп зарядли катионлардан ҳосил бўлган тузлар қўп босқичли гидролизланади:



Таҷрибаларнинг кўрсатишича, гидролизнинг охириги босқичи амалга ошмайди.

Анион бўйича гидролизда тузнинг (кучли асос ва кучсиз кислотадан ҳосил бўлган) аниони қатнашиб, муҳит ишқорий бўлади, шунинг учун унга асосли гидролиз ҳам дейилади:



Бу тенгламага массалар таъсири қонуни татбиқ этилса,

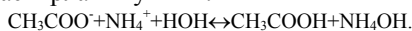
$$K_h = \frac{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{OH}^-]}{[\text{CH}_3\text{COO}^-]}$$

тенглама ҳосил бўлади.

Кўп зарядли анионлардан ташкил топган тузлар ҳам юқоридагидай кўп босқичли гидролизланади.

Катион ва анион бўйича гидролиз реакциялари қайтар бўлиб, ҳам катион, ҳам анион бўйича гидролиз реакцияси қайтмас бўлади. *Ҳам катион, ҳам анион бўйича гидролизда* катион ҳам, анион ҳам қатнашади: $\text{CH}_3\text{COONH}_4 + \text{HOH} \leftrightarrow \text{CH}_3\text{COOH} + \text{NH}_4\text{OH}$.

Бундай реакциянинг қискартирилган шакли бўлмайди, уни қуйидагича ҳам тасвирлаш мумкин:



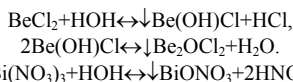
Унга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса:

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

Гидролиз айрим ҳолларда анализга ҳалақит бериши, айрим ҳолларда эса анализни осонлаштириши мумкин, шунинг учун ҳам уни бошқариш зарур бўлади. Гидролизни кучайтириш ёки сусайтиришнинг қуйидаги уч усулини келтирамиз: 1) гидролизланувчи туз эритмасига бошқа бир гидролизланувчи электролит эритмаси ёхуд кислота ёки ишқор эритмасини қўшиш; 2) туз эритмасининг концентрациясини ўзгартириш (ошириш ёки пасайтириш); 3) туз эритмасининг ҳароратини ошириш ёки пасайтириш. Масалан, катион бўйича гидролизни кучайтириш учун ҳосил бўлаётган водород ионини боғлаш керак, бунинг учун эритмага ишқор қўшилади, гидролизни сусайтириш учун эса, аксинча, эритмага кислота қўшиш керак. Эритмани суюлтириш ва иситиш гидролизни кучайтиради.

Гидролиз жараёни кимёвий анализда турли хил мақсадларда қўлланилади.

1. *Ионларни топши:*



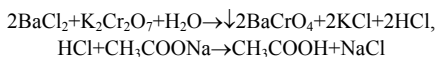
2. *Ионларни ажратиш:* Cr^{3+} ионини Al^{3+} ионидан ажратиш учун эритмага мўл миқдор ишқор қўшилади, бунда *амфотерлик* туфайли

катионлар анион CrO_3^{3-} ва AlO_3^{3-} (ёки AlO_2^-) шаклига ўтади, эритма қайнатилганда яна амфотерлик туфайли CrO_3^{3-} ион Cr^{3+} ионга айланади ва гидролиз реакциясининг содир бўлиши туфайли $\text{Cr}(\text{OH})_3$ чўкади:

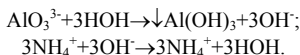
$$\text{CrO}_3^{3-} + 3\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{Cr}(\text{OH})_3 + 3\text{OH}^-.$$

Бунда AlO_3^{3-} эритмада қолади.

3. *Эритманинг кислоталигини сусайтириш* (ишқорийликни кучайтириш) учун моддаларнинг сувдаги эритмасига натрий ацетат ёки натрий карбонат сингари гидролизланганда ишқорий муҳит ҳосил қиладиган тузлар қўшилади. Натижада, эритмадаги OH^- иони концентрацияси ошиб, унинг pH қиймати кўтарилади. Масалан, барий иони калий дихромат билан топишда реакция натижасида ҳосил бўладиган хлорид кислотани нейтраллаш учун эритмага натрий ацетат қўшилади:



Кислоталикни кучайтириш (ишқорийликни пасайтириш) учун моддаларнинг сувдаги эритмаларига аммонийнинг хлориди, нитрати ёки сульфати қўшилади, бу тузлар кислотали гидролизланганлиги учун эритмадаги водород иони концентрациясини ошириб, гидроксидларни боғлайди:



Гидролиз жараёнини гидролиз константаси ва даражаси шаклида тасвирлаш учун юқоридаги гидролиз константаси формулаларидан фойдаланадилар. Масалан, катион бўйича гидролиз учун гидролиз константасининг формуласи $K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+]}{[\text{NH}_4^+]}$ тенглама билан ифода-

ланган эди. Унинг ёрдамида эритманинг pH қиймати ва гидролиз даражасини аниқлаш мумкин. Бунинг учун ушбу тенглама ўнг томони-нинг сурат ва махражини $[\text{OH}^-]$ га кўпайтириб, $K_h = \frac{[\text{NH}_4\text{OH}][\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{NH}_4^+][\text{OH}^-]}$

қийматни олиш мумкин. Агар ушбу тенгламага диққат билан қаралса, у

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

формулалардан таркиб топганлигини кўриш қийин эмас. Ушбу қийматлардаги константалар юқоридаги формулага қўйилса: $K_h = \frac{K_w}{K_b}$

ҳосил бўлади. Демак, гидролиз константаси эритувчининг автопротолит константаси билан асос (ёки кислота) нинг диссоциация константаси нисбатларига тенг экан.

$$K_h = \frac{[NH_4OH][H^+]}{[NH_4^+]}$$

тенгламадан эритмадаги H^+ иони концентрациясини топиш мумкин. Бунинг учун куйидаги белгилашларни қабул қиламиз:

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

Бу қийматлар гидролиз константаси тенгламасига қўйилса,

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

Бундан x топилса, эритмадаги водород иони концентрацияси ва гидролиз даражаси топилиши мумкин.

5.5-мисол. Концентрацияси 0,03 М бўлган KCN нинг гидролиз даражаси, эритманинг pH қиймати топилсин.

Ечиш: $K_w/K_b = x/(c_{KCN} - x)$ тенгламага тегишли қийматларни қўйсак:

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

$$x = [H^+] = 6 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л, } pH = 6,22 \text{ ва } \alpha_b = 2 \cdot 10^{-3} \text{ \%}.$$

5.7. Мавзунинг мустақамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Ҳозирги вақтда кислота ва асослар ҳақида қандай тасаввурлар мавжуд?
2. Оствальд-Аррениус назариясининг моҳияти нимадан иборат? Бу назариянинг қандай афзаллик ва камчиликларини биласиз?
3. Сольвосистема назарияси бўйича кислота ва асослар деб қандай моддаларга айтилади? Бу назариянинг камчиликлари нимада?
4. Бренстед-Лоури назариясининг моҳияти нимада? Унинг қандай афзаллик ва камчиликларини биласиз?
5. Льюис назариясининг моҳиятини тушунтиринг. Унинг афзаллик ва камчиликлари нимада?
6. Крешковнинг протон-электрон-гидрид концепциясининг моҳияти нимадан иборат?
7. Кислота-асосли жуфтлар нима? Кислота-асосли реакцияларга мисоллар келтиринг.
8. Кислота ва асосларнинг хоссаларига эритувчи табиати қандай таъсир этади?
9. Эритмадаги H^+ ва CH_3COO^- концентрациялари $1,3 \cdot 10^{-3}$ моль/л эканлиги маълум бўлса, 0,1 М CH_3COOH эритмасидаги кислотанинг диссоциация константаси ва даражасини топинг.
10. Агар чумоли кислота 0,46 % эритмада 4,2 % диссоциланган бўлса, унинг диссоциация константаси қандай бўлади?
11. Агар 0,1 М эритмада нитрит кислота 6,6 % диссоциланган бўлса, унинг диссоциация константаси топилсин.
12. 0,6 М сирка кислота эритмасидаги водород иони концентрацияси топилсин ($pK_a = 4,76$).
13. Сувнинг диссоциациясини кўрсатинг ва pH ҳақида тушунча беринг.
14. Сувнинг ион кўпайтмаси, эритувчиларнинг автопротолиз константаси қандай аҳамиятга эга.
15. Кислоталик ва асослик константалари анализда қандай мақсадларда қўлланилади?
16. Кучли ва кучсиз кислота ва асослар эритмаларининг pH қийматларини ҳисоблаш формулаларини келтириб чиқаринг.
17. 0,05 М HCl эритмасининг pH қиймати топилсин. Эритмадаги $[OH^-]$ иони концентрацияси қандай бўлади?
18. HCN ($pK_a = 9,30$) нинг 0,04 М эритмасидаги $[H^+]$, $[OH^-]$ ва pH қийматларни топинг.
19. CH_3COOH ($pK_a = 4,76$) 0,06 М эритмасидаги $[H^+]$, $[OH^-]$ ва pH қийматларни топинг.

20. $(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$ ($pK_a=4,86$) 0,1 М эритмасидаги $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ ва pH қийматларни топинг.
21. CH_2ClCOOH ($pK_a=2,86$) ва CHCl_2COOH ($pK_a=1,30$) 0,5 М кислоталар эритмаларидаги $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ ва pH қийматларни топинг.
22. NH_3 ($pK_b=4,75$) нинг 0,1 М эритмасидаги $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ ва pH қийматларни топинг.
23. Метиламиннинг ($pK_b=3,34$) сувли 0,1 М эритмасидаги $[\text{H}^+]$, $[\text{OH}^-]$ ва pH қийматларни топинг.
24. 0,1 М H_2SO_4 эритмасидаги H^+ , HSO_4^- , SO_4^{2-} ионлари концентрациялари топилсин.
25. HCOOH ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) қандай концентрацияда 3, 30, 50 % диссоциланади?
26. Агар 50 мл 0,5 % HCOOH ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) эритмасига 20 мл 3 % хлорид кислота эритмаси қўшилган бўлса, эритмадаги анионнинг концентрацияси ва кислотанинг диссоциация даражасини ҳисобланг.
27. Буфер эритмалар деб, қандай эритмаларга айтилади ва улар анализда қандай мақсадларда ишлатилади?
28. Буфер механизмининг моҳияти нимадан иборат? Буфер сифими нима?
29. Буфер эритмаларнинг pH қийматини ҳисоблаш формулаларини келтириб чиқаринг.
30. Таркибида 0,1 М сирка кислота ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) ва 0,5 М натрий ацетат бўлган буфер аралашманинг pH қиймати топилсин.
31. 50 мл 0,03 М цианид кислота ($K_a=5 \cdot 10^{-10}$) ва 70 мл 0,05 М калий цианид эритмалари аралаштирилганда ҳосил бўлган буфер аралашманинг pH қиймати топилсин.
32. 150 мл 0,05 М пропион кислота ($pK_a=4,87$) ва 350 мл 0,01 М натрий пропионат эритмаларидан ташкил топган буфернинг pH қиймати топилсин.
33. 120 мл чумоли кислотанинг ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) 0,1 М эритмасида 3,54 г натрий формиат эритилганда ҳосил бўлган буфер аралашманинг pH қиймати топилсин.
34. 150 мл сирка кислотанинг ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) 0,1 М эритмасида неча грамм калий ацетат эритганда pH қиймати 5,43 бўлган буфер аралашма ҳосил бўлади?
35. 340 мл цианид кислотанинг 0,2 М эритмасида неча грамм калий цианид эритганда pH қиймати 6,86 бўлган буфер аралашма ҳосил бўлади?
36. Агар монохлорсирка кислотанинг 5 % ли 100 мл эритмасига 2 % ли натрий монохлорат эритмасидан 40 мл қўшилган бўлса, эритманинг pH қиймати қандай ўзгаради?
37. Агар 1,5 л сувда 2,3 г чумоли кислота ва 4,2 г натрий формиат эритилган бўлса, эритманинг pH қиймати қандай бўлади?
38. Сирка кислотанинг 50 мл 0,5 М эритмасига неча грамм натрий ацетат қўшилса, эритманинг pH қиймати 6,8 бўлади?
39. 0,3 М H_2SO_3 ($K'_a=1,4 \cdot 10^{-2}$, $K''_a=6,2 \cdot 10^{-8}$) эритмасининг pH қийматини ҳисобланг.
40. Гидролиз ва амфотерликнинг моҳияти қандай ва улар анализда нима мақсадда қўлланилади?
41. Гидролизнинг қандай турларини биласиз? Уларга мисоллар келтиринг.
42. Гидролиз реакцияларининг қайтарлиги.
43. Гидролиз даражаси ва константасининг моҳиятини кўрсатинг ва уларни ҳисоблаш формулаларини келтириб чиқаринг.
44. 0,03 М натрий формиат ($K_a=1,8 \cdot 10^{-4}$) эритмасидаги водород ионлари концентрацияси, эритманинг pH қиймати ва гидролиз даражасини ҳисобланг.
45. $5 \cdot 10^{-2}$ М калий ацетат эритмасидаги ($K_a=1,74 \cdot 10^{-5}$) водород иони концентрацияси, эритманинг pH қиймати ва гидролиз даражасини ҳисобланг.
46. $2 \cdot 10^{-1}$ М натрий карбонат ($K'_a=4,5 \cdot 10^{-7}$; $K''_a=4,8 \cdot 10^{-11}$) эритмасидаги водород иони концентрацияси, эритманинг pH қиймати ва гидролиз даражасини ҳисобланг.
47. 0,05 М NH_4NO_3 тузининг гидролиз даражаси ва эритманинг pH қиймати топилсин. Агар эритма 10 марта суюлтирилса, эритманинг pH қиймати қандай бўлади?

48. 0,5 М натрий ацетат эритмасининг гидролиз даражаси 0,3 % бўлса, унинг pH қиймати қандай бўлади?
49. 0,2 М натрий силикат эритмасининг pH қиймати топилин ($K'_a=1,3 \cdot 10^{-10}$; $K''_a=1,6 \cdot 10^{-12}$; $K'''_a=2 \cdot 10^{-14}$).
50. 0,2 М натрий гидрокарбонат эритмасидаги $[HCO_3^-]$, $[CO_3^{2-}]$ ва pH топилин. ($K'_a=4,5 \cdot 10^{-7}$; $K''_a=4,8 \cdot 10^{-11}$).
51. pH қиймати 11,10 бўлган калий цианиднинг 150 мл эритмасида неча грамм KCN эритилган?
52. Калий формиат 0,2 М эритмасининг 120 мл ва калий гидроксид 0,3 М эритмасининг 180 мл ҳажмлари аралаштирилса, эритманинг pH қиймати ва тузнинг гидролиз даражаси қандай бўлади?
53. Таркибида 0,1 М натрий ишқори бўлган 0,1 М натрий карбонат эритмасининг pH қиймати ва гидролиз даражасини ҳисобланг.
54. Гидролизни кучайтириш ва сусайтириш учун нима қилиш керак?
55. Амфотерлик хоссасининг анализда қўлланилишига мисоллар келтиринг.

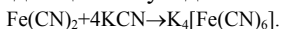
6. КОМПЛЕКС ҲОСИЛ БЎЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ

ТАҲЛИЛДА ИШЛАТИЛИШИ

Аналитик кимёда ишлатилувчи комплекс бирикмаларнинг турлари: бирикши ва кiritиши комплекслари. Комплекс бирикмалар кимёсининг шаклланиши босқичлари. Комплекс бирикмаларда мувозанат. Комплексларнинг барқарорлиги. Босқичли комплексланиши. Комплексланишининг моддаларини топиш, ниқоблаш, кам эрувчан бирикмаларни эритиш, кислота-асос хоссаларини ва оксидланиш-қайтарилиш потенциалларини ўзгартириш мақсадида ишлатилиши. Органик аналитик реагентлар, уларнинг селективлиги ва сезувчанлиги. Функционал аналитик ва актив аналитик гуруҳлар. Ички комплекс бирикмалар.

6.1. Аналитик кимёда комплекс ҳосил қилиш реакциялари ионларни ва моддаларни топиш, ажратиш, ниқоблаш, аниқлаш, кислота-асос хоссаларини кучайтириш, оксидланиш-қайтарилиш потенциалини ўзгартириш, чўкмаларни эритиш ва бошқа мақсадларда кенг қўлланилади. Аналитик кимёда комплекс бирикмалар кўпдан буён ишлатилиб келинмоқда. Комплекс бирикмалар кимёсининг асосий истеъмолчиси аналитик кимё дейилса, хато бўлмас. Анализда фақатгина анорганик лигандли комплекслар эмас, балки органик лигандли комплекслар ҳам кенг қўлланилади. Комплекс бирикмаларнинг анализда қўлланилишини уч даврга бўлиш мумкин. Биринчиси, А.Вернергача (1890 й.) бўлган давр. Бу даврда комплексларнинг табиати номаълум бўлган бўлса-да, мисни колориметрик аниқлаш учун аммиакатлар ҳосил бўлишидан, темирни аниқлаш учун ёнғоқдаги ошловчи моддалар, фосфат кислотани аниқлаш учун молибдат ишлатилган. Иккинчи даврда А.Вернернинг координацион назарияси (1891) пайдо бўлиши билан комплексланишнинг табиати ойдинлашди, комплексларнинг ҳосил бўлиш жараёни тушунтирилди. Бу даврда кўплаб янги реакциялар ва реагентлар таклиф этилди. Масалан, Л.А.Чугаев диметилглиоксимни, Н.С.Курнаков тиомочевина ва гуанидинни, Г.Лей ички комплекс бирикмаларни анализда қўлладилар. А.Вернернинг координацион назариясига мувофиқ, комплекс бирикма молекуласида марказий ўринни марказий ион (комплекс ҳосил қилувчи), унинг атрофини манфий зарядланган ёки нейтрал заррачалар – лигандлар (аддент) эгаллайди. Марказий ионга бирикувчи лигандлар сони комплекс ҳосил қилувчи ионнинг табиатига мос бўлиб, унга *координацион сон* дейилади. Координацион сон 2, 4, 6, айрим ҳолларда 8 га тенг бўлиши мумкин. Бир ионнинг ўзи турли бирикмаларда турлича координацион сонга эга бўлиши ҳам мумкин. Учинчи давр – эритмаларда комплексларни фотометрик ва бошқа усуллар ёрдамида текшириш даври. Бугунги кунда «комплекс» ёки «координацион» бирикма атамаларининг кўплаб таърифлари бор, улар ўзаро фақат шаклан фарқ қилади, мазмунан эса бир хил маънога эга. Масалан, А.А.Гринберг

комплексларга қуйидагича таъриф берган: *комплекс бирикмалар* кристалл ҳолатида ҳам, эритмада ҳам мусбат ёки манфий зарядли мураккаб ионлар бўлиб таркибий қисмларнинг қўшилишидан ҳосил бўлади. Бу таърифнинг иккита ўзига хос томони бўлиб, биринчидан, комплекс бирикмалар молекуляр бирикмалар деб қаралади, улар таркибий қисмларнинг қўшилишидан ҳосил бўлади:



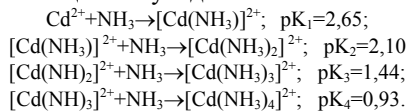
Иккинчидан, комплекслар фақатгина кристалл ҳолида эмас, балки эритмада ҳам мавжуд. Ф.Россоти ва Х.Россоти «комплекс алоҳида ҳолда эркин мавжуд бўла оладиган икки ёки ундан кўпроқ таркибий қисмларнинг ассоциацияси натижасида ҳосил бўладиган шакл», деган таърифни бердилар. Шундай қилиб, аналитик кимёда ишлатиладиган комплекслар лигандларнинг табиати, заряди, хоссалари билан фарқ қилади.

6.2. Аналитик кимёда ишлатиладиган комплексларнинг турлари. Аналитик кимёда ишлатиладиган комплекслар тўрт турга бўлинади. *Биринчи тур* комплексларга ковалент ва донор-акцептор боғланиш битта ягона атом орқали амалга ошадиган комплекслар киради. Буларнинг кўпчилигида ковалент боғланиш $-\text{OH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $=\text{NOH}$, $-\text{NH}$, $-\text{SH}$ сингари функционал гуруҳлардаги водороднинг алмашилиши ҳисобига юзага келади. *Иккинчи тур* комплексларда ковалент ва донор-акцептор боғланиш турли хил атомлар орқали рўёбга чиқади. Буларда ковалент боғланиш эса юқоридаги гуруҳлар атомлари билан, донор-акцептор боғланиш эса юлдузчалар билан кўрсатилган $>\text{N}^*\text{H}$, $-\text{NO}^*\text{H}$, $-\text{O}^*\text{H}$, $-\text{CO}^*$, $>\text{S}^*$ атомлар орқали амалга ошади. *Учинчи тур* комплексларга донор-акцептор боғланиш бир неча бир ёки ҳар хил атомлар билан амалга ошадиган комплекслар киради. Кўпинча, бу гуруҳга азотли комплекслар мос келади. *Тўртинчи тур* комплексларда донор-акцептор боғланиш бир хил турдаги атомлар билан амалга ошади. Бу гуруҳга комплекснинг заряди марказий атомнинг зарядига мос келадиган аммиакат, акво, органик аминлар, NO ва бошқалар бўлган комплекслар киради. Иккинчи ва учинчи тур комплексларга ички комплекс бирикмалар кириб, аналитик кимёда қўлланиладиган комплексларнинг аксарияти иккинчи турга тааллуқлидир. Биринчи тур комплекслар эса, кўпинча, никоблаш мақсадида ишлатилади.

6.3. Комплекс бирикмаларнинг хоссалари. Анорганик ионларнинг комплекс ҳосил қилиш хусусияти ҳар хил. Бу хосса тегишли элементларнинг даврий системадаги ўрнига боғлиқ. Даврий системанинг VIIIB группасида жойлашган элементларнинг комплекс ҳосил қилиш қобилияти кучли. Умуман, d-элементларнинг комплекс ҳосил қилиш қобилияти кучли бўлиб, p-элементларники анча кучсиз. Комплекс

ҳосил бўлиши тегишли эритувчиларда тақсимланмаган электрон жуфтларнинг мавжудлигига боғлиқ. Масалан, аммоний иони ҳам комплекс иондир, унинг ҳосил бўлиши: $\text{NH}_3 + \text{H}^+ \rightarrow \text{NH}_4^+$.

Комплекс ҳосил бўлишида донор-акцептор (координацион) боғланиш муҳим ҳисобланади. Кўпчилик комплекслар бир неча босқичда ҳосил бўлади. Бу жараёни комплекс ҳосил бўлиш константаси ёрдамида тасвирлаш мумкин. Масалан, кадмийнинг аммиакат комплекси куйидагича ҳосил бўлади:



Бундан кўринишича, энг аввало, координацион сони бирга тенг бўлган энг оддий комплекс, кейин координацион сон икки, уч, тўрт ва ҳ.к. бўлган комплекслар ҳосил бўлади. Комплексларнинг бекарорлик константаларига (K) тескари бўлган барқарорлик константалари (β) кўпроқ амалий аҳамиятга эга. Юқоридаги мисолда ҳосил бўлган $[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}$ комплекс таркибий қисмларга тескари тартибда парчаланadi. Бу жараёни тасвирлаш учун бекарорлик ёки унинг тескарисини бўлган барқарорлик константаларидан фойдаланилади. Масалан, куйидаги мувозанатни қараб чиқайлик: $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+} \leftrightarrow [\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3$.

Бу жараёнга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, бекарорлик константасининг куйидаги ифодаси ҳосил бўлади:

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

$$\text{Бу қийматга тескари бўлган қиймат: } \beta_1 = \frac{[\text{Cd}(\text{NH}_3)_4]^{2+}}{[\text{NH}_3][\text{Cd}(\text{NH}_3)_3]^{2+}}$$

барқарорлик константаси бўлиб, у ҳам босқичли тасвирланади. $\beta = 1/K$ ёки $\lg \beta = -pK$. Комплексининг барқарорлик константаси (β) қанча катта бўлса, комплекс шунча барқарор бўлади. Комплекс ионнинг барқарорлик константаси билан унинг оксидланиш даражаси, радиуси, электрон конфигурацияси орасида муайян боғлиқлик бор. Ион оксидланиш даражасининг ортиши билан $\lg \beta$ қиймат ортади. Марказий атом ионланиш потенциалининг ортиши ҳам комплекслар барқарорлигининг ошишига олиб келади. Бу қийматларнинг барқарорликка ($\lg \beta$) таъсири 6.1-жадвалдаги мис (I) ва мис(II) ҳамда кобальт (II) ва кобальт (III) аммиакатлари мисолларидан кўриниб турибди. Квант кимёси нуктаи-назаридан комплекс заррача ва унинг хусусиятлари марказий атом ва лигандлар майдонларининг ўзаро таъсири билан боғлиқликда қараб чиқилиши керак. Бунда комплекс нуктасимон лигандлар билан ўралган марказий ион сифатида

қаралади.

Келтирилган комплекс ионлар орасида энг барқарори кобальт (III) гексааммин ҳисобланади.

6.1-жадвал

**Комплеклар барқарорлигининг марказий атом ион радиуси
ва ионланиш потенциалига боғлиқлиги**

Комплекс ион	Марказий атом ион радиуси, нм	Марказий атом ионланиш потенциали, эВ	Барқарорлик константаси
$[\text{Ag}(\text{NH}_3)]^+$	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

Кўпчилик ҳолларда d-элементларнинг комплекслари s ва p-элементларнинг комплексларидан барқарор бўлади.

Лигандларнинг кимёвий хоссалари асосида лиганд алмашиниш реакцияларини изохлаш мумкин. Умумий ҳолда лиганд ковалент радиусининг ошиши билан комплекснинг барқарорлиги ошади. Бирок, бунга тескари бўлган мисоллар ҳам мавжуд (6.2-жадвал).

6.2-жадвал

**Комплекслар барқарорлигининг боғланиш ковалентлиги
ва лиганд радиусига боғлиқлиги**

Лиганд	Лиганд радиуси, нм	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	-

Барқарорлик константасининг тенгламасидан куйидаги хулосалар келиб чиқади: Комплексга бокловчи агентнинг (лиганд, адденд) концентрацияси ошиши комплекс ион диссоциациясининг камайишига олиб келади ва, аксинча, лиганднинг концентрациясини камайтириш комплекс ион диссоциациясининг ошишига сабаб бўлади. Комплекс бирикмаларнинг барқарорликдан ташқари, анализ учун муҳим бўлган эрувчанлик, ранглилик ва учувчанлик хоссалари ҳам маълум. Биринчи тур комплекслар эрувчанлиги жиҳатидан, кўпчилик ҳолларда, ионли бирикмалардан фарқ қилмайди. Улар сувда, асосан, яхши эрийди. Иккинчи ва учинчи тур комплекслар – ички комплекс бирикмалар – биринчи тур комплекслардан фарқли равишда, сувда ёмон, органик эриувчиларда яхши эрийди.

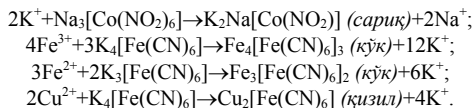
Комплексларнинг ранглилиги ионларни топиш ва аниқлашда муҳим аҳамиятга эга. Комплексларнинг *ранглилиги* моддалардаги валент электронларнинг бир орбиталдан иккинчисига ўтиши ва бунда

сарфланадиган энергиянинг миқдorigа боғлиқ. Комплексларнинг ранглилиги улар таркибидаги хромофор гуруҳларнинг мавжудлиги билан тушунтирилади. Хромофор гуруҳлар марказий атомнинг электрон булуғини деформациялайди, натижада, ушбу деформацияланишнинг даражасига қараб турли интенсивликдаги рангли бирикмалар ҳосил бўлади. Бироқ, рангнинг бундай ўзгариш интенсивлиги катта бўлмайди. Марказий атомда электронлар $d-d$ ва $f-f$, лигандларда эса $\pi-\pi^*$ (боғловчи ва *бўшаштирувчи) ва $n-\pi^*$ (n – боғланишда қатнашмаган эркин электрон) орбиталлардаги ўтишларда қатнашади. Натижада, ҳосил бўладиган бирикмалар рангининг интенсивлиги юқори бўлади.

Юқори ҳароратда барча моддалар *учувчан* бўлиши бизга маълум. Айрим моддалар паст ҳароратда ҳам *учувчан* бўлади. Жумладан, айрим ички комплекс бирикмалар (мис ва алюминий ацетилацетонатлари, ферроцен ва бошқалар) киздирилганда парчаланмасдан *учувчан* ҳолатга ўтади. 270–630°C да кобальт бромид устидан диалюминий гексабромид буғлари ўтказилганда кобальт диалюминий октабромиднинг тўқ яшил рангли комплекси ҳосил бўлади. Буғ холидаги комплексларни текширишда масс-спектрометрия усули самаралидир. Магний хлорид 650°Cда сублимацияланади, газ фазада, асосан, $MgCl_2$ бўлиб, у билан биргаликда Mg_2Cl_4 ва Mg_3Cl_6 ларнинг талайгина миқдори ва ҳатто оз миқдорда Mg_4Cl_8 ҳам бўлади. Комплексларнинг *учувчанлиги* уларнинг тузилиши билан бевосита боғлиқ бўлиб, молекуляр тузилишли, ковалент боғланишли моддалар *учувчан* бўлади. Кўпчилик $d-$ ва $p-$ элементлар осон *учувчан* комплекслар ҳосил қилади. Маълумки, газ фазада электростатик ўзаро таъсир кучлироқ бўлади. Демак, комплекс ҳосил бўлиш ҳам газ фазада эритмадагидан кўра кучлироқдир. Газ фазада эритувчининг рақобат реакциялари ҳам, диэлектрик хоссалари ҳам деярли бўлмайди, натижада, кўп сонли лигандларнинг полидентант координацияланиши учун қулай шароит яратилади. *Дентантлик* (*denta*–тиш) *координацион сизим координацион сферадаги лиганднинг эгаллайдиган ўринлари* (боғланишда қатнашувчи қўллари) *сони* бўлиб, у доимий эмас. H_2O , Cl^- , I^- , OH^- , CN^- сингари лигандлар – монодентант, этиленгликоль, глицерин, ацетилацетон, диэтиламин сингари лигандлар – бидентант, этинатрий дигидроэтилендиаминтетраацетат – полидентант комплекслар ҳосил қилади.

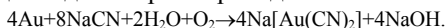
6.4. Комплексларнинг анализда ишлатилиши. Комплекс бирикмалар ва комплекс ҳосил бўлишнинг анализда ишлатилиши турли-тумандир.

1. Комплекс бирикмалар кам эрувчан моддаларни чўктириш мақсадида ишлатилади.



2. Комплекс бирикмалар ионларни никоблаш учун ишлатилади. Масалан, агар анализга Fe (III) иони ҳалакит берса, уни $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ лар шаклида никоблаш мумкин. Никобловчи моддалар сифатида биринчи тур комплекслардан ташқари, комплексонлар ҳам ишлатилади. Кадмий ионини топишга ҳалакит берувчи мис (II) иони тетрацианокомплекс ҳолида никобланади ва, сўнгра, кадмий топилади. Бунда ҳосил бўлувчи кадмийнинг шундай комплекси беқарорроқ бўлганлиги учун у водород сульфид билан таъсирлашиб сарик чўкма ҳосил қилади. Бунга кўплаб бошқа мисолларни ҳам келтириш мумкин.

3. Комплекслар ҳосил бўлишидан кам эрувчан моддаларни эритмага ўтказиш учун фойдаланилади. Масалан, хлорид, бромид ва йодид анионлари аралашмаси анализ қилинганда, уларнинг кумуш билан ҳосил қилган кумуш хлорид (оқ), кумуш бромид (оч сарик) ва кумуш йодид (сарғиш) чўкмалари олинади. Уларни кетма-кет эритиб, хлорид, бромид ва йодидларни топиш ва аниқлаш мумкин. Чўкмалар аралашмасига аммоний карбонат ва аммоний гидрокарбонатларнинг аралашмаси қўшилса, кумуш диаммин комплекси ҳосил бўлади, хлорид ион эритмага ўтади. Эритма чўкмадан ажратилгандан сўнг, қолган чўкмалар аралашмасига аммиак эритмаси қўшилади. Бунда кумуш диаммин ва бромид ион эритмага ўтади. Шундай қилиб, чўкмалар кетма-кет эритилиб, ионлар топилади. Комплекс ҳосил бўлиш натижа-сида ҳатто олтин ҳам эрийди, бунинг учун унга кислород иштирокида натрий (калий) цианид таъсир эттирилади:



Цианидлар мис (II) сульфид, никель (II), кадмий, симоб (II), рух оксидлари ва гидроксидларини комплексга боғлайди ва эритади.

4. Комплекслар ҳосил бўлишидан бирикмаларнинг кислота-асос хоссаларини ўзгартириш учун фойдаланиш мумкин. Масалан, борат кислотанинг сувли эритмасига глицерин ёки маннит қўшилса, глицерин ёки маннитборат кислота ҳосил бўлиб, протон ва борат орасидаги боғланиш сусаяди, натижада, кислотанинг кучи ортади. Темир (III), алюминий гидроксид кабиларнинг асослик хоссаларини кучайтириш учун уларга фторид ион қўшилади, натижада, гексафторид иони ҳосил бўлади ва гидроксид ион эркинлашиб, масалан, алюминий гидроксиднинг асослилиги кучаяди: $Al(OH)_3 + 6F^- \rightarrow [AlF_6]^{3-} + 3OH^-$.

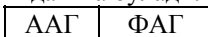
5. Комплекс ҳосил бўлиши моддаларнинг оксидланиш-қайтарилиш

потенциалларининг ўзгаришига олиб келади, демак, бундан оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналишини бошқаришда фойдаланиш мумкин. Масалан, темир (II) ионини йод ёрдамида оксидлаб бўлмайди, агар эритмага оз миқдорда фосфат ёки оксалат кислота, ёинки фторид ион қўшилса, жуда кам миқдорда ҳосил бўладиган темир (III) ион қуйидаги: $[Fe(PO_4)_2]^{3-}$, $[FeF_6]^{3-}$, $[Fe(C_2O_4)_3]^{3-}$ таркибли комплекслардан бирига боғланади ва темир (II) иони йод таъсиридан оксидланади. Шуни ҳам айтиш керакки, айрим ҳолларда комплексларнинг ҳосил бўлиши анализга ҳалақит бериши мумкин. Масалан, OH⁻ иони билан чўктирилувчи кўпгина катионлар айрим органик моддалар (вино, олма, лимон кислоталари, глицерин ва ш.к.) иштирокида чўкмайди, чунки бу моддалар кўплаб ионлар билан мустаҳкам комплекслар ҳосил қилади. Шу сабабли, анализни бошлашдан олдин ҳалақит берувчи комплекс ҳосил қилувчилар эритмадан йўқотилади.

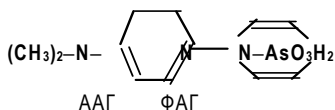
6.5. Органик аналитик реагентлар. Анализда қўлланилувчи лигандлар аноорганик ва органик табиатли бўлиши, юқорида айтиб ўтилган эди. Кейинги йилларда аноорганик лигандли комплекслардан кўра органик лигандли комплекслар кўпроқ ишлатилмоқда. Бунга улар иштирокида сезилувчан, селектив реакция бўлиши, реакцияларнинг аниқлиги юқорилиги сабаб бўлмоқда. Органик лигандли комплексларнинг кўпчилиги ички комплекс бирикмаларга киради. Масалан, алюминийни ализарин ва 8-оксихинолин, никелни диметилглиоксим, магнийни 8-оксихинолин, кальций, стронций ва барийни натрий родизонат каби реактивлар билан топиш бунга мисол бўла олади. Дастлаб 1884 йилда М.А.Ильинский кобальт (II) ионини топиш учун 1-нитрозо-2-нафтолдан фойдаланган эди. Бунда кобальтнинг қизил-қўнғир рангли ички комплекс бирикмаси ($n=6$) ҳосил бўлади, бу бирикма хлорид ва нитрат кислоталарда эримайди. Л.А.Чугаев 1905 йилда никелни топиш учун ишлатган диметилглиоксим реактиви хозиргача энг яхши реагент сифатида қўлланиб келинмоқда. Кўпгина органик реагентлар аноорганик ионларни ҳалақит берувчи бегона моддалар иштирокида топишга имкон беради. Бунга сабаб, ҳосил бўлган бирикмаларнинг ранглигидир.

Органик ва айрим аноорганик реагентлар иштирокида бир ёки бир неча ядроли комплекслар ҳосил бўлади. Ядролардаги марказий ион бир хил бўлса, комплексга *гомополиядроли*, ҳар хил марказий ионлар бўлса, *гетерополиядроли* комплекслар дейилади. Бундан ташқари, комплекслар бир ёки бир неча лигандли бўлиши мумкин. Ҳар хил лигандли комплексларга *аралаш лигандли* комплекслар дейилади. Анализда қўлланиладиган органик реагентларга *органик аналитик реагентлар* (ОАР) дейилади, уларнинг молекулаларида аналитик марказ

бўлиб, у икки муҳим гуруҳдан иборат бўлади. Улардан бири *функционал аналитик гуруҳ* (ФАГ) деб юритилади. ФАГ аорганик ионлар билан таъсирлашиш қобилиятига эга бўлган специфик гуруҳлардир. Бу гуруҳларнинг таъсирлашишидан ҳосил бўлган бирикманинг аналитик эффектини *аналитик актив гуруҳлар* (ААГ) деб аталувчи гуруҳлар таъминлайди. Шулар ҳисобга олинса, комплекс ҳосил қилувчи ОАР молекуласининг тузилиши қуйидагича бўлади:



Масалан, цирконий иони билан жигарранг чўкма ҳосил қилувчи п-диметиламинобензолазофениларсон кислота қараб чиқилса, унинг таркибидаги арсенит кислота қолдиғи билан туташган қисм ФАГ, иккинчи қисми ААГ ҳисобланади:



Ҳозирги вақтда ОАР лар таркибига кирувчи 40 дан зиёд турли хил ФАГ лар маълум бўлиб, қуйидаги 6.3-жадвалда улардан намуналар келтирилган. Маълумки, ҳар қандай реагент, шу реакцияга киришувчи бирикмаларнинг табиатига боғлиқ равишда таъсирлашади.

6.3-жадвал

Функционал аналитик гуруҳлар тавсифи

ФАГ	Таъсирлашадиган ионлар	ОАР
HO-C=C-OH / \	Алюминий, сурьма (III), вис-мут (III), темир(III), барий, кўрғошин (II) ва бошқалар.	Пирокатехин, ализарин, натрий родизонат, фенолфлуорон, ацетилацетон ва х.к.
HO-C-C-C-OH / \	Литий, мис (II), кальций, алюминий, темир (III) ва ш.к.	Сульфосалицил кислота, алюминон, хромотроп кислота.
N≡	Мис (II) ва бошқа аммиакат ҳосил қилувчи ионлар.	Пиридин, хинолин.
[O-N-O] ⁺ N / \	Калий, аммоний ва бошқалар	Дипикириламин, гексадифенилгидразин
НОС-СНО / \	Кобальт(II), кобальт(III), палладий(II), темир(III)	1-Нитрозо-2-нафтол, нитрозо-Р-туз
-N=C-C=N-	Темир(II), мис (I)	о-Фенантролин
CH ₃ C=NOH CH ₃ C=NOH	Никель, темир (II), палладий	Диметилглиоксим

6.6. Органик аналитик реагентларнинг аналитик эффектлари жумласига қуйидагилар киради: эритманинг рангланиши, рангнинг ўзгариши ёки йўқолиши; рангсиз ёки рангли чўкмаларнинг ҳосил

бўлиши; аниқланувчи ионлар эркин концентрациясининг ўзгариши (камайиши) (бу ташқи эффектга боғлиқ эмас, ўлчов асбоблари ёрдамида сигнал сифатида қайд қилинади).

6.7. Органик аналитик реагентларнинг асосий тавсифлари. Органик аналитик реагентлар афзаллиги ва аналитик хоссаларининг асосий мезонлари сифатида аорганик ионлар билан улар реакциялари *сараловчанлиги ва сезувчанлигининг юқорилиги* қабул қилинган. ОАР ларнинг сараловчанлиги деганда, муайян шароитда маълум, чекланган сондаги ионлар билан таъсири тушунилади. Сараловчанликнинг ўлчови сифатида реакцияга киришиши мумкин бўлган ионларнинг сони қабул қилиниши мумкин. ОАР қанчалик кам сонли ионлар билан таъсирлашса, у шунча сараловчан бўлади. Кўпинча, сараловчанлик тушунчасининг синоними сифатида спецификлик (ўзига хослик) тушунчасининг ишлатилиши ноаниқдир. ИЮПАК нинг тавсиясига кўра, *ўзига хослик* деганда, реагентнинг фақат битта ион билан тегишли шароитдаги реакциясини тушунмоқ керак. ОАР нинг сараловчанлиги ҳар доим ҳам етарли эмас, унга эришиш учун аналитик шаклнинг характерли ранги, халакит берувчи ионларни йўқотиш, турли эритувчиларда ҳар хил тақсимланиш, сувдаги эрувчанлигининг фарқидан фойдаланиш ва оксидланиш-қайтарилиш хоссаларини ўзгартириш лозим бўлади. ОАР ларнинг сараловчанлигини ҳақиқий ва шартли сараловчанликка бўлиш мумкин. Ҳақиқий сараловчан реакцияларга бегона ионлар халакит бермайди. Шартли сараловчан реакцияларда халакит бермайдиган ионлар ОАР билан таъсирлашади, аниқланувчи ва бегона ионлар аналитик шакллариининг хоссалари турлича бўлади, уни тегишли асбоб ёрдамида фарқлаш мумкин.

6.8. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Комплекс бирикмалар бошка бирикмалардан қандай фарқ қилади?
2. Комплекс ҳосил қилувчи, лиганд ва координацион сон нима? Максимал ва минимал координацион сон нечага тенг бўлиши мумкин?
3. Аналитик кимёда ишлатилувчи комплекс бирикмаларнинг қандай турлари бор?
4. Биринчи, иккинчи, учинчи ва тўртинчи тур комплекслар қандай боғланишлар туфайли ҳосил бўлади?
5. Комплексларнинг ички ва ташқи сфералари нима билан фарқланади?
6. Ички комплекс бирикмалар қандай тузилишга эга?
7. Бириқиш ва киритиш комплексларига мисоллар келтиринг.
8. Комплекс бирикмалар кимёсининг шаклланиш босқичларини санаб беринг.
9. Комплекс бирикмаларда мувозанат қандай тасвирланади?
10. Комплекс бирикмаларнинг асосий хоссалари нималардан иборат?
11. Комплексларнинг барқарорлиги қандай омилларга боғлиқ?
12. Ички комплекс бирикмаларнинг барқарорлиги қандай тушунтирилади?
13. Комплексларнинг барқарорлиги қандай омилларга боғлиқ ва қандай инфодаланади?
14. Босқичли комплексланиш нима?
15. Комплекс бирикмаларнинг эрувчанлиги қандай омиллар билан тушунтирилади?

16. Комплекс бирикмаларнинг ранглилиги нима ва ундан қандай фойдаланилади?
17. Комплекслар учувчанлигининг асосий белгилари нималарда кўринади?
18. Дентантлик нима? Монодентант ва полидентант комплекслар ҳосил қиладиган лигандларга мисоллар келтиринг.
19. Моно ва полиядролари комплекслар нима?
20. Гомополядроли ва гетерополядроли комплексларнинг асосий фарқлари нимада?
21. Аралаш лигандли комплексларга мисоллар келтиринг ва уларнинг барқарорлигини изоҳланг.
22. Комплексланишнинг анализда ишлатилишига мисоллар келтиринг.
23. Органик аналитик реагентлар, уларнинг селективлиги ва сезувчанлиги қандай таърифланади?
24. Функционал аналитик ва актив аналитик гуруҳларнинг аҳамияти нимада?

7. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ АНАЛИЗДА ҚЎЛЛАНИЛИШИ

Оксидланиш, қайтарилш, оксидловчи, қайтарувчи, оксидланиш-қайтарилш реакция-

лари, уларнинг турлари ва анализда ишлатилиши. Элементларнинг оксидланиш даражалари, уларнинг ўзгариши. Электрод потенциали, унинг ифодаланиши. Нернст тенг-ламаси. Нормал оксид потенциал. Оксид реакцияларнинг мувозанат константалари, реакцияларнинг йўналиши, унга таъсир этувчи омиллар. Асосий оксидловчи ва қайтарувчилар. Муҳитнинг оксидланиш-қайтарилишига таъсири. Гальваник элемент. Оксид потенциални ҳисоблаш.

7.1. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари кимёвий анализнинг асосий усулларидан бири бўлиб, оксидланиш-қайтарилиш жараёнларининг назарияси аналитик кимё учун катта аҳамиятга эга. Маълумки, оксидланиш заррачанинг (атом, ион ёки молекула) электрон (лар) йўқотиши, қайтарилиш эса заррачанинг электрон (лар) қабул қилишидир. Оксидловчиларнинг электронга мойиллиги катта бўлганлиги учун бошқа моддалардан электронларни тортиб олиб, қайтарилади. Қайтарувчиларнинг эса электронга мойиллиги кучсиз бўлганлиги учун ўз электронларини осонгина беради ва оксидланади. Оксидланиш-қайтарилиш (оксид) жараёни, умумий ҳолда, қуйидагича ифодаланади: $\text{Red}_1 + \text{Ox}_2 \leftrightarrow \text{Ox}_1 + \text{Red}_2$, бу ерда Red_1 ва Red_2 – қайтарилган, Ox_1 ва Ox_2 – оксидланган шакллар. Оксидланиш-қайтарилиш жараёнини тасаввур қилишни осонлаштириш учун юқоридаги реакцияни иккита ярим реакцияга ажратамиз: $\text{Red}_1 \rightarrow \text{Ox}_1 + \text{ne}$; $\text{Ox}_2 + \text{ne} \rightarrow \text{Red}_2$.

Оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари ўзаро боғлиқ бўлиб, уларнинг бири иккинчисисиз содир бўлмайди. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари натижасида элементларнинг оксидланиш даражалари ўзгаради. Бу жараёндан анализ мақсадларида фойдаланадилар. Аналитик кимёда, кўпинча, қуйидаги асосий оксидловчи ва қайтарувчи қўлланилади.

Оксидловчилар: хлорли ва бромли сув, 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 , зар суви, Ag^+ , Hg^{2+} , Fe^{3+} , Cu^{2+} ва бошқалар. Оксидловчининг оксидловчилик қобилияти электрон бириктириб олиши билан характерланади. Бунда муайян энергия ажралиб чиқади. Бу оксидловчининг *электронга мойиллиги* деб юритилади, электронга мойиллик электрон-вольтларда (эВ) ўлчанади.

Қайтарувчилар: Zn , Fe , Al металлари, 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+} , йодид, бромид ва бошқалар. Қайтарувчининг қайтарувчилигини характерлаш учун *ионизация потенциали* хизмат қилади (эВ), у сон жиҳатидан электронни тортиб олиш учун сарфланган энергияга (ишга) тенг. Бир моль микдор моддани оксидлаш ёки қайтариш учун бажариладиган иш $A = nFE$, бу ерда A – бажарилган иш; n – реакцияда катнашаётган электронлар сони; F – Фарадей сони, 96483

кул; E – гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (системанинг оксред потенциали).

Бажариладиган иш сон жиҳатидан Гиббс энергиясига тенг, яъни

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

(манфий ишора жараённинг ўз-ўзидан кечишини кўрсатади).

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

$$\text{асосида: } E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^\circ}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2} a_{\text{Ox}_1}} = \frac{\Delta G^\circ}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Red}_2} a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1} a_{\text{Ox}_2}}, \quad (E_o = \frac{\Delta G^\circ}{nF}).$$

тенгламани ёзиш мумкин. Ушбу тенглама тегишли ўзгартишлардан

$$\text{сўнг куйидаги кўринишга келади: } E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

Мазкур тенглама Нернст тенгламаси деб юритилади. Бу тенгламани

$$\text{куйдаги шаклда ҳам ёзиш мумкин: } E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]} \frac{f_{\text{Ox}} f_{\text{H}^+}}{f_{\text{Red}}},$$

бу ерда E_o – системанинг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали, B ; R – газ доимийси, 8,314 жоуль; T – абсолют температура, a_{Ox} ва a_{Red} – оксидловчи (оксидланган шакл) ва қайтарувчининг (қайтарилган шакл) активликлари; $[\text{Ox}]$, $[\text{Red}]$ ва $[\text{H}^+]$ – оксидланган, қайтарилган шакллар ва водород иони концентрациялари; f_{Ox} , f_{Red} ва f_{H^+} – оксидланган, қайтарилган шакллар ва водород иони активлик коэффициентлари. Агар доимий сонлар ўрнига уларнинг қийматлари қўйилиб, 25 °C ҳарорат учун ҳисобланса ва натурал логарифмдан ўнли логарифмга ўтилса:

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

$[\text{Ox}] = [\text{Red}]$, активлик коэффициентлари ва $[\text{H}^+]^m$ қиймат 1 га тенг бўлса,

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

бўлади. Бу ҳолда, системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциалига тенг бўлади. Шундай қилиб, системанинг *нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали* деб, оксидловчи ва қайтарувчининг концентрациялари тенг бўлгандаги потенциалга айтилади.

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

қиймат реал потенциал дейилади. Ушбу қиймат ҳисобга олинса, Нернст тенгламаси куйидаги кўринишга келади:

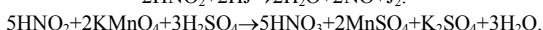
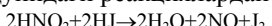
$$E = E_r + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Ox}][\text{H}^+]^m}{[\text{Red}]}$$

Оксред потенциалнинг пайдо бўлиши ва уни ўлчаш 21-бобда ба-тафсил қараб чиқилади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг молекулалараро, ички

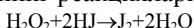
молекуляр ва диспропорция (дисмутация, ўз оксидланиш – ўз қайтарилиш) реакцияларига бўлиниши бизга маълум. Бир модда шароитга қараб ҳам оксидловчи, ҳам қайтарувчи бўлиши мумкин. Бунга H_2O_2 , HNO_2 , H_2SO_3 , S кабилар мисол бўла олади. Масалан, нитрит кислота, водород пероксид ва шунга ўхшаш кўпчилик моддалар қайтарувчи иштирокида оксидловчи, оксидловчи иштирокида эса қайтарувчи бўлади.

Буни HNO_2 мисолида қуйидаги реакциялардан кўриш мумкин:

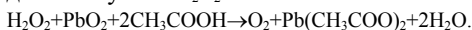


Биринчи реакцияда HNO_2 оксидловчи, иккинчисида эса қайтарувчидир.

Агар водород пероксиднинг реакцияларини кўриб чиксак:



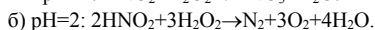
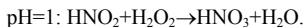
реакцияда оксидловчи бўлган H_2O_2



реакцияда қайтарувчи бўлади.

H_2O_2 нинг оксидловчилиги муҳит ўзгариши билан ҳам ўзгаради. Масалан, водород пероксид кислотали муҳитда сульфидни олтингургуртгача оксидласа, $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{NiS} + 2\text{CH}_3\text{COOH} \rightarrow \text{Ni}(\text{CH}_3\text{COO})_2 + \text{S} + 2\text{H}_2\text{O}$ нейтрал муҳитда уни сульфатгача оксидлайди: $4\text{H}_2\text{O}_2 + \text{PbS} \rightarrow \text{PbSO}_4 + 4\text{H}_2\text{O}$.

Шу билан бир қаторда *pH* қийматининг жуда кам ўзгариши H_2O_2 нинг оксидловчи ёки қайтарувчилигини кескин ўзгартириши ҳам мумкин:



$pH=1$ бўлганда оксидловчи бўлган H_2O_2 $pH=2$ бўлганда қайтарувчи бўлади.

Бундан ташқари, H_2O_2 кислотали ва ишқорий муҳитларда фақат қайтарувчилик хоссасини ҳам намоён қилиши мумкин.

Диспропорция реакцияларида бир элемент атомининг ўзи ҳам оксидланади, ҳам қайтарилади, шунинг учун ҳам у ўз оксидланиш - ўз қайтарилиш деб ҳам юритилади.

Қуйида оксидланиш–қайтарилиш реакциясининг тенгламасини тузишни қараб чиқамиз.

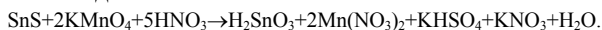
Масалан, $\text{SnS} + \text{MnO}_4^- + \text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{HSO}_4^- + \text{Mn}^{2+} + \text{H}_2\text{O}$ реакция тенгламаси берилган бўлса, унга коэффициентлар танлаш учун электрон баланси ёки ярим реакциялар усулларидадан фойдаланиш мумкин.

Электрон баланси усулида фақат оксидланиш даражаларини ўзгартирган элементлар иштирокида тенгламалар тузилиб, уларда берилган ва қабул қилинган электронлар сони тенглаштирилади. Ярим реакциялар усулида эса оксидланиш–қайтарилиш реакцияларида

катнашаётган моддалар ёки ионлар иштирокида тенгламалар тузилиб, улардаги берилган ва қабул қилинган электронлар сонлари тенглаштирилади. Ҳар иккала усулда ҳам тенгламага, албатта, электронлар киритилади.

Электрон баланси усули:	Ярим реакциялар усули:
$\text{Sn}^{2+} - 2e \rightarrow \text{Sn}^{4+}$	$\text{SnS} - 10e + 7\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + \text{HSO}_4^- + 11\text{H}^+$ 10 1
$\text{S}^{2-} - 8e \rightarrow \text{S}^{6+}$ 10 1	$\text{MnO}_4^- + 5e + 8\text{H}^+ \rightarrow \text{Mn}^{2+} + 4\text{H}_2\text{O}$ 5 2
$\text{Mn}^{7+} + 5e \rightarrow \text{Mn}^{2+}$ 5 2	$\text{SnS} + 2\text{MnO}_4^- + 5\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{SnO}_3 + 2\text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_4^- + \text{H}_2\text{O}$

Ушбу тенглама коэффициентлари билан молекуляр кўринишда куйидагича ёзилади:



Умумий ҳолда, тенгламанинг ўнг томонини тузишда куйидаги коидаларга амал қилиш лозим:

1) кислотали муҳитда водород иони кислород билан сув ҳосил қилади;

2) бир, икки ва уч зарядли чўкишга мойил металл иони нейтрал ва кислотали муҳитларда кислота қолдиқлари билан эрмайдиган тузлар ҳосил қилади;

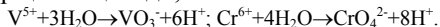
3) сувда эрмайдиган гидроксидлар ҳосил қилувчи барча металл ионлари ишқорий муҳитда гидроксидлар ҳосил қилади, масалан, $\text{Fe}(\text{OH})_2$, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва бошқалар.

4) амфотерлик хоссаларини намоён қилувчи 2, 3, 4 зарядли металл гидроксидлари кучли ишқорий муҳитда мураккаб кислородли ионлар ҳосил қилади, масалан, ZnO_2^{2-} , AlO_2^- , AlO_3^{3-} , SnO_3^{2-} , PbO_2^{2-} ва бошқалар.

5) мусбат зарядланган металлмаслар ва юқори валентли металл ионлари кислород билан нейтрал оксидлар (NO , CO , CO_2 , SO_2 , SiO_2 , SnO_2 , TiO_2 , MnO_2), мураккаб кислородли ионлар (NO_3^- , SO_4^{2-} , PO_4^{3-} , CrO_4^{2-} , MnO_4^- , HSO_4^- , HPO_4^{2-} , H_2PO_4^-) ҳамда кучсиз кислоталар (H_2SiO_3 , H_2SnO_3 , H_3BO_3 , H_3AlO_3 , HSbO_3 ,...) ҳосил қилади.

6) учдан ортиқ зарядли эркин ёки гидратланган катионлар сувли эритмаларда, одатда, мавжуд эмас.

Юқори зарядли ионлар турли хил оксидланиш–қайтарилиш реакциялари давомида сув билан реакцияга киришиб, дарҳол мураккаб кислородли ионлар ҳосил қилади, масалан:



7.2. Оксидланиш–қайтарилиш реакциялари аналитик кимёда куйидаги мақсадларда ишлатилади:

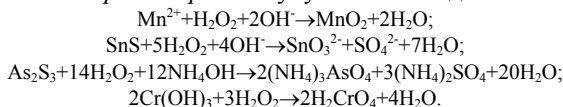
1. Оксидланиш–қайтарилиш реакциялари ионларни ва паст оксидланиш даражали элементлар бирикмаларини юқори ва юқори оксидланиш даражаларини паст оксидланиш даражасига ўтказиш мақсадида қўлланилади. Масалан: а) Fe^{2+} иони анализга ҳалақит берса,

у Fe^{3+} ионга, қачонки Fe^{3+} иони анализга ҳалақит берса, у Fe^{2+} ионга айлантиради.

2. Оксидланиш–қайтарилиш реакциялари *оксидловчилар ва қайтарувчилар билан характерли реакциялар берувчи ионларни топиш* учун ишлатилади, масалан:

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

3. Оксидланиш–қайтарилиш реакциялари *кам эрувчан бирикмалар ҳосил қилувчи ионларни ажратиш* учун ишлатилади. Масалан,



4. Оксидланиш–қайтарилиш реакциялари *миқдорий аниқлашлар* учун, асосан, титриметрияда ишлатилади.

Оксидланиш–қайтарилиш жараёнлари давомида электронлар алмашиши кузатилар экан, бундай электрон алмашиши натижасида тегишли потенциаллар юзага келади. Турли хил ионларнинг оксидланиш–қайтарилиш қобилиятини солиштириш учун синалувчи жуфт (масалан, Zn^{2+}/Zn) ва нормал водород электродидан ($2\text{H}^+/\text{H}_2$) иборат гальваник элемент занжири тузилади.

Нормал водород электроди платина пластинкасида иборат бўлиб, бу пластинка юпка платина кукуни қатлами билан электролитик қопланган ва 1 М кислота (HCl ёки H_2SO_4) эритмасига туширилади, бу эритмада $a_{\text{H}^+}=1$. Электрод юзасидан тозаланган водород 101,325 кПа (1 атм) босим билан узлуксиз ўтказилиб турилади, бунда куйидаги қайтар реакция содир бўлади: $\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+ + 2\text{e}$.

Нормал водород электродининг потенциали шартли равишда нолга тенг деб қабул қилинган. Нормал водород электроди билан жуфтликда ионлар активлиги 1 га тенг бўлганда ва 25°C ҳароратда ўлчанган потенциаллар *нормал потенциаллар* деб аталади. Турли ионларнинг нормал потенциаллари тегишли жадвалларда берилган.

7.3. Оксидланиш–қайтарилиш реакцияларининг мувозанат константалари. Оксидланиш–қайтарилиш реакциялари қайтар реакциялар бўлиб, $E_{\text{Ox}}=E_{\text{Red}}$ бўлганда мувозанат ўрнатилади. Бу ҳолда, ушбу

мувозанатга массалар таъсири конунини қўллаб, мувозанат константаси баҳоланиши мумкин.

$\text{MnO}_4^- + 5\text{Fe}^{2+} + 8\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Mn}^{2+} + 5\text{Fe}^{3+} + 4\text{H}_2\text{O}$ реакция учун мувозанат константаси:

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

мувозанат константаси.

Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг потенциаллари уларда қатнашувчи Ox/Red жуфтларнинг нормал потенциаллари билан боғлиқ бўлиб, бу боғлиқликни қуйдаги умумий реакция мисолида қараб

чиқамиз: $a\text{Ox}_1 + b\text{Red}_2 \leftrightarrow c\text{Red}_1 + d\text{Ox}_2$, $K_{\text{Ox}/\text{Red}} = \frac{[\text{Red}_1]^c [\text{Ox}_2]^d}{[\text{Red}_2]^b [\text{Ox}_1]^a}$.

Агар $a=c$ ва $b=d$ бўлса, $K_{\text{Ox}/\text{Red}} = \frac{[\text{Red}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}$.

Агар а) $a\text{Ox}_1 + ne \leftrightarrow a\text{Red}_1$. б) $b\text{Red}_2 - ne \leftrightarrow b\text{Ox}_2$.

(а) тенглама учун $E_1 = E_{o_1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^a}$ ва (б) тенглама учун

$$E_2 = E_{o_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b}$$

бўлади ва $E_1 = E_2$,

$$E_{o_1} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_1]^a}{[\text{Red}_1]^a} = E_{o_2} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}_2]^b}{[\text{Red}_2]^b} \quad \text{ёки}$$

$$E_{o_1} - E_{o_2} = \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Red}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b} \cdot K_{\text{Ox}/\text{Red}} = \frac{[\text{Red}_1]^a [\text{Ox}_2]^b}{[\text{Ox}_1]^a [\text{Red}_2]^b}.$$

формулага асосан $E_{o_1} - E_{o_2} = \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{Ox}/\text{Red}}$ бўлади, бундан

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

Ушбу формула ёрдамида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналишини аниқлаш мумкин, бироқ, бундай максатда фақат нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциалларидан фойдаланиш ҳам самарали, ҳам қулай. Бунда оксидловчига мос келадиган оксид жуфтнинг нормал потенциалидан қайтарувчига мос келувчи оксид жуфтнинг нормал потенциали айрилади. Агар потенциаллар фарқи қанча мусбат бўлса, реакция шунча ўнгга йўналган бўлади. Агар шу фарқ нолдан кичик бўлса, реакция содир бўлмайди ёки чапга йўналган бўлади. Мисол тариқасида $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \leftrightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$ реакция қараб чиқилса: $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} = 0,771\text{В}$, $E_{\text{Sn}^{4+}/\text{Sn}^{2+}} = 0,15\text{В}$ бўлиб, $n=2$ бўлганлиги учун

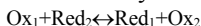
$$K = 10^{\frac{2(0,771-0,15)}{0,059}} \approx 10^{21}.$$

Ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш реакциясини икки реакция

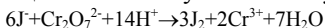
йиғиндиси шаклида тасвирлаш мумкин бўлганлиги учун $K_{Ox/Red}$ куйидагича ёзилади: $K_{Ox/Red} = K_{Ox} \cdot K_{Red}$.

7.4. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг турли омилларга боғлиқлиги. Ҳар қандай реакциянинг тезлиги уни ўтказиш шароитига боғлиқ. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг тезлигига таъсир этувчи муҳим омиллар куйидагилардан иборат: реакцияга киришувчи моддаларнинг табиати, шу моддалар ва эритмадаги водород иони концентрациялари (муҳитнинг характери), ҳароратнинг ўзгариши, катализаторлар, комплекс ҳосил бўлиш реакциялари, чўкмалар тушиши, туртки (туташ) реакциялар ва бошқалар. Шу омиллар таъсирдан оксид потенциал ўзгаради. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналиши нормал оксид потенциалга боғлиқ.

7.4.1. Реакцияга киришувчи моддалар ва водород иони таъсири. Реакцияга киришувчи оксидловчи ва қайтарувчи моддалар табиати уларнинг нормал оксид потенциаллари билан белгиланади. Массалар таъсири қонуни бўйича ўзгармас ҳароратда кимёвий реакциянинг тезлиги концентрациялар кўпайтмасига мутаносибдир. Буни



мувозанат учун $v_1 = k_1 [Ox_1] [Red_2]$ шаклда тасвирлаш мумкин. Агар $[Ox_1] = [Red_2]$ бўлса, $k_1 = 1$ бўлади, шунинг учун ҳам $[Ox_1]$ ва $[Red_2]$ қийматлар қанча катта бўлса, реакция тезлиги шунча катта бўлади. Масалан:



реакция юқори концентрацияли эритмаларда охиригача боради. Суюлтирилган эритмаларда (0,05 М дан паст концентрацияли) эса ушбу реакция суст боради. Бу реакциянинг натижаси H^+ ва J^- ионлари концентрацияларининг қийматига ва реакциянинг давомийлигига боғлиқ. Эритмадаги $[H^+] > 0,5$ М бўлса, йодид кислота ҳаво кислороди билан оксидланади: $4J^- + O_2 + 4H^+ \rightarrow 2J_2 + 2H_2O$.

Кўпчилик оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг тезлиги водород ва гидроксид ионлари концентрацияларига боғлиқ.

Масалан, $pH < 7$ бўлганда $ClO_3^- + 3H_2SO_3 \rightarrow Cl^- + 3HSO_3^- + 3H^+$ реакция ва $pH > 7$ бўлганда $ClO_3^- + 3SO_3^{2-} \rightarrow Cl^- + 3SO_4^{2-}$ реакция кечади. Водород иони концентрациясининг ўзгариши оксидланиш-қайтарилиш потенциали қийматига кучли таъсир кўрсатади.

Буни куйидаги мисоллардан кўриш мумкин:

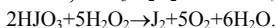
Кислотали муҳит: $MnO_4^- + 3e + 4H^+ \rightarrow MnO_2 + 2H_2O$; $E = +1,69$ В.

Ишқорий муҳит: $MnO_4^- + 3e + 2H_2O \rightarrow MnO_2 + 4OH^-$; $E = +0,60$ В.

Демак, $[H^+]$ ни ўзгартириш асосида E ни бошқариш (ошириш ёки камайтириш) мумкин, бу берилган ионларларнинг редокс реакцияларини истаган томонга йўналтириш имконини беради.

$pH < 1$ бўлганда H_2O_2 J_2 ни оксидлайди: $J_2 + 5H_2O_2 \rightarrow 2HJO_3 + 4H_2O$.

$pH=2$ бўлганда эса, аксинча, HIO_3 , H_2O_2 ни оксидлайди:

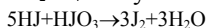


Юқорида айтилганидай, водород иони кислотодли бирикмаларни (MnO_4^- , MnO_4^{2-} ва бошқалар) парчалаб, реакцияни сув молекулалари ҳосил бўлиши томонига силжитади. Бу эса оксидловчиларнинг оксидлаш қобилиятини кучайтиради.

7.4.2. Ҳароратнинг таъсири. Нернст тенгламасига биноан, оксидланиш-қайтарилиш потенциали ҳароратга мутаносиб боғланган бўлиб, унинг ошиши потенциалнинг кўтарилишига олиб келади.

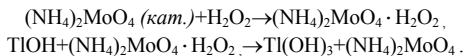
7.4.3. Катализатор таъсири. Катализаторлар таъсиридан реакцияларнинг тезлиги юзлаб марта ортиши мумкин. Катализатор оксидловчи ёки қайтарувчи билан оралиқ модда ҳосил қилиб, бу оралиқ модданинг оксидловчилик ёки қайтарувчилик қобилияти анча юқори бўлади. Айрим ҳолларда, катализатор реакция давомида ҳосил бўлади. Масалан, оксалат ионини перманганат билан оксидлашда ҳосил бўладиган марганец (II) иони ана шундай катализаторларга мисол бўла олади. Бу жараён *автокаталитик* жараён ҳисобланади.

Автокаталитик реакцияга $5H_2SO_3 + 2HIO_3 \rightarrow 5H_2SO_4 + I_2 + H_2O$ реакция ҳам мисол бўла олади. Бу реакция бир неча босқичдан иборат бўлиб, биринчи босқич: $3H_2SO_3 + HIO_3 \rightarrow 3H_2SO_4 + HI$ суств ва иккинчи босқич:



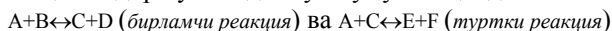
эса тез ўтади. Реакция натижасида ҳосил бўлган йод сульфит кислотани сульфат кислотагача оксидлайди: $H_2SO_3 + I_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + 2HI$.

Реакцияда ҳосил бўлган HI яна йодат кислота билан таъсирлашади ва х.к. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ўлчаш мумкин бўлган тезликда ўтади. Кўпчилик реакцияларга ҳатто эриган кислотод ҳам катализаторлик қилади. Водород иони кислотодли оксидловчиларни (MnO_4^- , MnO_4^{2-} , AsO_4^{3-} ва бошқалар) парчалаб, реакцияни сув молекулалари ҳосил бўлиши томонига силжитади. Бу эса оксидловчиларнинг оксидлаш хоссасини оширади. Тўғри реакция тезлигининг ошиши катализатор Ox ёки Red билан комплекс бирикма ҳосил қилиши ва у ўз навбатида тегишли модда билан таъсирлашиб, реакция маҳсулотларини ҳосил қилиши асосида тушунтирилиши мумкин. Масалан:



Ҳосил бўлган комплекс бирикманинг оксидлаш қобилияти пероксид гуруҳлари ҳисобига жуда кучли бўлади. Айрим ҳолларда, катализатор билан реакцияга киришувчи оралиқ модда ҳосил бўлади, бу эса реакциянинг тезлигини жуда ҳам оширади. Юқорида келтирилган оксалат кислота билан калий перманганат орасида кислотали муҳитда

кечадиган автокаталитик реакция дастлаб жуда суут ўтади. Эритмада пайдо бўлган озгина микдор Mn^{2+} ион реакцияни жуда тезлаштириб юборади. Бунда реакция оралик маҳсулотлар ҳосил бўлиши билан кечади. Шунинг учун айрим ҳолларда перманганат билан титрлашдан олдин эритмага Mn^{2+} қўшилади. Бу реакцияда ҳосил бўлган марганец (II) ионининг оксидланиши $C_2O_4^{2-}$ ионнинг оксидланиши учун туртки бўлади. Бундай реакцияларга оксидланиш-қайтарилишнинг *туртки (индуцирланган) реакциялари* дейилади. Индуцирланган реакциялардан ташқари, туташ реакциялар ҳам мавжуд бўлиб, айрим ҳолларда уларнинг ўзлари ҳам туташиб кетади. Туртки реакциялари камида икки босқичдан иборат бўлади. Реакциянинг биринчи босқичи кейинги босқич учун жуда зарур ҳисобланади. Кўпинча, биринчи босқичсиз иккинчи босқич содир бўлмайди. Буни умумий ҳолда



шаклда тасвирласак, биринчи босқичда В (*индуктор*) модда билан А (*актор*) модданинг таъсирлашиши иккинчи босқичдаги С (*акцентор*) модда билан кечадиган реакция учун туртки бўлади. Индуктор фақат бирламчи реакцияда қатнашади ва унга сарфланади. Каталитик реакцияларда эса катализатор реакцияга сарфланмайди. Шу билан туртки реакциялари каталитик реакциялардан фарқ қилади. Бундай реакциялар аналитик кимёда кенг қўлланилади. Масалан, темир (II) ионни перманганат билан титрлаб аниқлашда эритмада бўлиши мумкин бўлган хлорид ион оксидланиши оқибатида анализ натижаси хато бўлади. Бу реакцияда ҳосил бўлган марганец (II) ион туртки реакцияси натижасида марганец (III) ион ҳосил бўлиши босқичи орқали ўтади, агар эритмада фосфат, борат сингари марганец (III) билан комплекс ҳосил қилувчи ионлар бўлса, бундай хатонинг олди олинади.

7.4.4. Комплексланиш реакцияларининг оксред потенциалларига таъсири. Реакцияга киришувчи ёки реакция маҳсулотларидан бирининг комплексга боғланиши Нернст тенгламасидаги [Ox] ёки [Red] қийматларнинг кескин камайишига ва, демак, потенциалнинг ўзгаришига олиб келади. Буни $2Fe^{2+} + J_2 \leftrightarrow 2Fe^{3+} + 2J^-$ реакцияси мисолида кўриб ўтаемиз. Ушбу реакцияга киришувчи оксидловчи модда жуфти ($J_2/2J^-$) нормал оксред потенциаллари билан қайтарувчи жуфт (Fe^{3+}/Fe^{2+}) нормал оксред потенциаллари орасидаги фарқ манфий:

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

бўлганлиги учун бу реакция чапга йўналган. Уни ўнгга йўналтириш учун реакция маҳсулоти Fe^{3+} ни комплексга боғлаш керак. Бунинг учун эритмага, масалан, ортофосфат ёки оксалат кислота қўшилади, бунда Fe^{3+} ион комплексга боғланади: $Fe^{3+} + 2H_3PO_4 \rightarrow [Fe(PO_4)_2]^{3-} + 6H^+$.

Ҳосил бўлган комплекс Fe^{3+}/Fe^{2+} жуфтнинг потенциаллари камайти-

ради, яъни:

$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 + 0,0591g \frac{[Fe(PO_4)_2^{2-}]}{[Fe^{2+}][PO_4^{3-}]^2}.$$

Тенгламадан кўринишича, логарифм ости касрининг сурати кичик, махражи катта. Шунинг учун $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$ потенциал камаяди, унинг камайиши реакция системаси потенциалнинг дастлабкисига нисбатан ортишига олиб келади. Оқибатда келтирилган реакция ўнгга йўналади.

7.4.5. Чўкмалар ҳосил бўлишида ҳам шундай ҳол кузатилади. Оксид жуптаркибий қисмларидан бирининг чўкмага тушиши Нернст тенгласидаги E қийматга ўзгартиш киритади.

7.5. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар, машқлар, масалалар:

1. Оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари қандай жараёнлар ҳисобланади?
2. Анализда кенг қўлланиладиган оксидловчи ва қайтарувчиларга мисоллар келтиринг.
3. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг қандай турлари бор?
4. Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари анализда қандай мақсадларда ишлатилади.
5. Элементларнинг оксидланиш даражаларининг ўзгариши билан электрод потенциалнинг юзага келиши орасида қандай боғланиш бор?
6. Оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари ва Нернст тенгласи орасидаги боғлиқлик.
7. Нормал ва реал оксид потенциаллари нима билан фарқланади?
8. Оксид реакцияларнинг мувозанат константалари қандай ифодланади?
9. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларнинг йўналиши қандай аниқланади?
10. Оксидланиш-қайтарилиш реакцияларининг йўналишига қандай омиллар таъсир қилади?
11. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг йўналишига оксидловчи ва қайтарувчи ионларнинг таъсири қандай?
12. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг йўналишига комплексловчининг таъсири қандай?
13. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг йўналишига чўкма ҳосил бўлишининг таъсири қандай?
14. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг йўналишига ҳароратнинг таъсири қандай?
15. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг йўналишига катализатор қандай таъсир қилади?
16. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясининг йўналишига автокатализ жараёни қандай таъсир кўрсатади?
17. Оксидланиш-қайтарилишнинг туртки (индуцирланган) реакциялари билан каталитик реакциялар орасида қандай фарқ бор? Актор, акцептор ва индуктор нима?
18. Қуйидаги реакциялар тенгламаларига коэффициентлар танланг. Бу реакциялар оксидланиш-қайтарилишнинг қандай турларига мансуб?
 - a) $Pb + HNO_3 \rightarrow Pb(NO_3)_2 + NO_2 + H_2O$;
 - b) $Zn + H_2SO_4 \rightarrow ZnSO_4 + SO_2 + H_2O$;
 - c) $KOH + Cl_2 \rightarrow KClO + KCl + H_2O$;
 - d) $H_2SO_3 + Cl_2 + H_2O \rightarrow H_2SO_4 + HCl$;
 - e) $HNO_2 \rightarrow HNO_3 + NO + H_2O$;
 - f) $PbS + HNO_3 \rightarrow S + Pb(NO_3)_2 + NO + H_2O$;
 - g) $K_2S + NaOCl + H_2SO_4 \rightarrow S + K_2SO_4 + NaCl + H_2O$.
19. Таркибида 0,5 моль/л MnO_4^- , 1 моль/л Mn^{2+} ва 0,1 моль/л H^+ бўлган эритманинг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллини ҳисобланг.
20. Таркибида 0,05 моль/л MnO_4^- , 0,1 моль/л Mn^{2+} ва 1 моль/л H^+ бўлган эритманинг ок-

сидланиш-қайтарилиш потенциаллини ҳисобланг.

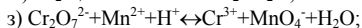
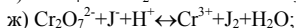
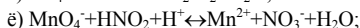
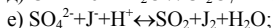
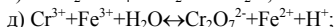
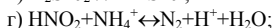
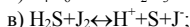
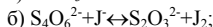
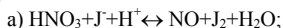
21. Таркибида 0,5 моль/л $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, 0,1 моль/л Cr^{3+} ва 1 моль/л H^+ бўлган эритманинг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллини ҳисобланг.

22. Таркибида 0,2 моль/л $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, 0,4 моль/л $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ ва 0,1 моль/л H_2SO_4 бўлган эритманинг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллини ҳисобланг.

23. Хром (III) сульфатни нитрат кислота билан оксидлаб дихромат кислота ҳосил қилиш мумкинми?

24. Натрий сульфит билан симоб (I) хлорид таъсирлашадими? Реакция қайси томонга йўналган?

25. Қуйидаги оксидланиш-қайтарилишнинг ионли реакцияларига коэффицентлар танланг ва уларнинг мувозанат константаларини ҳисобланг. Реакцияларнинг йўналишини баҳоланг.



26. 15,76 э КJ ва 10,56 э FeCl₃ ни 1N HCl эритмасининг 1 л да эритганда эритмада ҳосил бўлган Fe^{2+} , Fe^{3+} , J₂ ва Cl⁻ ионларининг мувозанатдаги концентрацияларини ҳисобланг.

27. 0,0115 э рух сульфидни 10 мл 4 M HNO₃ эритмасида эритганда ҳосил бўлган ионларнинг мувозанатдаги концентрацияларини ҳисобланг.

28. 30 мл 0,01 M натрий арсенит ва 20 мл 0,05 M йод эритмаларини аралаштирганда ҳосил бўлган эритманинг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллини ҳисоблансин.

29. Таркибида 0,1 M кумуш нитрат ва 0,05 M калий цианид бўлган эритмадаги кумуш электродининг потенциаллини ҳисобланг.

30. 0,5 M чумоли кислота эритмасидаги водород электродининг потенциаллини ҳисобланг.

31. 40 мл 0,3 M хлорид кислота ва 60 мл 0,7 M аммиак ($K_b=1,76 \cdot 10^{-5}$) аралаштирилганда ҳосил бўлган эритмадаги водород электродининг потенциаллини ҳисобланг.

32. 35 мл 0,02 M калий перманганат ($E_0=+1,54 \text{ V}$) ва 45 мл 0,1 M темир (II) сульфат ($E_0=+0,771 \text{ V}$) $pH=0,5$ бўлганда аралаштирилганда ҳосил бўлган эритмадаги перманганат, марганец (II), темир (III) ва темир (II) ионларининг мувозанатдаги концентрацияларини ҳисобланг. Эритманинг оксидланиш-қайтарилиш потенциалли қандай бўлади?

8. ЧҶКТИРИШ-ЭРИТИШ РЕАКЦИЯЛАРИНИНГ АНАЛИЗДА ИШЛАТИЛИШИ

Чўктириш, чўктирувчи, чўктирилувчи модда, чўкмаларнинг ҳосил бўлиши босқичлари, тузилиши, ҳоссалари. Кристалл ва аморф чўкмалар, коллоидлар, уларнинг ҳосил бўлиши, ҳоссалари. Тўйинган, тўйинмаган ва ўта тўйинган эритмалар. Эрувчанлик

ва активлик кўпайтмалари, уларни ҳисоблаш. Анализда чўктиришнинг ишлатилиши. Моддаларнинг эрувчанлиги, унинг турли омилларга боғлиқлиги. Чўкмаларнинг ифлосланиш сабаблари: изоморфизм, окклюзия, адсорбция. Чўкмаларни тозалаш.

8.1. Чўктириш реакциялари ионларни топиш, ажратиш ва аниқлашда кенг қўлланилади. Танланган эритувчида эримайдиган каттик фаза – чўкмани эритмадан ажратиш жараёнига *чўктириш* деб аталади. Ташқи кўринишига кўра чўкмалар турлича бўлади. Масалан, BaSO_4 – кристалл, As_2S_3 – паға-паға, AgCl – сузмасимон кўринишга эга. Бироқ, чўкмаларни ташқи кўринишлари бўйича синфларга бўлиш илмий эмас, чунки бир хил модда шароитга қараб турли хил кўринишли чўкмалар ҳосил қилиши мумкин. Тузилиши бўйича барча чўкмалар *кристалл ва аморф чўкмаларга* бўлинади. Кристалл чўкмалар муайян шаклга эга бўлиб, уларни микроскоп остида фарқлаш мумкин. Шуни ҳам айтиш керакки, ҳосил бўладиган кристалларнинг тузилиши чўктириш шароитига боғлиқ. Айнан бир модда турли шаклга эга бўлган кристаллар ҳосил қилиши мумкин. Чўкмалар кристалларининг турли структурасини текширишга асосланган анализ усулига *микрорентгенография* дейилади. Микрорентгенография анализни ўтказиш вақтида бир хил модда кристалларининг турличалиги ҳисобга олинади. Йирик кристалларнинг шаклини ҳатто оддий кўз билан ҳам кўриш мумкин. Кристалларни майдалаганда ҳам уларнинг шакли ўзгармайди, чунки шакл кристалл панжарага боғлиқ. Кристалларнинг ички тузилиши берилган бирикманинг таркибига қирган таркибий қисмларнинг тузилиши билан белгиланади. Моддалар кристалл панжараларининг тузилишини *рентгеноструктур анализ* ёрдамида ўрганиш мумкин. *Кристаллар* тез чўқади ва осон филтрланади, уларни декантациялаб ҳам ажратса бўлади. *Аморф* тузилишли чўкмалар маълум бир шаклга эга эмас, чунки уларнинг таркибига кирувчи таркибий қисмлар фазода бетартиб жойлашган. Кристалл чўкмаларда эса таркибий қисмлар фазода муайян тартиб бўйичагина жойлашади. Аморф чўкмалар секин чўқади, уларни ажратиш ҳам, филтрлаш ҳам қийин. Аморф чўкмалар аниқ структурага эга бўлмагани ва сирт юзаси катталиги туфайли кўп ифлосланади. Кристалл чўкмалар ҳам ифлосланади, бироқ уларнинг ифлосланиши аморф чўкмалардан кўра анча кам бўлади. Ҳосил бўлувчи чўкманинг тозаллиги, унинг тузилиши, чўктирувчининг хоссалари ва чўктириш шароитига боғлиқ.

8.2. Чўкмалар ифлосланишининг асосий сабаби биргалашиб чўқишдир. Биргалашиб чўқиш – берилган эритмада яхши эрийдиган айрим моддаларнинг чўкмага тушаётган моддаларга қўшилиб

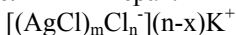
чўкишидир. Масалан, MgC_2O_4 сувда анча яхши эрийди, бироқ у CaC_2O_4 билан бирга чўкмага тушади.

Биргалашиб чўкишнинг бир неча сабаблари бор: а) Чўктириладиган модда билан эритмадаги модда орасидаги кимёвий таъсирлашиш натижасида бирикмалар ҳосил бўлиши; б) Бир хил шаклга эга бўлган аралаш кристалларнинг ҳосил бўлиши натижасида чўктирилувчи модда билан бир хил кристалл панжарали бегона модда чўқади. Бу ҳодисага *изоморфизм* дейилади. Изоморф чўкмалар ҳосил бўлиши учун катион ва анионларнинг ўлчами (диаметри) бир хил ёки жуда яқин бўлиши керак. в) Кристалл панжара ичидаги бўшлиқларда ўлчами кичик бўлган бегона моддаларнинг қолиб кетиши натижасида чўкма ифлосланади. Бундай ифлосланиш *окклюзия* деб юритилади. г) Сирт юзаси катта бўлган чўкмалар сиртида эритмадаги моддаларнинг адсорбиланиши натижасида чўкма ифлосланади. *Адсорбция* ҳодисаси ҳамма каттик моддаларга хос хусусиятдир, бироқ бу хусусият сирт юзаси катта бўлган моддаларда кучли бўлади. Ҳар қандай каттик сиртли модда ўз сиртида бегона моддаларни тутиб қолишга интилади. Адсорбция туфайли ифлосланиш кўпроқ аморф чўкмаларга хос, чунки аморф чўкмаларнинг сирт юзаси жуда катта бўлади. Бироқ, кристалл чўкмалар ҳам адсорбция туфайли ифлосланади. Кристалл чўкмаларнинг бундай ифлосланиши кристалл чўкма зарраларининг ўлчамига боғлиқ. Кристалл чўкманинг шакли қанча катта бўлса, унинг сирт юзаси шунча кичик бўлади ва, демак, у кам ифлосланади.

8.3. Коллоид эритмалар. Сувдаги эритмалардан моддаларни чўктираётганда чўкмага эритмадаги бегона ионларнинг ўтиши адсорбция билан бевосита боғлиқ бўлиши мумкин. Ҳосил бўлаётган чўкма атрофида манфий ёки мусбат зарядланган ионлар тўпланиши ва қарама-қарши ионларни тортиши кузатилади. Бунинг натижасида бир-лашган молекулалар ҳосил бўлади. Масалан, $AgCl$ чўкмаси эритмадаги хлорид ионини адсорбилайди, натижада *коллоид заррача* ҳосил бўлади: $(AgCl)_m + nCl^- \rightarrow [(AgCl)_m Cl_n^-]$.

Ҳосил бўлган $[(AgCl)_m Cl_n^-]$ ион эритмадан катионни, масалан, KCl , KNO_3 эритмасидан K^+ ни тортиши натижасида чўкаётган асосий чўкма ўзи билан калий хлоридни биргаликда чўктиради. Биргалашиб чўкиш туфайли чўкмалар ифлосланиб, анализ натижаси хато бўлиши мумкин. Шунинг учун ҳам бунинг олди олиниши керак. Коллоидлар ҳосил бўлиши адсорбцион ифлосланишни кучайтиради. Бундан ташқари, *коллоид заррачалар* кўзга кўринмаганлиги учун чўкма ҳосил бўлиш ёки бўлмаслигини сезиш, чўкмани центрифугалаб ёки филтрлаб ажратиш қийинлашади. Шунинг учун ҳам коллоидлар ҳосил бўлишининг олди олиниши ёки коллоидлар ҳосил бўлиб қолган бўлса, коллоидни

парчалаб юбориш керак бўлади. Бир модданинг жуда кичик заррачалари бошқа модда ичида тарқалса, *дисперс система* ҳосил бўлади. Дисперс система дисперс муҳит ва дисперс фазадан ташкил топади. Тарқалган майда заррачалар дисперс фазани, дисперс фаза тарқалган муҳит эса *дисперс муҳит*ни ташкил этади. Тарқалган заррачаларнинг ўлчамларига қараб *дисперслик даражаси* фарқланади. Агар дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 100 нм дан катта бўлса, *суспензия* (дисперс фаза қаттиқ модда) ва *эмульсия* (дисперс фаза суюқ модда) ҳақида фикр юритилади. Лойқа сув суспензияга, сут эса эмульсияга мисол бўла олади. Дисперс заррачаларнинг ўлчами 1÷100 нм бўлса, *коллоид эритма* ҳақида фикр юритилади. Агар дисперс фаза заррачаларининг ўлчами 1 нм дан кичик бўлса, *чин эритма* хусусида гапирилади. Чин эритмалардаги заррачаларни катталаштирувчи микроскоп орқали қараб ҳам кўриб бўлмайди. Суспензия ва эмульсияни эса оддий кўз билан ҳам кўрса бўлади. Коллоид эритмаларни оддий микроскоп остида сезиб бўлмайди, бироқ ультрамикроскоп остида уларни кўриш мумкин. Ультрамикроскоп эритмани ён томонидан ёритиши ва дисперс заррачаларнинг нурни сочиши туфайли коллоид заррачаларни кўриш имконини беради. Агар суспензия ва эмульсия филтлда ушланиб қолса, майда коллоид заррачалар филтрдан ўтиб кетади. Коллоид эритмалар чин эритмалардан фарқли равишда тешикчалари жуда кичик бўлган коллоидий сингари пардалардан ўтолмайди. Чўкиш жараёнида ҳосил бўлаётган молекулалар ёки ионлар ўзаро ёпишиб қолиши туфайли коллоид эритмалар ҳосил бўлади. Ҳосил бўлган коллоид заррачалар йириклашиб, чўкиши мумкин. Коллоидлар ҳосил бўлиши анализда ижобий аҳамиятга эга бўлиши мумкинлигини ҳисобга олиб, уларни барқарор сақлаш чоралари кўрилади. Бунинг учун коллоидлар йириклашишининг олди олиниши керак.



коллоид заррача *зарядланган заррача* деб, унинг атрофини ўраб олган K^+ иони билан биргаликдаги коллоид заррача *мицелла* дейилади. Коллоид заррачаларнинг барқарорлиги заррачаларда электр заряди бўлиши ва сольватланиш билан белгиланади. Сольватланиш молекулаларнинг диполь momenti билан боқлиқ. Турли коллоид заррачалар турлича сольватланади, бу коллоидларнинг *лиофоб (гидрофоб)* ёки *лиофил (гидрофил)* бўлиши билан тушунтирилади. Леофил (гидрофил) коллоидлар эритувчини осон бириктириб олиб, тез сольватланади, лиофоб (гидрофоб) коллоидларда эритувчига мойиллик жуда кам бўлганлиги учун бундай коллоидлар жуда заиф сольватланади. Гидрофоб коллоидлар электролитлар таъсиридан йириклашиб, чўқади. Бу ходисага *коагуляция* дейилади. Коагуляциянинг секин бориши натижа-

сида ҳосил бўлган йирик заррачаларнинг чўкишига *седиментация* дейилади.

Коагуляция жараёнида карама-қарши зарядли ионларнинг таъсирлашиши натижасида уларнинг заряди камаяди ва ўзаро бирикиши учун шароит юзага келади. Ионлар зарядларининг ошиши коагуляциянинг кучайишига олиб келади. Турли хил коллоид заррачалар ўзаро таъсирлашганда ҳам коагуляция кузатилади. Лиофил коллоидларда сольват қобиғи бўлади, шунинг учун бундай коллоидлар анча барқарор бўлиб, уларни коагулаш учун сольват қобиғини бузиш керак бўлади. Сольват қобиғини бузиш учун бегона электролитлар киришидан фойдаланиш мумкин, бироқ бунда электролитнинг концентрацияси анча катта бўлиши керак. Бу таъсирни электролит ионларининг сольватланиши натижасида коллоидларнинг сольват қобиғи бузилиши билан тушунтириш мумкин. Гидрофоб коллоидларга гидрофил коллоидлар қўшилса, коллоиднинг барқарорлиги ошади (*коллоид ҳимоя*). Коагуляцияни кучайтириш учун эритмани киздириш ҳам мумкин. Бунда заррачаларнинг зарядланишига сабабчи бўлган ионларнинг адсорбиланиши камаяди ва уларнинг сольват қобиғи бузилади. Коагуляция натижасида *геллар* (гидрофоб коллоидлардан) ёки *ивиклар* (гидрофил коллоидлардан) ҳосил бўлади.

Коллоид заррачалар исталган чўкмаларни ювиш вақтида ҳосил бўлиши мумкин, чунки коагулаш учун қўшилган электролит ювилиб кетиб, коллоидлар яна зарядланиши ва бир-биридан итарилиши мумкин. Бундай ҳолатда коагуланган заррачалар яна коллоид ҳосил қилиши мумкин. Бу ҳодисага *пептизация* дейилади. Шунинг учун ҳам чўкмаларни тоза сув билан эмас, балки электролит қўшилган суюлтирилган эритмалар билан ювиш керак. Айрим ҳолларда, коллоидлар ҳосил бўлиши анализ мақсадига мос келиши ҳам мумкин. Масалан, магнийни ишқор таъсирдан магний гидроксид ҳолида чўктириш бунга мисол бўла олади. Ҳосил бўлган коллоиднинг сезилишини таъминлаш учун системага йод эритмаси томизилади. Аниқланадиган модданинг концентрацияси жуда кам бўлганда уни коллектор билан ажратиш зарурати туғилади. Масалан, сув таркибига жуда кам миқдорда бўлган кўрғошинни кальций карбонатнинг (коллектор) чўкмаси (сувга натрий карбонат таъсир эттириб олинади) билан чўктириб ажратиш, бунга мисол бўла олади.

Изоморфизм, окклюзия ва адсорбция туфайли чўкмалар ифлослангани сабабли тоза чўкма олиш учун қайта чўктиришдан фойдаланиш мақсадга мувофиқ. Бинобарин, тоза чўкма олиш учун ҳосил бўлган чўкмани бир неча бор эритиб, қайта чўктириш керак. Ҳар янги марта қайта чўктиришга киришишдан олдин, чўкма эритмадан ажратилади,

бунда бегона моддалар миқдори анча камаяди. Аналитик кимёдаги сифатий ва миқдорий аниқлашларнинг аниқлиги ва тўғрилиги ҳосил бўладиган чўкмаларнинг хоссаларига боғлиқ, шунинг учун ҳам анализда муайян тузилишли чўкмалар олиш учун шароит яратиш зарур. Тушаётган чўкмаларнинг тузилиши ва хоссалари чўктирилувчи модда ва чўктирувчининг концентрациялари, чўктириш тезлиги, ҳарорат ва аралаштиришга боғлиқ. Масалан, суюлтирилган эритмалардан $BaSO_4$ нинг майда кристаллари чўқади, концентрланган эритмалардан эса унинг аморф чўкмаси ҳосил бўлади. Шунинг учун ҳам кристалл ва аморф моддалар ҳақида эмас, балки кристалл ва аморф ҳолат ҳақида гапириш мумкин, чунки кўпчилик моддалар бир шароитда кристалл чўкма ҳосил қилса, бошқа шароитда аморф чўкма ҳосил қилади.

8.4. Чўкмаларнинг ҳосил бўлиш механизми. Эритмадаги бир ионга иккинчи ион эритмаси қўшилганда нима учун чўкма ҳосил бўлади? деган савол туғилиши, табиий. Бундай саволга жавоб бериш учун моддалардаги кимёвий боғланиш табиатининг ўзгариши ва чўкиш учун зарур концентрациянинг мавжуд бўлиши кераклигини таъкидлаш керак. Масалан, барий хлорид ёки барий нитрат эритмасига натрий, калий, аммоний сульфатлари ёки сульфат кислотанинг суюлтирилган эритмасидан қўшганда, барий сульфат чўкмаси ҳосил бўлади. Биринчидан, чўкманинг ҳосил бўлиши учун эритувчи ва эриган моддалар кутбланганликларини ҳисобга олиш керак бўлади. Барий хлорид ва барий нитрат эритмаларида барий, хлорид ва нитрат ионлари, натрий, калий, аммоний сульфатлари ва суюлтирилган сульфат кислота эритмаларида натрий, калий, аммоний, водород ва сульфат ионлари мавжуд, демак, бу бирикмалар – ион боғланишли. Барий сульфатда эса кутбли ковалент боғланиш мавжуд. Шунинг учун ҳам барий сульфат чўкмага тушади. Иккинчидан, барий сульфатнинг чўкмага тушиши учун эритмадаги барий ва сульфат ионлари етарли бўлиши керак. Буни эрувчанлик кўпайтмаси тушунчасини қараб чиқиб, тушуниб олишимиз мумкин. Маълумки, ҳар қандай кам эрийдиган модда ҳам у ёки бу эритувчида муайян миқдорда эриydi. Буни ушбу барий сульфатнинг эрувчанлиги мисолида қараб чиқсак, куйидагини кўрамиз: $BaSO_4 \leftrightarrow Ba^{2+} + SO_4^{2-}$.

Мазкур мувозанатга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса:

$$K = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

ифода ҳосил бўлади. Ушбу ифодадаги K ва $[BaSO_4]$ қийматлар доимий сонлар бўлиб, уларни умумий кўпайтма шаклида тасвирлаш мумкин: $K[BaSO_4]$.

Бу кўпайтма ҳам доимий сон бўлиб, унга *эрувчанлик кўпайтмаси*

дейилади.

$$K'_s = K \cdot [BaSO_4]$$

Эрувчанлик кўпайтмаси юқоридаги тенгламадан

$$K'_{s,BaSO_4} = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

эканлигини кўриш мумкин. Эрувчанлик кўпайтмасининг бундай ифодасига *реал эрувчанлик кўпайтмаси* дейилади. Агар эрувчанлик кўпайтмаси умумий концентрациялар орқали ифодаланган бўлса, бундай эрувчанлик кўпайтмасига *шартли эрувчанлик кўпайтмаси* дейилади: $K'_{s,BaSO_4} = c_{Ba^{2+}} \cdot c_{SO_4^{2-}}$

Формуладаги концентрациялар активликлар билан алмаштирилса, ушбу формула куйидагича бўлади: $K'_{s,BaSO_4} = a_{Ba^{2+}} \cdot a_{SO_4^{2-}}$

Бундай ифодаланган эрувчанлик кўпайтмаси *термодинамик эрувчанлик кўпайтмаси* деб юритилади. Эрувчанлик кўпайтмаси қийматларининг турли ифодалари орасида куйидагича боғлиқлик мавжуд: $K_s^o = f_A f_B \gamma_A \gamma_B K'_s K'_s$

Чўкмаларнинг эрувчанлиги ҳароратга боғлиқ. Кам эрийдиган моддалар учун эрувчанлик кўпайтмаси қийматининг ҳароратга боғлиқлиги махсус жадвалларда берилган бўлади. Эрувчанлик кўпайтмаси қиймати тегишли чўкмани ҳосил қилувчи ионлар концентрациялари кўпайтмасига тенг бўлса, яъни $K_{s,BaSO_4}^o = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$

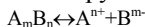
эритма *тўйинган* бўлади. Тўйинган эритмалардан чўкмалар тушади. Агар жадвалдаги K_s^o қиймати эритмадаги ионлар концентрациялари кўпайтмасидан катта бўлса $K_{s,BaSO_4}^o > [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$, эритма *тўйинмаган* бўлади; тўйинмаган эритмалардан эса чўкмалар ҳосил бўлмайди. Аксинча, жадвалдаги эрувчанлик кўпайтмаси қийматидан эритмадаги ионлар концентрациялари кўпайтмаси катта бўлса, яъни

$$K_{s,BaSO_4}^o < [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

эритма *ўта тўйинган* бўлади. Ўта тўйинган эритмалардан майда кристалл ёки аморф чўкмалар ҳосил бўлади.

Эрувчанлик кўпайтмаси қийматининг маъноси шундан иборатки, муайян мувозанатда турган кам эрувчан модданинг сувдаги (ёки бошқа эритувчидаги) эритмасида берилган ҳарорат ва босимда тегишли ионлар концентрацияларининг ўзгаришига қарамасдан K_s^o қиймат ўзгармайди. Масалан, AgCl чўкмаси устидаги эритмага кумуш иондан қўшсак, эритмадаги хлорид иони концентрацияси камаяди, чунки қўшилган кумуш иони эритмадаги хлоридни чўктиради.

Умумий ҳолда $A_m B_n$ чўкманинг эрувчанлиги тасвирланса:



мувозанат учун $K_{s,A_m B_n}^o = [A^{n+}]^m [B^{m-}]^n$ формулани ёзиш мумкин. Маса-
лан, Ag_2CrO_4 туридаги чўкма учун $K_s^o = [Ag^+]^2 [CrO_4^{2-}]$ бўлади.
Чўкмаларнинг эрувчанлигини уларнинг эрувчанлик кўпайтмаси
орқали топиш мумкин. Бунинг учун юқоридаги умумий формуладан
ионлар концентрациялари қуйидагича топилади: $s = \sqrt[m+n]{\frac{K_{s,A_m B_n}^o}{m^m n^n}}$, моль/л.

Эрувчанлик 100 г эритувчида эриган модданинг миқдори, шунинг-
дек, эрувчанлик коэффициенти $k_s = \frac{m_B}{m_{H_2O}}$, билан (бу ерда m_B – эриган

модданинг кристаллизация сувсиз массаси; m_{H_2O} – сувнинг массаси)
ифодаланади.

8.1-мисол. Кумуш йодиднинг эрувчанлиги $9,11 \cdot 10^{-9}$ моль/л. Шу тузнинг эрувчанлик
кўпайтмасини топинг.

Ечили: $K_s^o = [Ag^+][J^-] = 9,11 \cdot 10^{-9} \cdot 9,11 \cdot 10^{-9} = 8,3 \cdot 10^{-17}$.

8.2-мисол. Кальций карбонатнинг $20^\circ C$ даги эрувчанлиги $6,5 \cdot 10^{-3}$ г, $30^\circ C$ даги
эрувчанлиги $5,2 \cdot 10^{-3}$ г эканлигини билган ҳолда, унинг шу ҳароратлардаги эрувчанлик
кўпайтмаларини ҳисобланг.

Ечили: Агар 100 г сувда $6,5 \cdot 10^{-3}$ г ($5,2 \cdot 10^{-3}$ г) модда эриса, унинг 1000 г сувдаги эрув-
чанлиги: $6,5 \cdot 10^{-2}$ г ($5,2 \cdot 10^{-3}$ г) бўлади (Модданинг эрувчанлиги жуда кам бўлганлиги
учун 1000 г эритмани 1000 мл эритмага тенг деб олиш мумкин). Тузнинг моляр концен-
трацияси: $20^\circ C$ да – $c = 6,5 \cdot 10^{-2} / 100 \cdot 1 = 6,5 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $K_s^o = 6,5 \cdot 10^{-4} \cdot 6,5 \cdot 10^{-4} = 4,23 \cdot 10^{-9}$.
 $30^\circ C$ да – $c = 5,2 \cdot 10^{-2} / 100 \cdot 1 = 5,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л. $K_s^o = 5,2 \cdot 10^{-4} \cdot 5,2 \cdot 10^{-4} = 2,7 \cdot 10^{-9}$.

8.3-мисол. CuS нинг эрувчанлик кўпайтмаси $6,3 \cdot 10^{-36}$ бўлса, унинг эрувчанлигини
(моль/л) топинг. *Ечили:* $s = (6,3 \cdot 10^{-36})^{1/2} = 2,51 \cdot 10^{-18}$.

Эритмадаги бирор ионга бошқа ион эритмасини қўшганда, ҳосил
бўлаётган моддадаги кимёвий боғланишнинг табиати ўзгариб, эритма-
даги ионлар концентрацияси эрувчанлик кўпайтмаси қийматига тенг
ёки ундан ортиқ бўлса, дастлаб *ионлар жуфти*, ундан тегишли модда
молекулалари ҳосил бўлади. Бу молекулалар ҳосил бўлаётган
чўкманинг дастлабки *куртаклари (агрегатлари)* ҳисобланади. Чўкма
куртагининг ҳосил бўлиш жараёнига *куртакланиш (агрегация)* дейи-
лади. Куртакларнинг муайян тартиб бўйича жойлашиши натижасида
чўкма заррачаси шакллана боради. Чўкма заррачасининг шаклланиши
қуйидаги босқичлар орқали ўтади. Ҳосил бўлган молекулалар (куртак-
лар) индукция натижасида *молекуляр комплекслар* (куртакларнинг ба-
тартиб жойлашиши оқибати) юзага келишига олиб келади. Бу даврда
ҳали биз эритма билан иш кўраётган, лекин гетероген фазага
яқинлашаётган бўламиз. Молекуляр комплекслар бирикиб, анча
барқарор *коллоидлар, суспензиялар* ҳосил бўлади. Коллоид заррачалар
секин-аста *аморф чўкма*, ундан эса *яширин кристаллар*, яширин кри-
сталлардан *кристаллар* ҳосил бўлади. Яширин кристаллар билан бир

қаторда кристаллар ҳосил бўлиши ҳам мумкин. Чўкма эритма билан муайян муддат қолдирилганда, чўкмаларнинг (кристалларнинг) *етилиши* натижасида кристаллар ўсади. Аслини олганда, барча жараёнларда масса алмашиниши кузатилади. Чўкиш жараёнида кристалл панжара сиртида куртакларнинг муайян тартиб билан жойлашиши натижасида кристаллнинг ўсишига *ориентация* ҳодисаси дейилади. Чўкиш ўта тўйиниш орқали бўлишини 1794 йилда Ловиц топган эди. Чўкиш жараёнларини Ловиц, Нильсон, Габер ва бошқа олимлар текшириб, агрегация тезлиги *ориентация* тезлигидан катта бўлганда, аморф чўкмалар, *ориентация* тезлиги агрегация тезлигидан катта бўлганда, кристалл чўкмалар ҳосил бўлишини аниқлашган. Веймарн чўкманинг шаклига таъсир этувчи N коэффициентни таклиф этган: $N = pk/s$. бу ерда p - чўкаётган модданинг концентрацияси (моль/л); s - чўкманинг эрувчанлиги (моль/л); k - диффузия, гидратланиш ва қовушоклик коэффициентларига боғлиқ бўлган константа. Бу формула нисбатан яхши эрийдиган чўкмалар учун $N = (p-s)/s$ шаклида ёзилиши мумкин. N қиймат қанча катта бўлса, яширин кристалл ёки аморф чўкма ва у қанча кичик бўлса, кристалл чўкма ҳосил бўлади. Чўкманинг тузилиши эритмадаги ионлар концентрациясига боғлиқ. Бу боғлиқликни дастлаб Кольтгофф кузатган эди. Аморф ва майда кристалл чўкмалар ёмон филтрланади, улар йирикрок тирқишли филтрлардан ўтиб кетиши мумкин.

Кристалл чўкмалар бир мунча тоза бўлганлиги учун амалда кристалл тузилишли чўкмалар олишга интиладилар. Кристалл чўкмалар олиш учун қуйидагиларга риоя қилиш зарур:

1. Чўктирилувчи модда ва чўктирувчи моддалар концентрациялари мумкин қадар кичик бўлиши керак. Концентрациялар қанча кичик бўлса, агрегация тезлиги шунча кичик бўлади ва йирик кристалл чўкма ҳосил бўлиши учун имконият яратилади.

2. Чўктирувчи эритмаси чўктириладиган модда эритмасига оздан, аста-секинлик билан кўшилиши керак. Бунда эритмада чўктирувчи миқдорининг ошиб кетишининг олди олинади.

3. Чўктириш жараёнида эритма узлуксиз бир хил тезликда аралаштириб турилиши керак. Аралаштириш чўктириш жараёнида чўктирувчи кўшилаётган нукталарда чўктирувчи миқдорининг бошқа нукталардан кўра ортиб кетишига имкон бермайди. Чўктириш учун ишлатилаётган асбоб кристаллизация марказининг ҳосил бўлишига йўл қўймаслиги керак. Агар аралаштириш шиша таёқча ёрдамида амалга ошириладиган бўлса, кристаллизация маркази ҳосил бўлишининг олдини олиш учун унинг учига резина кийдирилади, акс

холда, шиша идиш деворига тегиб, майда шиша бўлакчаси ҳосил бўлиши (кристаллизация маркази) мумкин.

4. Чўктиришни юқори ҳароратда ўтказиш керак. Бу чўктириш вақтида қайсидир шартнинг тўла бажарилмаганлиги оқибатида ҳосил бўлган куртакларнинг эришига ва агрегация тезлигининг ориентация тезлигидан ортиб кетишига йўл қўймайди.

5. Чўктириш тугагач, иссиқ эритма секин совутилиши керак, акс холда, эритманинг кескин совутилиши оқибатида эриган куртакларнинг қайта тез ҳосил бўлиши туфайли агрегация тезлиги ориентация тезлигидан ортиб кетиб, майда кристалл ёки аморф чўкма ҳосил бўлиши учун шароит яратилади.

Бу қоидаларнинг барчасига ҳам бир вақтнинг ўзида риоя қилиш жуда қийин, шунинг учун ҳам чўкманинг барча қисми бир хил тузилишли кристалллардан иборат бўлмайди.

Бирок, ушбу қоидаларга риоя қилмасдан ҳам кристалл чўкмалар олиш мумкин. Бунга *гомоген чўктириши* ёки *ҳосил бўлувчи реагентлар усули* мисол бўла олади. Ҳосил бўлувчи реагентлар усулига кўра, чўктирилувчи ион бўлган эритмага чўктирувчи ион эритмадаги бирор таркибий қисм, масалан, эритувчи молекулалари билан таъсирлашганда ҳосил бўладиган реагент киритилади. Мисол тариқасида барий ионини сульфат холида чўктиришни келтирсак, эритмадаги чўктирилиши керак бўлган барий ионига диметилсульфат (сульфат кислотанинг метил спирти билан ҳосил қилган мураккаб эфири) таъсир эттирилади. Бунда қўшилган диметилсульфат эритувчи – сув молекулалари таъсирдан секин гидролизлана бошлайди: $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$.

Гидролиз натижасида ҳосил бўлаётган сульфат иони эритмадаги барий иони билан тўқнашиб, чўка бошлайди. Гидролиз жараёни эритмадаги барча барий чўкиб бўлмагунча давом этади. Шу тариқа юқорида келтирилган талабларга жавоб бермайдиган шароитда ҳам барий сульфатнинг кристалл чўкмаси ҳосил бўлади. Сульфат ионининг ҳосил бўлиш тезлиги жуда кичик бўлганлиги учун юқоридаги талабларга жавоб бериш зарурати қолмайди, чунки айтиб ўтилган талабларнинг дастлабки учтаси гидролиз реакцияси оқибатида бажарилади. Охириги икки талабни бажаришга умуман зарурат қолмайди (13.5-банд).

8.5. Чўкмалар эрувчанлигининг турли омилларга боғлиқлиги. Чўкмаларнинг эрувчанлиги эритманинг рН қиймати, эритувчи, ҳарорат, эритманинг ион кучи, бир исмли ва ҳар хил ионлар иштироки, ҳосил бўладиган чўкманинг кристалл ёки аморф тузилиши,

заррачалар ўлчами, рақобат реакциялари сингари омилларга боғлиқ. Моддани эритмадан тўлиқ ажратиш учун чўктирувчи чўктирилувчи ионга нисбатан кўпроқ қўшилади. Буни кумуш хлорид чўкмасининг ҳосил бўлиши мисолида қараб чиқсак: $[Ag^+] = [Cl^-]$ бўлганда чўктириш тўла бўлмайди. Бу куйидаги тенгламалар ёрдамида тушунтирилади:

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

Агар Ag^+ иони ортиқча қўшилса, $([Ag^+] + [Ag^+]_{опм})[Cl^-] > K_{s,AgCl}^o$ бўлади ва $s_{AgCl} = \frac{K_{s,AgCl}^o}{[Ag^+] + [Ag^+]_{опм}}$ каср кичраяди, демак, чўкманинг эрувчанлиги

камаяди (*бир исмли ион таъсири*). Чўктириш жараёнида чўктирувчи жуда кўп қўшилса, чўкманинг эрувчанлиги ортиб кетиши мумкин. Бунинг куйидаги сабабларини келтириш мумкин. Комплексланиш сингари рақобат реакцияси натижасида чўктириладиган ион комплексга боғланиши туфайли мувозанат ҳолати бузилади ва чўкманинг эрувчанлиги ошади. Комплекслар ҳосил бўлганда чўкмаларнинг эриб кетишини биз 6.4-бандда кўрган эдик. Эритмага бирор бегона ион қўшилганда ҳам чўкманинг эрувчанлиги ортади. Бегона ион эритманинг ион кучини ($\mu = (1/2)[c_1z_1^2 + c_2z_2^2 + \dots]$) оширади. Эритманинг ион кучи активлик коэффициентига тескари боғланганлиги учун ($\lg f_{\pm} = [-0.5z^2\mu^{1/2}]/[1 + \mu^{1/2}]$) эритманинг ион кучи ортиши билан активлик коэффициенти камаяди ва бу активликнинг камайишига, эритмадаги чўкиши керак бўлган ионлар активликларининг камайиши эса модданинг тўлиқ чўкмаслигига олиб келади. Демак, аслида чўкманинг эрувчанлиги ортади. Эрувчанликнинг ҳароратга боғлиқлиги берилган кам эрувчан модда эриш жараёнининг экзотермик ёки эндотермик эканлиги билан белгиланади. Эриш жараёни экзотермик бўлса, ҳароратнинг кўтарилиши чўкманинг эрувчанлигини камайтиради ва аксинча. Эритма pH қийматининг таъсири чўкманинг хоссалари билан белгиланади. Масалан, барий, стронций, кальций ва бошқа катионлар карбонатлари кислотали муҳитда рақобат реакциялари туфайли чўкмайди. Чўкма таркибига кирувчи анион кучсиз кислота қолдигидан иборат бўлса, унинг эрувчанлиги эритма pH қийматига боғлиқ. Масалан, MA_n тузни олсак, $MA_n \leftrightarrow M^{n+} + A^-$ ва $A^- + H^+ \leftrightarrow HA$. A^- нинг умумий концентрацияси $c_A = [A^-] + [HA]$ бўлиб, шартли эрувчанлик кўпайтмаси $K_s \leftarrow [M^{n+}] \alpha c_A^n$ бўлади, бу ерда эритмадаги ионлашган анионнинг улуши $\alpha = \frac{[A^-]}{c_A} = \frac{K_a}{[H^+] + K_a}$.

Икки негизли кислота аниони учун $\alpha = \frac{K_1 K_2}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1 K_2}$.

Агар $[H^+]$ маълум бўлса, α қиймат ҳисоблангандан сўнг, унинг ёр-

дамида шартли эрувчанлик кўпайтмаси қийматини баҳолаш мумкин. Чўкмаларнинг эрувчанлиги гидролиз реакцияларига ҳам боғлиқ. Агар туз кўп негизли асосдан ҳосил бўлган бўлса, у босқичли гидролизланади ва гидролиз натижасида кучли кислота ҳосил бўлади.. Буни ҳисобга олган ҳолда ионнинг эритмадаги улушини топамиз:

$$\alpha = \frac{[H^+]^n}{[H^+]^n + K_1[H^+]^{n-1} + K_1K_2[H^+]^{n-2} + K_1K_2 \dots K_n}$$

Гидролиз реакцияси тузнинг умумий эрувчанлигини оширади.

Чўкмаларнинг эрувчанлиги эритманинг pH қиймати, эритувчининг табиати ва бошқа омилларга боғлиқ. Масалан, калий-натрий кобальтинитрит ишқорий муҳитда чўкмайди, барий сульфат эса кислотали муҳитда ҳам, ишқорий муҳитда ҳам чўқади. Бир эритувчини бошқаси билан алмаштириш натижасида чўкманинг эрувчанлиги кескин ўзгариши мумкин. Бу эритувчининг табиатига боғлиқ. Агар эритувчининг кутланганлиги кучли бўлса, эрувчанлик кўтарилиши мумкин. Сувда яхши эрийдиган моддалар кўпгина органик эритувчиларда ёмон эрияди. Масалан, натрий ва калий хлоридлари, нитратлари ва сульфатлари сувда яхши эригани ҳолда, спиртларда жуда кам, углеводородларда эса янада кам эрияди.

8.6. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Чўктириш жараёни қандай амалга оширилади? Чўктирувчи қандай танланади?
2. Чўктирилувчи ва чўктирувчи моддалар микдорлари орасида қандай боғлиқлик бор?
3. Чўкмалар қандай босқичлар орқали ҳосил бўлади?
4. Чўкмалар тузилиши ва хоссаларининг ўзаро қандай боғлиқлиги бор?
5. Кристалл ва аморф чўкмалар қандай фарқланади? Кристалл чўкмалар ҳосил қилиш шарт-шароитлари қандай?
6. Ҳосил бўлувчи реагентлар усули (гомоген чўктириш) нимага асосланган?
7. Коллоидлар нима? Коллоидлар анализда қандай мақсадларда қўлланилади?
8. Коллоид ҳосил бўлишининг олдини қандай олиш мумкин?
9. Коллоидларнинг қандай хоссалари бор? Коагуляция ва пептизация жараёнлари нима? Гелларнинг қандай аҳамияти бор?
10. Тўйинган, тўйинмаган ва ўта тўйинган эритмалар орасидаги асосий фарқлар нимада кўринади?
11. Эрувчанлик кўпайтмаларининг турлича ифодаланишини тушунтиринг, улар қандай ҳисобланади?
12. Барий сульфатнинг 20°C даги эрувчанлиги $2,4 \cdot 10^{-4}$ г, 30°C даги эрувчанлиги эса $2,8 \cdot 10^{-4}$ г бўлса, унинг шу ҳароратлардаги эрувчанлик кўпайтмасини ҳисобланг.
13. Кальций сульфитнинг 20°C даги эрувчанлиги $4,3 \cdot 10^{-3}$ г, 40°C даги эрувчанлиги эса $6,3 \cdot 10^{-3}$ г бўлса, унинг шу ҳароратлардаги эрувчанлик кўпайтмасини ҳисобланг.
14. Кўрғошин хлориднинг 20°C даги эрувчанлиги $9,9 \cdot 10^{-1}$ г, кўрғошин йодиднинг 20°C даги эрувчанлиги $6,8 \cdot 10^{-1}$ г эканлигини билган ҳолда, уларнинг эрувчанлик кўпайтмаларини ҳисобланг. Уларни жадвалдаги қийматлар билан таққосланг.
15. Кумуш фосфатнинг эрувчанлик кўпайтмаси $1,3 \cdot 10^{-20}$ эканлигини билган ҳолда, унинг граммларда ифодаланган эрувчанлигини топинг.
16. Изоморфизм, окклюзия, адсорбция нима? Чўкмаларни қандай тозалаш мумкин?

9. АЖРАТИШ ВА КОНЦЕНТРАШ УСУЛЛАРИНИНГ АНАЛИЗДА ИШЛАТИЛИШИ

Ажратиш ва концентрлаш, кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллари. Ажратиш ва концентрлаш даражаси. Ажратиш ва концентрлаш омилли. Чиқариб олиш. Тақсимланиш, тақсимланиш константаси ва коэффициентли. Ниқоблаш. Комплексларга боғлаш, оксидланиш даражасини ўзгартириш, чўктириш, эритма рН қийматини ўзгартириш. Гибрид усуллар. Анализ учун усул танлаш.

Аналитик кимёда камдан-кам ҳоллардагина аниқланадиган таркибий қисмни бевосита топиш ва аниқлаш мумкин. Табиатда тоза моддалар деярли йўқ, кўпчилик ҳолларда бир моддани аниқлашга иккинчи модда халақит беради. Шунинг учун халақит берадиган таркибий қисмни аниқланадиган моддадан ажратишга тўғри келади. Халақит берувчи таркибий қисмни аниқланадиган моддадан ажратишнинг икки усули мавжуд; улардан бири, халақит берувчи таркибий қисмни текшириладиган эритманинг ўзида ниқоблашни, иккинчиси, уни текшириладиган эритмадан чиқариб олишни кўзда тутади.

9.1. Ажратиш усулларининг умумий тавсифи. Агар текшириладиган объект таркибидаги моддалар бир-бирини топиш ва аниқлашга халақит берса, уларни бир-биридан кимёвий, физикавий ёки физик-кимёвий усуллар ёрдамида ажратиш талаб этилади. Кимёвий ажратиш усулларида ажратиш учун бирор ёрдамчи реагент текшириладиган эритмага қўшилади. Бунда чўктириш, комплекслаш, оксидланиш-кайтирилиш реакцияларидан бири ёки бир нечаси натижасида модданинг бир қисми иккинчи фазага (чўкма, газ, никобланиш ҳолати) ўтади. Ажратиш учун юқоридагилардан ташқари филтрлаш, центрифугалаш, ҳайдаш, кристаллаш ва бошқалар ишлатилиши мумкин. Физикавий ва физик-кимёвий усулларда текшириладиган модда бирор таъсир туфайли икки фазага ажратилиши мумкин. Масалан, каттик модда – эритма; каттик модда – газ; эритма – газ; эритма I – эритма II ва ҳоказо.

Ажратиш жараёнида мувозанат ўрнатилиши учун ҳар иккала фаза астойдил аралаштирилади. Бунинг натижасида биринчи фазадаги бир ёки бир неча модда иккинчи фазага ўтади. Бунда бир фазадан иккинчисига ўтказишнинг имкон борича тўлиқ бўлишига эътибор берилади ва аниқланадиган таркибий қисм бир фазада, халақит берувчи таркибий қисм иккинчи фазада бўлиши зарур.

Анализнинг аниқлик даражаси ажратишнинг самарадорлигига боғлиқ. Ажратишнинг самарадорлигини баҳолаш учун ажратиш даражаси ва ажратиш омили тушунчалари киритилган. Ажратиш даражаси (R_c) ажратилган таркибий қисм миқдорининг (Q_A) унинг намунадаги дастлабки миқдорига (Q_A^o) нисбатига тенг:
$$R_c = \frac{Q_A}{Q_A^o}.$$

Бу қиймат бирга қанча яқинлаша, ажратиш шунча тўла бўлади. Уни фойизларда ҳам ифодалайдилар. Ажратиш ёки концентрлаш омили ($R_{b/a}$) аниқланадиган таркибий қисмнинг халақит берувчи таркибий қисмдан қанчалик тўлиқ ажратилганлигини кўрсатади:
$$R_{b/a} = \frac{Q_B}{Q_A} \frac{Q_a^o}{Q_b^o}$$

бу ерда Q_b^o ва Q_a^o – A ва B таркибий қисмларнинг текшириладиган намунадаги дастлабки миқдорлари; Q_B ва Q_A – шу таркибий қисмларнинг ажратишдан кейинги миқдорлари. Бу қиймат қанча кичик бўлса, ажратиш шунча самарали бўлади. Ажратиш усуллари кўпинча кристаллаш, буғлатиш, хайдаш, экстракция, сорбция, ион алмашиниш усуллари ўз ичига олади. Экстракцион ажратиш кўпинча кимёвий усул – комплекслаш реакциялари билан боғлиқ ҳолда ўтказилади. Кристаллизация усулида аниқланадиган модда қаттиқ ҳолда бўлиши муҳим, чунки буғлатиш даврида аниқланадиган модданинг учиб чиқадиган қисми ташлаб юборилади, уни тўплаб олиш анча мураккабдир. Кристаллаш, асосан, таркиби аралашмалардан тоза бўлган чўкма олиш учун ишлатилади.

9.2. Концентрлаш усулларининг тавсифи. Ҳозирги вақтда материалларнинг тозаллигига қўйиладиган талабнинг ортиши, атроф-муҳитни назорат қилиш муаммоларининг кўндаланг бўлиб туриши микроаралашмаларни аниқлаш масаласининг долзарблигига олиб келди. Замоनावий анализ усуллари сезувчанлиги ҳар хил бўлиб, сезувчанлиги юқори усуллар махсус асбоблар талаб қилгани, анализ таннархининг қимматлиги, улардан фойдаланишни анча чеклайди. Таннархи арзон ва қулай усулларнинг эса сезувчанлиги етарли эмас, бундан ташқари, аниқланадиган модда миқдори қанча кам бўлса, аниқлаш хатоси шунча катта бўлади. Моддаларнинг жуда кам миқдорларини (асарини) аниқлаш учун зарурий миқдор сифатида $10^{-7} \div 10^{-8}$ моль/л олинган, айрим ҳолларда, бу миқдор анча кам бўлиши (10^{-14} моль/л) ҳам мумкин. Бундай кам миқдор моддани аниқлаш учун, кўпинча, атом-абсорбцион, нейтрон-активацион, рентгенофлуоресцент сингари физикавий усуллар ишлатилади. Микротаркибий қисмларни аниқлаш, асосан, икки масалага қаратилиши мумкин: 1) асосий таркибий қисмлар миқдорини кам масса ёки ҳажмдаги намуналардан аниқлаш; 2) кам миқдордаги моддани массаси ёки ҳажми анча катта бўлган намуналардан аниқлаш. Биринчи масалани ҳал қилиш учун ультратрамикроанализ усуллари, жумладан, ультрамикроскоп таҳлил ишлатилиши мумкин. Бунда модданинг массаси микротарозиларда ўлчанади, чўкмалар микроскоп ёрдамида кузатилади. Эритмаларнинг ҳажми микробюретка ва микропипеткалар ёрдамида ўлчанади. Иккинчи масалани ҳал қилиш учун текшириладиган модда таркибидаги аниқланадиган модда концентрланади, акс ҳолда, уни ажратиш, топиш ва аниқлашнинг иложи бўлмайди.

Концентрлаш мутлақ (абсолют) ва нисбий бўлиши мумкин. *Мутлақ концентрлаш*да аниқланадиган микротаркибий қисм кўп

ҳажмдан кам ҳажмга ўтказилади. *Нисбий концентрлаш*да микротаркибий қисмнинг макротаркибий қисмдан ажратилиши натижасида микротаркибий қисм концентрациясининг макротаркибий қисм концентрациясига нисбати ортади. Концентрлаш доимо ажратиш билан боғлиқ бўлади, шунинг учун ҳам барча ажратиш усуллари концентрлашда ишлатилади. Концентрлашнинг чўктириш, биргалашиб чўкиш, электролиз, ҳайдаш, экстракция, хроматография, флотация, зоналаб суюқлантириш ва шулар сингари бошқа усулларини санаб ўтиш мумкин.

Ҳар қандай ажратиш ва концентрлаш топиш ва аниқлаш билан боғлиқ бўлганлиги учун у гравиметрия, титриметрия ва бошқа аниқлаш усуллари билан тугайди. Бундай усуллар *гибрид* усуллар деб юритилади. Айтиб ўтилган концентрлаш усулларидан қайси бирини танлаш масаласи жуда муҳимдир. Бу масалани ҳал қилиш текшириладиган объектнинг табиати, унинг кимёвий таркиби, моддани аниқлаш учун қўлланилиши кўзда тутилган усул, таҳлилнинг қанча чўзилиши, лаборатория шароитида мавжуд бўлган асбоб ва жиҳозлар, реактив ва эритувчилар сингариларга боғлиқ. Айрим ҳолларда бир неча усул кетма-кет қўлланилиши мумкин. Одатда, концентрлаш гуруҳлаб ёки айрим-айрим бўлиши мумкин. Гуруҳлаб концентрлашда бир амал давомида бир неча микротаркибий қисм ажратилади. Айрим-айрим концентрлашда текшириладиган объект таркибидаги моддалардан биттаси – аниқланадигани концентрланади. Концентрлашда бошқа таркибий қисмлар, яъни негиз йўқотилиши ёки микротаркибий қисм ажратилиши мумкин. Гуруҳлаб ажратиш негиз бир элементдан, масалан, металдан иборат бўлганда ёки кимёвий таркиби содда бўлганда қулай бўлади.

Концентрлаш миқдорий жиҳатдан чиқариб олиш даражаси – R ва концентрлаш коэффициенти - k билан ифодаланиши мумкин:

$$R = \frac{g'_{\text{микро}}}{g_{\text{микро}}} \cdot 100, \%; \quad k = \frac{g_{\text{микро}} \cdot g'_{\text{асос}}}{g'_{\text{микро}} \cdot g'_{\text{асос}}},$$

бу ерда $g_{\text{микро}}$ – намунадаги микротаркибий қисмнинг ажратишгача бўлган миқдори; $g'_{\text{микро}}$ – концентратдаги микротаркибий қисмнинг ажратгандан кейинги миқдори; $g_{\text{асос}}$ – асосий таркибий қисмнинг намунадаги миқдори; $g'_{\text{асос}}$ – асосий таркибий қисмнинг концентратдаги миқдори.

Агар чиқариб олиш даражаси $R=100 \%$ бўлса, модда тўлиқ ажратилган ҳисобланади.

Моддаларни ажратиш ва концентрлашда тақсимланиш қонуниларидан фойдаланилади. Тақсимланиш қонунига кўра, ўзгармас

хароратда мувозанат вақтида эриган модда активлигининг биринчи ва иккинчи фазалардаги нисбати доимий сон бўлиб, у тақсимланиш константаси деб юритилади: $K = \frac{a_1}{a_2}$.

Идеал эритмалар учун активликни концентрация билан алмаштириб, А модда учун қуйидагини ёзиш мумкин: $K = \frac{[A]_1}{[A]_2}$.

Кўпчилик реал аналитик системаларда активлик коэффициентлари нисбати доимий бўлмайди. Фазалар орасида рақобат мувозанати бўлганлиги учун модда бир неча кимёвий шаклларда бўлиши мумкин. Бундай ҳолда тақсимланиш коэффициентини амалий аҳамиятга эга бўлади: $D = \frac{c_1}{c_2}$, бу ерда 1-органик, 2-сув фазаларидаги активлик ёки

концентрациялар дейилиши мумкин (экстракция учун).

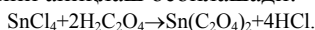
Ажратиш ва концентрлаш бир ёки кўп босқичли бўлиши мумкин. Кўпчилик ҳолларда, бир босқичли ажратиш ва концентрлашда ажратиладиган ва концентрланадиган модда тўлиғича ажралмайди, шунинг учун кўп босқичли ажратишдан фойдаланишга тўғри келади. Бир босқичли ажратиш ва концентрлашда ҳам, кўп босқичли ажратиш ва концентрлашда ҳам ажратишнинг тўлалиги текширилиши керак. Бунинг учун кимёвий, спектрал, радиокимёвий, электр кимёвий ва бошқа сезгир усуллардан фойдаланадилар. Ажратишнинг тўлалигини текшириш учун танланадиган усул қулай, тезкор ва аниқ бўлишига алоҳида эътибор берилади. Ажратиш ва концентрлаш тўла бўлгандан сўнг моддани анализ қилишга киришилади. Бунинг учун эса тегишли усул танланади.

Анализ усулини танлаш ва баҳолашда аниқланадиган модданинг хоссалари, уни анализга тайёрлаш ва анализ қилиш учун сарфланадиган вақт, анализ қилинувчи объектнинг табиати, лаборатория жиҳозлари, уларнинг зарурий сезувчанлиги ва аниқлик чегараси кабиларга эътибор берилади. Анализ қилиш методикасини танлаш ва баҳолашда ўртача намуна олиш, уни анализга тайёрлаш, моддани анализ учун қулай агрегат ҳолатга (эритма, газ) ўтказиш, анализ учун зарурий шароит яратиш ва анализни бажариш асосий мезонни ташкил этади.

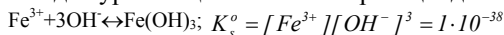
9.3. Халақит берувчи моддаларни ниқоблаш. Ниқоблаш деганда, халақит берувчи таркибий қисмни анализ қилинадиган моддани топиш ва аниқлаш реакциясига таъсир кўрсатмайдиган, бошқа кимёвий кўринишга ўтказиш тушунилади. Ниқоблаш орқали аналитик амалларнинг селективлигини ошириш анча самарали бўлади.

Ниқоблашнинг бошқа ажратиш усулларидан афзаллиги унинг тез ба-
жарилишидадир.

Ниқоблаш учун ишлатиладиган реагент аниқланадиган модда би-
лан таъсирлашмаслиги ёки жуда кам таъсирлашиши керак. Агар реа-
гент аниқланадиган модда билан таъсирлашса, анализ вақтида унинг
таъсирлашиш маҳсулотини аниқлаш учун қулай ҳолатга ўтказиш,
халақит берувчи модда ҳосил қилган маҳсулотникига нисбатан осон
бўлиши керак. Ниқоблаш учун комплексланиш, оксидланиш даража-
сини ва эритманинг pH қийматини ўзгартириш, чўктириш сингарилар-
дан фойдаланилади. Халақит берувчи моддани комплекслашда унинг
тегишли лиганд билан ҳосил қилган комплексининг барқарорлиги
юқори бўлиши керак. Бунинг учун барқарорлиги юқори комплекслар
ҳосил қилишга ҳаракат қиладилар. Кўплаб ионлар цианид, роданид ва
ЭДТА (этилендиаминтетраацетат) билан барқарор комплекслар ҳосил
қилади. Масалан, қалай (IV) ва сурьма (III) ионлари водород сульфид
таъсиридан сульфидлар ҳолида чўкканлиги учун уларни аниқлаш му-
раккаб бўлади. Агар оксалат кислота қўшиб, қалай иони комплексга
боғланса, сурьма ионини аниқлаш осонлашади:



Симоб (II) ионини дитизон билан фотометрик аниқлашга мис,
кўрғошин ва висмут ионлари халақит беради. Агар шу эритмага ЭДТА
қўшилса, бу ионлар комплексга боғланади ва симобни аниқлашга
халақит беролмайди. Катта концентрацияли хром (III), мис (II), ко-
бальт, никель ва марганец (II) сингари ионларни ЭДТА билан
ниқоблаш анализни анча қийинлаштириши мумкин, чунки бу ионлар
ЭДТА билан рангли комплекслар ҳосил қилади. Бундай ҳолларда
бошқа комплексловчилардан фойдаланадилар. Ниқоблаш учун
қўшиладиган комплексловчи модданинг миқдори қанча бўлиши
керак? деган савол ҳам туғилиши табиий. Бундай вақтда асосий ва
ниқоблаш реакцияларининг константаларини билишга тўғри келади.
Ушбу масалани темир (III) ионини гидроксид ҳолида ($pH=10$)
чўктириш мисолида кўриб чиқамиз. Асосий реакцияда



ва ниқоблаш реакциясида $\text{Fe}^{3+} + \text{Y}^{4-} \leftrightarrow \text{FeY}^-$; $\beta = \frac{[\text{FeY}^-]}{[\text{Fe}^{3+}][\text{Y}^{4-}]} = 1 \cdot 10^{-25}$

ҳосил бўлади. $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ҳосил бўлишининг олдини олиш учун эритма-
даги $[\text{Fe}^{3+}]$ қийматнинг мумкин қадар кам бўлишини таъминлаш зарур.
Тажрибалар ва ҳисоблашларнинг кўрсатишича, бунинг учун

$$[\text{Y}^{4-}] \geq 10c_{\text{Fe}}$$

бўлиши керак.

Ниқоблаш самарадорлигини баҳолашни осонлаштириш учун Ченг

мезонидан (M_R) фойдаланиш кулай: $M_R = \frac{(pM)_n^2}{(pM)_4}$, (н - никоблаш,

чўктириш). $M_R > 7$ бўлганда никоблаш самарали ҳисобланади. Айрим ҳолларда, никоблаш учун чўктириш реакциясидан ҳам фойдаланадилар. Масалан, магнийни ЭДТА ёрдамида комплексометрик аниқлашда эритмада бўлган барий иони анализга ҳалақит беради, чунки барий ҳам ЭДТА билан комплексга боғланади. Агар эритмадаги барий иони барий сульфат шаклида чўктирилса, у магнийни аниқлашга ҳалақит беролмайди. Никоблаш мақсадларида оксидланиш даражасини ўзгартириш амали анча кенг қўлланилади. Масалан, кобальтни тетрароданокобальтат (кўк рангли) шаклида фотометрик аниқлашга темир (III) иони роданид билан қизил рангли комплекс ҳосил қилгани учун ҳалақит беради. Агар темир (III) темир (II) га айлантирилса, кобальтни аниқлашга ҳалақит беролмайди. Шунингдек, темир (III) ионини гравиметрик аниқлашга хром (III) иони ҳалақит беради, чунки хром (III) ҳам гидроксид ҳосил қилиб чўқади. Агар хром (III) ион хром (VI) ионга айлантирилса, у анализга ҳалақит беролмайди. Биз юқорида аналитик реакциялар ўтказиш учун зарур бўлган pH қийматини буфер аралашмалар ёрдамида ҳосил қилишни кўриб ўтган эдик. Бу реакциялар ҳам ионларни никоблашнинг бир тури саналади. Масалан, барийни калий дихромат таъсиридан барий хромат шаклида чўктиришда ҳосил бўладиган кислота чўкманинг талай қисмини эритиб юборади. Агар шу эритмага чўктиришни бошлашдан олдин натрий ацетат қўшилган бўлса, ҳосил бўладиган кучли кислота кучсиз сирка кислотага айланади ва у чўкманинг эрувчанлигига таъсир кўрсата олмайди. Агар эритмада темир (III) ва мис (II) ионлари бўлса, улар гидрофосфатлар таъсиридан фосфатлар ҳосил қилиб чўқади. Агар эритманинг pH қиймати 4-5 бўлиши таъминланса, мис темирни чўктиришга ҳалақит беролмайди.

9.4. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Ажратиш ва концентрлашнинг қандай усуллари бор?
2. Ажратиш ва концентрлашнинг кимёвий усулларини санаб беринг ва уларнинг моҳиятини тушунтиринг.
3. Ажратиш ва концентрлашнинг физикавий усулларини санаб беринг ва уларнинг моҳиятини тушунтиринг.
4. Ажратиш ва концентрлашнинг физик-кимёвий усулларини санаб беринг ва уларнинг моҳиятини тушунтиринг.
5. Ажратиш ва концентрлаш анализда қандай мақсадларни кўзлайди?
6. Таксимланиш қонунининг моҳиятини тушунтиринг.
7. Таксимланиш константаси ва коэффициентини нима ва улар орасида қандай ўхшашлик ва фарқлар бор?
8. Чикариб олиш даражаси нима ва у қандай аҳамиятга эга?
9. Ажратиш ва концентрлашнинг самарадорлиги деганда нимани тушунаси?

10. Ажратиш даражаси аналитик кимёда қандай аҳамиятга эга?
11. Концентрлаш коэффициенти нима?
12. Ажратиш ва концентрлаш омили нима ва у қандай ифодаланади?
13. Мутлақ ва нисбий концентрлаш деганда нималарни тушунасан?
14. Ажратиш ва концентрлашнинг тўлалиги қандай текширилади?
15. Гибрид усуллар нима? Улар қандай қўлланилади? Гибрид усулларга мисоллар келтиринг.
16. Хромато-масс-спектрометрия, экстракцион-полярография деганда нимани тушунасан?
- Бу атамаларни ташкил этувчи усулларнинг номлари қандай маълумот беради? Уларнинг қайси бирлари ажратиш, концентрлаш, топиш ва аниқлаш вазифасини бажаради?
17. Нима учун ҳалақит берувчи моддаларни ажратиш ёки никоблашга тўғри келади?
18. Ҳалақит берувчи моддаларни никоблаш усуллари нимага асосланган?
19. Никоблашнинг қандай турлари бор?
20. Ҳалақит берувчи моддаларни никоблашда қандай хавф туғилиши мумкин? Бу хавфнинг олдини олиш учун нима қилиш керак?
21. Комплекслаш орқали никоблашга мисоллар келтиринг. Бундай никоблаш бошқаларидан нимаси билан фарқ қилади? Унинг қандай афзаллик ва камчиликлари бор?
22. Чўктириш орқали никоблаш қандай амалга оширилади? Бу усулнинг қандай афзаллик ва камчиликларини биласиз?
23. Таркибий қисмнинг оксидланиш даражасини ўзгартириш орқали никоблашга мисоллар келтиринг.
24. Таркибий қисмнинг оксидланиш даражасини ўзгартириш орқали никоблаш учун оксидловчи ёки қайтарувчи қандай танланади?
25. Эритманинг рН қийматини ўзгартириш орқали никоблаш нимага асосланган? Бу усул ёрдамида қандай моддаларни никоблаш мумкин?
26. Концентрацияси жуда кам ва кўп таркибли моддалар аралашмасини анализ қилиш учун анализ усули ва анализ схемаси қандай танланади? Бунда ажратиш ва концентрлаш усулларига қандай ўрин берилади?

10. ЭКСТРАКЦИЯ

Икки суюқликнинг ўзаро аралашishi. Аралашмайдиган суюқликлар. Экстракция, унинг қўлланилиши. Реэкстракция. Экстракцион аниқлаш усуллари. Экстракция константаси ва коэффициенти. Экстракциянинг тўлалиги. Экстракцион системалар, турлари, уларни танлаш. Экстракцияланувчи бирикмалар. Экстракцияланиш шартлари. Экстрагентлар. Экстракцион жараёнлар, турлари.

10.1. Экстракция усули. Таркибида аниқланадиган модда бўлган сууюқлик бошқа бирор ўзаро кам эрийдиган эритувчи билан аралашса, аниқланадиган модда шу сууюқликлар орасида қайта тақсимланади. Ҳозирги таҳлилий кимёда кенг қўлланиладиган экстракция усули сууюқликларнинг шу хоссасига асосланган. Сууюқликлар ўзаро кам аралашганлиги учун икки фаза ўртасида мувозанат ўрнатилади, бу мувозанатда фазаларда тақсимланган моддалар концентрациялари нисбати доимий бўлади. Моддани сув қаватидан органик эритувчи қаватига ўтказганда қаватлар миқдорига кўра концентрлаш амалга ошиши мумкин. Одатда, сув қаватига кўра органик эритувчи қавати анча кичик бўлади. Бу усулда мутлақ концентрлашдан ташқари нисбий концентрлаш ҳам амалга оширилади. Нисбий концентрлашда микротаркибий қисм макротаркибий қисмга кўра кўпроқ органик қаватга ўтади, натижада макротаркибий қисмни аниқлашнинг ўзига хослиги ортади.

Экстракция усулида моддаларни ажратиш тўлароқ ва самаралироқ бўлади. Агар чўктириш усули билан экстракция таққосланадиган бўлса, экстракцияда икки фаза орасидаги юза чўктиришдагига кўра анча кичик бўлишини кўраимиз. Юзанинг катта бўлганлиги туфайли чўктиришда биргалашиб чўкиш (адсорбция) кузатилади. Экстракция усулида ҳам биргалашиб чўкишдаги сингари бирга экстракцияланиш кузатилиши мумкин. Бунда органик фазага экстракция туфайли ўтаётган модда билан шу фазада эримайдиган модда бирга бўлганида ўтиши мумкин. Бироқ, экстракцион системалар тўғри танланса, бундай ходисалар кам учрайди.

Экстракция усули универсал, содда ва тезкор усулдир. Экстракция усули ёрдамида исталган ионни ажратиш учун шароит танлаш ва танланган реактив ёрдамида ажратиш мумкин. Ажратиш учун мураккаб асбоблар – курилмалар талаб этилмайди, атиги цилиндр, ажратиш воронкаси бўлса кифоя. Ажратиш тез (3-5 мин.) содир бўлади. Экстракция туфайли ажратилган моддани қуйидаги усуллардан бири ёрдамида аниқлаш мумкин:

1. Резекстракция – экстракцион ажратилган аниқланадиган моддани қайта сув муҳитига ўтказиш. Бунинг учун экстракт кислота, ишқор ёки бошқа бирор тегишли реактив билан ишланади. Сув муҳитига ўтган модда бирор усул ёрдамида аниқланади.

2. Эстракцион – фотометрик усулда органик фазага экстракция туфайли ўтган модда рангли бўлса, у шу рангнинг интенсивлиги асосида аниқланади. Агар экстракт рангсиз бўлса, уни рангли кўринишга ўтказиш учун фотометрик реактив қўшилади.

3. Эстракцион – атом-абсорбцион усулда экстракт алангага пур-

калади, алангада текшириладиган модданинг атомлари ҳосил бўлиб, аниқлаш атомларнинг ютиши асосида ўтказилади.

4. Экстракцион – нейтрон-активацион усулда экстрактда бўлган элемент нейтронлар дастаси билан нурлантирилиб, ҳосил бўлган радиоактив нурланишнинг интенсивлиги ўлчанади.

5. Экстракцион – спектрал усулда экстракт алангага пуркалади ёки кўзгатиш манбасига ўрнатилиб, ундаги элементнинг спектри ўрганилади.

6. Экстракцион – полярографик усулда экстракт электролитик бўйинга жойланиб, унинг таркибидаги модданинг полярограммаси туширилади ва туширилган полярограмма ўрганилади.

10.2. Экстракция жараёнининг қонуниятлари. Экстракция вақтида, одатда, модданинг ҳаммаси органик фазага ўтмасдан, унинг бироз қисми сув қаватида қолади. Модданинг органик фазага ўтган қисми билан сув фазасидаги мувозанат концентрациялари нисбати тақсимланиш константаси деб юритилади.

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

Бу тенгламалар эритманинг ион кучи нолга тенг бўлганда ва модда ҳар иккала фазада ҳам бир хил шаклда бўлганда ўринли. Бу вақтда моддалар активлиги концентрацияга, активлик коэффициенти эса бирга тенг бўлади. Сув муҳитида бирор аралашма бўлса, тенгламага концентрация ўрнига активлик қўйилади. Ҳақиқатда ҳар иккала фазада ҳам модданинг бир хил кўринишининг бўлиши камдан кам учрайди. Олинган $HgCl_2$ мисолни эътиборга олсак, эритмада $HgCl_2$ дан ташқари Hg^{2+} , $HgCl^+$, $HgCl_3^-$, $HgCl_4^{2-}$ ҳам бўлади. Шунинг учун ҳам константа ўрнида тақсимланиш коэффициенти қўлланади:

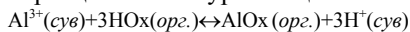
$$D = \frac{c_o}{c_c} = \frac{[HgCl_2]}{[Hg^{2+}] + [HgCl^+] + [HgCl_2] + [HgCl_3^-] + [HgCl_4^{2-}]}$$

Тақсимланиш коэффициенти тақсимланиш константасидан фаркли равишда доимий қиймат эмас. Агар эритмадаги хлор ионининг концентрацияси ўзгартирилса, D нинг ортиши ёки камайишини осонгина кўrsa бўлади. Амалда, кўпинча, экстракция даражаси (ажратиб олиш омили) – R ишлатилади: $R = \frac{Q_{A,o}}{Q_{A,c}}$, бу ерда $Q_{A,o}$ - модданинг органик фа-

задаги миқдори; $Q_{A,c}$ – модданинг умумий миқдори. Бундан экстракция даражаси R билан тақсимланиш коэффициенти D орасидаги боғланишни кўрсатиш мумкин: $K = \frac{1000D}{D+1}$ ва $Q = \frac{R}{100-R}$.

Бу тенгламалар фақатгина ҳар иккала фазалар ҳажми тенг бўлганда

ҳақлидир. Микдорий тўлиқ ажратиш $R=99\pm 99,9$ бўлганда кузатилади, деб қабул қилинади. Айрим ҳолларда $R=90\%$ ва ундан кам ҳам бўлиши мумкин. Бундай ҳолларда экстракция 2-3 марта такрорланади ва шу тариқа тўлиқ ажратишга эришилади. Масалан, $R=90\%$ бўлса, эритмада 10% модда қолади, қайта экстракцияланганда $R=90\%$ бўлганлиги учун яна 9% модда органик фазага ўтади ва ҳ.к. Шундай қилиб, уч марта қайта экстракцияланганда 99,9 % модда ажратилади. Кўп ҳолларда экстракция жараёнини ифодалаш учун экстракция константасидан ($K_{эк}$) фойдаланилади. Экстракция константаси $K_{эк}$ – тақсимланиш реакциясининг мувозанат константасидир. Мисол тариқасида сувли эритмадаги Al^{3+} ионини эритмадан 8-оксихинолиннинг хлороформли эритмаси билан экстракциялашни кўриб чиқсак:



мувозанат ўрнатилади. Бу мувозанатга массалар таъсири қонуни татбиқ этилса, экстракция константаси: $K_{эк} = \frac{[AlOx]_o [H^+]_o^3}{[Al^{3+}]_o [HOx]_o^3}$ ҳосил

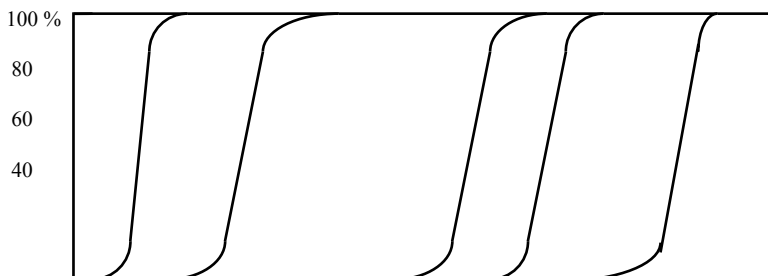
бўлади. Экстракцияни n марта такрорлагандан кейин қоладиган модданинг миллимоллар сонини қуйидаги формуладан топиш мумкин:

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

бу ерда a – V_2 ҳажмли фазадаги A модданинг миллимоллар сони.

Экстракция константасини билган ҳолда экстракция шароитини, экстракциянинг энг мақбул муҳитини, pH ва бошқаларни танлаш мумкин. Ажратиб олиш даражаси, тақсимланиш коэффициенти, экстракция константаси, тақсимланиш константаси қийматлари ажратиб олинadиган бирикма ва органик эритувчининг ҳоссаларига, унинг турига боғлиқ (10.1-чизма). Одатда, экстракция учун сув билан аралашмайдиган ёки кам аралашадиган эритувчилар танланади. Улар ажратиладиган моддалар билан муайян барқарорликка эга бўлган бирикмалар – сольватлар ҳосил қилади. Сольватлар ҳосил бўлиши экстракция жараёнини энгиллаштиради ва модданинг органик қаватга тўлароқ ўтишини таъминлайди. Эритувчининг зичлиги амалий аҳамиятга эга.

Экстракция учун сувдан оғир эритувчилар қулайроқ бўлиб, улар сувнинг тагида бўлади, экстракцияни такрорлаганда ҳам улар афзал, бундан ташқари, улар буғланмайди.



20

00

0 2 4 6 8 10 12

10.1-чизма. Экстракция даражасининг Hg^{2+} , Bi^{3+} , Pb^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} дитизонатларининг (мос равишда) хлороформда ажралишининг рН га боғлиқлиги.

Бу ёнғин ва захарланиш хавфини ҳам йўқ қилади. Экстракция фақат сувдан органик эритувчи қаватига эмас, балки органик эритувчи қаватидан сув қаватига ўтказиш учун ҳам ишлатилади. Масалан, карбон кислоталарни фенол ва унинг ҳосилалари аралашмасидан сув фазасига ўтказиб ажратиш мумкин. Бунинг учун натрий гидрокарбонатнинг суолтирилган сувли эритмасидан фойдаланилади.

10.1-мисол. Йоднинг углерод (IV) хлорид ва сув орасидаги тақсимланиш константаси 85 га тенг. Дастлабки концентрацияси $1 \cdot 10^{-3}$ М бўлган йодни ҳар бири 45 мл бўлган CCl_4 билан икки марта қайта экстракциялаганда, 100 мл сувда қоладиган йоднинг миллимоллар сонини топинг.

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

10.3. Экстракцияланувчи бирикмаларнинг турлари. Экстракцияланувчи моддалар турли хил бўлиб, улар ўз кимёвий тузилиши, ҳосил бўлиш, органик қаватга ўтиш механизмлари билан фарқланади. Айрим экстракцияланувчи бирикмалар олдин сувда ҳосил бўлса, айримлари экстракция жараёнида ҳосил бўлади. Сувда ҳосил бўлувчилар гуруҳига ковалент боғланишли оддий моддалар қиради. Иккинчи тур бирикмаларга хелатлар (бир неча ҳалқали ички комплекс бирикмалар) қиради. Булардан ташқари электр нейтрал, осонгина сольватланиш қобилиятига эга бўлган ион ассоциатлари ҳам яхши экстракцияланади. Сольватланиш энергияси қанча катта бўлиб, гидратланиш энергияси қанча кичик бўлса, экстракцияланиш шунча тўлиқ бўлади. Эритувчиларнинг сольватлар ҳосил қилиш қобилияти водород боғланиш ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Масалан, ковалент боғланишли оддий бирикмалар: J_2 , GeCl_4 , SbCl_3 , AsCl_3 , HgCl_2 , HgJ_2 ва бошқалар бензолда, HCl , HBr , HI , HNO_3 , HClO_4 , H_2SO_4 сингари кислоталар спиртлар, кетонлар ва эфирларда, HFeCl_4 , HInJ_4 , HSbCl_6 , сингари комплекс кислоталар – кислородли эритувчилар билан диэтилэфирда яхши экстракцияланади. Агар ажратиладиган модда зарядли бўлса, унинг зарядини нейтраллаш мақсадга мувофиқ. Кичик зарядли ионлар осонроқ экстракцияланади. Экстракция туфайли ажратиладиган модда таркибида гидрофил гуруҳлар ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ ва бошқа) бўлса, уларнинг гидрофоблигини ошириш керак бўлади. Барқарор комплекслар ва катта ўлчамли зарралар енгил экстракцияланади. Ёмон экстракцияладиган моддаларни ажратиш учун уларни комплексларга боғлаш мақсадга мувофиқ.

Экстракциялаш эритманинг pH қийматига кўп жиҳатдан боғлиқ (10.1-жадвал). Бу хосил бўладиган комплекслар ва бошқа бирикмалар баркарорлигининг pH га боғлиқлиги билан тушунтирилиши мумкин. Моддаларни экстракциялаш учун қулай ва селектив эритувчиларга *экстрагентлар* дейилади.

10.4. Экстракцион жараёнларнинг турлари. Экстракция жараёнлари даврий (оддий), узлуксиз, қарама-қарши оқимли турларга бўлинади. Мувозанат константаси (тақсимланиш коэффициент) етарли даражада катта бўлса ва мувозанатнинг ўрнатилиш тезлиги ҳам катта бўлса, моддани бир фазадан иккинчисига бир босқичли экстракция давомида тўлиқ ўтказиш мумкин. Эритувчининг янги улушлари билан тез ўрнатиладиган мувозанатли системалар учун *даврий экстракция*ни қўллаш мумкин. Бу усул таркибий қисмлардан бири бир фазада тўлиқ қолгани ҳолда, иккинчиси фазалар орасида тарқалганда, энг самаралидир.

10.1-жадвал

Айрим металл ионларини хелат комплекслар шаклида экстракциялаш

Ион	Реагент	pH	Эритувчи
Cu^{2+}	Дитизон	2	CCl_4
Cd^{2+}	Дитизон	14	$CHCl_3$
Bi^{3+}	Дитизон	9,5	$CHCl_3$
Pb^{2+}	Дитизон	10	$CHCl_3$
Hg^{2+}	Дитизон	2	CCl_4
$As(III)$	Диэтилдитиокарбамат	$> 2 M HCl$	$CHCl_3$
$Sb(III)$	Диэтилдитиокарбамат	9	CCl_4
Al^{3+}	8-Оксихинолин	4,5-11	$CHCl_3$
Ti^{3+}	8-Оксихинолин	8-9	$CHCl_3$
Mn^{2+}	8-Оксихинолин	12,5	$CHCl_3$
Ni^{2+}	Диметилглиоксим	7,5	$CHCl_3$
Co^{2+}	α -Нитрозо- β -нафтол	3-4	$CHCl_3$
Cr^{3+}	Ацетилацетон	$\approx 1 M H_2SO_4$	$CHCl_3$

Даврий экстракция эриган моддани тўлиқ ажратишни кўзда тутлади. Селектив экстракция бир неча таркибий қисмларни ўзаро ажратиш имконини беради. Агар сув фазасидаги моддани бир қарра органик эритувчи билан экстракциялагандан сўнг органик фаза ажратилиб, унга янги органик эритувчи улуши қўшилса (қарама-қарши оқимли экстракция деб аталадиган усул), моддани ажратиш самараси ортади. Буни автоматлаштириш ҳам мумкин. Жараённи автоматлаштириш учун кўп найли қурилмадан фойдаланилади.

10.5. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Икки суюқликнинг ўзаро аралашishi нималарга боғлиқ?
2. Ўзаро аралашмайдиган қандай суюқликларни биласиз?
3. Экстракцион ажратиш ва концентрлашнинг моҳияти нимада?

4. Моддани экстракцион ажратишнинг қандай шартларини биласиз?
5. Нима учун комплекс бирикмалар яхшироқ экстракцияланади?
6. Экстракция константаси ва коэффициентни нима, улар орасида қандай ўхшашлик ва фарқлар бор?
7. Экстракцион системалар нима ва улар қандай танланади? Экстрагентлар нима?
8. Экстракцион жараёнларнинг турлари: даврий, қарши оқимли экстракцияни таърифланг.
9. Экстракция қандай мақсадларда қўлланилади?
10. Хлороформ билан сув фазалари орасида модданинг тақсимланиш константаси 92. Шу модданинг дастлабки концентрацияси $2 \cdot 10^{-3}$ М бўлса, уни ҳар бири 30 мл бўлган хлороформ билан уч марта экстракциялагандан сўнг 100 мл сув қаватида неча миллимоль модда қолади?
11. Бензол билан сув фазалари орасида модданинг тақсимланиш константаси 96. Шу модданинг дастлабки концентрацияси $5,6 \cdot 10^{-3}$ М бўлса, уни 100 мл бензол билан бир марта экстракциялагандан сўнг 100 мл сув қаватида неча миллимоль модда қолади?
12. Бензол билан сув фазалари орасида модданинг тақсимланиш константаси 90. Шу модданинг дастлабки концентрацияси $6,8 \cdot 10^{-3}$ М бўлса, уни ҳажмлари 70 мл бензол билан икки марта экстракциялагандан сўнг 100 мл сув қаватида неча миллимоль модда қолади?
13. Бензол билан сув фазалари орасида модданинг тақсимланиш константаси 86. Шу модданинг дастлабки концентрацияси $3,4 \cdot 10^{-3}$ М бўлса, уни ҳажмлари 40 мл бензол билан уч марта экстракциялагандан сўнг 100 мл сув қаватида неча миллимоль модда қолади?

11. ХРОМАТОГРАФИЯ

Хроматография асослари, фазалар, ажратиш механизми, техникаси ва хроматограмма олиш бўйича усуллар классификацияси. Адсорбцион, тақсимланиш, ион-алмашишни, чўктириш ва бошқа усуллар. Ҳаракатчан ва турғун фазалар. Фронтал, элюент ва сиқиб чиқариш хроматографияси. Колонкали ва юпқа қаватли хроматография. Газ ва суюқлик хроматографияси. Хроматографиянинг назарий асослари.

Назарий тарелкага эквивалент баландик ҳақида тушунча. Ушланиш вақти ва ушланиш ҳажми. Хроматографик сифат ва миқдор анализи. Гель-хроматография. Ион-алмашиниш хроматографияси. Ионитлар.

11.1 Хроматографиянинг асосий қондалари. Хроматография моддаларни ажратиш, концентрлаш ва таҳлил қилиш усулларидан бири бўлиб, уларнинг ўзаро аралашмайдиган икки фаза (турғун ва ҳаракатчан) орасида турлича тақсимланишига асосланган. Турғун фазанинг сирти билан туташганда аралашма таркибидаги моддалар ўз адсорбиланиши ва эриш хусусиятларига мос равишда турғун ва ҳаракатчан фазалар орасида тарқалади. Оқибатда динамик (ҳаракатчан) мувозанат юзага келади ва ажратиладиган аралашма таркибидаги молекулалар гоҳ у, гоҳ бу фазада тарқалиб туради. Хроматографик система бўйлаб эса фақат турғун фазада бўлган молекулалар ҳаракатланади. Турли моддалар бу фазаларга турлича муносабатда бўлади. Турғун фаза билан кучлироқ таъсирлашадиган модда хроматографик система бўйлаб секин ҳаракатланади.

Турли хил моддаларни ажратиш учун турғун фаза ҳеч бўлмаганда қуйидаги тўрт хоссадан бирига эга бўлиши керак: 1) ҳаракатчан фазада бўлган моддаларни физикавий юта олиш; 2) ҳаракатчан фазадаги моддаларни кимёвий юта олиш; 3) ажратиладиган моддаларни эрита олиш; 4) ғовак тузилишга эга бўлиш ва шу асосда бир моддани иккинчисидан ўлчамлари фарқи асосида ажратиш.

Ютиладиган модда *сорбат*, ютадиган модда *сорбент* ва жараён *сорбция* деб аталади. Сорбция адсорбция (сирт юзасида ютилиш), абсорбция (бутун ҳажмда ютилиш) тушунчаларини ўз ичига олади. Бундан ташқари, хемосорбция - кимёвий ютилиш ҳам муҳим ҳисобланади. Ютилишга тескари бўлган ютилган моддаларнинг сорбентдан ажралиш жараёни *десорбция* дейилади. Агар турғун фаза суюқлик бўлса, анализ қилинадиган модда унда эриши ва у ҳар иккала фаза орасида тақсимланиши керак. Бундай хроматография *тақсимланиш хроматографияси* деб юритилади. Турғун фаза қаттиқ модда бўлиб, аниқланадиган модда унда ютилса, бундай усул *адсорбцион хроматография* дейилади.

Хроматография усуллари қуйидагилар асосида синфланиши мумкин:

I. **Фазаларнинг агрегат ҳолати** бўйича: газ, суюқлик, газ-суюқлик хроматографияси.

II. **Ажратиш механизми** бўйича: адсорбцион, тақсимланиш, ион-алмашиниш, чўктириш, оксидланиш-қайтарилиш, адсорбцион-комплексланиш хроматографияси.

III. *Жарайни ўтказиш усули* (техникаси) бўйича: колонкали, капилляр, юзавий (қоғоз, юпка қаватли) хроматография.

IV. *Хроматограммаларни олиш усули* (хроматографик системага намуна киритиш тартиби) бўйича: фронтал, элюент ва суриб чиқариш хроматографияси.

Хроматография усулларининг бошқа тамойиллар бўйича ҳам синфлари мавжуд. Хроматография усулларининг турғун ва ҳаракатчан фазалар, бажариш техникаси ва тақсимланиш механизмлари бўйича синфланишини 11.1-жадвалдан ҳам кўра бўлади.

11.1-жадвал

Хроматография усулларининг синфланиши

Хроматография тури	Турғун фаза	Ҳаракатчан фаза	Техника	Тақсимланиш механизми
<i>Газ</i>				
Газ-адсорбцион	Қаттик	Газ	Колонка	Адсорбцион
Газ-суюқлик	Суюқлик	Газ	Колонка	Тақсимланиш
<i>Суюқлик</i>				
Қаттик-суюқ	Қаттик	Суюқлик	Колонка	Адсорбцион
Суюқлик-суюқлик	Суюқлик	Суюқлик	Колонка	Тақсимланиш
Ион-алмашилиш	Қаттик	Суюқлик	Колонка	Ион-алмашилиш
Юпка қаватли	Қаттик	Суюқлик	Юпка қават	Адсорбцион
Юпка қаватли	Суюқлик	Суюқлик	Юпка қават	Тақсимланиш
<i>Қоғоз</i>	Суюқлик	Суюқлик	Қоғоз	Тақсимланиш
Элак (гель ўтказиш)	Суюқлик	Суюқлик	Колонка	Молекулалар ўлчами бўйича

Хроматографиянинг барча синфлари ўзаро боғлиқ. Масалан, газ хроматографиясида қаттик турғун фаза ишлатилгани учун бу усул газ-адсорбцион колонкали ва юзавий хроматография усулларига, суюқлик хроматографияси суюқлик-адсорбцион колонкали ва юзавий; суюқлик- тақсимланиш ва газ-суюқлик тақсимланиш хроматографияси колонкали, капилляр ва юзавий; суюқлик ион-алмашилиш хроматографияси колонкали ва юзавий; суюқлик чўктириш, оксидланиш-кайтарилиш, комплекслаш хроматографияси усуллари колонкали ва юзавий усулларга бўлинади.

Хроматографик системага намуна киритиш тартибига мос равишда хроматография усуллари фронтал, элюент ва суриб чиқариш хроматографияси усулларига бўлинади. Агар аралашма эритмаси хроматографик колонкага узлуксиз киритилиб турилса, тоза ҳолда фақат энг ёмон

адсорбиланадиган моддани ажратиш мумкин. Бу усулга *фронтал хроматография* дейилади. Фронтал хроматография усулида қолган барча моддалар аралашма ҳолида чиқади. Агар хроматографик системага ҳаракатчан фаза (элюент) киритилса, у колонка бўйлаб ҳаракат қилади ва натижада зоналарга ажралиб, ҳар бир зона колонкадан алоҳида-алоҳида ажралиб чиқади. Бу усул *элюент хроматография* деб юритилади. Моддаларни тоза ҳолда ажратишга асосланган элюент хроматография энг кўп ривожланган ва кенг тарқалган. Агар хроматографик колонкага олдин намуна, кейин эса бошқа таркибли эритма киритилса, олдинги моддани кейингиси суриб чиқара бошлайди. Бунда моддалар зоналаб ажралади. Бу усулга *суриб чиқариш хроматографияси* дейилади.

11.2. Хроматографиянинг назарий асослари. Хроматография усули 1903 йилда рус ботаниги М.С.Цвет томонидан тавсия қилинган. Ҳар қандай хроматографик системада А модда молекуласи турғун ва ҳаракатчан фазалар орасида динамик мувозанатда бўлади.

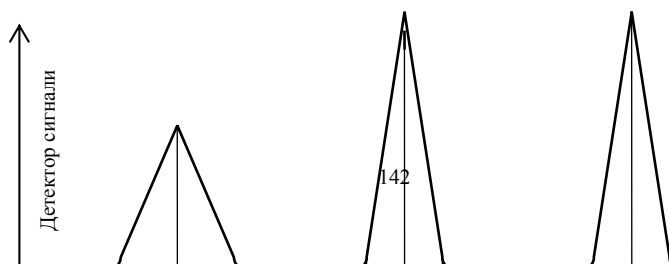
$A_x \leftrightarrow A_m$ бу жараён мувозанат константаси билан қуйидагича асвирланади: $K = \frac{[A_m]}{[A_x]} = \frac{m_m V_x}{m_x V_m} = k' \frac{V_x}{V_m}$, бу ерда m_x ва m_m – модданинг

ҳаракатчан ва турғун фазалардаги миқдори; V_x ва V_m – ҳаракатчан ва турғун фазаларнинг ҳажмлари; k' – сиғим коэффициенти. Сиғим коэффициенти k' ва модданинг ушланиш вақти орасида қуйидаги боғланиш мавжуд: $k' = \frac{\tau_R - \tau_o}{\tau_o}$, бу ерда τ_R – А модданинг ушланиш вақти; τ_o –

турқун фаза билан таъсирлашмайдиган модданинг ушланиш вақти. Ушланиш вақти τ_R элюент оқимининг тезлигига боқлиқ, шунинг учун колонкали хроматографияда ушланиш ҳажми (V_R) қабул қилинган бўлиб, у $V_R = \tau_R v$, бу ерда v – элюентнинг ҳажмий тезлиги. Ҳажмий тезлик ҳисобга олинса, $k' = \frac{V_R - V_o}{V_o}$ тенгламани ёзиш мумкин. Бу ерда

$V_o = V_m$ колонкадаги турқун фазанинг ҳажми. Ҳар қандай хроматографик жараёнда ушланиш ҳажми $V_R = V_x + k' V_m$ тарзда ифодаланади. Жараённи чизма шаклида қуйидагича (11.2-чизма) тасвирлаш мумкин.

Ушланиш вақтлари орасидаги фарқ системанинг селективлигини (α) ифодалайди:



τ_0 τ_{R1} τ_{R2} Вақт

W

11.2-чизма. Хроматограмма

Модданинг колонка бўйлаб ҳаракати натижасида диффузия туфайли чўқкиларнинг кенглиги емирилади (ювилади). Чўқкиларнинг кенглиги хроматографик системанинг самарадорлиги билан белгиланади. Хроматографик йўл емирилишининг ўлчови сифатида узунлик ўлчамига эга бўлган катталик – *назарий тарелкага эквивалент баландлик* (h) (НТЭБ) қабул қилинган: $h = \frac{L}{16} \frac{W^2}{\tau_R^2}$, бу ерда L – колонканинг

узунлиги; W – чўққининг кенглиги. Хроматографияда ҳам дистилляциядаги сингари назарий тарелкалар сони учун N катталиги ишлатилади: $N = \frac{L}{h} = \frac{16}{t_R^2} W^2$.

Самарадор тарелкалар сони: $N_{сам} = \frac{16(\tau_R - \tau_0)^2}{W^2} = \frac{k'}{1 + k'} N$.

Бундан h қанчалик кичик бўлса, хроматографик система шунча самарадор бўлади ва ушбу колонкада кўп сондаги моддаларни ажратиш мумкин, деган хулоса қилиш мумкин. Икки модда хроматограммаларининг ажратиш даражасини қуйидагича миқдорий ифода-лаш мумкин: $R_s = \frac{2(\tau_{R1} - \tau_{R2})}{W_1 - W_2}$.

Агар $R_s=1$ бўлса, хроматограммалар бир-бирига фақат 2 % гина киришган бўлади. Агар $R_s < 0,8$ бўлса, ажратиш қониқарсиз бўлади. Ушбу тенгламадаги катталикларни бошқа хроматографик қийматлар билан алмаштириб, хроматография учун жуда муҳим тенгламани олиш мумкин, бу тенглама келажакдаги аниқлашларда қайси қийматга эътибор бериш кераклигини кўрсатади:

$$R_s = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \frac{k_2'}{1 + k_2'} \sqrt{N_2} \quad \text{ёки} \quad R_s = \frac{1}{4} \frac{\alpha - 1}{\alpha} \sqrt{N_{2,сам}}$$

бу ерда индекслардаги 1 ва 2 биринчи ва иккинчи таркибий қисмларни кўрсатади. Ажратишнинг самарадорлигини ошириш учун назарий тарелкалар сонини ошириш, бунинг учун эса ёки колонканинг узунлиги-

ни ошириш ёки h ни камайтириш керак бўлади. Самарадорлик муаммоси хроматографияда асосий муаммолардан саналади. Хроматографияда моддаларнинг ажралиши ва хроматографик зоналарнинг ювилиши кузатилади. Мартин ва Синж НТЭБ тушунчасини хроматографияга қўллаб, хроматографик зоналардаги ҳаракатни ифодалашди.

Хроматографик колонкани бир неча ўзаро ажралган тарелкалар катори, деб қараш мумкин. Бунда ҳар бир тарелкада мувозанат ҳолати (таксимланиш) ўрнатилади ва ҳаракатчан фаза модданинг бир қисмини бир тарелкадан иккинчисига ва ҳ.к. ташийти. Фазалараро ташилишда зонада модданинг турғун сорбент ва ҳаракатчан фаза орасида янгича таксимланиши кузатилади. Оқибатда модда бир неча қатламларда таксимланади, унинг концентрацияси, айниқса, ўрта қатламларда энг кўп бўлади. Модда қатламлар орасида қанча кўп тарқалса, хроматографик системанинг самарадорлиги шунча кам бўлади. Модданинг ушланиш вақти назарий тарелкалар сонига мутаносиб, яъни: $\tau_R = bN$,

бу ерда b – мутаносиблик коэффиценти. НТЭБ тушунчаси хроматографиянинг самарадорлигини баҳолашда муҳимдир. Бу назариядан мукамалроқ бўлган *кинетик назария*га мувофиқ хроматографик система зоналарининг ювилиши қуйидаги уч бош сабабга асосан содир бўлади:

- 1) турли концентрацияли зоналарнинг сорбент қатламида ҳар хил тезлик билан ҳаракатланиши (термодинамик тарқалиш);
- 2) моддалар диффузияси (диффузион тарқалиш);
- 3) сорбция ва десорбция жараёнлари тезликларининг ҳар хиллиги (кинетик тарқалиш).

*Термодинамик тарқалиш*да сорбция изотермаси (сорбентдаги мода микдорининг газ ёки суюқликдаги концентрацияси орасидаги боғлиқлик) эгри чизикли кўринишда бўлади. Бу хроматографик анализда номақбул бўлгани боис, унинг кузатилмаслиги учун шароит яратиш зарур. Бунинг учун бир жинсли сорбентлардан фойдаландилар. Диффузион тарқалишнинг олдини олиш мақсадида колонка сорбент билан астойдил ва раво тўлдирилади. Кинетик тарқалиш анализ қилинадиган модда оқимининг тезлиги туфайли юзага келади. Бунда фазалар орасида мувозанат ўрнатилмай қолади. Мувозанатнинг ўрнатилишини таъминлаш учун оқим тезлигини камайтириш талаб этилади. Бундан ташқари, сорбент майда заррали бўлиши ҳам фойдалидир. Хроматографик системанинг селективлиги билан НТЭБ қиймати орасида бевосита боғлиқлик бор. Буни 11.2-жадвалдаги қийматлардан кўриш мумкин.

11.2-жадвал

Самарадор назарий тарелкалар сонининг хроматографик

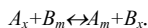
системанинг селективлигига (α) таъсири

$R_s=1$		$R_s=1,5$	
α	$N_{сам}$	α	$N_{сам}$
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-жадвалдаги қийматлардан кўринишича, α бирга яқинлашганда хроматографик системанинг самарадорлигига талаблар кескин ошади.

11.3 Колонкали суюқлик хроматографияси. Усулнинг классик вариантыда диаметри 0,5-5 см, узунлиги 20-100 см бўлган шиша найдан иборат сорбент (турғун фаза) билан тўлдирилган колонкадан элюент (ҳаракатчан фаза) ўтказилади. Сорбент оғирлик кучи таъсиридан ҳаракатланади, сорбентнинг тезлигини найнинг пастки қисмидаги кран ёрдамида бошқариш мумкин. Ажратиладиган намуна колонканинг юқориги қисмидан киритилади. Унинг ҳаракати давомида моддалар ажрала боради. Турли вақт оралигида таҳлил учун элюент олинади ва у бирор усул ёрдамида текширилади. Кейинги даврда асбоблар такомиллашиб, бу усул *юқори самарали суюқлик хроматографиясига* айланди ва ҳозирги вақтда органик моддалар таҳлилида асосий усуллардан бири бўлиб қолди. Бу усулда зангламайдиган пўлатдан ясалган, диаметри 2-6 мм, узунлиги 10-25 см ва ундан кўпроқ бўлган колонка ўлчами 3,5-10 мкм бўлган сорбент билан тўлдирилади. Детектор сифатида сезувчанлиги юқори бўлган спектрофотометрлар ишлатилади (улар 10^{-10} М моддани аниқлашга имкон беради). Турғун фаза сифатида ҳаракатчан фаза билан аралашмайдиган, механик ва кимёвий барқарор, етарли селективлик ва самарадорликка эга бўлган силикагель (силикат кислота ивиғи – $SiO_2 \cdot xH_2O$), алюминий оксиди ва бошқалар ишлатилади.

11.4 Ион алмашиниш хроматографияси суюқлик хроматографиясининг бир тури бўлиб, унда сорбент сифатида ионит ишлатилади ва ажратиладиган модда ионит таркибидаги ион билан алмашинади:



Ионитлар *катионит ва анионитларга* бўлинади. 11.3-жадвалда айрим ионитларнинг селективлик қатори келтирилган.

11.3-жадвал

Айрим ионитларнинг селективлиги

Катионитлар	Ион заряди	Ионларнинг селективлик қатори
Сульфокислотали	+1	$Li^+ < H^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+ < Ag^+ < Pt^+$

	+2	$Mg^{2+} < Ca^{2+} < Sr^{2+} < Ba^{2+} < Ra^{2+}$
Карбоксил	+1	$K^+ < Cs^+ < Na^+ < Li^+$
Фосфат кислотали	+2	$Ra^{2+} < Ba^{2+} < Sr^{2+} < Ca^{2+}$
Нейтрал	+2	$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+} < H^+$
Кислотали мухит	+1	$Li^+ < Na^+ < NH_4^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$
Ишқорий	+2	$Ba^{2+} < Sr^{2+} < Mg^{2+} < Ca^{2+}$
Анионитлар	-1	$F^- < Cl^- < Br^- < I^- < OH^- < NH_2CH_2COO^- < CH_3COO^- < HCOO^- < H_2PO_4^- < HCO_3^-$

Ионитлар ҳаракатчан фазада эримаслиги, кислота ва асослар (ишқорлар) таъсирига чидамли бўлиши, етарли даражада ионоген гуруҳларга ва механик мустаҳкамликка эга бўлиши керак.

Ҳаракатчан фаза сифатида сув мухитидаги буфер эритмалар ишлатилади. Водород иони концентрацияси, буфернинг тури ва ион кучини ўзгартириш асосида системанинг селективлигини ўзгартириш мумкин.

11.5. Гель-хроматографияда молекулалар ўлчамларининг ҳар хиллиги асосида ажратиш амалга оширилади. Бу усул *эксклюзион, молекуляр-эластик хроматография* номлари билан ҳам аталади. Туркун фаза сифатида аниқ ўлчамли ковак заррачалар, ҳаракатчан фаза сифатида эса сувдаги ёки органик эритувчидаги элюентлар ишлатилади.

Ажратиш вақтида модда сорбентнинг ковак тирқишларида ва эритувчи орасида тақсимланиб туркун фаза орқали ўтади. Сорбентнинг ковак тирқишларига кира оладиган молекулалар колонка бўйлаб ҳаракатланиши даврида ушбу тирқишларда маълум вақт ушланади. Катта ўлчамли молекулалар эса сорбент тирқишларига киролмасдан колонкадан ўтиб кетади. ўлчами кичик молекулалар тирқишларга кириб секин ҳаракатланади ва шу туфайли ажралади. Сорбентлар юмшоқ, қаттиқ ва яримқаттиқ бўлиши мумкин. Юмшоқ сорбентлар полисахаридлар (крахмал, декстрин ва целлюлоза) асосида тайрланади, улар босим ва катта тезликли ҳаракатга чидамли эмас. яримқаттиқ геллар стирол ва дивинилбензолнинг сополимеризацияси асосида олинади, улар катта босимга чидамли бўлади. Қаттиқ геллар шиша, ки силикагелдан иборат бўлиб, уларнинг камчилиги геллар адсорбцион қобилиятининг юқорилигидадир.

11.6. Юпка қаватли хроматография адсорбцион ва тақсимланиш хроматографияси турларидан ҳисобланиб, унда элюент пластинка устидаги юпка қават бўйлаб капиллярлик кучи туфайли ҳаракат қилади. Элюент кўтарилувчи, ки тушувчи бўлиши мумкин. Ажратиладиган аралашма старт чизикига томизилгандан кейин ундаги моддаларни ҳаракатчан фаза ўзи билан ҳаракатлантиради. Ёмон адсорбиланувчи модда кўпроқ ҳаракатланади ва яхши ютиладиган моддадан ажралади.

Моддаларнинг сифат таркиби $R_f = \frac{x}{y}$ қиймат асосида аниқланади. Бу

ерда x - модданинг старт чизикдан босиб ўтган йўли, модда ўрнатилган жойдан докгача бўлган масофа; y - старт чизикдан фронт чизикгача бўлган масофа. Юпқа қаватли негиз сифатида шиша пластинка устига жуда юпқа қилиб бир текис, тқизилган адсорбент қатлами ишлатилади; ҳозир саноатда силикагель ва алюминий оксиди қатламли пластинкалар ишлаб чиқарилмоқда. Негиз сифатида қоқоз ишлатилса, усул *қоқоз хроматографияси* деб юритилади. Бу усулда *арим миқдорий* анализ қилиниши мумкин.

11.7. Газ хроматографияси усулида ҳаракатчан фаза сифатида ташувчи деб аталадиган инерт газ ишлатилади. Бу усулда аниқланадиган модда, албатта, газ ҳолига ўтказилиши зарур. Газ хроматографияси газ-қаттиқ (газ-адсорбцион) ва газ-суюқлик хроматографияси усулларига бўлинади. Газ адсорбцион усулда туркун фаза сифатида қаттиқ адсорбент ишлатилади. Газ-суюқлик хроматографияси усулида туркун фаза сифатида бирор қаттиқ моддага юпқа қават билан киритилган суюқлик ишлатилади. Газ суюқлик хроматографияси газ-адсорбцион усул сифатида кўпроқ қўлланилади. Колонка диаметри 3-6 мм, узунлиги 1-3 м бўлган пўлат, мис ёки шиша найдан иборат. Иссиқлик ўтказувчанлик, алангани ионлаштириш, электрон ушлаш асосидаги детекторлар; гелий, водород, азот сингари газлар ташувчи; силикагель, алюминий оксиди, активланган кўмир ва молекуляр элақлар турғун қаттиқ фаза; қутбланмаган углеводородлар ёки силосанлар турғун суюқ фаза сифатида ишлатилади. Турғун фазаларни тутувчилар сифатида солиштирма юзаси етарли даражада қатта бўлган механик мустаҳкам, бир жинсли тақсимланишни таъминлайдиган, кизельгур, митти шиша шарикчалари, силикагель, тефлон ва бошқалар ишлатилади.

11.8. Газ хроматографиясида сифатий таҳлил. Ҳар қандай модданинг турғун ва ҳаракатчан фазалар билан ўзаро таъсири унинг индивидуал хусусияти бўлиб ҳисобланади. Хроматографияда сифатий таҳлил учун қўлланиладиган асосий қатталиқ ушланиш вақтидир. Колонкали газ ва суюқлик хроматография усулларида ушланиш вақти колонканинг тўлдирилиш сифати, ҳарорат, элюентнинг ҳаракат тезлиги, сорбентнинг нави ва бошқа кўп омилларга боғлиқ. Шунинг учун ҳам ушланиш вақтининг қиймати бир колонкадан иккинчисига ўтганда ўзгаради. Нисбий ушланиш вақти қиймати

$$\tau_{R_{нисб}} = \frac{\tau_{R_1}}{\tau_{R_{см}}}$$

Нисбий ушланиш вақти ажратиладиган модда ушланиш вақтининг

стандарт модда ушланиш вақтига нисбатидир. Аниқланган $\tau_{R_{\text{нисб}}}$ қиймат жадвалдаги қиймат билан солиштирилади. Агар тоза моддалар асосида анализ қилинаётган бўлса, текширишда олинган ушланиш вақти тоза модданинг шундай қиймати билан солиштирилади. Натижаларнинг янада ишончли бўлишини таъминлаш учун турли сорбентлар билан тўлдирилган иккита колонкада олинган қийматлар солиштирилади. Текшириладиган модда хроматограммаси туширилгандан кейин аралашмага тоза модда қўшилиб, яна хроматограмма туширилади. Агар ушланиш вақтлари бир хил бўлса, хроматограмманинг юзаси ёки баландлиги ортади. Бу эса текширилаётган модда таркибиде қўшилган стандарт моддага тўғри келадиган модда борлиги ҳақида хулоса қилишга имкон беради.

11.9. Хроматографик микдорий анализ. Замоनावий хроматографларда микдорий анализ хроматограммадаги чўққининг баландлиги ёки юзасини ўлчашга асосланган. Микдорий анализ: 1) намуна олиш ва уни ишлаш; 2) намунани хроматографик системага киритиш; 3) хроматографиялаш; 4) хроматограммани қайд қилиш; 5) хроматограммани ишлаш босқичларидан иборат. Биринчи босқич барча усуллар учун бир хил бўлгани ҳолда, иккинчи босқич улардан фарқ қилади. Намунани киритиш учун ишлатиладиган шприцлар аниқ даражаланган бўлиши жуда муҳимдир. Хроматограммани ишлашдан олдин унинг юзаси ёки баландлиги ўлчанади. Бунда хроматограммаларнинг симметрик бўлиши муҳимдир. Симметрик хроматограммалар учун чўққининг баландлигидан фойдаланиш мумкин. Асимметрик чўққили хроматограммалар билан ишлаганда чўққи юзасидан фойдаланиш маъқул. Замоनावий хроматографларда юзани аниқлаш учун интеграторлар қўлланилади. Модданинг концентрациясини аниқлаш учун мутлақ даражалаш ва ички стандарт усулларидан фойдаланилади. *Мутлақ даражалаш усули*да аниқланадиган ва стандарт намуналарнинг бир хил шароитдаги хроматограммалари туширилади. Даражалаш чизмаси асосида концентрация топилади. *Ички стандарт усули*да текшириладиган модданинг муайян микдорига маълум микдор стандарт қўшилиб, хроматограмма олинади. Стандартсиз ва стандартли намуналар хроматограммалари асосида текшириладиган модданинг фойиз концентрацияси қуйидаги формула ёрдамида топилади:

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

бу ерда S_a ва S_{cm} – аниқланадиган ва стандарт намуна хроматографик чўққиларининг юзалари, мм^2 , k_a – хроматограф детекторининг сезгирлигини белгилайдиган тузатиш коэффициенти.

Ички стандарт усулига уйғунланган ички нормаллаштириш усули бўлиб, уни куйидаги масаланинг ечимида кўриб чиқамиз.

1-мисол. Газ хроматографияси усули ёрдамида олинган куйидаги кийматлар бўйича аралашма таркибидаги газларнинг фойиз таркибини аниқланг:

Аралашма таркиби	S_{ai} , мм ²	k_{ai}
Пропан	175	0,68
Бутан	203	0,68
Пентан	182	0,69
Циклогексан	35	0,87

Ечиш: Ички нормаллаштириш усули бўйича таркибий қисмларнинг фойиз таркиби куйидаги формула асосида ҳисобланади: $\varphi_i = \frac{S_{ai} \cdot k_{ai}}{\sum S_{ai} \cdot k_{ai}} \cdot 100$, бу ерда S_{ai} – аниқланадиган

модда хроматографик чўккисининг юзаси; k_{ai} – хроматограф детекторининг сезгирлигини белгилайдиган тузатиш коэффиценти.

Энг аввало, $\sum S_i k_i$ кийматни ҳисоблаймиз:

$$\sum S_i k_i = 175 \cdot 0,68 + 203 \cdot 0,68 + 182 \cdot 0,69 + 35 \cdot 0,87 = 412,9.$$

Энди ҳар бир таркибий қисмнинг фойиз таркибини аниқлаймиз:

$$\varphi_{\text{пропан}} = (175 \cdot 0,68 / 412,9) \cdot 100 = 28,8 \%, \quad \varphi_{\text{бутан}} = (203 \cdot 0,68 / 412,9) \cdot 100 = 33,43 \%,$$

$$\varphi_{\text{пентан}} = (182 \cdot 0,69 / 412,9) \cdot 100 = 30,41 \%, \quad \varphi_{\text{циклогексан}} = (35 \cdot 0,87 / 412,9) \cdot 100 = 7,36 \%.$$

11.10. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Хроматографиянинг моҳияти нимадан иборат?
2. Хроматография усули қачон ва ким томонидан фанга киритилган?
3. Тургун ва ҳаракатчан фазалар нима вазифаларни бажаради. Уларга қандай талаблар қўйилади?
4. Хроматография усулларининг турларини санаб беринг.
5. Адсорбцион, тақсимланиш, ион-алмашилиш, чўктириш хроматографияси усулларини тавсифланг.
6. Элюент, суриб чиқариш, фронтал хроматография усуллари қандай усуллар ва улар қандай мақсадларда ишлатилади?
7. Газ ва суюқлик хроматографияси усулларининг моҳияти нималардан иборат?
8. Модданинг ушланиш вақти ва ушланиш ҳажми қандай аҳамиятга эга?
9. Назарий тарелкага эквивалент баландликнинг моҳияти нимада?
10. Хроматографик системанинг самарадорлиги нима ва у қандай омилларга боғлиқ?
11. Термодинамик, диффузион ва кинетик тарқалишларнинг олдини қандай олиш мумкин?
12. Хроматографик системанинг селективлиги нима ва уни қандай таъминлаш мумкин?
13. Хроматографик системанинг селективлиги билан НТЭБ киймати орасида қандай боғланиш бор?
14. Колонкали суюқлик хроматографиясининг моҳияти нимада?
15. Ион-алмашилиш хроматографиясининг моҳиятини тушунтиринг.
16. Гель хроматографияси усули нимага асосланган ва қандай моддалар анализиди қўлланилади?
17. Колонкали ва юпка қаватли хроматографик усулларни тавсифланг, турларини келтиринг.
18. Газ-адсорбцион ва газ-суюқлик хроматографиясининг моҳияти нималардан иборат?
19. Сифатий ва миқдорий хроматографик аниқлашлар нимага асосланган?
20. Газ хроматографияси усулида қўлланиладиган мутлақ даражалаш ва ички стандартлар усулларининг моҳияти нимада?

21. Газ хроматографияси усули ёрдамида олинган куйидаги қийматлар асосида газлар аралашмасининг фойиз таркибини ҳисобланг:

Аралашма	I вариант		II вариант		III вариант		IV вариант	
	S	k	S	k	S	k	S	K
Пропан	216	1,13	155	0,68	300	1,13	205	0,68
Бутан	312	1,11	216	0,68	-	-	97	0,68
Пентан	22	1,11	198	0,69	206	1,11	-	-
Циклогексан	34	1,08	28	0,87	18	1,08	48	0,87
Пропилен	-	-	-	-	-	-	22	0,65

22. Никелни диметилглиоксим сўрдирилган қоғозда хроматографик аниқлаш учун учта стандарт эритма тайёрланди. Бунинг учун $a \text{ NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ тортими 50 мл ҳажмли ўлчов колбасида эритилди. Тайёрланган эритмадан 5,0; 10,0 ва 20 мл олиб, 50 мл ҳажмли колбада суюлтирилди. Текшириладиган никель эритмаси ҳам 50 мл ҳажмли колбада суюлтирилди. $h-c_{Ni}$ координаталарида даражалаш чизмаси тузинг ва текшириладиган эритма таркибидаги никелнинг массаси ($m\%$) ва намунадаги масса улушини аниқланг. Стандарт эритмалар хроматографик чўққиларининг баландликлари h_1, h_2, h_3 ва текшириладиган эритма – чўққиси баландлиги h_x .

Вариантлар	$a_{cm}, \text{с}$	$A_{30}, \text{с}$	Хроматографик чўққилар баландлиги, мм			
			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
VIII	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

23. Газ хроматографияси усули ёрдамида олинган куйидаги қийматлар асосида газлар аралашмасининг таркибини аниқланг:

I вариант			II вариант			III вариант		
Газ	S	K	Газ	S	K	Газ	S	K
Бензол	22,6	0,78	О-Ксилол	16,8	0,84	Бензол	65	1,00

Толуол	23,9	0,79	М-Ксилол	21,6	0,812	Гексан	32	1,11			
Этилбензол	31,5	0,82	П-Ксилол	6,8	0,812	Пропилен	38	1,08			
Кумол	15,8	0,84	Этилбензол	32,6	0,82	Этанол	9	1,77			
IV вариант			V вариант			VI вариант			VII вариант		
Газ	S	k	Газ	S	k	Газ	S	k	Газ	S	k
Этанол	3456,7	0,64	Метан	214	1,23	Этилацетат	314	0,8	Бутан	206	1,2
CH ₃ OH	15,8	0,58	Этан	6	1,15	Этанол	17	0,6	Гексан	45	1,1

12. АЖРАТИШ ВА КОНЦЕНТРАЛАШНИНГ ЧЎҚТИРИШ, ЭЛЕКТРОЛИЗ, ДИСТИЛЛЯЦИЯ ВА БОШҚА УСУЛЛАРИ

Чўктириш ва биргалишиб чўкиш. Анорганик ва органик чўктирувчилар. Коллекторлар. Электролиз, ажраллиш потенциали. Цементация. Дистилляция, дистилляцион реагентлар, ректификация, назарий тарелкалар. Азеотроп аралашмалар. Сублимация. Флотация, флотацион реагентлар. Кристаллизация. Зоналаб суёқлантириш. Диффузион усуллар. Филтрлаш. Седиментация. Ультрацентрифугалаш.

12.1. Чўктириш ва биргалишиб чўкиш асосида ажратиш ва концентрлаш. Чўктиришнинг назарий масалалари 8-бобда қараб чиқилган эди. Биз бу ерда чўктириш асосидаги ажратишни қараб чиқамиз. Чўктириш негизидаги ажратиш моддаларнинг эрувчанликлари орасидаги фарққа асосланган. Бундай фарқлар сон жиҳатдан эрувчанлик кўпайтмаси қиймати билан аниқланади. Биз шуни ҳам биламизки, кам эрийдиган қандайдир чўкма ўзи билан ҳали эрувчанлик кўпайтмаси қиймати чўкиш даражасига етмаган моддани ҳам чўктириши мумкин. Аксинча, шундай ҳоллар ҳам бўладики, бошқа шароитда чўкиш тезлиги етарли бўлган моддаларнинг чўкиши шунча секинлашиши мумкинки, унинг ёрдамида ажратиш имкони бўлмайди. Чўктириш вақтида аморф чўкмалар ҳосил бўлса, унинг коагуланиши жуда секин бўлганлиги учун ажратиш мураккаблашади. Моддаларнинг эрувчанликлари ҳар хил бўлиши бизга маълум. Айрим моддалар кислотали муҳитда, айримлари нейтрал, бошқалари ишқорий муҳитда чўқади. Эритманинг pH қийматини турли усуллар ёрдамида бошқариш орқали ажратиладиган моддаларни тегишли pH қийматларида чўктириш мумкин. Бунда моддаларнинг турли pH қийматларидаги эрувчанликларидан фойдаланилади. 12.1-жадвалда айрим гидроксидларнинг чўкишига pH қийматларининг таъсири тасвирланган.

12.1-жадвал

Айрим гидроксидлар чўкишининг pH қийматига боғлиқлиги

pH	Металл иони
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+}

Агар M^{n+} металл иони L^- анион билан чўкма ҳосил қилаётган бўлса: $M^{n+} + nL^- \leftrightarrow ML_n$; $K_s^o = [M^{n+}][L^-]^n = \frac{s}{\beta_n}$ бу ерда β_n – ҳосил бўлиш константаси.

12.1-мисол. Никель диметилглиоксиматининг ион кучи 0,05 бўлгандаги эрувчанлиги $9,7 \cdot 10^{-7}$ г, эрувчанлик кўпайтмаси $4,3 \cdot 10^{24}$. Шу комплекснинг ҳосил бўлиш константасини аниқланг.

$$\text{Ечили: } \beta_n = s/K_s^0 = 9,7 \cdot 10^{-7} / 4,3 \cdot 10^{-24} = 2,3 \cdot 10^{17}.$$

Анорганик ионлар кўпинча гидроксидлар, сульфидлар, сульфатлар ҳолида чўктирилади. Фосфатлар, карбонатлар ва оксалатларнинг селективлиги кам бўлганлиги учун улардан кам фойдаланилади. Органик чўктирувчилар қаторига нейтрал комплекслар ҳосил қилувчи моддаларни киритиш мумкин. Бундайлар қаторига диметилглиоксим, α -бензоиноксим, 8-оксихинолин ва бошқалар киради. Фениларсон кислота, n -оксифениларсон кислота ва n -пропиларсон кислота тўрт валентли металлларни кислотали муҳитда чўктиришда жуда селектив чўктирувчилар ҳисобланади.

Моддаларни ажратиш ва концентрлаш учун биргалашиб чўкиш кўп қўлланилади. Биргалашиб чўкишни амалга ошириш учун анорганик ва органик коллекторлардан фойдаланилади. *Коллекторлар* – кам эрийдиган анорганик ва органик бирикмалар бўлиб, улар зарур бўлган моддаларни ушлаб қолиши ва ҳалақит берувчи микро, шунингдек, асосий таркибий қисмларни ушламаслиги керак. Мисол тариқасида мис металидаги оз миқдор висмутни аниқлашни қараб чиқамиз, чунки жуда оз миқдор висмут ҳам мис ўтказгичининг хусусиятларини анча ёмонлаштиради. Аввало, мис намунаси эритмага ўтказилади, сўнг висмут озроқ мис ёки алюминий тузи билан чўктирилади. Висмут тузлари осон гидролизланганлиги учун уларни озроқ мис (II) гидроксид билан тўлиқ чўктириш мумкин. Аралашмага тиомочевина қўшилса, мис рангсиз барқарор комплексга боғланади, висмут эса сариқ рангли комплекс ҳосил қилади. Аралашмага калий йодид қўшилса, висмут сариқ рангли ViJ_4^- комплекс ионига айланади ва уни фотометрик аниқлаш мумкин. Алюминий тузи коллектор сифатида ишлатилганда, аралашмага аммиакнинг сувдаги эритмаси қўшилади, бунда эритмада кўк рангли мис (II) аммиакат комплекси ҳосил бўлиб, алюминий ва висмут тузлари гидроксидлар ҳолида биргалашиб чўқади. Ҳосил бўлган чўкмадаги алюминий висмутни тиомочевина ёрдамида аниқлашга ҳалақит бермайди. Бирок, бунда мис ҳам озроқ миқдорда чўкиши мумкин.

12.2. Электролитик ажратиш ва концентрлаш электролиз жараёнига асосланган бўлиб, текшириладиган модда эритмасига иккита инерт электрод туширилиб, улар ўзгармас ток манбаига уланади, электролитдан ўтаётган ток электродларда (ёки электрод яқинида) моддаларни ажратиб чиқаради. Электролиз вақтида ажралаётган модда миқдори электролитдан ўтаётган электр миқдорига мутаносиб бўлади ва у Фарадей қонунига биноан қуйидагича ифодаланади: $m = \frac{QM}{nF} = \frac{I\tau M}{nF}$,

бу ерда m – электродда ажралган модда массаси, z ; I – ток кучи, A ; τ – электролиз учун сарфланган вақт, *сек*; F – Фарадей сони, 96500 *кулон*; n – реакцияда қатнашган электронлар сони.

Электролитдан 1 кулон электр миқдори ўтганда ажраладиган модда миқдорига *электр кимёвий эквивалент* (\mathcal{E}/F , \mathcal{E} – ажралган модда эквиваленти) дейилади. Электролиз вақтида катодда қайтарилиш, анодда эса оксидланиш жараёни содир бўлади. Масалан, CuSO_4 эритмасидаги мисни ажратиш қараб чиқилса, катодда $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ва анодда $2\text{H}_2\text{O} - 4e \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ реакциялар содир бўлади. Эритмада H_2SO_4 йиғилади. Агар эритмада Cu^{2+} ва Pb^{2+} ионлари бўлса, катодда $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ ва анодда $\text{Pb}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} - 2e \rightarrow \text{PbO}_2$ реакциялар кузатилади. Ҳар қандай модда электролиз қилинганда, у электроднинг муайян потенциалида ажрала бошлайди. Бу потенциалга *ажралиш потенциали* дейилади. Одатда, потенциал ионнинг нормал оксид потенциаллари асосида аниқланади.

Масалан, $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ реакция $E_0 = 0,34$ *B* потенциалда, $(1/2)\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e \rightarrow \text{H}_2\text{O}$ реакция эса $E_0 = 1,23$ *B* потенциалда содир бўлади. Бундан миснинг назарий ажралиш потенциали $1,23 - 0,34 = 0,89$ *B* эканлиги маълум бўлади. Агар ташқи кучланиш шу қийматдан кичик бўлса, бўғиндан ток ўтмаслиги керак, бундан катта кучланишда назарий жиҳатдан ток кучи бўғиннинг қаршилиги билан белгиланади.

Электролитик ажратиш усули ёрдамида моддаларни *селектив ажратиш* имконияти мавжуд. Масалан, эритмада қўрғошин ва кадмий бўлса, олдин қўрғошин ($E_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0,126$ *B*), кейин эса кадмий ($E_{\text{Cd}^{2+}/\text{Cd}} = -0,402$ *B*) ажралади. Агар электродларга $-0,30 \div -0,35$ *B* потенциал берилса, катодда фақат қўрғошин ажралади. Одатда, ҳамма вақт электролиз потенциали ажралиш потенциалдан юқорироқ бўлиши кераклиги мисни ажратиш мисолида кўриб ўтилди. Электролитик ажратишнинг энг катта камчилиги шундаки, бу усул ёрдамида аралашмадаги моддани тўлиқ ажратиш анча мураккаб. Ҳар қандай электролитик ажратиш тегишли шароитни (модда табиати, pH , потенциал, электрод ва бошқалар) талаб этади. Масалан, мис ва қўрғошин аралашмаси нитрат кислота муҳитида ажралса, никель бу муҳитда ажралмайди.

Электр кимёвий кучланишлар қаторида олдинда турган металл шу қаторда орқада турган металлнинг бирор бирикмаси эритмасига туширилса, актив металл (манфий зарядланади) сиртида пассив металл чўқади. Бу ходисага *цементация* дейилади. Бу усул ҳам аралашмаларни тўлиқ ажратишга имкон бермайди.

Электролитик ажратиш ва концентрлаш вольтамперометрия ва по-

лярографияда (23-боб) кенг қўлланилади ва инверсион вольтамперометрия ёки инверсион полярография номлари билан машхур, бунда олдин аниқланадиган модда электродда концентрланади ва сўнгра оксидланиш токида аниқланади.

12.3. Дистилляцияон ажратиш ва концентрлаш учувчан моддаларни ҳайдашга асосланган. Маълумки, моддалар турли ҳароратда ҳайдалади. Суюқ моддалар газга (буғга) айланиб ҳайдалса, айрим қаттиқ моддалар суюқланмасдан бирданига газга айланади. Бу ҳодисага *сублимация* дейилади. Газ ҳолатига ўтган модда совутилиб, конденсатланади ва ажратиб олинади. Газ ҳолатидаги моддаларни конденсатлашдан ташқари юттириб ҳам ажратиш мумкин. Айрим ҳолларда, учувчан модда ҳайдалиб, қолдиқ текширилади. Агар суюқлик аралашмасини ажратиш талаб этилса, аралашмадаги ҳар бир моддани ўз қайнаш ҳароратида кетма-кет ҳайдаб ажратиш мумкин. Бунинг учун *ректификацияон* колонналардан фойдаланилади. Масалан, нефтни фракцияларга ажратиш бунга мисол бўла олади. Айрим моддалар учувчан эмас, бундай моддаларни ажратиш учун уларни учувчан ҳолатга айлантириш талаб этилади. Масалан, борни ҳайдаб ажратиш учун уни борат кислотанинг эфирига $[B(OCH_3)_3]$ айлантириш керак. Мишьяк $AsCl_3$ га, германий $GeCl_4$ га, темир $FeCl_3$ га, симоб Hg га, кремний SiF_4 га айлантирилади.

Дистилляцияон (ректификацияон) колоннанинг юқори қисмидаги буғнинг таркиби ажратиш самарасини белгилайди. Ректификацион колоннада махсус тўсиқлар бўлади. Бу тўсиқлар буғнинг колоннанинг ўзида конденсатланишини таъминлайди. Натижада конденсат дистилляторга қайтиб тушиб, юқорироқ ҳароратда буғланадиган суюқлик совутгичга ўтиб кетмайди. Ректификацион колоннанинг энг юқори қисмидаги буғ совутгичга ўтади ва конденсатланади. Тўсиқлар қанча кўп бўлса, дистилляция шунча самарали бўлади. Аралашма буғланиши ва конденсатланишининг босқичларига *назарий тарелкалар* дейилади. Ҳамма назарий тарелкалар ҳам ректификацион колонна билан боғлиқ эмас. Дастлабки буғланиш ва конденсатланиш суюқлик солининг идишининг ўзида бўлади. Агар берилган дистилляцияон қурилманинг самарадорлиги n га тенг бўлса, унинг назарий тарелкалари сони $n-1$ га тенг бўлади.

Кўпчилик суюқликларнинг аралашмаларини тоза ҳолда ажратиш анча қийин, чунки улар азеотроп аралашмалар ҳосил қилади. Бир хил таркибли газ фазаси билан мувозанатдаги суюқликлар аралашмасига *азеотроп аралашма* дейилади. Масалан, таркибида 50 % (моль) сув бўлган этанолни ажратиш талаб этилса, 95 % (масса бўйича) этанол ҳайдаб ажратилиши мумкин. 100 % лик этанолни ҳайдаб ажратиш

бўлмайди, бунинг учун дунёдаги барча назарий тарелкалар ҳам етишмайди. Одатда, азеотроп аралашма тоза моддалардан пастрок ҳароратда қайнайди. Тоза этил спирт 78,39 °C да, унинг азеотропи эса 78,17°C да қайнайди. Бу ҳароратлар фарқи тоза спирт олиш учун етарли эмас. Агар шу аралашмага бензол қўшилса, 65 °C да таркибда масса бўйича 74 % бензол, 18,5 % этанол ва 7,5 % сув бўлган азеотроп ҳайдалади. Шундан сўнг 68,3 °C да таркибда 67,6 % бензол ва 32,4 % этанол бўлган азеотроп ҳайдалади ва ҳайдаш идишида фақат этанол қолади. Қолдиқни 78,5 °C да ҳайдаб тоза ҳолда этанол олиш мумкин (тоза бензолнинг қайнаш ҳарорати 80,1 °C). Амалда азеотроплар барча ҳолларда ҳам ҳосил бўлавермайди, лекин уларни ҳисобга олмаслик ҳам мумкин эмас.

Биринчи суюқликнинг учувчанлиги v_1 бўлган икки суюқлик аралашмаси олинса, учувчанлик буғ босимининг шу суюқликнинг моль улушига (χ_1) нисбатига тенг: $v_1 = p_{16}^0 \chi_1$.

Рауль қонуни бажарилса, $p_{16} = \chi_1 p_1$, бу ерда p_1 – тоза суюқликнинг буғ босими. Нисбий учувчанлик:
$$RV = \frac{v_1}{v_2} = \frac{p_{16} \chi_2}{p_{26} \chi_1}$$

Дальтон қонуни асосида парциал буғ босимлари нисбати p_{16}/p_{26} ни буғнинг моль улушлари нисбати y_1/y_2 билан алмаштириб:
$$\frac{y_1}{y_2} = RV \frac{\chi_1}{\chi_2}$$

деб ёзиш мумкин. Роуз Клапейрон тенгламаси асосида Трутон қондасини қўллаб, куйидаги тенгламани келтириб чиқарди:

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

Бу тенглама RV қийматни суюқликларнинг қайнаш ҳароратлари T_1 ва T_2 асосида аниқлаш имконини беради. Трутон қондаси кимёвий ўхшаш суюқликларга мос келгани учун ушбу формула ёрдамида кимёвий ўхшаш суюқликларнинг нисбий учувчанлигини баҳолаш мумкин.

12.2-мисол. Хлорбензолнинг қайнаш ҳарорати 132 °C ва бромбензолнинг қайнаш ҳарорати 156 °C. Шу аралашманинг нисбий учувчанлигини баҳолаш ва уни 140 °C даги буғ босими нисбати (939,5 ва 495,8 мм с.м. уст.) билан таққосланг.

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

Қаттиқ моддаларни дистилляцияон ажратишда сублимация усулидан фойдаланадилар. Германийнинг кам миқдорини турли объектлардан аниқлаш учун уни олдин хлорид кислотали муҳитда GeCl_4 холида дистилляция қилиб ажратадилар, сўнг эса аниқлайдилар. Аммоний тузларини кам миқдордаги фосфат кислота иштирокида сублиматлаш мумкин. Дистилляция усули ёрдамида, ҳатто жуда юқори ҳароратда суюқланадиган металларни ҳам ажратиш мумкин. Бунинг учун металлар аралашмаси аста-секин юқори ҳароратгача қиздирилади. Бунда

металлар кетма-кет қайнаш ҳароратида буғланиб ажралади. Бироқ, бундай ажратиш анча нокулай ва ажратиладиган металлнинг бир қисмини йўқотиш хавфи бор.

12.4. Флотацион ажратиш моддаларнинг турлича ҳўлланишига асосланган. Масалан, металлларнинг сульфидлари, олтингугурт ва бошқаларнинг майда заррачалари гидрофоб (сув ёқтирмас) бўлиб, сувда ҳўлланмайди. Агар майдаланган металл сульфиди бўлган тоғ жинси сувга солинса, у сувда яхши ҳўлланадиган силикатлардан ажралади ва сувнинг бетида қолади. Агар ажратилувчи моддалар кучли детергентда (кўпиртирувчи модда) ҳаво ёрдамида кўпиртирилса, ажратилувчи заррачалар кўпикда йиғилади. Флотацияда ажратиш учун фақат сув эмас, балки турли мойлар ҳам ишлатилади. Айрим моддаларни махсус реагентлар ёрдамида ҳўлланмайдиган ҳолатга айлантирадилар. Бундай реагентларга *флотацион реагентлар* дейилади. Флотацион реагентлар каторига турли органик кислоталар, уларнинг тузлари, сувда эрувчан ксантогенатлар (дитиокарбон кислота R-O-CS-SH колдиклари), дитиофосфатлар ва бошқалар киради.

12.5. Қайта кристаллаш. Тўйинган эритма ёки суюқланма совутилса, ундан чўкма тушади. Чўкма кристалл тузилишли бўлса, бу жараёнга *кристаллаш* дейилади. Биз 8-бобда кристалл чўкмалар олишнинг шарт-шароитларини келтирган эдик. Шундан келиб чиқиб, кристалланишни муайян шароит яратиб бошқариш мумкинлигини айтиш мумкин. Моддаларни ажратиш ва концентрлаш мақсадида ишлатиладиган кристаллизацияни бошқаришнинг икки усули мавжуд бўлиб, улардан бири *мақсадли кристаллаш* ва иккинчиси *зоналаб суюқлантириш* деб юритилади. Мақсадли кристаллашда каттик фаза билан суюқлик орасида битта ажралиш чегараси (кристаллизация) юзага келади, зоналаб суюқлантиришда эса иккита чегара (кристаллизация ва суюқланиш) бўлади. Мақсадли кристаллашда бу чегара юқоридан пастга ва горизантал йўналишларда бўлиб, объект таркибидagi моддалар суюқ ва каттик фазалар орасида қайта тақсимланади. Агар жараён бир неча марта такрорланса, тақсимланиш қонунига бинoан $D = \frac{c_k}{c_c}$ бўлади (бу ерда c_k ва c_c – каттик ва суюқ фазалардаги концентрациялар).

Зоналаб суюқлантиришда қийин суюқланадиган най ичидаги модданинг бир қисмигина суюқланади. Бу усулларнинг иккаласида ҳам аниқланадиган модда суюқликда тўпланади. Тажрибаларнинг кўрсатишича, зоналаб суюқлантириш усулининг атом-эмиссион усул билан гибридида висмут таркибидagi 20 га яқин металлар киришмасини 10^{-4} – 10^{-5} % гача аниқлаш мумкин экан. Мақсадли кристаллаш

ишқорий ва ишқорий-ер металлларининг галогенидларини (суюқланиш ҳарорати 900–1000 °C) аниқлаш учун ишлатилади.

12.6. Диффузион ва бошқа усуллар. Моддаларнинг молекулалари доимо бетартиб ҳаракатда бўлади. Газларнинг ўртача кинетик энергияси газ заррачаларининг ўртача тезлиги (v) ва молекуляр массаси (M) билан боғлиқ: $E = \frac{1}{2}Mv^2 = \frac{3}{2}kT$, бу ерда k – Больцман константаси.

Бир хил ҳароратда барча заррачаларнинг ўртача кинетик энергиялари тенг бўлганлиги учун: $\frac{v_1}{v_2} = \frac{M_2}{M_1}$.

Шунинг учун ҳам газлар ғовак жисмдан ўтганда босим ёки концентрациялари туфайли молекуляр массаларига мос равишда ажралади. Бундай ажралош ҳарорат туфайли ҳам бўлиши мумкин.

Филтрлаш ёрдамида қаттиқ моддалар суюқликлар ва газлардан ажратилади. Бу амал, айниқса, чўктириш усулларида кўп ишлатилади. Шунингдек, декантация, седиментация, центрифугалаш, ультрацентрифугалаш, диализ ва электр диализ сингари ажратиш ва концентрлаш усуллари анализда кенг қўлланилади. *Декантация* – чўкма устидаги эритмани кўзгатмасдан тўкиш усулидир. Марказдан қочма ҳаракат ёрдамида ажратиш *центрифугалаш* усулининг негизини ташкил этади. *Седиментация* – йирик дисперс зарраларнинг оғирлик кучи таъсиридан чўкишига асосланган. Масалан, лойқа сувдаги тупрок жинсларининг чўкиши бунга мисол бўла олади. Жуда ҳаракатчан майда заррачаларни ажратиш учун *ультрацентрифугалаш*дан фойдаланилади. Мембрана орқали ўтадиган заррачаларни уларнинг тезликлари фарқи асосида ажратиш *диализ*, электр токи кутблари таъсирида ажратиш эса *электр диализ* усулини ташкил этади. Бу усуллар моддаларни ажратиш ва концентрлашда ўз ўринларига эга.

12.7. Мавзун мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Чўктириш ва биргалашиб чўкиш асосида ажратиш ва концентрлашнинг моҳияти нимада?
2. Анорганик ва органик чўктирувчиларнинг афзаллик ва камчиликлари ва ишлатилишига мисоллар келтиринг.
3. Чўктириш асосида моддаларни ажратиш ва концентрлаш қандай жараёнларга асосланган?
4. Нима учун бир модда чўкканда иккинчиси чўкмайди?
5. Чўктириш жараёнига қандай омиллар таъсир этади?
6. Коллекторлар ёрдамида ажратиш нима ва унга мисоллар келтиринг.
7. Биргалашиб чўкиш асосида ажратиш ва концентрлашга мисоллар келтиринг ва уларни асосланг.
8. Электрлаш асосида ажратиш ва концентрлаш нимага асосланган?
9. Электр кимёвий эквивалент нима? Уни қандай баҳолаш мумкин?
10. Нима учун моддалар ўз нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари

кийматларида электрод сиртида қайтарилмайди?

11. Ажралиш потенциали нима?
12. Цементация усулининг моҳияти нимада?
13. Дистилляциянинг моҳияти нимада?
14. Дистилляцияон реагентлар нима?
15. Ректификацион колоннанинг назарий тарелкалари нима?
16. Азеотроп аралашмалар нима? Нима учун улар тоза моддалар олишга ҳалақит беради?
17. Сублимация нима?
18. Флотацион ажратиш ва концентрлаш нимага асосланган?
19. Флотацион реагентлар нима мақсадда ишлатилади?
20. Кристаллизация ва зоналаб суюқлантириш усулларининг моҳиятини тушунтиринг.
21. Диффузион усуллар, филтрлаш, декантация, центрифугалаш, седиментация, ультрацентрифугалаш, диализ ва электродиализ усуллари нимага асосланган?
22. 1-Пропанолнинг қайнаш ҳарорати 97,4 °C ва 1-бутанолнинг қайнаш ҳарорати 117,25 °C. Шу аралашманинг нисбий учувчанлигини баҳоланг.
23. Массаси a бўлган мис купороси намунаси нитрат кислота муҳитида платина электродида электролиз қилинганда, массаси x бўлган мис ажралган. Мис купороси таркибидаги мис ва индифферент таркибий қисмларнинг масса улушлари аниқлансин.

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

24. Кўрғошин (II) нитрат эритмаси электролиз қилинганда анодда массаси x бўлган PbO_2 ажралган бўлса, дастлабки эритманинг электролиз учун олинган ҳажмидан фойдаланиб, унинг моляр концентрациясини аниқланг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI	VII
$V, \text{мл}$	15,0	30,0	45,0	60,0	75,0	90,0	105,0
$x (\text{PbO}_2), z$	0,1234	0,1345	0,2678	0,2890	0,2456	0,3333	0,3323

25. Ҳажми V бўлган кадмий сульфат эритмасидан кадмийни ток унуми η бўлганда тўлиқ ажратиш учун талаб қилинадиган электролиз вақтини аниқланг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI	VII
$V, \text{мл}$	10	20	30	40	50	60	70
$c_M (\text{CdSO}_4)$	0,0890	0,9012	0,1479	0,2345	0,3456	0,4567	0,2594
$\eta, \%$	89	93	95	97	99	100	100

13. МИҚДОРИЙ АНАЛИЗ. ГРАВИМЕТРИЯ

Миқдорий анализ. Гравиметрия. Титриметрия. Волюмометрия. Уларга қийсий тавсиф. Бевосита ва билвосита гравиметрик усуллар. Чўктириш, ҳайдаш ва ажратиш усуллари. Чўктириладиган ва тортиладиган шакл. Гравиметрияда хатоларнинг манбалари. Кристалл чўкмалар. Филтр, ювадиган суюқлик, чўктирувчи танлаш. Қайта ҳисоблаш омили. Термогравиметрия. Гравиметриянинг қўлланилиши ва натижаларини ҳисоблаш.

13.1. Миқдорий анализ текшириладиган объектнинг таркибига кирувчи моддалар, элементлар, ионлар ёки намуна таркибидаги айрим қисмларнинг миқдорини топишга имкон беради. Айрим ҳолларда, берилган текширилувчи модда таркибига кирувчи ҳар бир элемент, ион ёки бирикманинг миқдорини топиш талаб этилади. Масалан, бронза ёки лагунъ сингари мис қотишмалари таркибидаги мис, қалай, кўрғошин, рух ва бошқаларни аниқлаш бунга мисол бўла олади. Баъзан, у ёки бу элемент (ион) нинг умумий миқдорини эмас, балки унинг ҳар бир кўриниши миқдорини аниқлаш талаб этилади. Масалан, руда анализ қилинганда, ундаги олтингургуртнинг умумий миқдоридан ташқари, эркин (S), сульфид (S^{2-}), пирит ($[S_2]^{2-}$) ва сульфат (SO_4^{2-}) ҳолидаги олтингургурт аниқланади. Агар номаълум модда анализ қилинаётган бўлса, аввало, сифат анализи ўтказилади, чунки миқдорий аниқлаш усулини танлаш кўп жиҳатдан анализ қилинадиган модданинг сифат таркибига боғлиқ. Кўпинча, анализ қилинадиган модданинг сифат таркиби олдиндан маълум бўлади, айрим ҳолларда эса таркибий қисмларнинг миқдори тахминан маълум бўлади. Бундай ҳолларда сифат анализи ўтказишга ҳожат қолмайди ва анализ натижа-сида бир ёки бир неча таркибий қисмнинг миқдори аниқланади.

Ҳозирги даврда замонавий ишлаб чиқариш ва электрон техника сингари тармоқларнинг ривожланиши моддалар таркибидаги аралашмаларнинг энг кам миқдорини аниқлашга эътиборни оширди. Миқдорий анализ кимёвий жараёнлар, ишлаб чиқаришда хомашё, оралик ва тайёр маҳсулотларни назорат қилишнинг асосий усулидир. Миқдорий анализ фан, техника ва саноатнинг ривожланишини таъминловчи асосий қурооллардан биридир. Аниқлиги юқори бўлган миқдорий аниқлаш усулларининг ишлаб чиқаришга жорий этилиши кўп жиҳатдан атом ва ярим ўтказгичлар техникаси, иссиқликка чидам-ли қотишмалар, юқори сифатли полимер материаллар ишлаб чиқаришни таъминлайди.

Бугунги кунда миқдорий анализ турли кимёвий, физикавий, физик-кимёвий ва биологик усуллар ёрдамида бажарилади. Бу усуллар орасида замонавий физикавий ва физик-кимёвий усуллар муҳим ўрин тутади. Улар моддаларнинг ўлчанадиган хоссалари бўйича электр кимёвий, спектроскопик, хроматографик ва бошқаларга бўлинади.

Электр кимёвий усулларда электр катталиклар (электр ўтказувчанлик, потенциал, диффузион ток, электр миқдори ва бошқалар) ўлчанади. Оптикавий усулларда электр магнит нурларининг ютилиши, чиқарилиши, синдирилиши каби хоссалар текширилади. Биологик усуллар таъм, ҳид ва бошқа сезги органларининг хусусият-ларига асосланган.

13.2. Миқдорий анализ усуллари. Миқдорий анализнинг кимёвий усуллари гравиметрик ва титриметрик усулларга бўлинади. Агар газлар анализ қилинса *волюмометрик* анализ тўғрисида гап боради. Гравиметрия ва титриметрия усулларининг бир-бирига ўхшашлик ва фарқли томонлари мавжуд бўлиб, буни куйидаги қиёслашдан кўришимиз мумкин:

1) Гравиметрик анализ негизида *массани аниқ ўлчаши* ётса, титриметрик анализ негизида *ҳажмни аниқ ўлчаши* ётади.

2) Гравиметрик анализда аниқланадиган модда ёки таркибида аниқланадиган модда (таркибий қисм) бўлган чўкма (намуна) массаси ўлчанади. Титриметрик анализда эса анализ қилинувчи модда ва у билан реакцияга киришувчи реактив эритмасининг ҳажми ўлчанади.

3) Гравиметрик анализда реактивларнинг тахминий концентрация-эритмалари ишлатилса, титриметрик анализда уларнинг аниқ концентрацияли эритмалари ишлатилади.

4) Гравиметрик анализда реактивлар эритмалари, асосан, текшириладиган эритмага ортиқча миқдорда қўшилса, титриметрик анализда катъий эквивалент миқдорларда қўшилади.

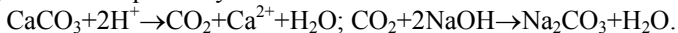
5) Гравиметрик анализда эквивалентлик пайтининг қачон юзага келиши аҳамиятга эга эмас, титриметрик анализда эса эквивалентлик нуқтасининг аниқ қайд этилиши жуда муҳимдир.

6) Гравиметрик анализда моддани чўктириш, декантациялаш, филтрлаш, чўкмани ювиш, қуритиш, куйдириш, тортиш амаллари учун кўп вақт талаб этилгани ҳолда, титриметрик анализда бундай операциялар бўлмагани учун анализга кам вақт сарфланади.

7) Гравиметрик анализнинг аниқлиги: $10^{-2} \div 5 \cdot 10^{-3} \%$ бўлиб, титриметрик анализнинг аниқлиги $10^{-1} - 5 \cdot 10^{-2} \%$ ни ташкил этади.

13.3. Гравиметрик анализ. Гравиметрик анализ текширилаётган модда ёки унинг таркибий қисмларини кимёвий тоза ҳолда ёки муайян бирикмалар ҳолида ажратиб, ажратилган модданинг массасини аниқ ўлчашга асосланган. Гравиметрик анализ: ажратиш, ҳайдаш, чўктириш усулларига бўлинади. Барча гравиметрик усуллар бевосита ва билвосита тартибда бажарилади. *Ажратиш усуллари* аниқланувчи таркибий қисмни эркин ҳолда миқдорий жиҳатдан тўлиқ ажратиб, унинг массасини ўлчашга асосланган. Масалан, қотишмадаги олтинни аниқлаш талаб этилса, даставвал, қотишма зар сувида эритилади, сўнгра эритмадаги олтин бирор қайтарувчи таъсиридан тегишли тартибда қайтарилади, натижада эркин ҳолда ажралган олтин чўқади. Чўкма

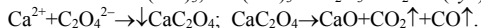
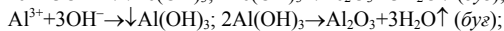
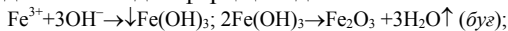
филтрланиб, суолтирилган HCl эритмаси билан ювилгандан кейин куритиб олинади ва унинг массаси ўлчанади. *Ҳайдаш усулларида* аниқланадиган таркибий қисм бирор учувчан ҳолатдаги моддага айлантириб, ҳайдалади. Ҳайдаш учун юкори ҳарорат ёки кимёвий таъсирдан фойдаланиш мумкин. Ҳайдаш усуллари бевосита ва билвосита усулларга бўлинади. *Бевосита усулларда* аниқланувчи таркибий қисм бирор кимёвий ютувчида юттирилади ва унинг массаси тарозида бевосита тортилади. Бунинг учун кимёвий ютувчининг аниқланувчи моддани юттиришдан олдинги ва кейинги массалари ўлчанади, сўнгра массалар фарқи бўйича аниқланадиган модданинг миқдори аниқланади. Масалан, кальций карбонат (мармартош, оҳактош, бўр) таркибидаги карбонат ангидрид ёки углероднинг миқдори аниқланаётган бўлса, аввал юттирувчи сифатида олинган натрий ишқори эритмасининг массаси ўлчанади. Сўнг унда текширилаётган карбонатга кучли кислота таъсир эттирганда ажралган карбонат ангидрид юттирилади. Юттириш тугагандан кейин ҳосил бўлган маҳсулот билан биргаликда ишқор эритмасининг массаси яна ўлчанади. Кейинги ва олдинги массалар фарқи асосида ютилган карбонат ангидриднинг массаси топилади. Сўнгра шу асосда карбонат ангидрид ёки углероднинг миқдори аниқланади. Буни тенгламалар шаклида қуйидагича тасвирлаш мумкин:



Билвосита усулларда аниқланувчи модданинг миқдори у ҳайдалгандан кейинги қолдиқ модданинг миқдорини ўлчаш асосида аниқланади. Масалан, барий хлорид кристалл гидрати таркибидаги кристаллизация сувининг миқдорини аниқлашни қараб чиқсак, аввало, анализ қилинадиган кристалл гидрат намунасининг массаси топилади ва модда 110-125 °C да муайян вақт қиздирилади. Бунда сув буғ ҳолида қуйидаги реакция бўйича $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{BaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \uparrow$ чиқиб кетади. Ҳайдашгача $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ нинг массаси билан ҳайдашдан кейинги BaCl_2 нинг массалари фарқи асосида кристаллизация суви (ёки гигроскопик намлик) миқдори аниқланади.

Чўктириш усулларида аниқланадиган модда кимёвий реакциялар ёрдамида кам эрувчан бирикма ҳолида чўктирилади. Ҳосил бўлган чўкма декантацияланади, филтрланади, ювилади ва сўнгра қуритилади. Қуритиш жараёнида ва, айниқса, қуйдириш натижасида чўкма бутунлай бошқа моддага айланиши мумкин. Гравиметрик анализда ана шунинг учун ҳам чўктириладиган ва тортиладиган шакллар тушунчалари мавжуд. Тегишли реактив таъсирида эритмадан чўкмага туширилган, кам эрувчан бирикма *чўктириладиган*, анализнинг охириги натижасини олиш учун тарозида тортиладиган бирикма эса *тортила-*

диган шакл деб аталади. Айрим ҳолларда, тортиладиган ва чўктириладиган шакллар ўзаро тўғри келиши ҳам мумкин, масалан, BaSO_4 бунга мисол бўла олади. Куйидаги мисолларда чўктириладиган шакл тортиладиган шаклдан фарқ қилади.



Бу мисолларда $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{Al}(\text{OH})_3$ ва CaC_2O_4 чўктириладиган, Fe_2O_3 , Al_2O_3 , CaO тортиладиган (гравиметрик) шакллар ҳисобланади. Чўктириладиган ва тортиладиган шакллар қатор талабларга жавоб беришлари керак.

Чўктириладиган шакл ниҳоятда кам эрийдиган ва имкони борича йирик кристалл тузилишига эга бўлиши, тортиладиган шаклга мумкин қадар осон ва тўла ўтиши керак.

Тортиладиган шаклнинг таркиби, унинг кимёвий формуласига тўла мос келиши, кимёвий жиҳатдан етарли даражада барқарор бўлиши. унинг таркибидаги аниқланаётган элементнинг миқдори мумкин қадар кам бўлиши керак. Тортиладиган шакл учун қайта ҳисоблаш (гравиметрик) омили (F) катталиги мавжуд бўлиб, у мумкин қадар кичик бўлиши керак. Масалан, темирни аниқлаш учун:

$$F = \frac{2M_{\text{Fe}}}{M_{\text{Fe}_2\text{O}_3}}.$$

кичик бўлса, аниқлаш хатоси шунча кам бўлади.

Гравиметрик анализда хатолар кўп сонли амалларга боғлиқ. Булар қаторига куйидагиларни киритиш мумкин: 1) Тортиш (намуна олиш ва якуний тортиш) хатоси; 2) Чўктириш хатоси (тўла чўкмаслик, бегона моддаларнинг биргалашиб чўкиши); 3) Декантация хатоси (чўкма заррачалари бир қисмининг суюқликни тўкиш вақтида йўқотилиши); 4) Филтрлаш хатоси (филтрнинг нотўғри танланиши, воронкага нотўғри ўрнатилиши ва филтрлашнинг нотўғри ўтказилиши); 5) Ювиш хатоси (ювадиган суюқлик ва у миқдорининг нотўғри танланиши); 6) Қуритиш ва куйдириш хатоси (ҳароратнинг заруратдан юқори ёки паст бўлиши, филтрнинг куйиши давомида модданинг филтр кули билан қисман учиб кетиши, чўкма таркибининг кимёвий ўзгариши).

Куйдиришда содир бўладиган нохуш ҳодисалар қаторига куйидагиларни киритиш мумкин.

SO_4^{2-} ни аниқлаш:



Fe (III) ни аниқлаш: $6\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow 4\text{Fe}_3\text{O}_4 + \text{O}_2 \uparrow$ (узқ куйдирганда).

13.4 Чўкмалар ҳосил қилиш. Чўкмалар ҳосил бўлиши қатор

омилларга боғлиқ. Тортма анализ натижаларининг аниқлиги ва ишончлилиги ҳосил қилинадиган чўкмаларнинг сифатига боғлиқ. Ҳосил бўлувчи чўкманинг шакли, структураси ва тозалик даражаси чўктириш шароитига ва, айниқса, чўктиришнинг тўлалигига боғлиқ. Ҳосил бўлувчи чўкманинг структураси ва хоссалари чўктирилувчи ва чўктирувчи моддаларнинг концентрациялари, чўктиришнинг давомийлиги, ҳарорат, чўкманинг эрувчанлиги, чўктириш давомида эритманинг аралаштириши, эритманинг pH қиймати ва бошқаларга боғлиқ.

13.4.1. Чўктириш тезлигининг таъсири. Чўктирувчи қўшилганда ионлар концентрациялари кўпайтмаси эрувчанлик кўпайтмасидан ошганда чўкма туша бошлайди. Чўктиришнинг бошида кичик ўлчамли чўкма заррачалари ҳосил бўлиб, у аста-секин бошқа шундай майда заррачалар ҳисобига катталаша боради. Секинлик билан чўктиришда заррачалар бир-бирига нисбатан тўғри ориентацияланади. Агар модда қанчалик кам эрувчан бўлса, чўкма шунчалик тез тушади. Чўктириш тезлиги катта бўлса, агрегация тезлиги ортиб кетади ва бир нечта кристалланиш марказлари юзага келиб, майда кристаллар ҳосил бўлади, уларни фарқлаш эса жуда қийиндир. Модда жуда тез чўктирила бошланса, дастлабки кристалланиш марказлари тўғри ориентацияланишга улгурмай қолади ва, натижада, аморф чўкмалар ҳосил бўлади. Аморф чўкмаларни ҳатто рентгеноструктур анализ ёрдамида ҳам фарқлаш қийин.

13.4.2. Концентрация таъсири. Чўкманинг тушиши эритманинг тўйиниши билан бошланади. Куртакларнинг ҳосил бўлиш тезлиги ва сони тўйиниш даражасига боғлиқ бўлиб, тўйиниш қанча юқори бўлса, куртаклар шунча тез кўпаяди ва, натижада, майда кристаллар ҳосил бўлади. Чўктириш суюлтирилган эритмалардан ўтказилса, куртакчалар сони кам бўлади, натижада, кристаллари йирик чўкма тушади.

13.4.3. Аралаштириш таъсири. Аралаштириш эритманинг маълум жойларида концентрациянинг пасайишига ва эрувчанликнинг ортишига олиб келади, бунинг натижасида куртакчалар сони камади ва кристалларнинг йириклашишига шароит туғилади. Шунинг учун ҳам чўктириш эритмани аралаштириб турган ҳолда амалга оширилади.

13.4.4. Температура таъсири. Иситиш натижасида кўпгина чўкмаларнинг эрувчанлиги ортади. Эрувчанликнинг ортиши тасодифан ҳосил бўлган куртакларнинг эриб кетишига олиб келади. Натижада йирик кристалларнинг ҳосил бўлиши учун шароит яратилади. Бинобарин, чўктиришни чўктирилувчи модданинг иссиқ эритмасига иссиқ чўктирувчи қўшиш билан олиб бориш керак.

13.4.5. pH нинг таъсири. Агар чўктирилувчи модда кучли кислотанинг кам эрувчан тузи бўлса, у кислоталарда эримади. Агар у куч-

сиз кислотанинг тузи бўлса, унинг кислоталарда эрувчанлиги юқори бўлади. Бу ҳолда водород иони концентрацияси қанча катта бўлса, чўкманинг эрувчанлиги шунча юқори бўлади.

13.4.6. Туз эффекти таъсири. Тўла чўкишга ортиқча чўктирувчи иштирокида комплекс бирикма, нордон тузлар ҳосил бўлиши ёки амфотерлик кабилар таъсир этади. Бундай ҳодисалар ҳисобига чўкманинг эрувчанлиги ортади. Бундан ташқари, эритмада иштирок этувчи ҳар хил кучли электролитлар таркибидаги ионлар текшириладиган модда ионларининг активлигини камайтиради, натижада, чўкмаларнинг эрувчанлиги ортади. Бунга *туз эффекти* дейилади.

13.4.7. Комплекс ҳосил бўлишнинг тўла чўкишга таъсири. Сифат анализда топишга ҳалақит берувчи ионлар комплексга боғлаб никобланади. Миқдорий анализда ҳам бу жараёндан кенг фойдаланилади. Ион билан комплекс бирикма ҳосил қиладиган бирор реагент эритмага киритилиб, тегишли шароит яратилса, комплекс ҳосил бўлади. Комплексланувчи ион анализга ҳалақит берганда, уни комплексга боғлагандан сўнг аниқланиши лозим бўлган ион чўктирилади. Бундай қилиш анализни жуда осонлаштиради. Бунда ҳалақит берувчи ионларни кўп вақт ва меҳнат талаб қилувчи чўктириш йўли билан ажратишнинг ҳожати қолмайди. Лекин комплекс ҳосил бўлиши анализни қийинлаштириши ҳам мумкин. Бундай ҳодиса текшириляётган эритмада аниқланаётган ионни комплексга боғловчи моддалар ёки ионлар бўлган ҳолларда кузатилади. Бундан ташқари, ортиқча миқдор чўктирувчи билан аниқланувчи модда комплекс бирикма ҳосил қилиши мумкин. Бунинг натижасида ҳам чўктириляётган бирикманинг эрувчанлиги ортиб кетади. Хуллас, чўктириш жараёнида бундай ҳолларга эътибор сусайтирилмаслиги керак. Шунинг учун ҳам чўктириш шароити астойдил танланади.

13.4.8. Чўктирувчини танлашда ҳосил бўлувчи чўкманинг эрувчанлиги ҳал қилувчи аҳамиятга эга. Аниқланадиган модда ҳосил қиладиган чўкма қанча кам эрувчан бўлса, анализ натижаси шунча аниқ бўлади. Шунинг учун ҳам чўктирувчи танлашда моддаларнинг эрувчанлик кўпайтмасидан кенг фойдаланилади. Модданинг эрувчанлик кўпайтмаси мумкин қадар кичик бўлган чўкма ҳосил бўлишини таъминлайдиган чўктирувчи танланиши керак. Бироқ, ҳамма кам эрувчан моддалар ҳам миқдорий анализда ишлатилавермайди. Кам эрувчан модда бир қатор юқорида айтиб ўтилган талабларга жавоб берагина, уни миқдорий аниқлашларда ишлатиш мумкин.

13.4.9. Чўктирувчининг миқдори. Эрувчанлик кўпайтмаси қоида-сига кўра чўкманинг ҳосил бўлиши учун эритмадаги ионлар концентрациялари кўпайтмаси жадвалда келтирилган эрувчанлик

кўпайтмаси қийматидан юқори бўлиши керак. Масалан, AgCl чўкмаси учун: $[\text{Ag}^+][\text{Cl}^-] > K_{\text{с}, \text{AgCl}}$. Сувда эримайдиган моддалар деярли йўқ, шунинг учун ҳам ҳар қандай чўктириш тўла бўлмайди. Комплекс ҳосил бўлмайдиган ҳолларда, тўла чўкишга эришиш учун чўктирувчи бироз ортиқча миқдорда олинади. Чўктирувчининг миқдори чўктириладиган модданикига кўра тахминан 1,5 бароваргача ортиқ бўлиши мумкин. Шу билан бир қаторда чўктирувчини бундан ортиқча миқдорда олиш ҳам фойдали эмас, балки зарарлидир, чунки у комплексланиш ва эритма ион кучининг ортиши оқибатида чўкманинг эрувчанлигини ошириб юбориши мумкин.

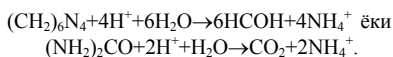
13.4.10. Ювиш учун суюқлик танлаш. Юқорида айтиб ўтилганидай, ҳосил қилинган чўкма филтрланиши ва ювилиши керак. Ювиш натижасида чўкмага адсорбиланган кўшимчалар ундан ажратилади. Шу боис ювиш учун суюқлик танлаш катта аҳамиятга эга. Бу суюқлик чўкмани эритмаслиги ва фақат адсорбиланган моддаларни эритиши ва ювиб чиқариши лозим. Сувда кўпчилик моддалар эрийди, шунинг учун ҳам эрувчанликни камайтириш мақсадида унга, кўпинча, чўкма билан мос иони бўлган электролит киритилади. Бундай суюқлик *ювадиган суюқлик* ҳисобланади. Ювадиган суюқликни танлашда ҳам чўкманинг эрувчанлигини оширадиган моддалардан фойдаланмаслик керак.

13.5. Гомоген чўктириш. Кристалл чўкмалар ҳосил қилиш учун кейинги йилларда гомоген чўктириш (ҳосил бўлувчи реагентлар) усулидан фойдаланиш афзаллигини 8.4-бандда таъкидлаб ўтган эдик. Бунда чўктирувчи "яширин шаклда" эритмага киритилиб, секин парчаланадиган моддадан ҳосил бўлиши керак. Қўшилган модданинг секин-аста парчаланиши натижасида чўктирувчи ҳосил бўлиб, у эритманинг бутун ҳажмида бир текис тақсимланади. Чўктирувчининг концентрацияси чўкма ҳосил бўлиш жараёнида, одатда, жуда кичик бўлади, шунинг учун ҳам механик аралаштириш талаб этилмайди ва кристаллизация марказлари ҳосил бўлиш тезлиги секин бўлади. Буларнинг ҳаммаси айрим кристалларнинг ўсишига имкон беради. Бу вақтда ички адсорбция таъсири камаяди.

Ҳосил бўлувчи реагентлар усулининг қўлланилишини қуйидаги уч мисолда қараб чиқамиз:

1. Чўктирилувчи металл тузи эритмасига шунча миқдор кислота қўшилиши керакки, бунда эритмага қўшилган чўктирувчи металл иони билан чўкма ҳосил қилмасин. Сўнгра эритмага уротропин ёки мочеви-на қўшиб қиздирилса, кислота бу модда таъсиридан секин-аста бирикмага боғланади. Шундай қилиб, ионнинг чўкиши учун оптимал шароит яратилади. Бу тенгламалар билан қуйидагича тасвирланиши мум-

кин:



Шу йўсинда CaC_2O_4 , алюминий оксихинолинат каби чўкмалар олинади.

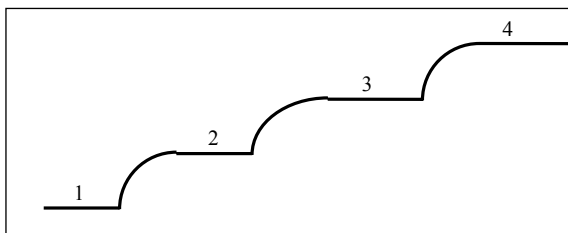
2. Чўктирилувчи ион олдин барқарор комплексга боғланади, бунда чўктирувчи қўшилганда чўкма ҳосил бўлмайди. Сўнгра комплекснинг секин парчаланиши учун шароит яратилади. Масалан: барийни ЭДТА- Na билан ишқорий муҳитда комплекслаб, эритмага сульфат қўшилади, бунда BaSO_4 чўкмага тушмайди. Секин-аста муҳитни кислоталикка ўтказиб бориб, ЭДТА- H ҳосил бўлишини таъминлаб, Ba^{2+} иони ҳосил қилинади. Фақат шундан кейингина BaSO_4 чўқади.

3. Чўктирилувчи ион эритмасига эркин чўктирувчи эмас, балки бошқа, уни ҳосил қилувчи, модда қўшилади. Масалан, барийни чўктириш учун эритмага $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ қўшилса, $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ ион секин-аста SO_4^{2-} ионига айланади. Бирок, чўктирувчини сульфат кислотага эфир шаклида киритиш кенг тарқалган. Сульфат кислотанинг эфирлари иситилганда секин гидролизланади. Гидролиз натижасида ҳосил бўлган сульфат иони эса, чўкишни таъминлайди. Мисол тариқасида барийни диметилсульфат таъсирдан чўктиришни қараб чиқсак, жараён қуйидагича тасвирланиши мумкин:

$$\text{Ba}^{2+} + (\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \downarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+$$
$$(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{SO}_4$$

13.6. Термогравиметрия махсус термотарозилар (дериватографлар) ёрдамида амалга оширилади. Бунда объектнинг массаси ҳароратга боғлиқ равишда (13.1-чизма) ўзгаради.

Муайян ҳароратда объект тегишли массага эга (1), ҳарорат кўтарилганда, ундан пастроқ ҳароратда ҳайдаладиган модда чиқиб кетиши натижасида унинг массаси ўзгаради (2, 3, 4). Бу ўзгаришларни эгри чизиқ шаклида автоматик қайд қилиш мумкин.



13.1-чизма. Дериватограмма (термолиз эгри чизиги).

Бу эгри чизиқ асосида объектнинг таркиби ва ундаги моддалар миқдори ҳақида маълумотлар олинади. Кўп тарқалган тарозилардан

бири Шевенар тарозиси бўлиб, у горизонтал шайинли таянч нуқтаси марказда бўлган тарозидир. Шайиннинг бир четида вертикал туткичада палла жойлашган бўлиб, туткич ва палла найсимон печ ичида бўлади. Печнинг ҳарорати кўтарилади. Шайиннинг иккинчи учига эса ойнача ўрнатилган. Лампочкадан тушган нур ойначадан қайтиб айланувчи барабанга ўралган фотоқоғозга тушади. Шайин мувозанатда бўлганда нур горизонтал чизиқ чизади, мувозанат бузилиши билан ҳарорат таъсиридан модда таркиби ўзгара бошлаган пайтдан бошлаб чизиқнинг кўриниши ўзгаради.

Чизиқ кўринишининг (1) ўзгариши (чизма) модда таркибининг ўзгаришини (2), (3) ва ҳ.к. тасвирлайди. Термолиз эгри чизигини текшириш модданинг иссиқликка бўлган муносабати, унинг барқарорлиги билан ҳарорат орасидаги боғлиқлик ва ҳ.к. лар ҳақида маълумот беради. Термогравиметрия моддалар миқдорини аниқлаш мақсадида кам қўлланилади. Унинг анализда қўлланилишига мисол тарикасида алюминий гидроксиднинг тўлиқ сувсизлантирилишига ҳарорат ва чўктирувчи таъсирини ўрганишни келтириш мумкин. NH_4OH ёрдамида чўктирилган $\text{Al}(\text{OH})_3$ 1000°C дан юқорида тўлиқ сувсизланади. $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ ёки $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ ёрдамида чўктирилган алюминий гидроксид эса 420°C яқинида сувсизланади.

13.7. Гравиметрик анализ натижаларини ҳисоблаш. *Анализ қилинадиган модда тортимини ҳисоблаш* учун қуйидаги формуладан фойдаланилади: $a = \frac{p \cdot M_A \cdot \xi}{q \cdot M_{A_1}}$, бу ерда a – тортимнинг массаси; p ва q

- стехиометрик коэффициентлар; M_A – аниқланадиган модданинг моляр массаси; ξ – кристалл чўкма учун 0,5 ва аморф чўкма учун 0,1 деб олинади; M_{A_1} – гравиметрик шаклнинг моляр массаси.

Чўктирувчи эритмасининг ҳажмини ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади: $V_B = \frac{1,5 \cdot p \cdot M_B \cdot a \cdot 100}{q \cdot M_A \cdot c \cdot \rho}$, бу ерда M_B – чўктирувчининг моляр массаси; V_B – чўктирувчи эритмасининг ҳажми, мл; c – чўктирувчи эритмасининг концентрацияси; ρ – чўктирувчи эритмасининг зичлиги.

Чўктириш усули ёрдамида аниқлаш натижасини (z) ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади: $m_A = a_{A_1} \cdot F_B = \frac{a_{A_1} \cdot p \cdot M_A}{q \cdot M_{A_1}}$, бу

ерда m_A – аниқланадиган модда массаси, z ; a_{A_1} – аниқланадиган модда гравиметрик шаклининг массаси, z ; F_B – гравиметрик анализ омили,

$$F_B = \frac{p \cdot M_A}{q \cdot M_{A_1}}$$

Анализ натижасини фойизларда ҳисоблаш учун қуйидаги формуладан фойдаланилади: $x_A = \frac{a_{A_1} \cdot F_B \cdot 100}{a} \%$

Ажратиш ва ҳайдаш усуллари ёрдамида аниқлаш натижалари:

$$x = \frac{a_{A_1} 100}{a}, \%$$

билвосита ҳайдаш усули ёрдамида аниқлаш натижаси: $x = \frac{(a - a_1)}{a} \cdot 100$,

% формулалар асосида ҳисобланади (бу ерда a_1 – аниқланадиган учувчан таркибий қисм ҳайдалгандан кейин қуйдирилган ёки қуририлган модда массаси, %).

13.8. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Микдорий анализнинг қандай усуллари мавжуд ва улар нималарга асосланган?
2. Микдорий анализнинг қандай вазифаларини айтиб бера оласиз?
3. Гравиметрия усулининг моҳияти нимада?
4. Воллометрлик анализ нимага асосланган ва қандай максалларда қўлланилади?
5. Гравиметрия усулининг қандай кўринишлари мавжуд?
6. Гравиметрия ва титриметрия усулларига қиёсий тавсиф беринг
7. Бевосита ва билвосита гравиметрик аниқлашларнинг моҳиятини тушунтиринг.
8. Гравиметрик чўктириш усули нимага асосланган?
9. Гравиметрик ҳайдаш ва ажратиш усуллари нимага асосланган?
10. Чўктириладиган ва тортиладиган шаклларга қандай талаблар қўйилади?
11. Гравиметрияда хатоларнинг қандай манбалари бор?
12. Кристалл чўкмаларнинг гравиметриядаги ўрни нимада?
13. Фильтр қоғози, ювадиган суюқлик ва чўктирувчилар қандай танланади?
14. Қайта ҳисоблаш (гравиметрик анализ) омили нима?
14. Термогравиметриянинг моҳияти нимада? У қаерларда ишлатилади?
16. Гравиметриянинг қўлланилиши ва натижаларини ҳисоблаш.
17. Таркибида 90 % мағний карбонат ва 10 % карбонатсиз ва қуйдирилмайдиган киришмалар бўлган магнезит таркибидаги карбонат микдорини аниқлаш учун ундан қандай тортим намунаси олиниши керак?
18. Таркибида тахминан 15 % намлиги бўлган бўр таркибидаги СаО микдорини аниқлаш учун қанча масса тортим олиш керак?
19. Таркибида 25 % намлиги ва эримайдиган аралашмалари бўлган бўрни эритиш учун 0,5 N HCl эритмасидан қанча ҳажми керак бўлади?
20. 1,0098 г мармарни 250 мл ҳажмли колбада эритиб тайёрланган эритманинг 50 мл дан кальцийни тўла чўктириш учун қанча масса $H_2C_2O_4 \cdot 2H_2O$ олиш керак?
21. Таркибида тахминан 70 % кумуш бўлган қотишманинг 2 г торtimi 500 мл да эритилди. Шу эритманинг 25 мл дан кумушни тўла чўктириш учун зичлиги 1,018 г/мл бўлган HCl эритмасидан неча мл керак бўлади?
22. Массаси 1,2408 г бўлган олтин буюм намунаси торtimi таркибидаги олтиннинг масса улушини аниқлаш учун намуна нитрат кислотада эритилди. Эрмай қолган олтиннинг массаси чўкма қуришти, қуйдирилганидан кейин 1,0770 г келди. Олтиннинг масса улуши қандай бўлган?

23. Тошқўмир таркибидаги учувчан моддаларни аниқлаганда қуйидаги натижалар олинган: тигелнинг массаси: 5,2346 г; тигель билан намуна тортимининг массаси: 6,3265 г; тигелнинг намуна билан учувчан моддаларни ҳайдагандан кейинги массаси: 6,1096 г. Намунадаги учувчан моддаларнинг масса улушини ҳисобланг.
24. Агар 0,5432 г магнитли темиртош намунасида 0,4216 г Fe_2O_3 олинган бўлса, ундаги темирнинг масса улушини ҳисобланг.
25. Массаси 1,8768 г бўлган мармар намунасидаги магний, кальций ва темирни аниқлаш вақтида қуйидаги натижалар олинган: 0,0867 г $\text{Mg}_2\text{P}_2\text{O}_7$, 0,0386 г Fe_2O_3 ва 1,9548 г CaSO_4 . Намунадаги магний, кальций ва темирнинг масса улушларини аниқланг.
26. Умумий массаси 0,2450 г бўлган натрий ва калий хлоридлари аралашмасидан 0,5700 г кумуш хлорид чўкмаси олинган бўлса, аралашмадаги таркибий қисмларнинг масса улушларини топинг.
27. Кумуш хлорид ва кумуш бромид аралашмасида 64,25 % кумуш бор. Шу аралашмадаги бром ва кумуш бромиднинг масса улушлари топилсин.

14. ТИТРИМЕТРИЯ

Титр, титрлаш. Қўлланиладиган реакциялар асосида титрлаш усулларининг бўлиниши: протолитометрия, оксредметрия, комплексиметрия, чўктириш. Титрлашни бажариш тартиби бўйича титрлаш усуллари: бевосита, тескари, билвосита, реверсив. Титрлаш учун намуна олиш бўйича титрлаш усуллари: пипеткалаш, айрим намуналар усуллари. Титриметрик анализда қўлланиладиган реакцияларга талаблар. Стандарт, ши ва титрланган эртмалар, титрант. Тайёрланган ва аниқланган титр, аниқланувчи модда бўйича титр. Бирламчи ва иккиламчи стандартлар, фиксаналлар. Титрлашнинг эквивалентлик ва охириги нуқталари. Титрлаш натижаларини ҳисоблаш.

14.1. Титриметрик анализ берилган аниқланувчи модда билан

бўлган реакцияга сарфланган реагентнинг ҳажмини ўлчашга асосланган усулдир.

Титриметрик анализ 1928 йилда Гей-Люссак томонидан барий эритмаси ёрдамида сульфатни аниқлаш жараёнида кашф қилинган бўлиб, унда титр тушунчасига дуч келамиз. $Tитр$ – бир миллилитр эритмадаги эриган модданинг граммлар сони: $T = \frac{m}{V}$ бўлиб, титрлаш

сўзи $титр$ сўзидан олинган. Тор маънода, титри маълум эритма ёрдамида титри номаълум эритманинг титрини (оқибат натижада ундаги модда миқдорини) аниқлаш амалига $титрлаш$ дейилади. Кенг маънода, титрлашга фақат модда миқдорини аниқлаш эмас, балки унинг физик-кимёвий катталикларини аниқлаш ҳам киради. Титрлашнинг моҳияти қуйидагидан иборат: аниқланувчи А модда эритмасига концентрацияси жуда аниқ бўлган В реактивдан оз-оздан қўшиб борилади. Титрлаш А ва В моддаларнинг эквиволяр миқдорларигача давом эттирилади. Аниқ концентрацияли В реагент *стандарт эритма* деб аталади. Аниқланувчи модда миқдорига титрантнинг миқдори эквивалент бўлганда титрлаш тўхтатилади, мана шу пайтга тўғри келадиган нукта *эквивалентлик нуктаси* деб аталади. Эквивалентлик нуктаси турли усуллар ёрдамида аниқланади. Агар эквивалентлик нуктаси индикатор рангининг ўзгариши ёрдамида аниқланса, бу вақтдаги титрлашни тўхтатиш нуктасига *титрлашнинг охириги нуктаси* деб айтилади. Эквивалентлик нуктасида аниқланувчи А модда ҳам, титрант В ҳам назарий жиҳатдан эркин ҳолда бўлмайди. Бироқ, титриметрик анализда ишлатиладиган реакциялар ҳам маълум даражада қайтар бўлади. Бинобарин, таъсирлашувчи моддалар эквивалентлик нуктасида ҳам амалда охиригача таъсирлашмайди. Шу боис эквивалентлик нуктаси титрлашнинг охириги нуктасига, кўпинча, мос келмайди. Индикаторлар рангининг ўзгариши ҳам эквивалентлик нуктасига аниқ тўғри келмайди. Шуларнинг ҳаммаси эквивалентлик нуктасига титрлашнинг охириги нуктаси мос келмаслигини кўрсатади.

14.2. Титриметрик анализ усуллари. Титрлаш усуллари қўлланиладиган реакциялар, титрлаш амалини бажариш тартиби, титрлаш учун намуна олиш турлари бўйича қатор усулларга бўлинади. Титриметрик анализ *қўлланиладиган реакцияларнинг* турлари бўйича: 1) кислота-асосли титрлаш, протолитометрия (кислота-асосли реакциялар); 2) оксредметрия: оксидметрия, редоксметрия, редуктометрия (оксидланиш-қайтарилиш реакциялари); 3) чўктириш усуллари (чўктириш реакциялари); 4) комплексиметрия (комплекслар ҳосил бўлиш реакциялари) усулларига бўлинади. Титриметрик анализда қўлланиладиган реакцияларга қуйидаги *талаблар* қўйилади: 1) реак-

цияга киришувчи моддалар қатъий стехиометрик нисбатларда таъсирлашишлари керак; 2) реакция тез ва охиригача бориши керак; 3) аниқланувчи модда таркибида бўлган бегона моддалар титрлашга халақит бермаслиги керак; 4) эквивалентлик нуқтаси у ёки бу усул ёрдамида жуда аниқ топилиши керак; 5) реакциялар имкони борича уй хароратида ўтиши керак; 6) титрлаш давомида рақобат реакциялари содир бўлмаслиги керак.

Эквивалентлик нуқтасини индикаторлар, рангли эритмалар рангининг ўзгариши (*визуал усуллар*) ва турли асбоблар (*инструментал усуллар*) ёрдамида аниқланади. Қуйида эквивалентлик нуқтасини аниқлаш усуллари санаб ўтилган: 1) визуал (кўз билан кузатиш) усуллар (индикаторли ва индикаторсиз); 2) кондуктометрия – электр ўтказувчанликнинг ўзгариши; 3) потенциометрия – электрод потенциалининг ўзгариши; 4) амперометрия – диффузион токнинг ўзгариши; 5) фотометрия - оптик зичликнинг ўзгариши; 6) радиометрия – радиоактивликнинг ўзгариши ва бошқалар.

Титриметрик анализ *бажарилиши тартибига* кўра қуйидагиларга бўлинади: бевосита, тескари, билвосита ва реверсив. *Бевосита титрлашда* аниқланувчи А модданинг эритмаси В реагент эритмаси билан титрланади. *Тескари титрлашда* аниқланувчи А модданинг маълум ҳажмли эритмасига аниқ концентрацияли В реагент эритмасидан мўл миқдор қўшилади ва унинг ортиқча миқдори бошқа бирор А' титрант билан титрланади. Шу асосда аниқланувчи модданинг миқдори топилади. Масалан: HCl ни аниқлаш учун унга AgNO₃ дан мўл миқдори қўшилади ва AgNO₃ нинг қолган қисми NH₄SCN билан титрланади. *Билвосита титрлашнинг* бир неча кўринишлари мавжуд. Ҳосил бўлган С моддани титрлашда аниқланувчи А модда эритмасига бирор В реагент қўшилади, натижада янги С' модда ҳосил бўлади. Ана шу ҳосил бўлган С' моддани асосий титрант билан титрлаб, аниқланувчи модданинг миқдори баҳоланади. *Реверсив титрлашда* аниқланувчи А модданинг эритмаси билан стандарт В модда эритмаси титрланади. Масалан, HCl нинг эритмаси билан аниқ концентрацияли Na₂B₄O₇·10H₂O эритмасини титрлаб HCl нинг титри аниқланади. Реверсив титрлаш билан тескари титрлаш тушунчаларини аралаштирмаслик керак.

Титриметрик анализ титрлаш учун *намуна олиш тартибига* кўра пипеткалаш ва айрим намуналар усулларига бўлинади. *Пипеткалаш усули* сақланганда ўз титрини (концентрациясини) ўзгартирмайдиган, барқарор моддаларнинг эритмаларидан намуналар олиш учун ишлатилади. Бунда намуна маълум ҳажмли пипетка ёрдамида олинади. Олинган бу намуна *аликвот қисм* деб юритилади. *Айрим намуналар усули*

енгил учувчан, тез парчаланадиган, бекарор моддалардан намуна олиш учун ишлатилади. Бу усулда намуна олиш учун махсус шиша пуфаклардан фойдаланилади. Намуна олишдан олдин шиша пуфакнинг массаси ўлчанади, унинг массаси шприц ёрдамида намуна киритилгандан ва пуфакнинг оғзи кавшарлангандан кейин яна ўлчанади. Массалар фарқи бўйича намунанинг массаси аниқланади. Бу усулда пуфакларсиз ҳам намуна олиш мумкин. Намуна олиш текшириладиган модданинг хусусиятларига боғлиқ.

14.3. Стандарт эритмалар тайёрлаш. Титриметрик анализда асосий эритма сифатида *титрланган ёки стандарт эритмалар* ишлатилади. Бундай эритмага *иш эритмаси* деб ҳам айтилади. Стандарт эритмалар: бирламчи стандартлар, иккиламчи стандартлар ва фиксаналлардан тайёрланади. *Бирламчи стандартлар* деб: кристалл тузилишига эга бўлган, муайян кимёвий формулага жавоб берадиган; кимёвий таркиби формуласига мос келадиган; таркибида бегона моддалар бўлмаган; агар бегона моддалари бўлса, уни бегона моддалардан тозалашнинг энгил усули бўлган; гигроскопик бўлмаган, лекин танланган эритувчида яхши эрийдиган; сақлаганда ўз титрини ўзгартирмайдиган, барқарор; эквивалентининг моляр массаси имкони борича қатга бўлган моддаларга айтилади. Модда эквивалентининг моляр массаси қанча қатга бўлса, тортиш хатоси шунча кичик бўлади ва иш эритмасининг титри шунча аниқ бўлади.

Иш эритмалари бирламчи стандартнинг аниқ намунасида:

$$T = \frac{m}{V}, \text{ г/мл, тайёрланган титр};$$

ёки иккиламчи стандартлардан $N_1V_1 = N_2V_2$; $N_2 = \frac{N_1V_1}{V_2}$; $T = \frac{NЭ}{1000}$,

(г/мл — ўрнатилган, аниқланган титр) тайёрланади. Иш эритмасини иккиламчи стандартлар (бирламчи стандартларга қўйиладиган талабларга жавоб бермайдиган моддалар) асосида тайёрлаганда, унинг концентрацияси тахминий бўлади. Тахминий концентрацияли эритманинг титри бирламчи стандарт эритмаси ёрдамида ўрнатилади. Агар махсус корхоналар томонидан ишлаб чиқарилган стандарт намуналар — *фиксаналлар* бўлса, иш эритмасини фиксаналлардан тайёрлаш қулай. Бунинг учун фиксанал ампуласи яхшилаб ювилгандан сўнг ампуланинг ичига ботиб кирган учларидан биттаси 1 л ҳажмли ўлчов колбаси бўғзига ўрнатилган воронкадаги шиша “синдиргич” ёрдамида синдирилади. Шиша синикларининг мумкин қадар ўлчов колбасига тушиб кетишининг олди олинади. Фиксанал ичидаги модда суюқ бўлса, унинг колбага оқиб тушиши кутиб турилади. Шундан кейин ампула-

нинг ичи (унинг иккинчи учи ҳам синдиргич билан синдирилгандан сўнг) дистилланган сув билан яхшилаб ювилади.

14.4. Титриметрик анализ натижаларини ҳисоблаш. *Эритмаларнинг концентрациялари ва уларни ифодалаш усуллари.* Эритмаларнинг концентрациялари куйидагича ифодаланади:

$$1) \text{ Масса улушли (фойиз) эритмалар: } c = \frac{m_1}{m_1 + m_2} 100 = \frac{a_1}{g} 100 \%,$$

бу ерда m_1 – эриган модда массаси, g ; m_2 – эритувчи массаси, g ; g – эритма массаси, g .

$$2) \text{ Моляр эритмалар: } c_M = \frac{n}{V} = \frac{m}{MV}, \text{ бу ерда } n \text{ – моллар сони, } V \text{ –}$$

эритма ҳажми, л, M – эриган модданинг моляр массаси, г/моль.

$$3) \text{ Нормал эритмалар: } c_N = N = \frac{n_N}{V} = \frac{m}{\Delta V}, \text{ бу ерда } n_N \text{ – эквивалент-}$$

моллар сони; Δ – эриган модда эквивалентининг моляр массаси; N – эритма нормаллиги.

$$4) \text{ Титрланган эритмалар: } T = \frac{m}{V} = \frac{N\Delta}{1000} \text{ г/мл.}$$

Ҳисоблаш усуллари. 1. *Аниқланувчи модда миқдорини реактивнинг стандарт (титрланган) эритмаси нормаллиги орқали ҳисоблаш.* Масалан, $N_1 = \Delta$ нормаллик V_1 ҳажмдаги НСІ эритмаси нормаллиги c_N , ҳажми V бўлган NaOH эритмаси билан титрланди, дейлик. Энг аввало, N_2 ни аниқлаш керак, бунинг учун $N_1 V_1 = N_2 V_2$ формуладан фойдаланилади: $N_2 = \frac{N_1 V_1}{V_2}$.

N аниқланганидан кейин $T = \frac{N\Delta}{1000}$, г/мл, формула ёрдамида T аниқланади. T аниқлангандан кейин эса $m = TV = \frac{N\Delta}{1000} V$ формула асосида модда массаси m аниқланади.

2) *Аниқланувчи модданинг миқдорини реактивнинг стандарт (титрланган) эритмаси титри орқали ҳисоблаш.* Масалан, H_2SO_4 нинг $V_{H_2SO_4}$ миллилитрини титрлашга титри T_{NaOH} бўлган эритмасидан V_{NaOH} миллилитри сарфланган. Энг аввало, NaOH нинг умумий миқдорини топамиз: $m_{NaOH} = T_{NaOH} V_{NaOH}$.

Агар $\Delta_{H_2SO_4}$ га Δ_{NaOH} тўғри келса, $m_{H_2SO_4}$ га m_{NaOH} тўғри келиши керак, бундан аниқландиган кислота массаси ва титри ҳисобланади:

$$m_{H_2SO_4} = \frac{\Delta_{H_2SO_4} m_{NaOH}}{\Delta_{NaOH}} \text{ ва } T_{H_2SO_4} = \frac{m_{H_2SO_4}}{V_{H_2SO_4}}.$$

Титрни (T) топгандан кейин, уни эритманинг умумий ҳажмига кўпайтириб, H_2SO_4 нинг умумий миқдорини ҳисоблаш мумкин.

3) *Аниқланувчи модданинг миқдорини аниқланаётган модда бўйича олиндиған титр билан ҳисоблаш.* Аниқланаётган модда бўйича олиндиған титр граммлар билан ифодаланади, унинг миқдори 1 мл стандарт эритмадаги модда миқдorigа эквивалент бўлади:

$$T_{B/A} = \frac{T_B \cdot \mathcal{E}_A}{\mathcal{E}_B}$$

бу ерда \mathcal{E}_B - стандарт модда эквивалентининг моляр мас-

саси; $T_{B/A}$ - модда стандарт эритмасининг 1 мл га аниқланувчи модданинг неча grammi тўғри келишини кўрсатади. \mathcal{E}_A - аниқланувчи модда эквивалентининг моляр массаси, T_B - стандарт модданинг титри, $T_{B/A}$ - аниқланаётган модда бўйича олиндиған титр.

$T_{B/A}$ қиймат асосида модданинг массаси: $m_A = T_{B/A} V_B$.

4) *Аниқланувчи модданинг миқдорини тузатиш коэффициентини ёрдамида ҳисоблаш.* Тузатиш коэффициентини (K_B) берилдиған стандарт (титрландиған) эритма ҳақиқий нормаллиги ёки титри унинг назарий нормаллиги ёки титрдан неча марта катта ёки кичиклигини кўрсатади:

$$K_B = \frac{N_{амал}}{N_{наз}} = \frac{T_{амал}}{T_{наз}}$$

Тузатиш коэффициентини катталигини била туриб, аниқланувчи модданинг назарий нормаллигини ёки титрдан фойдаланиб, унинг умумий миқдорини топиш мумкин, чунки назарий нормаллик ёки титрнинг тузатиш коэффициентига кўпайтмаси эритманинг амалдаги ҳақиқий нормаллиги ёки титрига тенг: $K_B N_{наз} = N_{амал} \cdot T_{наз} K_B = T_{амал}$.

$N_{амал}$ ёки $T_{амал}$ ни билатуриб, m ни аниқлаш мумкин:

$$m = \frac{N_{амал} \cdot \mathcal{E}_k}{1000} = T_{амал} V_k$$

5) *Тескари титрлаш усули* ёрдамида аниқланувчи модданинг миқдорини аниқлашда ҳисоблашлар юкоридагилардан бирмунча фарк килади. Ҳисоблаш қуйидаги икки усул бўйича бажарилади:

Биринчи усул бўйича: 1) Аввало, аниқланувчи модда билан реакцияга киришдиған мўл миқдор қўшилдиған реактив эквивалентининг моллар сони топилади:

$$n_{B_1} = \frac{N_B V_B}{1000}$$

2) Сўнгра ортиқча миқдор В реактив билан реакцияга киришдиған стандарт эритма А' эквивалентининг моллар сони топилади:

$$n_{A_1} = \frac{N_{A'} V_{A'}}{1000}$$

3) Шундан сўнг аниқланувчи модданинг экв. моллар сони топилади (у В модданинг А билан реакцияга кирдиған экв. моллар сонига тенг).

$$n = n_B n_A.$$

4) Ниҳоят, аниқланувчи модданинг массаси (z) топилади:

$$m_A = n_A \Delta_A = (n_B - n_A) \Delta_A = \frac{N_B V_B - c_{NA} V_A}{1000} \Delta_A.$$

5) Модданинг фойиз миқдори қуйидагича ҳисобланади:

а) айрим намуналар усули учун: $x_A = \frac{N_B V_B - c_{NA} V_A}{1000} \Delta_A \frac{100}{a}.$

б) пипеткалаш усули учун: $x_A = \frac{N_B V_B - c_{NA} V_A}{1000} \Delta_A \frac{V_k 100}{V_a}.$

Иккинчи усул бўйича аниқланувчи модда эритмасининг V_A миллилитрига В модда эритмасидан V_B миллилитр (мўл миқдор) қўшилган ва реакциядан кейин қолган В модданинг ортиқча қисми стандарт модда А' нинг $V_{A'}$ миллилитри билан титрланган, дейлик.

1) Ортиқча миқдор В модда эритмасининг А' билан реакцияга киришган қисмининг ҳажмини топиш: $V'_B = \frac{N_A V_A}{N_B}.$

2) В модданинг А модда билан реакцияга киришган қисмининг ҳажмини топиш: $V''_B = V_B - V'_B$

3) А модда эритмасининг нормаллигини топиш: $N_A = \frac{N_B V''_B}{V_A}.$

4) А модда эритмасининг титрини топиш: $T_A = \frac{N_A \Delta_A}{1000} = \frac{N_B V''_B \Delta_A}{1000 V_A}.$

5) А модданинг граммлар сонини топиш: $m_A = T_A V_A = \frac{N_B V''_B \Delta_A V_k}{1000 V_A}.$

6) А модданинг фойиз миқдорини топиш: $x_A = \frac{N_B V''_B \Delta_A V_k 100}{1000 \cdot V_a a}.$

Зарур ҳолларда бошқа ҳисоблаш усулларида ҳам фойдаланилади.

14.5. Мавзунинг мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Титр нима? Титрлаш деганда нима тушунилади? Титрлашнинг қандай усуллари биласиз?
2. Протолитометрия, оксредметрия, комплексметрия, чўктириш усуллари қандай усуллар?
3. Бевосита, тескари, билвосита, реверсив титрлашлар нима?
4. Пипеткалаш, айрим намуналар усуллари қай вақтларда қўлланилади, уларнинг моҳияти нималардан иборат?
5. Стандарт, иш, титрланган эритмалар қандай тайёрланади? Титрант нима?
6. Тайёрланган ва аниқланган титр, аниқланувчи модда бўйича титр тушунчаларининг моҳияти нимада? Уларнинг формулаларини келтиринг.
7. Бирламчи стандартларга қандай талаблар қўйилади?
8. Иккиламчи стандартлар нима ва улардан стандарт эритмалар қандай тайёрланади?
9. Фиксаналлар нима? Улар ёрдамида стандарт эритма қандай тайёрланади?
10. Титрлашнинг эквивалентлик ва охириги нуқталари нима билан фарқланади?
11. Титрлашнинг охириги нуқтасини аниқлашнинг қандай усуллари биласиз?

12. Титрлаш натижаларини ҳисоблашнинг асосий усулларини келтиринг.
13. Ҳажми 15,00 *мл* бўлган $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нинг 0,1 N эритмасини титрлаш учун 18,26 *мл* хлорид кислота сарфланган бўлса, кислотанинг нормаллиги ва титрини топинг.
14. Стандарт эритма тайёрлаш учун 2,9874 *г* бирламчи стандарт намунаси олиниб, 1000 *мл* ҳажмли ўлчов колбасида эритилди ва эритманинг ҳажми колбанинг чизигига етказилди. Ҳосил бўлган эритманинг титрини топинг.
15. Массаси 0,01478 *г* $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ни титрлаш учун 23,46 *мл* хлорид кислота эритмаси сарфланган. Кислота эритмасининг титри, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бўйича титри ва нормаллиги топилсин.
16. 0,05 N $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ нинг иш эритмасидан 500 *мл* тайёрлаш учун шу модданинг кимёвий тоза нусхасидан неча грамм олиш керак?
17. Қотишмадаги кумушнинг микдорини аниқлаш учун унинг 2,4584 *г* тортимидан 200 *мл* эритма тайёрланди. Шу эритмадан 25 *мл* аликвот қисм олиниб, унга 0,1 N NaCl эритмасидан 20 *мл* қўшилди. Ҳосил бўлган аралашмани титрлаш учун AgNO_3 нинг 0,1 N стандарт эритмасидан 6,56 *мл* сарфланди. Текшириш учун олинган намуна таркибида неча фойиз кумуш бўлган?
18. 500 *мл* 0,1 N натрий тетраборатнинг эритмасини тайёрлаш учун таркибида 98,94 % $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ бўлган моддадан неча грамм тортиб олиш керак?
19. 3,8260 *г* массали кимёвий тоза калий хлорид тортими 500 *мл* ўлчамли колбада эритилди. Эритманинг титри, калий хлорид бўйича титри, хлорид бўйича титри топилсин.
20. Титри 0,01268 бўлган йод эритмасида неча грамм йод бор?
21. Натрий ишқори эритмасини титрлаш учун титри 0,003872 бўлган хлорид кислота эритмасидан 26,86 *мл* сарфланган бўлса, ишқор эритмасида неча грамм NaOH бўлган?
22. Ҳажми 1,00 *л* бўлган эритмада 2,8674 *г* калий ишқори бўлса, унинг сульфат кислота бўйича титри қандай бўлади?
23. Натрий хлорид эритмасини титрлаш учун хлорид бўйича титри 0,03678 бўлган кумуш нитрат эритмасидан 21,05 *мл* сарфланди. Эритмада қанча хлорид бўлган?
24. Ҳажми 250 *мл* бўлган ўлчов колбасида 5,08 *мл* хлорид ва фосфат кислоталар аралашмаси эритилди. Олинган эритманинг 20 *мл* ни метилоранж иштирокида титрлаш учун 0,1004 N NaOH эритмасидан 18,56 *мл* сарфланди. Шунча ҳажмли намуна эритмасини фенолфталеин иштирокида титрлаганда 32,86 *мл* ишқор эритмаси сарфланди. Эритмадаги хлорид ва фосфат кислоталар массаларини топинг.
25. Таркибида 19 % аммиак бўлган новшадилнинг қанча массага 0,1200 N NaOH эритмасидан 24 *мл* қўшиб, аммиакни тўлиқ йўқотгунча киздиргандан сўнг, ортиб қолган ишқорни титрлаш учун 25 *мл* 0,1000 N HCl кетади?

15. КИСЛОТА-АСОСЛИ ТИТРЛАШ

Кислота-асосли титрлаш, турлари: ацидиметрия, алкалиметрия, ишчи эритмалари, қўлланилиш соҳалари. Сувда ва сувсиз эритмаларда титрлаш. Титрлаш жараёнида рН қийматининг ўзгариши, титрлаш эгри чизиқлари, уларга таъсир этувчи омиллар. Титрлашнинг охириги нуқтасини топиш. Титрлашнинг эквивалентлик нуқтаси ва титрлаш сакраши. Индикаторлар рангининг ўзгариши. Индикаторларнинг ион, хромофор ва ион-хромофор назариялари, индикаторларнинг ўзгариши соҳалари. Индикатор танлаш. Титрлаш хатолари.

15.1. Кислота-асосли титрлаш (протолитометрия) усуллари сувдаги эритмаларда $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$, сувсиз эритмаларда эса $\text{B} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{BH}^+$ реакциялар билан тасвирланиши мумкин. Протолитометрия усуллари ки-

слота ва асосларнинг миқдорларини аниқлаш имконини беради. Кислотанинг титрланган эритмаси ёрдамида ишқорнинг миқдорини аниқлаш усулига *ацидиметрия* (acid–кислота) ва ишқорнинг титрланган эритмаси ёрдамида кислотанинг миқдорини аниқлаш усулига *алкалиметрия* (alkali–ишқор) дейилади. Протолитометрия усулларидан фойдаланиб, гидролизланиш натижасида кучли ишқор ва кислоталар ҳосил қилувчи тузларни ҳам аниқлаш мумкин. Бу усулларда асосий иш эритмалари сифатида, одатда, HCl , HClO_4 , HNO_3 ёки H_2SO_4 ва ишқорлардан NaOH , KOH , NR_4OH (R – алкил радикал), ишқорий металллар алкоголятлари ишлатилади. Бу моддалар бирламчи стандартларга қўйиладиган талабларга жавоб бермайди. Шунинг учун ҳам уларнинг тахминий концентрацияли эритмалари тайёрланади ва, сўнгра, бу эритмаларнинг концентрациялари (титри) бирламчи стандартларнинг ($\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ёки Na_2CO_3 ва $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) иш эритмалари ёрдамида аниқланади. Кислота-асосли титрлаш усулларида титрлашнинг охириги нуқтаси (эквивалентлик нуқтасига яқин бўлади) турли хил индикаторлар ва физик-кимёвий усуллар ёрдамида аниқланиши мумкин.

15.2. Протолитометрик титрлаш эгри чизиқлари. Титрлаш жараёнида эритманинг pH қиймати эритма ҳажмига ва титрига боғлиқ равишда ўзгаради. Бинобарин, координата системасининг абсцисса ўқиға титрлашнинг турли нуқталаридаги (пайтларидаги) титрант ҳажми (*мл*), ордината ўқиға эса титрлашнинг шу пайтларига тўғри келадиган pH қийматлари қўйилиб, ҳосил бўлган нуқталар ўзаро туташтирилса, титрлаш эгри чизиқлари юзаға келади. *Титрлаш эгри чизиқлари* титрлашнинг турли нуқталарида эритма pH қийматининг ўзгаришини кузатиш, титрлаш жараёниға реакцияға киришаётган моддалар концентрацияси ва температуранинг таъсирини ўрганиш, титрлашнинг охириги нуқтасини аниқлаш ва индикаторни тўғри танлаш имконини беради.

15.2.1. Кучли кислоталарни кучли ишқорлар билан титрлаш. Фараз қилайлик, титрлаш учун 100 *мл* 0,1 N HCl эритмаси олинган, у 0,1 N NaOH эритмаси билан титрланапти. Титрлаш бошланишиға қадар HCl 0,1 N эритмасининг pH қиймати $pH = -\lg c_{\text{HCl}} = -\lg 10^{-1} = 1$ бўлади. 0,1 N HCl эритмасиға 50; 90; 99,9 *мл* 0,1 N NaOH эритмаси қўшилганда, шу эритманинг pH қиймати қандай ўзгаришини қараб чиқамиз. 50 *мл* 0,1 N NaOH эритмаси қўшилганда, 50 *мл* HCl эритмаси нейтралланмай қолган бўлади. 90 *мл* NaOH эритмаси қўшилганда, 10 *мл* HCl эритмаси; 99 *мл* NaOH эритмаси қўшилганда, 1 *мл* HCl эритмаси, 99,9 *мл* NaOH эритмаси қўшилганда эса 0,1 *мл* HCl эритмаси нейтралланмай қолган бўлади. Бу ўзгаришларни 15.1-жадвалға киритсак ва тегишли катталикларни ҳисобласак, қуйидаги қийматлар ҳосил

бўлади.

15.1-жадвал

0,1 N HCl эритмасини 0,1 N NaOH эритмаси билан титрлаш

Қўшилган NaOH хажми, мл	Қолган HCl ёки ортган NaOH хажми, мл	$[H^+]$	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 мл NaOH	$2 \cdot 10^{-10}$	9,7	27	4,3
101	1 мл NaOH	$2 \cdot 10^{-11}$	10,7	1,1	3,3
110	10 мл NaOH	$2,1 \cdot 10^{-12}$	11,7	0,11	2,3

Ишқор эритмасини қўшиш жараёнида эритманинг хажми ортиб боради, бунинг натижасида эритмадаги $[H^+]$ ва pH ҳам ўзгаради. Кислотанинг турли нукталардаги концентрациясини (c_{HCl}) аниқлаш учун куйидаги формуладан фойдаланадилар:

$$c_{HCl} = \frac{V_{HCl} - V_{NaOH}}{V_{HCl} + V_{NaOH}} N_{HCl}$$

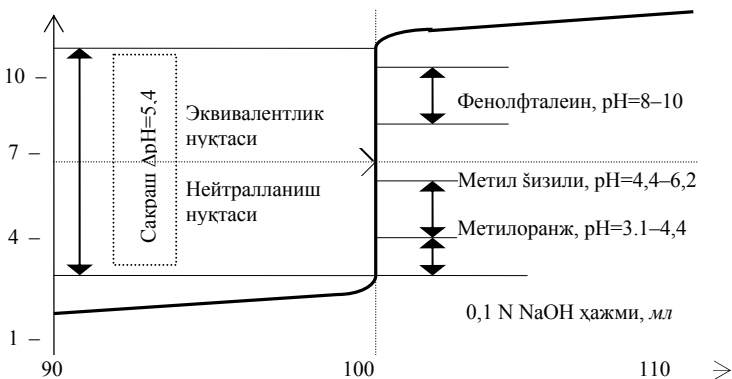
Эквивалент нуктадан кейин эса эритмада OH^- иони концентрацияси ортиб боради, шунинг учун бу пайтда c_{NaOH} аниқланади:

$$c_{NaOH} = \frac{V_{NaOH} - V_{HCl}}{V_{NaOH} + V_{HCl}} N_{NaOH}$$

Олинган натижаларни $pH = -\lg c_{HCl}$ ва $pOH = -\lg c_{NaOH}$ формулаларга қўйиб, pH ва pOH қийматларни ҳисоблаш мумкин. Агар 100 мл 0,1 N HCl эритмасига 100 мл 0,1 N NaOH эритмаси таъсир эттирилса, $pH = pOH = 7$ бўлади. Шунинг ҳам айтиш керакки, pH 4,3 дан 7 га етгунча атиги 0,1 мл NaOH эритмаси сарфланади. pH қиймати 1 дан 3,3 га етганда эса 99,0 мл 0,1 N NaOH эритмаси талаб қилинган эди, бу 0,1 дан 1000 марта каттадир. Агар шу эритмага 100,1; 101,0; 110 мл 0,1 N NaOH эритмаси қўшилса, эритма муҳити ишқорий бўлади. Бу вақтда эритманинг pOH қийматини ҳисоблаш керак бўлади. Бунинг учун эса c_{NaOH} ҳисобланади. Олинган қийматлар координата системасида тасвирланса, титрлаш эгри чизиғи (15.1-чизма) юзага келади.

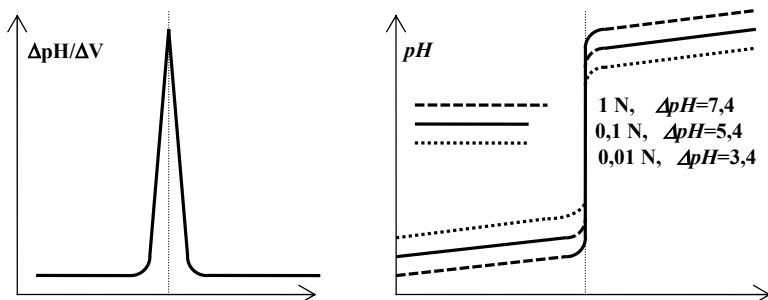
15.2.2. Титрлаш эгри чизиқларининг таҳлили. Титрлашнинг бошида эритманинг pH қиймати аста-секин (кам) ўзгаради; эквивалентлик нуктаси яқинида эса жуда тез (кескин) ва эквивалентлик нуктадан сўнг яна секин ўзгаради. Бошқача қилиб айтганда, титрлашнинг бошида миллилитрлар билан ўлчанган асос миқдори эритма pH қийматини секин ўзгартирса, титрлашнинг эквивалентлик нуктаси

яқинида бир неча томчи ҳам катта аҳамиятга эга бўлади, бу ерда эритманинг pH қиймати жуда тез сакраб ўзгаради. pH қийматининг 1 мл титрант таъсиридан қанчага ўзгаришини $\Delta pH/\Delta V$ катталиқ билан ифодалаш мумкин. ΔpH – титрлашнинг берилган нуқтасида pH нинг ошишидир (pH_2-pH_1 ; pH_3-pH_2 ва ҳоказо); ΔV – шу нуқтадаги қўшилган титрант ҳажмлари фарқи (V_2-V_1 ; V_3-V_2 ва ҳоказо), мл. $\Delta pH/\Delta V$ катталиқ эквивалентлик нуқтасида ўз максимумига эришади. Шунини ҳам айтиш керакки, $\Delta pH/\Delta V$ катталиқ эквивалентлик нуқтаси яқинида қанча катта бўлса, титрлаш шунча аниқ бўлади (15.2-чизма).



5.1-чизма. Кучли кислотани ишбор эритмаси билан титрлаш эгри чизиғи.

Кўриниб турибдики, эритмада 0,1 % титрланмай қолган HCl бўлганда ва 0,1 % NaOH микдори ортиқ бўлганда pH жуда тез, сакраб қўтарилади. Бу ораликда pH бирдан 4,3 дан то 9,7 гача ўзгаради. Эквивалентлик нуқтаси яқинида pH нинг ана шундай кескин ўзгаришига pH сакраши дейилади. pH сакраши қанча катта бўлса, титрлаш натижаси шунча аниқ бўлади.



90 100 110
 NaOH, мл

15.2-чизма. Эквивалентлик нуктаси
 киникинда pH нинг сакраб ўзгариши.

90 100 110
 NaOH, мл

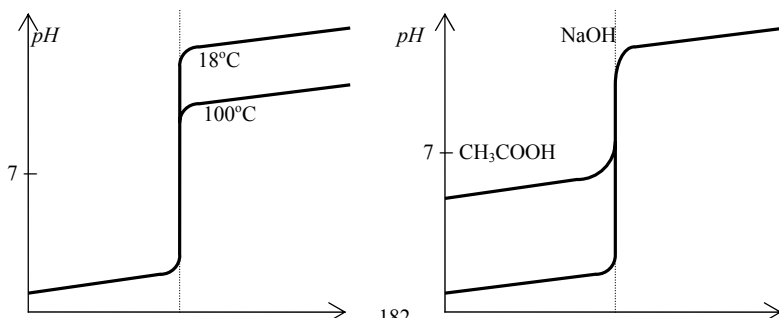
15.3-чизма. Эритма pH сакрашининг кон-
 центрацияга боғлиқлиги.

15.2.3. Титрлаш эгри чизикларига турли омилларнинг таъсири.

Титрлаш 1 N эритмалар ёрдамида бажарилса, HCl ни титрлаш бошлан-
 гунча эритманинг pH қиймати $pH = -lgc_{HCl} - lg1 = 0$ бўлади. Эритмага 90
 мл ишқор эритмаси қўшилганда, унинг pH қиймати 1,3 га, 110 мл
 ишқор эритмаси қўшилганда, эса 12,7 га тенг бўлади. Шундай қилиб,
 pH сакраши 1 N концентрацияли эритмалар учун 7,4 ни ташкил этади.
 Титрлаш 0,1 N эритмалар билан бажарилганда, pH сакраши 5,4 ни
 ташкил этган эди. Агар титрлаш 0,01 N эритмалар ёрдамида бажарил-
 са, pH сакраши 3,4 бўлади (15.3-чизма).

Титрлаш эгри чизигига эритманинг ҳарорати катта таъсир
 кўрсатади. Нейтралланиш нуктасида pH нинг ўзгариши K_H катталиги-
 га боғлиқ бўлиб, агар 18°C да $K_H = 10^{-14}$ (нейтралланиш нуктасида
 $pH = 7$) бўлса, 100°C да $K_H \approx 10^{-12}$ бўлади, бу вақтда нейтралланиш
 нуктасида $pH \approx 6$ га тўғри келади. Демак, титрлашнинг pH сакраши 2
 бирликка камайар экан (15.4-чизма).

15.2.4. Кучсиз кислотани ишқор эритмаси билан титрлаш. Фа-
 раз қилайлик, 100 мл 0,1 N CH_3COOH эритмаси 0,1 N натрий ишқори
 эритмаси билан титрланаётган бўлсин. Маълумки, CH_3COOH кучсиз
 кислота бўлиб, унинг эритмасида $[H^+]$ ни CH_3COOH нинг концентра-
 циясига тенг, деб олиш мумкин эмас. Агар шу эритмага 50; 90; 99;
 99,8; 99,9 мл 0,1 N NaOH эритмаси қўшилса, эритмада эркин
 CH_3COOH дан ташқари натрий ацетат ҳам бўлади. Натижада буфер
 аралашма ҳосил бўлади. Буфер аралашмаларда pH ни $pH = -lgK_{c-ma} - lgc_{c-}$
 $ma + lgc_{myz}$ формула билан ҳисоблаш мумкин. Титрлашнинг турли
 нукталаридаги pK_{c-ma} , lgc_{c-ma} ва lgc_{myz} қийматларни бу формулага
 қўйиб, турли нукталар учун эритманинг pH қийматини топамиз.
 Ҳисобланган қийматлар 15.2-жадвалга киритилса, қуйидагиларни
 кўраимиз.



HCl

90 100 NaOH, мл
15.4-чизма. 0,1 N HCl эритмасини
 0,1 N NaOH эритмаси билан турли ха-
 роратларда титрлаш эгри чизиги.

90 100 NaOH, мл
15.5-чизма. Кучли (HCl) ва кучсиз
 (CH₃COOH) кислоталарни титрлаш эгри
 чизиклари.

Шуни ҳам айтиш керакки, кучсиз кислоталарни кучли асослар билан титрлашда эквивалентлик нуқтасида муҳит ишқорий бўлади ($pH=7,44$), яъни нейтралланиш нуқтаси эквивалентлик нуқтасига тўқри келмайди. Эквивалентлик нуқтасида CH₃COOH нинг ҳаммаси нейтралланган бўлиб, эритмада фақат натрий ацетат бўлади, у сув таъсиридан гидролизланади.

Кўп негизли кислоталарни асослар билан титрлашда босқичли нейтралланишни кузатиш мумкин, бунда эквивалент нуқталар кислотанинг негизлигига мос равишда бир нечта бўлиши мумкин. Агар кислота икки негизли бўлса, сакраш иккита, уч негизли бўлса эса – 3 та ва ҳоказо.

15.2-жадвал

Кучсиз кислотани титрлаш натижалари

0,1N NaOH, мл	CH ₃ COOH, мл	[H ⁺]	pH	ΔpH/ΔV
0	100	$1,35 \cdot 10^{-3}$	2,87	-
50	50	$1,82 \cdot 10^{-5}$	4,74	0,037
90	10	$2 \cdot 10^{-6}$	5,69	0,024
99	1	$1,82 \cdot 10^{-7}$	6,74	0,117
99,9	0,1	$3,6 \cdot 10^{-8}$	7,44	0,9
100	0	$1,35 \cdot 10^{-9}$	7,74	3
100,1	0,1 мл NaOH	10^{-10}	8,87	11,3
101	1 мл NaOH	10^{-11}	11	3
110	10 мл NaOH	10^{-12}	12	0,11

Бунда эритувчининг кислота-асос шкаласи катталиги муҳим аҳамиятга эга. Масалан, H₃PO₄ уч негизли бўлишига қарамасдан, у сувли эритмада (сувнинг кислота-асос шкаласи 14 га тенг) иккита сакраш билан титрланади. Шунингдек, агар эритмада кучли ва кучсиз кислоталар аралашмалари бўлса, кислоталар pK_a кийматлари орасидаги фарқ ≥ 4 бўлса, кислоталар табақаланиб, олдин кучли, кейин кучсиз кислота титрланади. Бундай масалаларни сувсиз эритмаларда ҳал этиш анча осон бўлади.

Кислоталарга мос равишда асосларни титрлашда ҳам юқорида қараб чиқилгандай эгри чизиклар ҳосил бўлишини кўраимиз.

15.3. Индикаторлар. Индикаторлар эквивалент нуқтани,

тўғрироғи, титрлашнинг охириги нуқтасини топишга имкон берадиган моддалардир. Индикаторлар тўғри танланган бўлса, эквивалентлик нуқтаси титрлашнинг охириги нуқтаси билан мос тушиши мумкин. Индикаторлар ишлатиладиган реакцияларнинг турларига қараб қуйидагиларга бўлинади: а) кислота-асосли; б) оксидланиш-қайтарилиш (редокс); в) металлохром; г) адсорбцион; д) радиоактив; е) флуоресцент ва бошқалар.

Бундан ташқари, индикаторлар қўлланилиш тартибига кўра ички ва ташқи, хоссаларига кўра қайтар ва қайтмас индикаторларга бўлинади. *Ички индикаторлар* бевосита эритма ичига қўшилади. *Ташқи индикаторлар* эса эритмага киритилмайди, бунда бир томчи титрланувчи эритма индикатор ёки фильтр қоғозига (индикаторли) томизилиб индикатор билан аралаштирилади. *Қайтар индикаторларга* кислота-асосли индикаторлар, *қайтмас индикаторларга* эса кўпчилик оксидланиш-қайтарилиш индикаторлари киради. Индикаторлар титрлаш давомида эквивалентлик нуқтасигача ўз рангини ўзгартирмаса – қайтар, ўзгартирса – қайтмас бўлади. Қайтмас индикаторлар ташқи индикатор сифатида ишлатилади.

15.3.1. Кислота-асосли индикаторлар. Кислота-асосли реакцияларда кўз билан кўрадиган ўзгаришлар, асосан, бўлмайди, яъни, кислота-асосли титрлаш давомида эритманинг ранги ўзгармайди. Шунинг учун эквивалентлик нуқтасини топишда титрланаётган эритмага бирорта мос келадиган индикатор қўшишга тўғри келади. Кислота-асосли титрлаш жараёнида эритманинг pH қиймати ўзгаради. Эквивалентлик нуқтасида эритманинг pH қиймати муайян катталиқка эга бўлади. Шунинг учун кислота-асосли титрлаш усулининг индикатори сифатида эритманинг pH қиймати ўзгариши билан ўз рангини ўзгартирувчи моддалар ишлатилади. Буларга лакмус, метилоранж, фенолфталеин ва кўпгина бошқа моддалар киради (15.3-жадвал). Булардан ҳар бирининг ранги pH нинг маълум бир кичик оралиғида (*индикаторнинг ўзгариш соҳаси*, pT – *титрлаш кўрсаткичи*) ўзгаради. Бу оралиқ фақат олинган индикаторнинг хоссасига боғлиқ бўлиб, реакцияга киришаётган кислота ва асоснинг табиатига боғлиқ эмас. Шунга кўра, индикаторнинг ранги аниқ эквивалент нуқтада (pT) ўзгармасдан, балки ундан бироз четроқ нуқтадан бошлаб ўзгара бошлайди. Бундай четга чиқиш муайян хатога олиб келади. Бу хато титрлашнинг *индикатор хатоси* дейилади. Индикатор хатоси олинган индикаторга ва реакция учун олинган кислота билан асосга боғлиқ. Индикатор тўғри танланса, хато одатдаги аналитик хатодан ташқарига чиқмайди ва уни ҳисобга олмаса ҳам бўлади. Масалан, метилоранж иштирокида 0,1 N сирка кислота эритмасини NaOH эритмаси билан

титрлаётганда, CH_3COOH нинг 15% и нейтралланиши биланоқ индикаторнинг пушти ранги тўқ сарикқа ўтади. Бундай титрлашда индикатор хатоси жуда катта (85 %) бўлади. Сирка кислотанинг 0,1 N 25 мл эритмасини титрлаш учун 0,1 N NaOH эритмасидан атиги 4 мл га яқини сарфланади. Бунда титрлашни қай пайтда тугатишни аниқ билиш мумкин бўлмагани учун CH_3COOH ни метилоранж иштирокида титрлаб бўлмайди. Агар CH_3COOH фенолфталеин иштирокида титрланса, индикатор хатоси 0,02% ни ташкил этади, яъни тажриба хатоси чегарасидан чиқмайди. Бундан кўринадики, индикаторни тўғри танлаш катта аҳамиятга эга экан.

15.3.2. Титрлаш хатолари индикаторни танлаш ва унинг охириг нуктага тўғри келадиган рангини аниқ топиш билан боғлиқ. Охириг нуктага тўғри келадиган ранг қанча аниқ топилса, хато шунча кичик бўлади. Индикатор тўғри танланган бўлса, титрлаш хатоси жуда кичик бўлади, уни ҳисобга олмаслик ҳам мумкин. Агар индикатор нотўғри танланган бўлса, индикатор хатоси сезиларли даражада катта бўлиши мумкин, Бундай вақтда уни ҳисобга олмаслик мумкин эмас. Индикаторларнинг водород, гидроксид, кислота ва ишқор хатолари мавжуд. Индикаторларнинг *водород хатоси* эритмада кучли кислотани ишқор эритмаси билан титрлаганда, титрланмай қолган ёки ишқорни кучли кислота билан титрлаганда, ортиқча қўшиилган H^+ ионининг бўлиши билан боғлиқ. Индикаторларнинг *гидроксид хатоси* титрлаш тугагандан кейин эритмадаги эркин OH^- ионининг бўлиши билан тушунтирилади. Индикаторларнинг *кислота хатоси* титрлаш тугагандан, эритмада титрланмай қолган кучсиз кислота молекулаларининг бўлиши, индикаторларнинг *ишқор хатоси* эса – эритмада титрланмай қолган кучсиз асоснинг бўлиши билан боғлиқ. Тажриба шуни кўрсатади, хатони кўпайтирмаслик учун жуда суюлтирилган эритмаларни титрлаш ва титрант сифатида жуда суюлтирилган эритмалардан фойдаланмаслик керак.

15.1-мисол. Кучли кислотанинг 25 мл эритмасини 0,1 N ишқор эритмаси билан титрлаганда, титрлашнинг охирида эритманинг ҳажми 50 мл бўлган ва титрлаш учун метилоранж ($\Delta pH=3,1-4,4$) танланган. Титрлаш $pH=pT=4$ бўлганда тўхтатилган. Титрлашнинг H^+ хатосини топинг.

Ечили: Кислота ёки ишқор эритмасининг ҳар бир миллилитри N/1000 экв.моль модага эга. Титрлаш учун олинган кислота миқдори N/1000 экв.моль. Титрланмай қолган H^+ иони концентрацияси $[\text{H}^+]=10^{-4}$ моль/л, чунки $pH=4$.

$$E_{\text{H}^+}(\text{чала})=(10^{-4} \cdot 50 \cdot 100/1000)/(N \cdot 25/1000)=0,2 \%$$

15.2-мисол. 25 мл кучли кислота эритмасини титрлаш учун 0,1 N ишқор эритмаси олинган. Титрлаш охирида эритманинг ҳажми тахминан 50 мл бўлган. Титрлаш учун фенолфталеин ($\Delta pH=8-10$) танланган. Титрлаш $pH=pT=9$ бўлганда тўхтатилган. Титрлашнинг гидроксид хатосини топинг.

Ечили: $[\text{OH}^-]=10^{-14}/10^{-9}=10^{-5}$ экв.моль. 50 мл эритмадаги гидроксид хатоси:

$$E_{(\text{OH}^-)_\text{орт}} = 10^{-(14-pT)} 50 \cdot 100 / (N \cdot 25 \cdot 1000) = 2 \cdot 10^{-2} \%$$

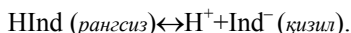
15.4. Индикаторлар назарияси. Кислота-асосли титрлаш усулларида ишлатиладиган индикаторлар органик бирикмалар бўлиб, улар кучсиз электролитлардир. Бу бирикмалар кислота ва асослар хоссаларини намоён қилади. Ўз протонларини (H^+ -ионини) бериш қобилиятига эга бўлган индикаторлар *кислотали индикаторлар* деб аталади. Агар индикаторни HInd деб олсак, унинг диссоциланиши: $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$ бўлади. Протон бириктириш қобилиятига эга бўлган индикаторлар *асосли индикаторлар* деб аталади, улар OH^- , NH_2^- ва ш.к. белгиланади:



Шунинг учун ҳам протолитометрия усулида ишлатиладиган *индикаторлар кислота-асосли индикаторлар* деб юритилади. Индикаторлар рангининг ўзгаришига сабаб бўладиган ходисаларни тушунтириш учун бир неча назариялар таклиф қилинган.

15.4.1. Индикаторларнинг ион назарияси. Бу назария 1894 йилда В. Оствальд томонидан электролитик диссоциация назарияси асосида яратилди. Унга кўра индикаторлар HInd тарзда тасвирланади ва куйидагича диссоциланади, деб қаралади: $\text{HInd} \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{Ind}^-$.

Индикаторнинг молекуляр ҳолдаги ранги ион ҳолидагисидан тубдан фарқ қилади. Келтирилган реакцияда, агар мувозанат ўннга силжиган бўлса, эритманинг ранги индикаторнинг ион ҳолдаги рангига тўғри келади. Агар мувозанат чапга силжиган бўлса, эритманинг ранги индикаторнинг молекуляр ҳолидаги рангига тўғри келади. Масалан, метилоранжнинг ўзи эритмада нисбатан кучли кислота ($pK_a=3,7$) бўлиб ҳисобланади. Шунинг учун ҳам, у кислотали муҳитда қизил (молекуляр HInd шакли ранги) ва ишқорий муҳитда сарик рангга эга, чунки у ишқорий муҳитда ион (Ind^-) кўринишида бўлади. Фенолфтаlein кучсиз кислота хоссасини намоён қилади. Шунинг учун у кислотали ва нейтрал эритмаларда, асосан, молекуляр ҳолда бўлиб, эритма рангсиз, ишқорий муҳитда эса ион ҳолида бўлиб, эритма қизил ранглидир:



Молекуляр ва ион шакллари муайян нисбатларда бўлганда, эритманинг ранги у ёки бу кўринишда, оралиқ шаклда бўлади. Масалан, метилоранж индикатори кучли кислотали муҳитда қизил рангда (молекуляр шакл), ишқорий муҳитда эса сарик рангда (ион шакл) бўлади. Оралиқ вақтда эса, ўтиш вазиятида, индикатор ранги тўқ сарик–қизил оралиғида бўлади. Бу $pH \approx 4$ қийматига тўғри келади. Шундай қилиб, *Оствальд* тавсия қилган индикаторларнинг ион назариясига мувофиқ, ишлатиладиган индикатор рангининг ўзгаришига сабаб, уларнинг во-

дород ва гидроксид ионлари билан таъсирдир.

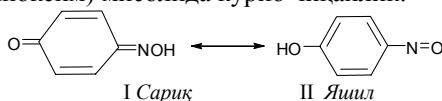
15.4.2. Индикаторлар рангининг эритма рН қийматига боғлиқлиги. Индикаторнинг электролитик диссоциация константаси куйидаги формула билан ифодаланади:

$$K_{инд} = \frac{[H^+][Ind^-]}{[IND]}$$

$K_{инд}$ катталик доимий бўлганлиги учун эритмага кислотанинг кўшилиши $[H^+]$ ва $[HIND]$ ларнинг ортишига, ҳамда $[Ind^-]$ нинг камайишига олиб келади, бу эса эритма рангининг кучайишига (*метилоранж*) сабаб бўлади. Бунда эритманинг ранги индикаторнинг молекуляр шакли рангига тўғри келади. Эритмага ишқор кўшилганда эса, бунинг тескараси бўлади. Шундай қилиб, индикатор рангининг ўзгариши эритманинг рН қийматига боғлиқ экан. Бундан ташқари, турли хил индикаторларнинг ранги, шу индикатор кислота-асослик хоссаларига ҳам боғлиқ. Индикаторнинг кислоталиги қанчалик кучсиз бўлса ($K_{инд}$ - кичик), у ўз рангини рН нинг анча юқори қийматларида ўзгартиради. Масалан, метилоранжнинг кислоталик константаси $pK=3,7$, фенолфталеинники $pK=9,2$, шунинг учун метилоранж ўз рангини $pH=3,1 \div 4,4$ да, фенолфталеин эса $pH=8,0 \div 10,0$ да ўзгартиради.

15.4.3. Индикаторларнинг хромофор назарияси. Индикаторлар рангининг ўзгаришига сабаб бўладиган ҳодисаларни ион назарияси бирмунча тушунтирган бўлса, уни хромофор назарияси янада тўлдиради.

Хромофор назариясига биноан, индикатор рангининг ўзгаришига сабаб, молекула ички электрон тузилишининг ўзгаришидир. Бу ҳодиса *бензоид-хиноид таўтомерияси* билан боғланган. Бу ҳодисани хинон монооксими (хиноксим) мисолида кўриб чиқайлик:



Бу бир кимёвий бирикманинг икки хил шаклидир. Эритмада у ёки бу шакл мавжуд бўлиши мумкин, шунга қараб эритманинг ранги турлича бўлади. Эритма рангининг ўзгариши эритмадаги кислота ва асоснинг миқдорига боғлиқ. Хромофор назариясига биноан, оралик бирикмаларнинг ранги фақатгина молекуланинг хиноид структураси билан эмас, балки уларда *хромофор гуруҳлари* ($-N=N-$, $-NO_2$, $-NO$, $>C=C<$, $>C=O$) нинг мавжудлиги билан боғлиқ. Хромофор гуруҳлари мавжуд бўлган органик бирикмалар эритмаларига *ауксохром гуруҳлари* деб аталувчи гуруҳларнинг ($-OH$, $-NH_2$, $-NHR$, $-NR_2$) киритилиши эритма рангини чуқурлаштиради, яъни кучайтиради. Шундай қилиб, *индикаторлар рангининг ўзгариши учун хромофор гуруҳлари пайдо бўлиши ёнги*

йўқолиши, бир хромофор гуруҳ ўрнига иккинчиси пайдо бўлиши керак. Агар хромофор гуруҳи бошқа гуруҳга айланса, эритма ранги йўқолади.

15.4.4. Индикаторларнинг ион-хромофор назарияси. Индикаторлар рангининг ўзгаришини ҳам молекулалар диссоциацияси билан, ҳам молекула ичидаги қайта гуруҳланиш (таутомерия) билан тушунтирувчи назарияга *индикаторларнинг ион-хромофор назарияси* дейилади. Ҳозирги замон тушунчаларига биноан, органик бирикмалар рангининг ўзгаришига сабаб, улар электрон тузилишининг, яъни валент боғларни ташкил қилувчи электронлар силжишининг ва хромофорлар орасида электрон булuti зичлигининг ўзгаришидир. Айни бирикманинг ёруғлик тўлқинларини ютиши, унинг электронларининг силжувчанлигига боғлиқ.

15.4.5. Индикаторларнинг ўзгариш соҳасини топиш. $K_{инд}$ ни би-ла туриб, индикатор рангининг кўз билан сезилувчан ўзгаришидаги pH қийматларини топиш мумкин. Тажрибада $[Ind]/[HInd]$ нисбат, кўпинча, 1:10 ва 10:1 бўлганда индикатор рангининг сезиларли ўзгариши аниқланган. Фенолфталеин учун ранг қуйидаги ҳолларда ўзгаради.

$$K_{инд}/[H^+] = 1/10 \text{ ёки } [H^+] = K_{инд} \cdot 10, pH = -1 \text{ ва}$$

$$K_{инд}/[H^+] = 10 \text{ ёки } [H^+] = K_{инд} \cdot 10^{-1}, pH = 1.$$

Умумий ҳолда, $pH = pK_{инд} \pm 1$ бўлганда фенолфталеин ўз рангини ўзгартиради. Ушбу формула кўпчилик индикаторларнинг ўзгариш соҳасини (15.3-жадвал) топишда ишлатилиши мумкин. Масалан, фенолфталеиннинг ўзгариш соҳаси $pH = 8 \div 10$.

15.3-жадвал

Айрим муҳим кислота-асосли индикаторларнинг ўзгариш соҳаси

Индикатор	Ўзгариш соҳаси, pH	Кислотали муҳит	Ишқорий муҳит
Тимол кўки	1,2 – 2,8 8,0 – 9,6	Қизил Сариқ	Сариқ Кўк
Крезол кизили	1,2 – 2,8 7,4 – 9,0	Қизил Сариқ	Сариқ Қирмизи-қизил
Метил сариғи	2,9 – 4,0	Қизил	Сариқ
Метилоранж	3,1 – 4,4	Қизил	Сариқ
Бромкрезол яшили	3,8 – 5,4	Сариқ	Кўк
Метил кизили	4,2 – 6,3	Қизил	Сариқ
Хлорфенол кизили	4,8 – 6,4	Сариқ	Қизил
Бромтимол кўки	6,0 – 7,6	Сариқ	Кўк
Фенол кизили	6,4 – 8,0	Сариқ	Қизил
Нейтрал кизили	6,8 – 8,0	Қизил	Тўқ сариқ
Фенолфталеин	8,0 – 10,0	Рангсиз	Қизил
Тимолфталеин	9,3 – 10,5	Рангсиз	Кўк

Метилоранжнинг ўзгариш соҳаси $pH=3,1\pm 4,4$, бундан кўринадики. $pH=pK_{\text{инд}}\pm 1$ формуладаги ± 1 қиймат метилоранж индикатори учун 1 дан кичик бўлиб, 0,65 ни ташкил қиларкан. Демак, барча индикаторлар учун $[Ind]/[HInd]$ нисбат 1:10 ва 10:1 қийматларга тенг бўлмайди.

15.4.6. Титрлаш учун индикатор танлаш муҳим аҳамиятга эга эканлигини биз юқорида таъкидлаб ўтган эдик. Индикаторни тўғри танлаш титрлаш натижасининг аниқлигини белгилайди. Индикатор танлашда индикаторнинг ўзгариш соҳаси, титрлаш кўрсаткичи (pT) қиймати титрлашнинг охириги нуқтаси pH қийматига, яъни ΔpH (pH сакраши) соҳасига мос келиши керак. pT қиймати эквивалентлик нуқтаси pH қийматига қанча мос тушса, титрлаш натижаси шунча аниқ бўлади.

15.5. Мавзун мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Кислота-асосли титрлашнинг моҳияти нимадан иборат?
2. Протолитометрик титрлашнинг қандай турларини биласиз?
3. Ацидиметрия ва алкалиметрияда қандай моддаларнинг эритмалари ишчи эритмалар сифатида ишлатилади?
4. Ацидиметрия ва алкалиметрия усуллари қандай соҳаларда қўлланилади?
5. Сувда ва сувсиз эритмаларда титрлаш жараёнлари қандай тенгламалар билан ифодалангани?
6. Титрлаш жараёнида pH қийматининг ўзгаришини қандай баҳолаш мумкин?
7. Кучли ва кучсиз кислоталарни ишқорлар эритмалари билан титрлаш эгри чизиқлари қандай ҳосил қилинади?
8. Титрлаш эгри чизиқларига қандай омиллар таъсир қилади?
9. Қайси ҳолларда титрлашнинг охириги нуқтаси эквивалентлик нуқтасига мос келади, қайси ҳолларда эса тўғри келмайди?
10. Титрлаш сакраши нима?
11. Индикаторлар рангининг ўзгаришини қандай тушунтириш мумкин?
12. Индикаторларнинг ион, хромофор, ион-хромофор назарияларининг моҳияти нимада?
13. Индикаторларнинг ўзгариш соҳаси қандай аниқланади?
14. Индикатор танлаш нимага асосланган?
15. Титрлаш хатоси нимага боғлиқ ва унинг қандай турлари бор?
16. 500 мл эритмада 3,2346 г Na_2CO_3 бор. Шу эритманинг титри, нормаллиги, HCl бўйича титри топилсин.
17. 500 мл 0,2000 N HCl эритмасига титри 0,00360 бўлган HCl эритмаси қўшилганда, ҳосил бўлган эритманинг титри ва нормаллиги топилсин.
18. Агар KOH нинг 20 мл эритмасини титрлаш учун титри 0,002698 бўлган хлорид кислота эритмасидан 21,56 мл сарфланган бўлса, KOH эритмасининг нормаллиги ва титри қандай бўлган?
19. 0,15 M HCl эритмасини 0,2 M NaOH эритмаси билан титрлаш эгри чизигини тузинг ва титрлаш учун индикатор танланг. Титрлашнинг pH сакрашини аниқланг.
20. 1,9876 г техник бура 100 мл ҳажмли колбада эритилди ва ҳосил бўлган 100 мл эритмадан 25 мл олиб титрланганда, 20,75 мл HCl ($T_{\text{HCl}/\text{NaOH}}=0,003696$) сарфланди. Олинган намунадаги $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ нинг масса улушини топинг.
21. 200 мл ҳажмли ўлчов колбасида 15 мл HCl ва H_3PO_4 аралашмаси эритилди. Ҳосил бўлган эритмадан 25 мл олиб метилоранж иштирокида титрланганда, 0,1 M натрий гидроксид эритмасидан 14,56 мл сарфланди. Шунча ҳажмли намунани фенолфталеин иштирокида титрлаганда, шу ишқор эритмасидан 26,76 мл сарфланди. Олинган аралашма

таркибидаги кислоталарнинг массаларини топинг.

22. 0,4280 г кальций ва барий карбонатлари аралашмасини титрлаш учун 0,4 М хлорид кислота эритмасидан 15,00 мл сарфланган бўлса, аралашмадаги таркибий қисмларнинг масса улушлари топилсин.

23. Таркибида магний бўлган қотишманинг 2,0248 г тортими хлорид кислотада эритилди. Эритмадаги магний натрий гидрофосфат таъсирдан аммонийли буфер иштирокида чўктирилди. Чўкма 50 мл ҳажмли хлорид кислотада ($K=0,9986$; 0,15 М) эритилди. Ортиб қолган кислотани титрлаш учун 27,56 мл натрий ишқори эритмаси ($T=0,003879$) сарфланган бўлса, қотишмадаги магнийнинг масса улушини топинг.

24. Сувнинг доимий қаттиқлигини аниқлаш учун олинган 100 мл сувга 25 мл натрий карбонат эритмасидан ($T_{Na_2CO_3/CaO}=0,002946$) қўшилди. Ҳосил бўлган кальций ва магний карбонатлари чўкмаси филтрлаб олингандан сўнг эритмада қолган натрий карбонатни титрлашга 19,24 мл хлорид кислота эритмаси сарфланди. Агар кислотанинг 20,56 мл 20,00 мл натрий карбонатга эквивалент бўлса, сувнинг доимий қаттиқлиги қандай бўлган?

25. 100 мл ҳажмли ўлчов қолбасида $(NH_4)_2SO_4$ намунаси эритилди. Ҳосил бўлган эритманинг 20 мл га 0,1258 N NaOH эритмасидан 45,00 мл қўшилди ва аммиакни тўлиғича хайдаб юбориш учун аралашма киздирилди. Ишқорнинг қолдиги 17,98 мл хлорид кислота эритмаси ёрдамида титрланди. Агар 20,00 мл натрий ишқори 21,00 мл кислотага эквивалент бўлса, текшириш учун олинган намунада қанча масса аммоний сульфат бўлган?

26. HCl эритмасининг титрини ўрнатиш учун сувсиз, кимёвий тоза натрий карбонатдан 5,2198 г массаси 500 мл ўлчов қолбасида эритилди. Ҳосил қилинган натрий карбонат эритмасининг 25,00 мл ни титрлаш учун кислота эритмасидан 24,68 мл сарфланди. Кислота эритмасининг нормаллиги, титри, натрий ишқори бўйича титри топилсин.

27. 2,2436 г каустик сода эритмаси тайёрланиб, 1,8679 N хлорид кислота эритманинг 31,35 мл билан титрланди. Намунадаги Na_2O нинг масса улушини топинг.

28. 500 мл ҳажмли ўлчов қолбасида зичлиги 1,19 г/мл бўлган хлорид кислота эритмасидан 25 мл солиниб, унинг ҳажми қолбанинг белгисига етказилди. Олинган эритманинг 20,00 мл ни титрлаш учун титри 0,02186 бўлган натрий ишқори эритмасидан 26,36 мл сарфланди. Дастлабки кислотанинг нормаллиги ва масса улуши топилсин.

29. 25 мл нитрат кислота эритмасининг титрини аниқлаш учун унга 0,09565 N 24,85 мл калий ишқори эритмаси қўшилди. Ортикча миқдор ишқорни титрлаш учун 0,58 мл сульфат кислота эритмаси ($K=1,2450$, 0,05 N) сарфланди. Нитрат кислота эритмасининг нормаллиги, титри ва калий гидроксид бўйича титри топилсин.

30. 7,0865 г бугдой уни Кьельдаль усули ёрдамида ишланганда, ундаги азотдан ҳосил бўлган аммиак калий ишқори бўйича титри 0,02264 бўлган сульфат кислотанинг 100,00 мл да ютирилди. Аммиак ютирилгандан сўнг эритманинг ҳажми сув билан 200 мл га етказилди. Ҳосил бўлган эритманинг 20,00 мл ни титрлаш учун 0,1056 N калий ишқори эритмасидан 19,68 мл сарфланди. Ундаги азотнинг масса улушини ҳисобланг.

16. ОКСИДЛАНИШ-ҚАЙТАРИЛИШ УСУЛЛАРИ

Оксредметрия. Титрлаш эгри чизиқлари, симметрик ва носимметрик эгри чизиқлар. Эквивалентлик нуқтасигача, эквивалентлик нуқтасида ва эквивалентлик нуқтасидан кейин потенциални ҳисоблаш. Оксидловчилар ва қайтарувчиларни аниқлаш усуллари. Оксидловчи ва қайтарувчи танлаш. Охириги нуқтани топиш, редокс индикаторлар, уларнинг ўзгариш соҳаси. Перманганатометрия, йодометрия, дихроматометрия, броматометрия, цериметрия ва бошқа усуллар ҳақида тушунча.

16.1. Оксидланиш-қайтарилиш усуллари (оксредметрия) оксид-

ланиш-қайтарилиш реакцияларига асосланган. Оксредметрия усулларида ишчи эритмалари сифатида турли хил оксидловчи ва қайтарувчиларнинг эритмалари ишлатилади. Ишчи эритмаларининг турларига кўра оксредметрия усуллари *оксидловчилар билан титрлаш (оксидметрия)* ва *қайтарувчилар билан титрлаш (редуктометрия)* усулларига бўлинади. Оксидловчилар эритмалари билан қайтарувчиларни, қайтарувчилар эритмалари билан оксидловчиларни аниқлайдилар. Оксидловчи титрантлар сифатида KMnO_4 , J_2 , KBrO_3 , H_5IO_6 , KJO_4 , KJO_3 , $(\text{NH}_4)_2[\text{Ce}(\text{NO}_3)_6]$, $(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}(\text{SO}_4)_2]$, NH_4VO_3 ва бошқалар, қайтарувчи титрантлар сифатида FeSO_4 , SnCl_2 , TiCl_3 , CrSO_4 , аскорбин кислота, гидрохинон, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$, $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ ва бошқалар ишлатилади. Кўпчилик қайтарувчиларнинг эритмалари сақланганда оксидланади, шунинг учун қайтарувчилар эритмалари билан титрлаш нокулай. Шу боис, кўпинча, оксидловчиларни қайтарилган шаклга келтириб, оксидловчиларнинг стандарт эритмалари билан титрлайдилар. Масалан, Fe^{3+} иони Fe^{2+} ионига қайтарилиб, сўнгра перманганатометрик ёки дихроматометрик усул ёрдамида аникланади. Бундай усулларга *тахминий қайтариш* усуллари дейилади. Айрим ҳолларда, титрант сифатида барқарор бўлган қайтарувчилар ишлатилади. Бундай титрант ёрдамида қайтарувчиларни аниқлаш учун улар олдин оксидланади, кейин барқарор қайтарувчилар эритмалари билан титрланади. Бундай усуллар *тахминий оксидлаш* усуллари деб юритилади. Оксредметрия усуллари оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида бевосита қатнашмайдиган моддаларни ҳам аниқлаш учун ишлатилиши мумкин, масалан, кальцийни аниқлашда, у мўл оксалат кислота эритмаси таъсирдан кальций оксалат шаклига ўтказилади. Сўнг ортиб қолган оксалат кислота калий перманганат эритмаси билан титрланади.

16.2. Оксредметрик титрлаш эгри чизиқлари. Титрлаш давомида оксидланиш-қайтарилиш потенциали ўзгариб боради, агар шу ўзгариш ҳисобга олиб борилса ва ҳосил бўлган қийматлар координата ўқида қўйилса, титрлаш эгри чизиқлари юзага келади. Титрлаш давомида ўзгараётган потенциал Нернст тенгламаси ёрдамида ҳисобланади. Мисол тариқасида Fe^{2+} ионини Ce^{4+} иони билан $\text{Fe}^{2+} + \text{Ce}^{4+} \leftrightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Ce}^{3+}$ реакция бўйича титрлашни қараб чиқсак, титрлаш давомида ўзгарадиган потенциал қиймати қуйидагича ҳисобланади:

а) Эквивалентлик нуктасигача эритмада фақат $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ жуфти бўлиб, потенциал

$$E_{\text{ано}} = E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}} + 0,059 \lg \frac{[\text{Fe}^{3+}]}{[\text{Fe}^{2+}]}$$

ҳисобланади, бунда реакция давомида $[\text{Fe}^{3+}]/[\text{Fe}^{2+}]$ нисбат ортиб боради.

б) Эквивалентлик нуктасида эритмада $[\text{Ce}^{3+}] = [\text{Fe}^{3+}]$ ва $[\text{Ce}^{4+}] = [\text{Fe}^{2+}]$ му-

возанат ўрнатилади. Бу нуктада $E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E_{Ce^{4+}/Ce^{3+}} = E$ бўлганлиги боис потенциални ҳисоблаш учун юқоридаги ва $E_o = E_{o,Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$ тенгламалар қўшилади, бу тенгламалардаги $E_{o,Fe^{3+}/Fe^{2+}} = 0,771 B$ ва $E_{o,Ce^{4+}/Ce^{3+}} = 1,45 B$ бўлганлиги ҳисобга олинса,

$$2E = 1,45 + 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} + 0,059 \lg \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]} =$$

$$= 1,45 + 0,771 + 0,059 \lg \frac{[Ce^{4+}][Fe^{2+}]}{[Fe^{2+}][Ce^{3+}]},$$

бу ердаги $\lg \frac{[Ce^{4+}][Fe^{3+}]}{[Ce^{3+}][Fe^{2+}]} = 0$ бўлади, чунки ўрнатилган мувозанатга кўра

$$\frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]} = \frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Бундан $2E_o = 1,45 + 0,771$ келиб чиқади. Демак, эквивалентлик нуктасида потенциал $E_o = (1,45 + 0,771)/2 = 1,11 B$ ёки умумий ҳолда, эквивалентлик нуктасидаги потенциал $aRed_1 + bOx_2 \leftrightarrow cOx_1 + bRed_2$ реакция учун

$$E_o = \frac{bE_{o,1} + aE_{o,2}}{a + b}$$

формула ёрдамида ҳисобланади (бу ерда a ва b – берилган ва қабул килинган электронлар сони).

в) Эквивалентлик нуктасидан сўнг эритмада фақат Ce^{4+}/Ce^{3+} жуфт бўлади ва потенциал шу жуфтнинг потенциали

$$E_2 = E_{o,Ce^{4+}/Ce^{3+}} + 0,059 \frac{[Ce^{4+}]}{[Ce^{3+}]}$$

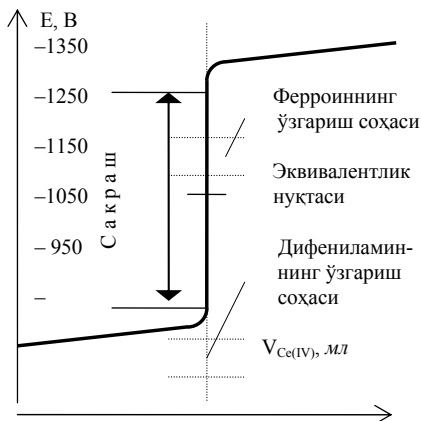
формуласи ёрдамида ҳисобланади. Титрлаш давомида ҳисобланган потенциаллар 16.1-жадвалда келтирилган.

16.1-жадвал

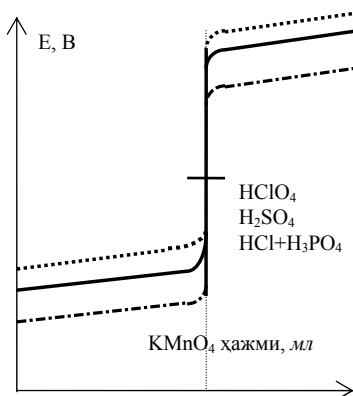
Темир (II) сульфатни Се (IV) билан титрлаш натижалари

Ce(SO ₄) ₂ 0,1 N, мл	Fe ²⁺ қолдиғи, %	Концентрациялар Нисбати	E, B	ΔE/Δc
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

Агар жадвалдаги қийматлар асосида ордината ўқига ретенциал, абсцисса ўқига титрант ҳажми қўйилса, титрлаш эгри чизиғи пайдо бўлади (16.1-чизма). Қайтарувчиларни оксидловчилар билан титрлашда потенциал кўтарилади, оксидловчиларни қайтарувчилар билан титрлашда эса пасаяди.



16.1-чизма. FeSO_4 ни $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$ билан титрлаш эгри чизиғи.

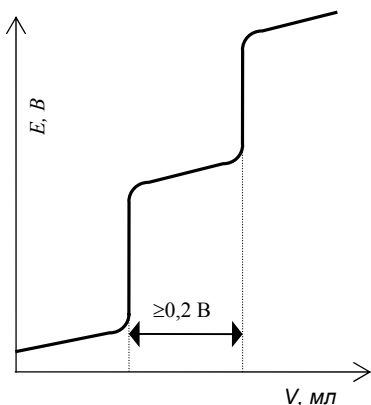


16.2-чизма. FeSO_4 ни KMnO_4 билан титрлаш эгри чизиғига кислота табиатининг таъсири.

Оксредметрик титрлаш эгри чизиклари ва улардаги сақраш протолитометрик титрлаш эгри чизикларидан фарқли равишда таркибий қисмларнинг концентрацияларига боғлиқ эмас. Оксредметрик титрлаш эгри чизикларининг шакли таркибий қисмлар нормал потенциаллари, ҳарорат ва комплексланиш, чўқиш ва эритманинг pH қийматиغا, ҳатто қўлланиладиган кислотанинг табиатига (16.2-чизма) ҳам боғлиқ.

Агар системанинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали катта бўлса, оксидланиш-қайтарилиш реакциялари охиригача боради ва бундай ҳолда бевосита титрлашни қўллаш мумкин. Акс ҳолда, билвосита титрлашдан фойдаланишга тўғри келади.

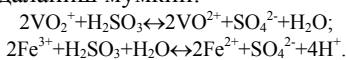
Титрлаш эгри чизиклари симметрик ва носимметрик бўлади. Эгри чизикнинг симметрик ёки носимметрик бўлиши қайтарувчи берадиган ва оксидловчи қабул қиладиган электронлар сонига, оксидловчи ва қайтарувчиларнинг нормал оксред потенциаллари қийматиغا ва бошқаларга боғлиқ. Масалан, темир (II) ни церий (IV) билан титрлаш эгри чизиғи симметрик, темир (II) ни кислотали муҳитда перманганат билан титрлаш эгри чизиғи эса носимметрикдир. Эритмада икки ёки бундан ортиқ қайтарувчи (оксидловчи) бўлса, уларнинг нормал потенциаллари орасидаги фарқ $\geq 0,2$ В бўлганда аралашмадаги таркибий қисмлар табақаланиб титрланади (16.3-чизма).



16.3-чизма. Икки моддани титрлаш.

моддани маълум

бир оксидланиш даражасига ўтказиш керак бўлсин. Қайтаришни тўла ўтказиш учун, одатда, қайтарувчидан ортикча миқдор қўшилади. Ортган қайтарувчини эса қайтариш тугагандан сўнг тўлиқ ажратиш мумкин бўлиши керак. Бу эса қайтарувчи танлашни жуда чигаллаштиради. Шу боис қайтарувчиларнинг хоссаларини аниқ билиш талаб этилади. Бинобарин, айрим муҳим қайтарувчиларни қисқача кўриб чиқамиз. *Учувчан қайтарувчилар* сифатида SO_2 гази, H_2SO_3 ёки сульфит тузларининг эритмалари ишлатилиши мумкин. Масалан, ванадий (V) ни ванадий (IV) гача, Fe^{3+} ни Fe^{2+} гача ёки бошқа моддаларни қайтариш учун H_2SO_3 дан фойдаланиш мумкин:



Ортикча H_2SO_3 эса эритмадан қайнатиш йўли билан парчалаб, SO_2 учуриб юборилади. Агар эритмадан CO_2 оқими ўтказилса бу жараён тезлашади, шу билан бирга CO_2 аниқланувчи моддани ҳаво кислороди билан оксидланишдан сақлайди. Fe^{3+} ни қайтаришда гоҳо H_2S ҳам ишлатилади: $2Fe^{3+} + H_2S \leftrightarrow 2Fe^{2+} + S + 2H^+$.

Ортикча H_2S эритмани қайнатганда учиб кетади. Бирок, кўпчилик элементлар H_2S таъсиридан чўкма ҳосил қилганлиги учун бу усул чегаралангандир. Бундан ташқари, ҳосил бўлган S титрлашга бирмунча ҳалақит беради. Агар қайтарувчи *эритмада* бўлса, у шундай мўътадил бўлиши керакки, фақат аниқланадиган модданигина қайтарсин ва титрант билан таъсирлашмасин.

16.4. Оксидланиш-қайтарилиш усулларида эквивалент нуқта қатор ҳолларда титрланувчи модда ёки титрант рангининг титрлаш

давомида ўзгаришига қараб аниқланади.

Перманганометрияда эквивалентлик нуқтасигача эритма рангсиз бўлади. Эритмада қайтарувчи тугагандан сўнг қўшилган дастлабки томчи калий перманганат эритмани пушти ранга бўяйди. Шу пайт титрлаш тўхтатилади. Йод эритмаси билан ёки йод ҳосил бўлишига асосланган титрлашда эквивалентлик нуқтаси крахмал ёрдамида (рангсиз эритма ёрқин кўк тусга киради, қайтарувчилар таъсирида кўк ранг йўқолади) аниқланади. Титрлашнинг айрим ҳолларида (титанометрия) эквивалентлик нуқтаси қайтарувчилар иштирокида темир (III) роданиднинг қонсимон қизил ранги йўқолиши асосида аниқланади. Шуни таъкидлаш керакки, рангнинг йўқолиши ёки ранг интенсивлигининг камайиши асосида охириги нуқтани топиш аниқлиги анча паст. Юқорида келтирилган моддалар: крахмал, темир (III) роданид специфик реактивлар (индикаторлар) қаторига киради. Бироқ, уларни ҳамма оксидланиш-қайтарилиш усулларига ҳам татбиқ этиб бўлмайди. Бу моддалар рангининг ўзгариши эритманинг оксидланиш-қайтарилиш потенциали ўзгаришига боғлиқ эмас. Ҳозирги вақтда ўз рангини эритманинг оксидланиш потенциали ўзгариши билан ўзгартирадиган оксид индикаторлар кўп ишлатилади.

16.4.1. Оксид (редокс) индикаторлар органик бирикмалар бўлиб, уларнинг оксидланган ва қайтарилган шакллари турли рангга эга. Бу моддалар эритмаларининг ранглари оксидланиш-қайтарилиш потенциалининг тегишли қийматларида ўзгартиради. Бошқача қилиб айтганда, редокс индикаторлар ўз рангларини маълум бир *pH* қийматида ўзгартирувчи кислота-асосли индикаторларни эслатади. Шуни назарда тутиш керакки, потенциал титрланувчи эритманинг *pH* қийматига ҳам боғлиқ бўлади. Шу боис ишлатилаётган редокс-индикатор ўз рангини *pH* нинг эквивалентлик нуқтасига тўғри келмайдиган, бошқа қийматида ўзгартириши ҳам мумкин. Эритмада ортиқча миқдор оксидловчининг пайдо бўлиши индикаторнинг оксидланишига олиб келади, бунда унинг ранги бошқа тусга ўтади. Ортиқча миқдор қайтарувчи эса индикаторни қайтаради. Оксид индикаторлар қуйидаги талабларга жавоб беришлари керак: индикатор сезгир бўлиши; фақат эквивалент нуқтадагина реакцияга киришиши; оксидланган ва қайтарилган шаклларда ранглари кескин фарқ қилиши; озгина қисм индикатор ишлатилганда ҳам унинг ранги ўзгариши сезиларли бўлиши; индикатор рангининг ўзгариш соҳаси кичик бўлиши; яъни унинг ранги потенциалнинг кичик оралиғида ўзгариши ва у титрлаш сакраши билан мос келиши; индикатор кислород, углерод (IV)-оксид ва ёруғлик таъсирига чидамли, барқарор бўлиши лозим. Одатда, титрлашда эритмага индикатордан жуда оз миқдорда (бир–икки томчи)

кўшилади. Эритма потенциалнинг ўзгаришига қараб редокс индикаторларнинг мувозанат ҳолати ўзгаради.

Мисол тарикасида, $J_2+2e\leftrightarrow 2I^-$ системасини олсак, эркин йод қўнғир рангли, йодид ион эса рангсиз. Йодид ион системанинг оксрид потенциалидан катта потенциалли моддалар таъсиридан йодгача оксидланади, система оксрид потенциалидан кичик потенциалли моддалар иштирокида эса йод йодид ионига қайтарилади. Йодид-йод индикатор системасининг таъсири титрланувчи система ва индикаторнинг оксрид потенциаллари нисбатига асосланган. Редокс индикатор рангининг пайдо бўлиши ёки йўқолиши, унинг ҳар иккала шакли орасидаги мувозанатга боғлиқ: $Ind_{Ox}+ne\leftrightarrow Ind_{Red}$.

Бундай оксрид система учун: $E = E_{o,Ind} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Red}]}$, бу ерда E -

индикатор системаси оксрид потенциали, $E_{o,Ind}$ - индикатор системаси нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциали, n – йўқотилувчи ёки қабул қилинувчи электронлар сони. Индикаторнинг муайян рангли шаклини ҳосил қилиш учун система маълум оксрид потенциалига эга бўлиши керак. Индикаторнинг ранги ва ёркинлиги $[Ind_{Ox}]/[Ind_{Red}]$ нисбатга боғлиқ.

Юқоридагидан: $\frac{n(E - E_{o,Ind})}{0,059} = \lg \frac{[Ind_{Ox}]}{[Ind_{Red}]} = \lg K$ эканлиги маълум. Индикатор рангининг пайдо бўлиши оксидланиш-қайтарилиш потенциалнинг маълум соҳасига боғлиқ, бу соҳа индикаторнинг ўзгариш соҳаси дейилади. У қуйидаги формула билан ҳисобланади: $E = E_{o,Ind} + \frac{0,059}{n}$.

Айрим индикаторларнинг ўзгариш соҳалари ва уларни қўллаш шароитлари 16.2-жадвалда келтирилган. 16.2-жадвалда келтирилган оксрид индикаторлар орасида темир (II) билан 1,10-фенантролиннинг ҳосил қилган комплекси – ферроин ва дифениламин, уларнинг турли ҳосилалари муҳим бўлиб, оксридметрияда кенг қўлланилади.

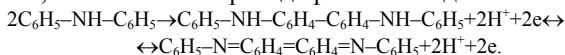
16.2-жадвал

Айрим оксрид индикаторларнинг ўзгариш соҳалари

Индикатор	Оксидланган шакли	Қайтарилган шакли	Ўзгариш соҳаси, В	Шароит
Темир (II) 5-нитрозо-1,10-фенантролинат	Оч хаворанг	Қизил-бинафша	+1,25	1 М H ₂ SO ₄
2,3'-Дифениламин дикарбон кислота	Кўк-бинафша	Рангсиз	+1,12	7–10 М H ₂ SO ₄
Темир (II) 1,10-фенантролинат	Оч хаворанг	Қизил	+1,11	1 М H ₂ SO ₄
Эриоглюцин А	Қизил	Сариқ-яшил	+0,98	0,5 М H ₂ SO ₄
Дифениламиносульфокислота	Қизил-бинафша	Рангсиз	+0,85	Суялтирилган кислота

Дифениламин	Бинафша	Рангсиз	+0,76	Сульфат кислота, конц.
п-Этоксихризоидин	Сариқ	Қизил	+0,76	Суюлтирилган кислота
Метилен кўки	Кўк	Рангсиз	+0,53	1 М кислота
Индиготетрасульфонат	Кўк	Рангсиз	+0,36	1 М кислота
Феносафранин	Қизил	Рангсиз	+0,28	1 М кислота

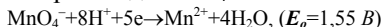
Дифениламин $pH=0$ бўлганда оксидланиб, олдин рангсиз дифенилбензидинга, кейин эса бинафша дифенилбензидинга айланади:



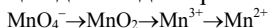
16.5. Оксрeдметрия усулларининг синфланиши. Оксидловчи ва қайтарувчига қараб оксрeдметрик анализ бир неча усулларга бўлинади.

16.5.1. Перманганатометрияда ишчи эритмаси сифатида $KMnO_4$ нинг 0,02 ёки 0,05 N (айрим ҳолларда, 0,1 N) эритмалари ишлатилади.

Титрлаш кислотали, нейтрал ва ишқорий муҳитларда ўтказилади. Кислотали муҳитда титрлаганда MnO_4^- ион Mn^{2+} ионгача

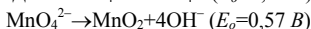


қайтарилади. Ушбу реакция давомида марганецнинг қайтарилиши



босқичлар орқали ўтади.

Ишқорий муҳитда олдин $MnO_4^- \rightarrow MnO_4^{2-}$ ($E_o=0,54 B$) ва кейин



реакциялар содир бўлади. Эквивалентлик нуктасигача перманганат эритмасининг рангсизланиши кузатилиб, охириги нуқтада эритма перманганатнинг пушти рангига бўялади.

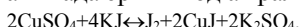
Кислотали муҳитда перманганат таъсиридан $H_2C_2O_4$, H_2O_2 , H_3AsO_3 , HJ , H_2SO_3 , H_2S , HNO_2 , $[Fe(CN)_6]^{4-}$, $S_2O_3^{2-}$, SCN^- , Fe^{2+} , V^{2+} , Ti^{3+} , Ce^{3+} , Mn^{2+} , Cr^{2+} , Tl^+ ва бошқалар, ишқорий муҳитда формиат, йодид, йодат, цианид, роданид ва қатор органик бирикмалар осон оксидланади. Перманганат кучли оксидловчидир, шунинг учун эритмада хлорид ион бўлса, хлориднинг оксидланиши туфайли хато юзага келади. Шу боис бу усул таркибида хлорид бўлган моддаларни аниқлашда қўлланилмайди (7-бобда кўрсатилган ҳолатлардан ташқари). Перманганатометрия усулидан оксидловчиларни аниқлаш учун ҳам фойдаланадилар. Бу ҳолда оксидловчи бирор қайтарувчи таъсиридан қайтарилган шаклга келтирилиши керак.

Масалан, $2FeCl_3 + SnCl_2(мўл) \rightarrow 2FeCl_2 + SnCl_4$, ортикча микдор $SnCl_2$ симоб (II) хлорид ёрдамида оксидланади: $SnCl_2 + 2HgCl_2 \rightarrow SnCl_4 + Hg_2Cl_2$.

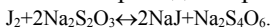
Ҳосил бўлган каломель (Hg_2Cl_2) титрлашга деярли таъсир этмайди. Дихроматни аниқлаш учун эритмага Мор тузи эритмасидан мўл

микдор қўшиб, ортган темир (II) иони перманганат билан титрланади ва х.к..

16.5.2. Йодометрияда ишчи эритмалари сифатида J_2 нинг KJ даги 0,1 N ва $Na_2S_2O_3$ нинг 0,1; 0,05 N эритмалари ишлатилади. Йод билан кислотали, нейтрал ёки кучсиз асосли муҳитларда ҳам титрлаш мумкин. Кучли ишқорий муҳитда йодометрик титрлашнинг имкони йўқ, чунки йод ишқор билан таъсирлашиб, гипойодит ҳосил қилади. Йодометрияда титрлашнинг охириги нуқтаси крахмал ёрдамида топилади. Крахмал йод билан рангли бирикма ҳосил қилишини олдин айтган эдик, гипойодит билан эса рангли бирикма ҳосил бўлмайди. Бу усулда оксидловчиларни аниқлаш учун эритмага калий йодиднинг 10-15 % ли эритмаси қўшилади, натижада эркин йод ажралиб чиқади:



Реакцияда ажралиб чиққан йод натрий тиосульфатнинг стандарт эритмаси ёрдамида крахмал иштирокида титрланади:



Шунинг учун ҳам, кўпинча, натрий тиосульфат эритмаси ишчи эритма ҳисобланади. Мазкур реакцияларда системанинг потенциали pH га боғлиқ эмас. Шу боис, натрий тиосульфат кучли кислотали муҳитдан то $pH=9$ бўлган қийматгача қўлланилиши мумкин. Натрий тиосульфат эритмаси анча барқарор (эриган кислород уни секин оксидлайди) бўлиб, бу модда кучли қайтарувчи саналади. Бирок, натрий тиосульфатни кучли минерал кислоталар $S_2O_3^{2-} + 2H^+ \leftrightarrow S + SO_2 + H_2O$ ва айрим бактериялар парчалайди. Крахмал совуқ сувда ёмон эриганлиги учун уни сувда қиздирганда, коллоид эритма ҳосил бўлади. Крахмалнинг сезувчанлиги унча юқори бўлмаса-да, сезувчанликни калий йодид иштирокида ошириш мумкин. Йод молекуласи крахмалдан ҳосил бўладиган декстринларнинг ичида “қолиб кетади” ва молекуладаги йод атомлари орасидаги масофа 2,66 Е ўрнига 3,06 Е бўлади, оқибатда бу “йодли крахмал” нурни 340 °С да ҳосил бўладиган йод буғларидан кўра бир неча минг марта ортиқ ютади, натижада, ранг пайдо бўлади. Крахмал айрим оксидловчиларни қайтариши ҳам мумкин, шу боис, у титрлашнинг охирида солинади. Иссиқ эритмаларда крахмалнинг сезувчанлиги паст бўлганлиги учун титрлаш совуқ эритмаларда ўтказилади.

16.5.3. Дихроматометрия ёки **хроматометрия**да ишчи эритмаси сифатида $K_2Cr_2O_7$ нинг 0,05 ва 0,1 N эритмалари ишлатилади. $K_2Cr_2O_7$ 2 марта қайта кристаллангандан сўнг бирламчи стандарт бўла олади. Дихромат билан бирор қайтарувчи титрланаётган бўлса, $Cr_2O_7^{2-}$ ион хром (III) ионгача қайтарилади: $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e \leftrightarrow 2Cr^{3+} + 7H_2O$, ($E_0 = +1,36$ В).

Бу реакцияда ҳосил бўлган яшил (шароитга мос равишда бинафша-

гача) рангли хром (III) ион ҳам, дихромат ион ҳам охирги нуктани аниқлашга имкон бермайди. Шунинг учун ҳам индикатор сифатида дифениламин ёки фенилантранил кислота эритмалари ишлатилади. Дифениламин индикатори дихромат таъсиридан 0,76 В потенциалда оксидланади, унинг оксидланиш потенциали аниқланадиган модданинг потенциалига яқин бўлиши керак. Шунда аниқлик юқори бўлади. Хроматометрия усули, амалда, перманганат сингари кенг қўлланиладиган усулдир.

Бу усуллардан ташқари цериметрия (ишчи эритмаси $\text{Ce}(\text{SO}_4)_2$, 0,1 N), броматометрия (ишчи эритмаси KBrO_3 нинг 0,1 N эритмаси) ва бошқалар ишлатилади.

16.6. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Оксредметрия усуллари нимага асосланган?
2. Оксредметрия усуллариининг қандай синфларини биласиз?
3. Оксредметрия усулларида қандай концентрацияли, қайси иш эритмалари ишлатилади?
4. Титрлаш эгри чизигини ҳосил қилиш учун эквивалентлик нуктасига, эквивалент нуктада ва ундан кейин потенциаллар қандай ҳисобланади?
5. Оксидловчиларни ва қайтарувчиларни аниқлаш усуллариини тушунтиринг.
6. Оксредметрияда охирги нуктани қандай топиш мумкин?
7. Редокс индикаторлар нима?
8. Редокс индикаторларнинг ўзгариш соҳаси қандай топилади?
9. Редокс индикаторлар қандай танланади?
10. 0,1 N FeSO_4 эритмасини 0,1 N KMnO_4 эритмаси билан $[\text{H}^+]=1$ моль/л бўлганда титрлаш эгри чизигини тузинг.
11. 0,05 N 250 мл KMnO_4 эритмасини тайёрлаш учун неча грамм тоза модда керак?
12. Темир бўйича титри 0,002654 бўлган $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ эритмасидан 500 мл тайёрлаш учун неча грамм қайта кристалланган $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ керак?
13. 25 мл титри 0,006897 бўлган $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмасини титрлаш учун 24,35 мл KMnO_4 эритмаси сарфланган бўлса, унинг нормаллиги, титри ва $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$ бўйича титри топилсин.
14. Агар 0,2367 г As_2O_3 ни титрлаш учун 35 мл йод эритмаси сарфланган бўлса, шу эритманинг нормаллиги қандай бўлган?
15. Таркибида 98,65 % темир бўлган қотишманинг 0,1246 г массаси ҳавосиз жойда сульфат кислотада эритилди. Ҳосил бўлган эритмани титрлаш учун 0,05 N калий перманганат эритмасидан неча миллилитр талаб этилади?
16. Массаси 1,3478 г бўлган техник натрий сульфит намунаси эритилгандан сўнг унга 0,12 N йод эритмаси қўшилди. Ортиб қолган йодни титрлаш учун 200 мл да 2,4598 г $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ бўлган эритмадан 36,54 мл сарфланди. Намунадаги натрий сульфитнинг масса улусини топинг.
17. 30 мл KJ эритмасига KJO_3 ва кислота қўшилди. Ажралиб чиққан йодни титрлаш учун 0,24 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасидан 32,56 мл сарфланди. Анализ учун олинган калий йодид эритмасининг 1 литрида неча грамм KJ бўлган?
18. Таркибида кўрғошин бўлган, массаси 3,0124 г қотишма эритилиб, ундаги кўрғошин PbCrO_4 шаклида чўктирилди. Чўкмага кислота иштирокида калий йодид эритмасидан мўл қўшилгандан кейин ажралиб чиққан йодни титрлаш учун 0,098 N $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ эритмасидан 8,5 мл сарфланган бўлса, қотишмадаги кўрғошиннинг масса улусини топинг.
19. 25,00 мл кислород бўйича титри 0,0007895 бўлган калий перманганат эритмасига калий йодид қўшилганда, ажралиб чиққан йодни титрлаш учун 33,50 мл натрий тио-

сульфат эритмаси сарфланган бўлса, шу эритманинг мис бўйича титри топилсин.

17. ЧЎКТИРИШГА АСОСЛАНГАН ТИТРИМЕТРИК АНАЛИЗ

Чўктириш реакцияларининг титриметрияда ишлатилиши. Титриметрияда ишлатиладиган чўктириш реакцияларига қўйиладиган талаблар. Титрлаш эгри чизиқлари, уларга таъсир этувчи омиллар. Титрлашнинг охириги нуқтасини топиш. Титрлаш хатолари. Аргентометрия. Меркурометрия.

17.1. Чўктириш реакциясига асосланган титриметрик анализ текшириладиган моддани кам эрувчан чўкма шаклида чўктиришга асосланган. Кумуш, барий, симоб, қўрғошин, рух сингари металл ионларни чўктиришга асосланган реакцияларнинг ахамияти каттароқдир.

Чўктириш усулларида ишлатиладиган реакциялар ҳам титриметрияда ишлатиладиган барча талабларга жавоб бериши керак. Улардан ташқари, ҳосил бўладиган чўкма мумкин қадар кам эрувчан ва барқарор бўлиши талаб этилади. Чўктириш усуллари чўктириш назариясига (8-боб) асосланган. Чўктириш назарияси кам эрийдиган моддаларнинг эрувчанлигини аниқлаш, кам эрийдиган бирикманинг эрувчанлиги туфайли аниқланадиган модданинг эквивалентлик нуктаси яқинида йўқотилишини ҳисоблаш, титрлашнинг исталган пайтидаги кечишини тасаввур қила билиш, титрлаш эгри чизиғини тузиш, титрлашнинг охириги нуктасини топиш учун индикатор танлаш, унинг зарурий концентрациясини ҳисоблаш, аниқликка таъсир этадиган омилларни баҳолаш сингари масалаларни ҳал этишда муҳимдир.

17.2. Титрлаш эгри чизиқлари. Чўктириш усуллари орасида аргентометрия ва меркурометриялар ҳамон кенг қўлланилиб келинади. Титрлаш эгри чизиқларини аргентометрия усули мисолида қараб чиқамиз. Фараз қилайлик, 0,1 N натрий хлориднинг 100 мл эритмаси 0,1 N кумуш нитратнинг стандарт эритмаси ёрдамида титрланаётган бўлсин. Титрлаш давомида AgCl чўкмаси ҳосил бўлади. Титрлашнинг бошланишида натрий хлорид кучли электролит бўлганлиги учун ион ҳолида бўлади, яъни $[Cl^-] = c_{\text{NaCl}}$.

Агар шу ҳол учун pCl қийматини ҳисобласак: $pCl = -\lg c_{\text{NaCl}} = -\lg 10^{-1} = 1$. 0,1 N NaCl нинг 100 мл эритмасига 50; 90; 99; 99,9 мл 0,1 N AgNO_3 эритмасидан қўшсак, титрлаш давомида хлорид иони концентрациясининг камайиши ва, демак, pCl қийматининг ошишини кўрамиз. Титрлаш давомида кузатиладиган бу ўзгаришларни 17.1-жадвал шаклида тасвирласак, бу қийматнинг олдин секин, эквивалентлик нукта яқинида кескин ўзгаришини кўрамиз. Титрлаш давомида эритма концентрацияси суюлтирилиш натижасида камаяди.

Хлориднинг ўзгарган концентрацияси $[Cl^-] = \frac{V_{\text{NaCl}} - V_{\text{AgNO}_3}}{V_{\text{NaCl}} + V_{\text{AgNO}_3}} c_{\text{NaCl}}$ формула

билан топилади.

Эквивалентлик нуктасида $[Ag^+][Cl^-] = K_s^0 = 1,7 \cdot 10^{-10}$ бўлганлиги учун

$$pAg + pCl = 10 - \lg 1,7 = 9,77 \text{ ва } pAg + pCl = 4,885 \approx 4,89.$$

Эквивалентлик нуктасидан сўнг кумуш нитратнинг суюлтирилиши натижасида ҳосил бўлган янги концентрацияси (чўкманинг эриши ҳисобга олинмаганда) $[Ag^+] = \frac{V_{\text{AgNO}_3} - V_{\text{NaCl}}}{V_{\text{AgNO}_3} + V_{\text{NaCl}}} c_{\text{AgNO}_3}$ формула билан ҳисобланади. Ҳисобланган $[Ag^+]$ бўйича $[Cl^-]$ ва pCl топилади.

17.1-жадвал

0,1 N NaCl эритмасини 0,1 N AgNO_3 эритмаси билан титрлаш

$V_{AgNO_3}, \text{мл}$	$V_{NaCl}, \text{мл}$	$[Cl^-]$	pCl	$[Ag^+]$	pAg	$\Delta pCl/\Delta V$
0	100	10^{-1}	1	—	—	—
50	50	$5 \cdot 10^{-2}$	1,3	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	0,006
90	10	10^{-2}	2	$3,4 \cdot 10^{-8}$	7,47	0,018
99	1	10^{-3}	3	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	0,11
99,9	0,1	10^{-4}	4	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	1,1
100	0	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89	$1,3 \cdot 10^{-5}$	4,89	8,87
100,1	0,1 AgNO ₃	$1,7 \cdot 10^{-6}$	5,77	10^{-4}	4	8,88
101	1 AgNO ₃	$1,7 \cdot 10^{-7}$	6,77	10^{-5}	3	1,1
110	10 AgNO ₃	$1,7 \cdot 10^{-8}$	7,77	10^{-2}	2	0,11

Агар 17.1-жадвалдаги қийматлар асосида титрлаш эгри чизиги тузилса, унинг кўриниши эритмадаги моддаларнинг концентрацияларига боғлиқ равишда турли хил бўлиши мумкин. (17.1-чизма).

17.1-чизмадан кўринадики, натрий хлорид эритмасини кумуш нитрат эритмаси билан титрлаганда симметрик эгри чизик ҳосил бўлади. 1 N эритмалар ишлатилганда титрлаш сакраши 0,1 N эритмалар ишлатилганидан кўра катта бўлади. Титрлаш сакрашининг қиймати ҳосил бўладиган чўкмаларнинг эрувчанлик кўпайтмаси қийматларига ҳам боғлиқ. Энг катта сакраш эрувчанлик кўпайтмаси энг кичик бўлган кумуш йодидга тўғри келади (17.2-чизма).

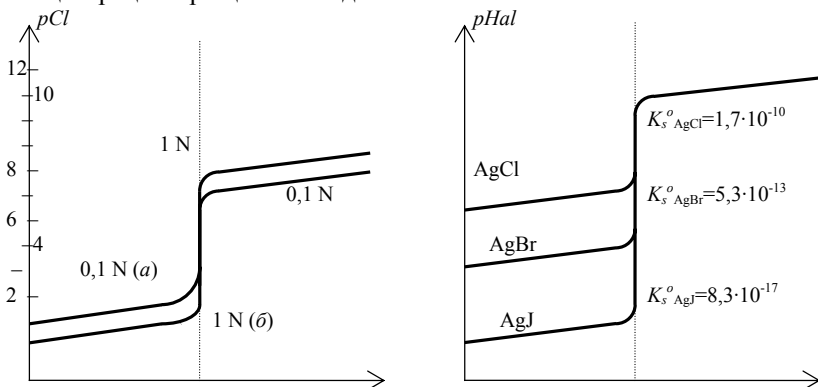
Булардан ташқари, титрлаш эгри чизикларининг шакли ҳарорат, комплекс ҳосил бўлиш реакциялари, эритманинг ион кучи ва туз таркиби ва бошқаларга боғлиқ. Янада аниқроқ титрлаш эгри чизиги олиш учун кумуш хлорид чўкмасининг эриши натижасида ҳосил бўлган хлорид ва кумуш иони концентрацияларини ҳам ҳисобга олиш керак. Бунда эквивалентлик нуқтасигача хлорид иони

$$[Cl^-] = \frac{V_{Cl}N_{Cl} - V_{Ag}N_{Ag} + \frac{K_{s,AgCl}^o}{[Ag^+]}}{V_{Cl} + V_{Ag}}$$

ва эквивалентлик нуқтасидан кейин кумуш иони

$$[Ag^+] = \frac{V_{Ag}N_{Ag} - V_{Cl}N_{Cl} + \frac{K_{s,AgCl}^o}{[Cl^-]}}{V_{Cl} + V_{Ag}}$$

концентрациялари ҳисобланади.



0 – |
 90 100 AgNO₃, мл AgNO₃, мл

17.1-чизма. Натрий хлорид эритмаларини титрлаш эгри чизиклари

17.2-чизма. Титрлаш сакрашига чўкмалар эрувчанлик кўпайтмасининг таъсири.

Бу формулаларда ион кучи ҳисобга олинмаган ва термодинамик эрувчанлик кўпайтмаси реал эрувчанлик кўпайтмасига тенг, деб олинган.

17.3. Чўктириш усулларининг синфланиши. Чўктириш усуллари аргентометрия, меркурометрия, сульфатометрия ва бошқаларга бўлинади.

17.3.1. Аргентометрия усулида иш эритмаси сифатида AgNO₃ нинг 0,1 N эритмаси ишлатилади. Аргентометрия усули Гей-Люссак, Мор, Фольгард ва Фаянс усулларига бўлинади. *Гей-Люссак усули (1832)* га биноан AgNO₃ билан галогенидлар орасидаги реакцияда титрлашнинг охириги нуқтасини топиш учун индикаторлар ишлатилмайди. Бу усулда титрлашнинг охириги нуқтаси лойқа эритманинг тиниклашиши асосида (*тиниклашиши усули*) топилган. Бундай тарзда охириги нуқтани топиш ноаниқ ва кўп вақтни талаб этади, чунки титрантнинг ҳар бир кейинги улуши лойқа эритма тиниклашгандан сўнг қўшилади. Бу эса анча вақтни талаб этади. Бу усулда икки эритманинг бир хил лойқаланиши асосида ҳам охириги нуқта топилади. Бунинг учун хлорид эритмасининг бир қисмига бир томчи кумуш нитратнинг стандарт эритмаси, иккинчисига эса бир томчи натрий хлориднинг стандарт эритмаси қўшилади, агар иккала эритма бир хил лойқаланса, титрлаш тўхтатилади.

Мор усули (1856) да охириги нуқтани топиш учун индикатор сифатида калий хромат эритмаси ишлатилади. Галогенидларни кумуш нитрат билан титрлаш давомида эквивалентлик нуқтасигача тушаётган чўкмада ўзгариш бўлмайди, эквивалентлик нуқтасига етгандан сўнг ортикча қўшилган бир томчи кумуш нитрат эритмаси Ag₂CrO₄ нинг қизил чўкмаси тушишига олиб келади. Бу усул фақат хлоридлар ва бромидларни аниқлаш учун қўлланилади, ундан йодид ва роданидларни аниқлашда коллоид системалар ҳосил бўлганлиги ва охириги нуқтани топиш қийинлиги учун фойдаланиб бўлмайди. Масалан, хлоридларни аниқлаш учун калий хроматнинг зарурий концентрацияси қуйидагича ҳисобланиши мумкин:

$$[Ag^+] = \sqrt{\frac{K_{s,AgCl}^o}{[Cl^-]}}$$

$$[Ag^+] = \sqrt[3]{\frac{K_{s,Ag_2CrO_4}^o}{[CrO_4^{2-}]}}$$

$$\text{Бинобарин, } \frac{K_{s,AgCl}^o}{K_{s,Ag_2CrO_4}^o} = \frac{[Cl^-]}{[CrO_4^{2-}]} = \frac{1,7 \cdot 10^{-10}}{\sqrt{2 \cdot 10^{-12}}} = 1,2 \cdot 10^{-4}$$

Бундан: $[CrO_4^{2-}] \approx 10^{-2} M$.

Фольгард усули (1874) да асосий реакция Ag^+ ва SCN^- ионлари орасида содир бўлади. Бу усулда охирги нуқтани аниқлаш учун индикатор сифатида темир (III) иони ишлатилади. Таркибида кумуш иони бўлган эритмага бюреткадан томчилаб роданиднинг стандарт эритмаси қўшилади. Бунда $AgSCN$ чўкмаси ҳосил бўлади. Эритмадаги кумуш иони тугамагунча бу чўкманинг ҳосил бўлиши давом этади. Эквивалентлик нуқтасига етгандан сўнг темир (III) ион билан SCN^- ион орасидаги реакцияда $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ комплекс ионнинг ҳосил бўлиши натижасида эритма кизил-қон рангли бўлади, бу рангнинг пайдо бўлиши охирги нуқтага эришилганликни кўрсатади. Бу усулда иш эритмаси сифатида аммоний роданид ишлатилгани учун у *роданометрия* деб ҳам аталади. Роданометрия галогенид ионлар, роданид ва кумушни аниқлаш учун қўлланилади.

Фаянс усули (1923) да охирги нуқтани топиш учун адсорбцион индикаторлар ишлатилади. Галогенидларни кумуш нитратнинг стандарт эритмаси билан титрлаганда эритмада галогенидлар ортиқча бўлганда манфий зарядланган коллоид заррача $mAgHal+nHal^- \rightarrow [AgHal]_m \cdot nHal^-$ ҳосил бўлади. Кумушни галогенидлар билан титрлаганда эквивалентлик нуқтасигача ёки галогенидларни кумуш нитрат билан титрлаганда эквивалентлик нуқтасидан кейин $mAgHal+nAg^+ \rightarrow [AgHal]_m \cdot nAg^+$ таркибли мусбат зарядланган заррача ҳосил бўлади. Ҳосил бўладиган заррачанинг зарядига кўра эритмага қўшилган адсорбцион индикаторлар турлича адсорбиланади. Масалан, хлорид ионни кумуш ион билан титрлашни мисол сифатида олсак, эквивалентлик нуқтасигача заррача манфий зарядли бўлишини юқорида айтиб ўтган эдик. Агар эритмага индикатор сифатида флуоресцеин қўшилган бўлса, эритма сариқ-яшил рангли бўлади. Бу эркин флуоресцеиннинг рангидир, у коллоид заррачада адсорбиланмайди. Эритмада ниҳоятда оз миқдор кумуш ионнинг пайдо бўлиши, коллоид заррачанинг зарядини манфийдан мусбатга ўзгартиради, натижада, унга манфий зарядли Ind^- адсорбиланади ва ранг кумуш ионининг кучли поляризацияси таъсиридан кизилга алмашади. Сирт юзаси қанча катта бўлса, ранг шунча аниқ кўринади. Шу пайт титрлашнинг охирги нуқтасига мос келади. Флуоресцеин pH нинг 6,5 дан каттароқ қийматларида ишлатилиши мумкин. Бироқ $pH \geq 10,3$ бўлганда Ag_2O чўкканлиги учун уни pH нинг 6,5–10,3 қийматларида ишлатиш мумкин. Агар унинг таркибига электр манфий ўринбосарлар киритилса, pH ни пасайтириш ҳам мумкин. Масалан, тетрахлорфлуоресцеинни $pH > 4$, тетрабромфлуоресцеин (эозин) $pH = 2$ қийматларда ҳам ишлатилиши мумкин.

17.3.2. Меркурометрия усулида иш эритмаси сифатида симоб (I)

нитратнинг 0,1 М эритмаси ишлатилади. Титрлашнинг охириги нуқтаси $[Fe(SCN)_6]^{3-}$ комплекси қизил рангининг йўқолиши асосида топилади.

Бунда $3[Hg_2]^{2+} + 2[Fe(SCN)_6]^{3-} \rightarrow 3Hg_2(SCN)_2 + 2Fe^{3+} + 6SCN^-$ реакция содир бўлади.

17.4. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Титриметрик анализда қўлланиладиган чўктириш реакцияларига мисоллар келтиринг.
2. Титриметрияда ишлатиладиган чўктириш реакцияларига қандай талаблар қўйилади?
3. Аргентометрия усулининг моҳияти нимада?
4. Аргентометрия усулида қандай иш эритмалари ишлатилади?
5. Аргентометрия усули қандай синфларга бўлинади?
6. Гей-Люссак усули бошқа аргентометрик усуллардан нима билан фарқланади?
7. Эритманинг тиникланишига асосланган усул қайси усулнинг негизига қўйилган?
8. Мор усулида охириги нуқтани топиш учун қандай модда индикатор сифатида ишлатилади?
9. Мор усули нимага асосланган?
10. Мор усули қандай моддаларни аниқлаш учун ишлатилади?
11. Фольгард усулида қандай иш эритмалари ишлатилади?
12. Фольгард усули қандай моддаларни аниқлашда қўлланилади?
13. Фаянс усули бошқа чўктириш усулларидан нимаси билан фарқланади?
14. Адсорбцион индикаторларга қандай индикаторлар киради?
15. Адсорбцион индикаторлар рангининг ўзгариши нимага асосланган?
16. Меркурометрия усулининг моҳияти нимада?
17. Меркурометрия усулида қандай ишчи эритмаси қўлланилади?
18. Чўктириш усулларида титрлаш эгри чизиклари қандай тузилади?
19. Таркибий қисмлар концентрацияларининг титрлаш давомида ўзгариши қандай ҳисобланади?
20. Эритманинг суюлтирилиши ва чўкманинг эриши ҳисобга олинганда ва олинмаганда *pHal* ва *pAg* нуқталар қандай топилади?
21. Титрлаш эгри чизикларининг кўриниши қандай омилларга боғлиқ?
22. Чўктириш усуллари қандай моддаларни аниқлаш учун ишлатилади?
23. Титрлаш хатолари нималарга боғлиқ?
24. 0,01 М кумуш нитрат эритмасини 0,1 М натрий хлорид билан титрлаш эгри чизигини тузинг.
25. 25 мл натрий хлорид ($K=0,9648$, $N=0,1$) эритмасини титрлашга 23,48 мл кумуш нитрат эритмаси сарфланган бўлса, шу эритманинг концентрацияси, титри ва тузатиш коэффициентини топилинсин.
26. Таркибида 89,36 % кумуш бўлган 1,0543 г массали кумуш қотишмаси тортими концентранланган нитрат кислотада эритилган ва ҳосил қилинган эритма нейтрал муҳитга етказилгандан сўнг унинг ҳажми 250 мл га келтирилган. Шу эритманинг 25 мл аликвоти-ни титрлаш учун 0,1 N натрий хлорид эритмасидан қандай миқдорда талаб этилади? Эритманинг ҳаммасини титрлаш учун қанча ҳажм натрий хлорид талаб қилинишини топинг.
27. Массаси 9,6786 г симоб (I) нитрат тортими 200 мл ўлчов колбасида эритилиб, унинг 25 мл ни титрлаш учун 28,98 мл аммоний роданид ($T=0,007064$) сарфланган. Анализ учун олинган намунадаги симоб, симоб (I) нитрат ва $Hg_2(NO_3)_2 \cdot 2H_2O$ ларнинг масса улушларини топинг.
28. Массаси 0,3308 г хлорли туз намунаси эритилиб, унга 30 мл 0,1076 N $AgNO_3$ эритмаси қўшилди. Орғиб қолган кумуш нитратни титрлаш учун 0,09986 N NH_4SCN эритмасидан 15 мл сарфланди. Олинган намунадаги хлориднинг масса улушини топинг.

18. КОМПЛЕКСИМЕТРИЯ

Комплексланишга асосланган титрлаш усуллари (комплексиметрия), моҳияти. Титрлаш эгри чизиқлари, уларга таъсир этувчи омиллар. Меркуриметрия, фторометрия. Комплексонометрия. Ишчи эритмалари, титрлашнинг охириги нуқтасини топиш. Комплексонометрик титрлашда хатолар.

18.1. Комплексланиш реакциялари титриметрик анализда турли моддаларни миқдорий аниқлаш учун кенг қўлланилади. Тажрибалар шуни кўрсатдики, чўктириш усуллари комплексланиш усуллари билан чамбарчас боғлиқ, чунки кўплаб чўктириш реакциялари комплексланиш билан содир бўлади. Бундан ташқари, комплексланиш реакциялари натижасида чўкмалар ҳам ҳосил бўлади. Масалан, AgCl чўкмага $[\text{AgCl}_2]^-$ комплекси, AgCN чўкмага $[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$ комплекси, AgSCN чўкмага эса $[\text{Ag}(\text{SCN})_2]^-$ комплекси тўғри келади. Бу комплекслар

чўқмаларга хлорид, цианид ёки роданидни кўшганда ҳосил бўлади. Комплекслаш реакциялари кам диссоциланувчи бирикмалар (масалан, $\text{Hg}(\text{CN})_2$, $\text{Hg}(\text{SCN})_2$, HgCl_2) ҳосил бўлиш реакцияларига жуда яқин.

18.2. Комплексиметрия усулларининг синфланиши. Комплексиметрик титрлаш комплекс ҳосил қилиш реакцияларига асосланган бўлиб, комплексларнинг турларига кўра қатор усулларга бўлинади:

1) Меркуриметрия – ишчи эритмаси: 0,1 N $\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$.

2) Фторометрия – ишчи эритмаси: 0,1 N NaF ёки NH_4F .

3) Цианометрия – ишчи эритмаси: 0,1 N KCN ёки NaCN .

4) Комплексонометрия (трилонометрия ёки хелатометрия) – ишчи эритмалари турли ички комплекслар ҳосил қилувчи комплексонлар.

*Меркуриметрия*да охириги нуқтани топиш учун натрий нитропруссид – $\text{Na}[\text{Fe}(\text{CN})_5\text{NO}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ эритмаси (эквивалентлик нуқтасида оқ чўкма тушади) ва дифенилкарбазон (эквивалентлик нуқтасида кўк-бинафша комплекс ҳосил бўлади) ишлатилади.

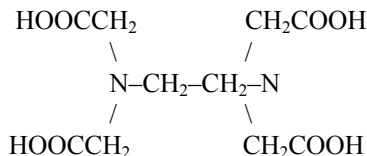
Комплексиметрияда танланадиган комплекс ҳосил қилувчи реагент аниқланадиган ион билан барқарор комплекс ҳосил қилиши керак. Кейинги йилларда комплексиметрияда комплексонометрия усуллари энг кўп қўлланиладиган усуллар бўлиб қолди, чунки улар ҳосил қилган комплекслар жуда барқарор бўлади. Йодидларни симоб (II) иони билан комплексиметрик титрлаш 1834 йилдаёқ маълум эди. Шу давр ичида бу усул такомиллашиб, комплексловчи моддаларнинг турлари кўпайиб борди ва ҳозирги вақтда уларнинг сони талайгина. Анорганик комплексловчи реагентлар ёрдамида титрлаш усулларини 18.1-жадвалдан кўриш мумкин.

18.1-жадвал

Анорганик комплексловчи титрантлар ёрдамида титрлаш

Титрант	Аниқланадиган модда	Ҳосил бўлади
$\text{Hg}(\text{NO}_3)_2$	Br^- , Cl^- , SCN^- , CN^-	Зарядсиз симоб (II) комплекси
AgNO_3	CN^-	$[\text{Ag}(\text{CN})_2]^-$
NiSO_4	CN^-	$[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$
KCN	Cu^{2+} , Hg^{2+} , Ni^{2+}	$[\text{Cu}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Hg}(\text{CN})_4]^{2-}$, $[\text{Ni}(\text{CN})_4]^{2-}$

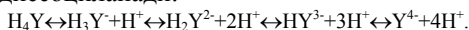
18.3. Комплексонлар. Аминополикарбон кислоталарнинг турли ҳосилаларига *комплексонлар* дейилади. Уларнинг энг соддаси нитрил-триацетат кислота бўлиб, унга *комплексон I* дейилади. Аналитик кимёда этилендиаминтетраацетат кислота (*комплексон II*, ЭДТА-Н) ва унинг натрийли тузи (*комплексон III*, трилон Б, ЭДТА), айниқса, кенг қўлланилади. ЭДТА-Н ва унинг натрийли тузи полидентант лиганд ҳисобланади. Комплексон II тўрт негизли кислота бўлиб, у иккита азот атоми билан биргаликда гексадентант лиганддир.



Этилendiаминтетраацетат кислота

ЭДТА-Н нинг натрийли тузида карбоксил гурухлардаги иккита водород атоми натрий атомларига алмашган.

Булардан ташқари, бошқа комплексонлар ҳам ишлатилади. Анорганлик лигандли комплекслар бир неча босқичда, хелатлар эса амалда бир босқичда ҳосил бўлади. ЭДТА-Н ва унинг тузлари формулаларини H_4Y , H_3Y^- , H_2Y^{2-} , HY^{3-} , Y^{4-} шаклларда ёзиш мумкин, чунки кислота тўрт босқичда диссоциланади:

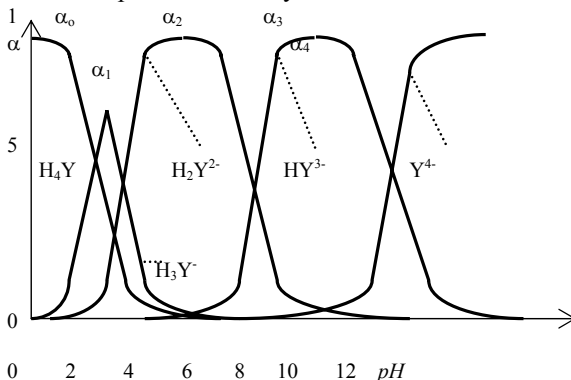


Бу шакллар ҳар бирининг нисбий миқдори pH га боғлиқ бўлиб, бу боғлиқликни α қиймат сифатида қуйидагича тасвирлаш мумкин:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}_4\text{Y}]}{c}; \quad \alpha_1 = \frac{[\text{H}_3\text{Y}^-]}{c}; \quad \alpha_2 = \frac{[\text{H}_2\text{Y}^{2-}]}{c}$$

ва ҳоказо (бу ерда c – мувозанатдаги барча шаклларнинг умумий концентрацияси). Демак, α қиймат ҳар бир шаклнинг моляр улуши сифатида қаралиши мумкин. Уни 18.1-чизмадан кўриш мумкин.

18.1-чизмадан кўринадики, α қиймат эритманинг pH қийматига нисбаган жуда сезгирдир. Эритмада $pH=3 \div 6$ бўлган қийматларда, асосан, H_2Y^{2-} , $pH=6 \div 10$ бўлган қийматларда эса HY^{3-} ва фақат pH нинг 10 дан катта қийматларидагина Y^{4-} бўлади.



18.1-чизма. ЭДТА эритмаси таркибининг pH қийматига боғлиқлиги.

Бундан шундай хулоса чиқадики, ЭДТА иштирокида ҳосил

бўладиган комплекслар pH га боғлиқ бўлади. ЭДТА металллар ионлари билан 1:1 нисбатда таъсирлашади, ҳосил бўлган комплекслар жуда барқарордир (18.2-жадвал).

ЭДТА молекуласида бир неча донор гуруҳлар мавжуд, у симметрик тузилишли комплекслар ҳосил қилади.

18.2-жадвал

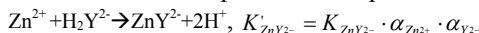
Металл ионларининг ЭДТА билан ҳосил қилган комплексларининг барқарорлиги ($T=293$ °К, $\mu=0,1$)

Катион	Барқарорлик константаси, $-lg\beta$	Катион	Барқарорлик константаси, $-lg\beta$
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-жадвалда келтирилган константалар $M^{n+}+Y^{4-}\leftrightarrow MY^{(n-4)+}$ мувозанатни акс эттиради.

18.4. Комплексиметрик титрлаш эгри чизиқлари. Комплексиметрик титрлаш давомида эритмадаги ионларнинг концентрациялари ўзгаради. Агар ўзгараётган концентрациялар ўлчаб борилса ва координата системасида акс эттирилса, титрлаш эгри чизиғи ҳосил бўлади. Комплекс ҳосил қилиш реакциялари эритманинг pH қийматига боғлиқ бўлганлиги учун pH ҳисобга олиниши зарур, чунки pH комплексларнинг барқарорлигига катта таъсир кўрсатади (18.2-жадвал).

Агар куйидаги комплексланиш реакцияси қараб чиқилса:



бўлиб, бунда, энг аввало, $\alpha_{Zn^{2+}}$ ва $\alpha_{Y^{2-}}$ қийматлар ҳисобланиши керак.

Агар 50 мл 0,001N $Zn(NO_3)_2$ эритмаси 0,1 N $Na_2H_2Y^{2-}$ эритмаси билан титрланаётган бўлса ва буфер эритма (аммиак ва аммоний хлорид) таркибий қисмлари концентрациялари мос равишда 0,1 N бўлса, рух иони концентрацияси 100 марта титрантдан суюлтирилганроқ бўлганлиги учун эркин аммиакнинг концентрацияси $[Zn(NH_3)_4]^{2+}$ ҳосил бўлишига қарамасдан амалда ўзгармас, деб қабул қилиниши мумкин. Комплекс ионлар бўлган системалардаги мувозанатни тасвирлаш учун ҳосил бўлишининг умумий константалари (β) дан фойдаланиш мумкин. Масалан, рух аммиак системасида:

$$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}; \beta_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = 186; \quad (1)$$

$$\text{Zn}^{2+} + 2\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}; \beta_2 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^2} = 4,08 \cdot 10^4; \quad (2)$$

$$\text{Zn}^{2+} + 3\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}; \beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3} = 1,02 \cdot 10^7; \quad (3)$$

$$\text{Zn}^{2+} + 4\text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}; \beta_4 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^4} = 1,15 \cdot 10^9 \quad (4)$$

Босқичли ҳосил бўлиш бўйича константа (**K**) :

$$\text{Zn}^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+}; K_1 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]} = 186;$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}; K_2 = 219;$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+}; K_3 = 251;$$

$$[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3]^{2+} + \text{NH}_3 \leftrightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4]^{2+}; K_4 = 112.$$

Булар орасида қуйидагича боғлиқлик бор: $\beta_3 = \frac{[\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}][\text{NH}_3]^3}$.

Агар тенгламаларнинг ҳар иккала томонини $[\text{Zn}(\text{NH}_3)]^2 \cdot [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$ га кўпайтирсак ва тегибли ўзгартиблар киритсак: $\beta_3 = K_1 \cdot K_2 \cdot K_3$ эканлигини кўрамиз. Шунга кўра β ва K лар орасидаги боғлиқликни қуйидагича ёзиш мумкин: $K_1 = \beta_1$, $K_1 K_2 = \beta_2$, $K_1 K_2 K_3 = \beta_3$ ва $K_1 K_2 K_3 K_4 = \beta_4$.

Аммиакли эритмада рух туган барча заррачаларнинг умумий концентрацияси: $c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$ бўлади.

Агар бу тенгламани (1) - (4) тенгламаларни ҳисобга олиб ёзсак:

$$c_{\text{Zn}} = [\text{Zn}^{2+}] + \beta_1 [\text{Zn}(\text{NH}_3)^{2+}] + \beta_2 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2^{2+}] + \beta_3 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_3^{2+}] + \beta_4 [\text{Zn}(\text{NH}_3)_4^{2+}]$$

ҳосил бўлади.

Бу формулалар асосида комплекснинг диссоциация даражаси ҳисобланиши мумкин:

$$\alpha_{\text{Zn}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{c_{\text{Zn}}} = \frac{[\text{Zn}^{2+}]}{[\text{Zn}^{2+}](1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4)} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2 + \beta_3[\text{NH}_3]^3 + \beta_4[\text{NH}_3]^4}.$$

Бу тенгламага тегишли сон қийматлари қўйилса, $\alpha_{\text{Zn}} = 7,94 \cdot 10^{-6}$ келиб чиқади. Бу йўсинда $c_{\text{ЭДТА}}$ топилади.

$$c_{\text{ЭДТА}} = [\text{H}_6\text{Y}^{2-}] + [\text{H}_5\text{Y}^-] + [\text{H}_4\text{Y}] + [\text{H}_3\text{Y}^-] + [\text{H}_2\text{Y}^{2-}] + [\text{HY}^{3-}] + [\text{Y}^{4-}] \quad \text{ва} \quad \alpha_{\text{Y}^{4-}} = \frac{[\text{Y}^{4-}]}{c_{\text{ЭДТА}}}.$$

Юқорида келтирилган $c_{\text{ЭДТА}}$ формуладаги ҳамма бақлар концентрайларини $[\text{H}^+]$ орқали ифодаласак ва сон қийматларини қўйсак: $\alpha = 2,57 \cdot 10^{-24} / 2,86 \cdot 10^{-23} = 8,99 \cdot 10^{-2}$ келиб чиқади. Бу ҳисоблаблар асосида комплекснинг барқарорлик константаси баҳоланади. Комплексиметрик титрлабда ҳам протолитометриядаги

сингари титрлаб эгри чизикини ҳосил қилиб мумкин. Бунинг учун металл ионининг концентрацияси ўзгариби pMe қийматларда ҳисобланади. Масалан, рухни ЭДТА билан титрлабни қараб чиқсак, эквивалентлик нуқтасигача pZn чўктиришдагидай ҳисобланади. Эквивалентлик нуқтасида эса pZn ни топиш учун рух билан ЭДТА комплексни ҳосил қилиш реал константасидан фойдаланилади:

$$K' = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_{Zn} \cdot c_{ЭДТА}} = 2,25 \cdot 10^{10}.$$

Комплекснинг концентрацияси $1 \cdot 10^{-3}$ бўлганлиги учун

$$[ZnY^{2-}] = 1 \cdot 10^{-3} - c_{Zn} \text{ ва } c_{Zn} = c_{ЭДТА} \text{ ёки } K' = \frac{1 \cdot 10^{-3} - c_{Zn}}{c_{Zn}^2} = 2,25 \cdot 10^{10}.$$

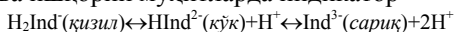
Бу тенгламани ечиш учун комплекс жуда барқарор эканлиги ҳисобга олиниб, айирмадаги c_{Zn} ни таблаб юбориб мумкин. У ҳолда,
 $c_{Zn}^2 = 4,45 \cdot 10^{-14}$. $[Zn^{2+}] = \alpha_{Zn} \cdot c_{Zn} = 1,68 \cdot 10^{-12}$.

Бундан $pZn = 11,78$.

Эквивалентлик нуқтасидан кейин агар эритмага 0,51 мл ЭДТА қўшилган бўлса, 0,01 мл ундан ортик бўлиб, эритмада $(0,01 \div 0,1) \cdot 10^{-3}$ М ЭДТА бўлади. Демак, боғланмаган ЭДТА нинг умумий концентрацияси $c_{ЭДТА} = 2 \cdot 10^{-5}$ М ва $K' = \frac{[ZnY^{2-}]}{c_{Zn} \cdot c_{ЭДТА}} = 2,25 \cdot 10^{10}$ тенгламага бу қиймат қўйилса,

$c_{Zn} = 2,22 \cdot 10^{-9}$ М; $[Zn^{2+}] = 1,76 \cdot 10^{-14}$ М келиб чиқади ва $pZn = 13,75$ бўлади. Бошқа нуқталар ҳам бундай ҳисобланади. Ҳисобланган қийматлар асосида титрлаб эгри чизики тузилади (18.2-чизма). Комплексонометрик титрлаш эгри чизиклари эритманинг pH қиймати, аммиакнинг концентрацияси (18.2-чизма) ва комплексларнинг барқарорлик константаларига боқлиқ (18.3-чизма). Комплексонометрик титрлаш эгри чизиклари ҳароратга, концентрацияга, эритманинг ион кучига ҳам боғлиқ.

18.5. Комплексонометрик титрлашнинг охириги нуқтасини топиш учун металлохром индикаторлар деб аталадиган, органик бўёқлар оиласига мансуб моддалар ишлатилади. Бу индикаторлар ёрқинлиги юқори бўлган ранг ҳосил қилганлиги учун улар $10^{-6} \div 10^{-7}$ М концентрациягача ўз рангини сақлайди. Бундай индикаторларга эриохром қора Т, мурекид, кальмагит, ксилен сариғи ва бошқалар киреди. Булар орасида эриохром қора Т кенг қўлланилади. Айрим металлохром индикаторлар, шу жумладан, эриохром протолитик хусусиятга эга. Кислотали ва ишқорий муҳитларда индикатор

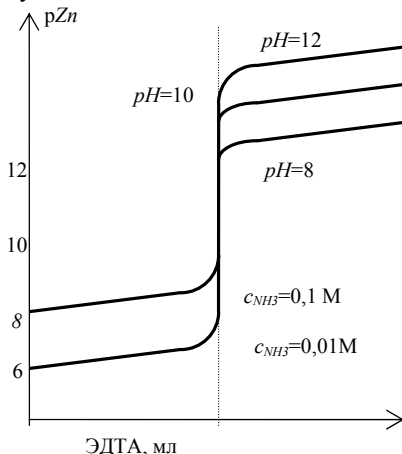


реакцияда қатнашади.

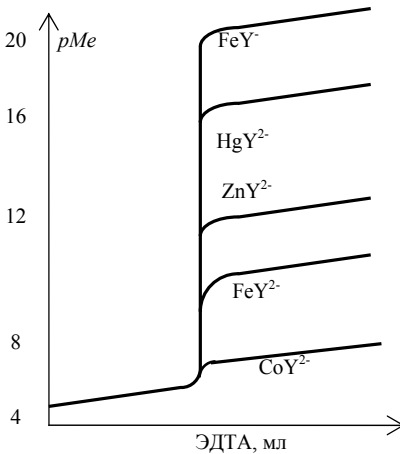
Кўпчилик металлларнинг эриохром билан ҳосил қилган комплекслари қизил рангли, шунинг учун титрлашни $pH > 7$ бўлган қийматларда ўтказиш керак. Металлохром индикаторлар металл иони

билан бирикиб комплекс ҳосил қилади, бу комплекснинг шартли барқарорлик константаси: $\beta' = \frac{[MInd]}{[M]c_{Ind}}$. Бундан: $pM = \lg \beta' + \lg \frac{c_{Ind}}{[MInd]}$ ҳосил

бўлади.



18.2-чизма. 0,001 М Zn^{2+} ни 0,001 М ЭДТА билан титрлаш эгри чизиқи.



18.3-чизма. 0,01 М катионларни титрлаш эгри чизиқи ($pH=6$).

Ушбу тенгламадаги $c_{Ind}/[MInd]$ нисбат тахминан 1:10 ва 10:1 бўлганда индикатор рангининг ўзгариши ҳисобга олинса, $pM = \lg \beta' \pm 1$. Ушбу формула ёрдамида индикаторнинг ўзгариш соҳаси ҳисобланиши мумкин. ЭДТА билан титрлаганда ҳосил бўладиган комплекс бирикма эса бу комплексдан тахминан 10 марта барқарорроқ комплекс ҳосил қилиши керак. Шунда ЭДТА металлохром индикаторни сиқиб чиқаради ва охириги нуқтани аниқлаш имконияти бўлади. Эриохром қора Т эритмаларда тез парчаланиб кетади, шунинг учун уни титрлаш олдидан эритмага қаттиқ ҳолда киритадилар. Индикаторнинг концентрацияси кам бўлиши керак, буни таъминлаш учун у майда кристаллар ҳолидаги натрий хлорид билан 1:100 нисбатда аралаштирилади. Шу аралашмадан 2-3 кристали охириги нуқтани аниқлаш учун етарлидир.

18.6. Мавзуну мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Комплексланиш усуллари нимага асосланган?
2. Комплексиметрия усуллари кай қандай турлари бор?
3. Меркуриметрия усуллари нимага асосланган? Усулнинг иш эритмаси ва охириги нуқтани топиш усули қандай?
4. Фторометрия усули нимага асосланган? Усулда қандай иш эритмаси ишлатилади?
5. Комплексонометрия усули бошқа комплексиметрик усуллардан нима билан фарк қилади?
6. Комплексонлар нима, уларнинг қандай турларини биласиз?
7. ЭДТА қандай шаклларда бўлади ва унинг шакллари нимага боқлиқ?

8. Комплексонлар асосидаги комплексларнинг ўзига хос қандай томонларини биласиз?
9. Комплексиметрик титрлаш эгри чизиклари қандай тузилади?
10. Комплексиметрик титрлаш эгри чизикларига қандай омиллар таъсир этади?
11. Комплексларнинг барқарорлиги билан титрлаш эгри чизикларининг кўриниши орасида қандай боғланиш бор?
12. Муҳит комплексометрик титрлаш эгри чизикларига қандай таъсир кўрсатади?
13. Комплексонометрияда титрлашнинг охириги нуқтаси қандай топилади?
14. Металлохром индикаторларнинг ишлатилиши нимага асосланган?
15. 250 *мл* 0,05 N эритма тайёрлаш учун неча грамм трилон Б керак?
16. Трилон Б эритмасининг титрини ўрнатиш учун кимёвий тоза, қуритилган CaCO₃ дан 1,2356 *г* олинди, намуна 250 *мл* ҳажмли ўлчов колбасида эритилди Шу эритманинг 25,00 *мл* ни титрлаш учун трилон Б эритмасидан 24,67 *мл* сарфланди. Трилон Б эритмасининг нормаллиги ва кальций бўйича титри топилсин.
17. Массаси 1,5438 *г* бўлган MgSO₄ ни 500 *мл* ли колбада эритиб тайёрланган эритманинг 25,00 *мл* ни титрлаш учун трилон Б эритмасидан 20,56 *мл* сарфланган бўлса, трилон Б эритмасининг нормаллиги, титри, магний бўйича титри топилсин.
18. 1,1124 *г* пўлат намунаси эритилгандан сўнг унинг таркибидаги никель диметилгли-оксим билан чўктирилди ва чўкма хлорид кислотада эритилди. Эритманинг ҳажми 50 *мл* га етказилиб, унинг 20 *мл* ни титрлаш учун 0,1 M трилон Б эритмасидан 6,45 *мл* сарфланган бўлса, пўлат таркибидаги никелнинг масса улушини топинг.
19. Агар 50 *мл* эритмага 25 *мл* 0,012 M трилон Б қўшгандан сўнг трилон Б нинг ортиб қолган қисмини титрлаш учун 0,0098 M магний сульфат эритмасидан 14,56 *мл* сарфланган бўлса, шу эритмада неча *мг* симоб бўлган?
20. 3,3456 *г* шиша тортими тегишли ишловлардан сўнг эритмага ўтказилди. Сўнгра эритманинг ҳажми 100 *мл* га етказилиб, ҳосил бўлган эритманинг 25 *мл* ни титрлаш учун 8,93 *мл* трилон Б сарфланди. Шиша намунасида неча фойиз темир бўлганлигини топинг.
21. Таркибида 25 % Al₂O₃ бўлган силикат намунасида қанча олганда, тегишли ишловлардан сўнг унинг таркибидаги алюминийни титрлаш учун 0,1 M трилон Б эритмасидан 14,56 *мл* сарфланади?
22. Сувнинг умумий қаттиқлигини аниқлаш учун унинг 50,00 *мл* ни тегишли шароитда титрлаганда 26,14 *мл*, шундай сувнинг 25,00 *мл* ни мурексидли аралашма иштирокида (индикатор) титрлаганда 9,95 *мл* трилон Б (K=0,9986, 0,01 N) эритмаси сарфланди. Сувнинг магнийли қаттиқлигини *мг/л* ва *мг-экв/л* кийматларида ифодалаб, топинг.
23. Кальций сульфат эритмасининг 25,00 *мл* ни эриохром қора Т индикатори иштирокида кўк ранггача титрлаш учун 10,05 *мл* 0,05 N трилон Б сарфланган бўлса, эритманинг нормаллиги, титри ва кальций бўйича титрини аниқланг.
24. Таркибида кальций ва магний бўлган минералнинг 2,2348 *г* тортими 250 *мл* ҳажмли ўлчов колбасида эритилди. Шу эритманинг 25 *мл* ни титрлаш учун трилон Б (с_к=0,04986 N) ишчи эритмасидан 10,86 *мл* сарфланди. Кальцийни ажратгандан сўнг текшириладиган эритманинг 50,00 *мл* ни титрлаш учун трилон Б нинг ишчи эритмасидан 11,68 *мл* сарфланди. Минерал таркибидаги кальций ва магнийнинг масса улушларини аниқланг.
25. 1,2348 *г* массали техник барий хлорид дигидрати намунаси 100,00 *мл* да эритилди. Шу эритманинг 25,00 *мл* ни титрлаш учун 18,74 *мл* трилон Б (T=0,01955) эритмаси сарфланди. Намунадаги барий хлорид дигидратининг масса улуши аниқлансин.

19. РЕАКЦИЯЛАР ТЕЗЛИГИНИНГ КИМЁВИЙ АНАЛИЗДАГИ ЎРНИ

Реакция тезлиги. Тез ва секин реакциялар. Реакциянинг тезлик константаси. Реакциялар тезликларининг турли омилларга боғлиқлиги. Концентрация, Ҳарорат. Катализатор. Каталитик ва нокаталитик кинетик усуллар. Кинетик усулларнинг қўлланилиши. Миқдорий кинетик усуллар. Реакциянинг дастлабки тезлиги. Тангенслар, қайд қилинган вақт, қайд қилинган концентрация усуллари. Ферментатив катализ. Кинетик усулларнинг селективлиги ва сезувчанлиги.

19.1. Реакциялар тезликлари аналитик кимёда муҳим аҳамиятга эга бўлиб, уларни ўлчаш кинетик анализ усуллари негизига қўйилган. Биз аналитик кимёда ишлатиладиган реакцияларни қараб чиққанда реакциялар тезлигининг етарли даражада катта бўлиши кераклигига эътиборни қаратган эдик. Секин реакциялар анализнинг вақтини чўзади, аниқликни камайтиради. Шу билан биргаликда айрим

ҳолларда секин реакциялар ҳам анализда қўлланилиши мумкин. Ҳар қандай реакциянинг тезлиги вақт бирлигида таъсирлашган моддалар миқдорлари билан ўлчанади.

Агар $A+B \leftrightarrow C+D$ реакция қараб чиқиладиган бўлса, унинг тезлиги

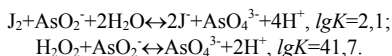
$$v = \frac{dx}{d\tau} = k[A][B]^n$$

бу ерда x – А ёки В моддаларнинг τ вақт давомида реакцияга кирган миқдори; k – реакциянинг тезлик константаси. Концентрациянинг ошиши эритмадаги таркибий қисмларнинг ўзаро тўқнашувлари сонининг кўпайишига ва, демак, таъсирлашувнинг ортишига олиб келади. Агар таъсирлашувчи моддалар концентрацияларини 1 моль/л деб қабул қилсак, $v = \frac{dx}{d\tau} = k$ бўлади, яъни тезлик константаси вақт бирлигида

таъсирлашувчи моддалар миқдорига тенг. Биз реакциялар тезлигининг жуда тез ёки ниҳоятда секин бўлиши мумкинлигини кўплаб мисоллардан биламиз. Агар 10 секунд давомида модданинг ярмиси таъсирлашишга улгурса, бундай реакциялар *тез реакцияларга*, қолганлари эса *секин реакцияларга* киради. Тез реакцияга мисол сифатида $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ реакцияни келтириш мумкин. Секин реакцияларга жуда секин реакциялар ҳам киради. Масалан, калий перманганат билан сув орасидаги реакцияда кислород ажралиб чиқиши керак, лекин бу реакция шунчалик секинки, калий перманганатнинг эритмаси узок вақт сақланганда ҳам ўз таркибини ўзгартирмайди.

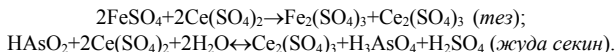
Реакцияларнинг тезлигини баҳолаш учун, кўпинча, уларнинг мувозанат константаларидан фойдаланадилар. Бирок, мувозанат константаси қиймати ҳамма вақт ҳам реакция тезлигини аниқ баҳолай олмайди. Агар арсенит ионни оксидлаш учун йод ва водород пероксидлар сингари оксидловчилардан фойдалансак, йод арсенитни тез оксидлагани ҳолда, водород пероксид таъсиридан оксидланиш жуда секин бўлганини кўрамиз. Ваҳоланки, бу реакцияларнинг нормал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари бўйича $\lg K = \frac{(E_{o,1} - E_{o,2})n}{0,059}$ формула ёр-

дамида ҳисобланган константалари мос равишда:



Константалар бўйича иккинчи реакция тез бўлиши керак, аслини олганда эса у жуда секин содир бўлади.

Моддалар реакциялари тезликларининг ҳар хиллигидан фойдаланиб, бир моддани бошқаси иштирокида топиш ва аниқлаш мумкин. Бунга мисол сифатида темир (II) ионни арсенит ион иштирокида цериметрик титрлашни келтираемиз:



Тез кечадиган биринчи реакция давомида иккинчи реакция содир бўлмайди. Агар аралашмадаги арсенитни ҳам аниқлаш керак бўлса, аралашмага темирни титрлаб бўлгандан сўнг OsO_4 қўшилади, бунда OsO_4 катализатори таъсиридан иккинчи реакция ҳам тезлашади ва арсенит аниқланиши учун шароит яратилади.

Реакцияларнинг тезликларини таъсирлашувчи моддалар концентрациялари, ҳарорат, босим, катализатор ва бошқаларни ўзгартириш асосида бошқариш мумкин. Концентрацияни кўтариш тезлиكنинг ошишига олиб келади. Ҳарорат билан реакция тезлиги орасидаги боғлиқликни Аррениус тенгламасидан кўриш мумкин: $\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E}{RT^2}$, бу

ерда k – реакциянинг тезлик константаси; E – активланиш энергияси.

Энергияси E кийматга тенг заррачалар *актив заррачалар* деб аталади. E киймат заррачанинг таъсирлашиши учун зарур бўлган энг минимал энергияни кўрсатади. Вант-Гофф коидасига кўра ҳароратнинг ҳар 10°C га кўтарилиши реакция тезлигини ўртача 2-4 марта оширади. Оксалат ионнинг перманганат таъсиридан оксидланиш реакцияси совуқ эритмаларда жуда секин бўлгани ҳолда, $80\text{--}90^\circ\text{C}$ да анча тезлашади. Ҳосил бўлган дастлабки марганец (II) ион ушбу реакцияга автокаталитик таъсир кўрсатишини биз юқорида айтиб ўтган эдик. Ҳароратнинг кўтарилиши заррачаларнинг тўқнашувлари сонини кўпайтириб, уларнинг таъсирлашиш эҳтимолини орттиради. Реакцияларнинг тезлиги эритувчининг табиатига ҳам боғлиқ. Эритувчилар диэлектрик ўтказувчанлиги киймати органик эритувчиларда сувдан кўра кичик, шунинг учун ҳам бундай эритувчиларда реакциялар тезроқ бўлади. Реакциялар тезлигига водород ионлари таъсирини $\text{Fe}^{3+} + 2\text{I}^- \leftrightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{I}_2$ реакция мисолида кўриш мумкин. $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ ва $\text{I}_2/2\text{I}^-$ системаларнинг потенциаллари водород ионига бевосита боғлиқ эмас, лекин улар орасидаги реакция тезлиги водород иони концентрациясининг ошиши билан сезиларли даражада ортади.

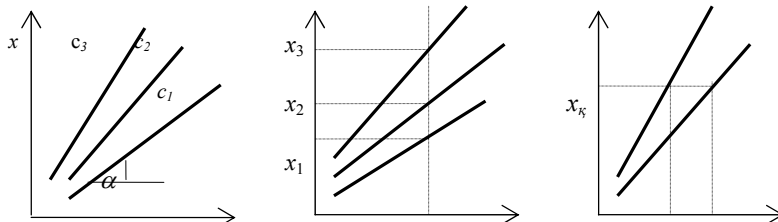
19.2. Кинетик анализ усуллари каталитик ва нокаталитик усулларга бўлинади. *Каталитик кинетик усуллар* катализатор таъсиридан реакция тезлигининг ортишини ўрганишга асосланган. Бу усулларда, кўпинча, катализаторнинг концентрацияси аниқланади. Катализаторнинг концентрацияси таъсирлашувчи моддалар орасидаги реакциянинг тезликлари билан боғлиқ. Одатда, катализатор ёки таъсирлашувчи моддаларнинг концентрацияларини аниқлаш учун секин реакциялардан фойдаланилади. Секин реакциялар сифатида оксидланиш-қайтарилиш ва бошқа реакциялар хизмат қилади. Оксидланиш-

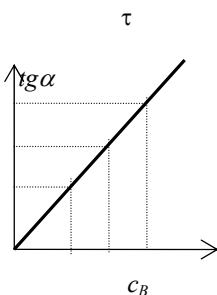
қайтарилиш реакцияларида d-металлар катализатор сифатида кўпроқ ишлатилади. Бу металлнинг комплексланишга ва оксидланиш даражасини ўзгартиришга мойиллиги юқори. Оксидланиш-қайтарилиш реакциясида d-металлнинг оксидланган шакли қайтарувчи билан таъсирлашади, ҳосил бўлган бу шакл оксидловчи таъсирдан дарҳол оксидланади ва катализатор дастлабки ҳолига қайтади. Каталитик реакцияларнинг сезувчанлиги жуда юқоридир. Масалан, каталитик усуллар ёрдамида 10^{-10} г кобальт, ванадий, рений, 10^{-5} мкг йодни аниқлаш мумкин. Айрим каталитик реакцияларнинг селективлиги ҳам юқоридир. Масалан, темир (III) нинг тиосульфат таъсирдан қайтарилиш реакцияси мис (II) иони таъсирдан жуда тезлашиб кетади, бу реакция мисни бошқа ионлар иштирокида аниқлаш имконини беради. Шунини таъкидлаш ўринлики, кўпчилик каталитик реакцияларнинг селективлиги паст.

Реакциялар тезлигини ўлчашнинг қатор усуллари мавжуд. Бу усуллар қаторига тангенслар, қайд қилинган вақт ва қайд қилинган концентрация усуллари (19.1÷19.3-чизмалар) ва бошқалар қиради.

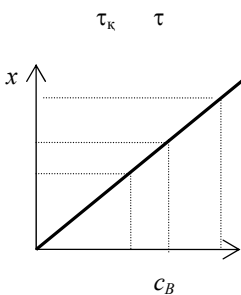
Кинетик чизиклар *бурчагининг тангенси (tgα)* реакциянинг тезлигини ифодалайди ва аниқланадиган модданинг концентрацияси билан боғлиқ. *Қайд қилинган вақт усули*да муайян бир хил вақт давомида аниқланадиган модданинг ҳар хил миқдори бўлган намуналаридаги концентрациялари топилади. Реакцияни тўхтатиш учун муайян жуда қисқа вақт орасида аралашмани кескин совутиш, муҳитини ўзгартириш, ингибитор қўшиш ва бошқа усуллардан фойдаланилади.

*Қайд қилинган концентрация усули*да реакция муайян концентрацияли модда ҳосил бўлгунча давом эттирилади. Текшириладиган моддалардан бирининг концентрацияси индикатор реакцияси давомида камаяётган бўлса, унинг муайян қийматигача реакция давом эттирилади. Масалан, эритманинг муайян pH қийматигача реакция давом эттирилади. Моддаларнинг концентрациялари даражалаш чизмалари асосида топилади. Концентрация ўрнида унга мутаносиб бўлган исталган қиймат олиниши ҳам мумкин. Бу усуллар орасида энг аниғи тангенслар усулидир, қайд қилинган вақт ва қайд қилинган концентрация усуллари эса содда, лекин аниқлиги паст.

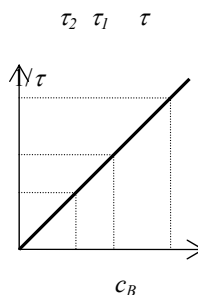




19.1-чизма. Тангенслар усули бўйича аниқлаш.



19.2-чизма. Қайд қилинган вақт усули.



19.3-чизма. Қайд қилинган концентрация усули.

Реакцияларнинг бошланғич тезлигини ўлчаш усули ҳам мавжуд бўлиб, унда бошланғич тезлик $\frac{dx(\mathfrak{R})}{d\tau} = K\alpha[\mathfrak{R}]_0([B]_0 - x)$, формула асоси-

да (бу ерда \mathfrak{R} – катализатор, В - таъсирлашувчи модда) аниқланади. Айтиб ўтилган усуллардан ташқари қатор бошқа усуллар ҳам мавжуд, улар билан махсус адабиётлар орқали танишиш мумкин. *Нокаталитик кинетик усуллар* кинетик усуллардан кўра селектив, бироқ уларнинг сезувчанлиги каталитик усуллар селективлигидан олти тартибга паст. Агар кинетик усулларнинг сезувчанлиги $10^{-12} \div 10^{-10}$ М бўлса, нокаталитик усулларники $10^{-6} \div 10^{-4}$ М.

19.3. Ферментатив кинетик усуллар – биологик катализаторлар бўлмиш, оксил табиатли ферментлар таъсиридан тезлашадиган реакцияларга асосланган. Бу реакцияларнинг селективлиги ва сезувчанлиги ниҳоятда юқори бўлиб, айрим олинган битта модда бошқа қўплаб моддалар иштирокида аниқланиши мумкин. Масалан, глюкоза оксидазаси β-D-глюкозани ҳатто α-D-глюкоза иштирокида ҳам глюкон кислотага-ча оксидлайди. Бу шароитда α-D-глюкозанинг атиги 0,6 % микдори оксидланиши мумкин. Қолган қўплаб углеводлар бу реакцияга ҳалақит бермайди. Айрим ферментлар фақат битта оптик изомергагина селектив таъсир этади.

Ферментатив катализ фақат ферментлар катализаторлик қиладиган моддалар (*субстратлар*) ва ферментларни аниқлашда ишлатилиб қолмасдан, балки активаторлар ва ингибиторларни аниқлашда ҳам қўлланилади. Ферментнинг концентрацияси доимий бўлганда, паст концентрацияли субстрат билан реакция тезлиги орасида чизикли боғланиш мавжуд. Бундай ҳолда қайд қилинган вақт усулидан фойдаланиш қулай. Субстратнинг юқори концентрацияларида ферментнинг концентрацияси билан реакция тезлиги орасида боғлиқлик йўқ. Бироқ

субстратнинг концентрацияси доимий бўлса, ферментнинг концентрацияси билан реакция тезлиги орасида (концентрациянинг кенг оралиқларида) чизиқли боғланиш мавжуд. Агар ферментнинг ҳам, субстратнинг ҳам концентрациялари ўзгармас бўлса, ферментатив реакциялар ёрламида активаторлар ва ингибиторларнинг жуда кам миқдорларини ҳам аниқлаш мумкин. Бунда тўғри чизиқли боғланиш концентрациянинг муайян чегарасигача сақланади.

19.4. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Аналитик реакцияларнинг тезликлари қандай бўлиши керак?
2. Тез ва секин реакциялар қандай мақсадларда ишлатилади?
3. Реакциянинг тезлик константаси нимани ифодалайди?
4. Реакцияларнинг тезликлари қандай омилларга боғлиқ?
5. Каталитик ва нокаталитик кинетик усуллар нима билан фарқланади?
6. Кинетик усулларнинг қўлланилиш соҳаларини тушунтиринг.
7. Миқдорий кинетик усулларнинг моҳияти нимада?
8. Реакциянинг дастлабки тезлиги, тангенслар, қайд қилинган вақт ва қайд қилинган концентрация усуллари нималарга асосланган? Усуллар орасида қайси усул энг содда, қайси бири энг аниқ?
9. Ферментатив катализнинг анализда қўлланилишига мисоллар келтиринг.
10. Кинетик усулларнинг селективлиги ва сезувчанлигини қиёсий баҳоланг.
11. Вольфрамни тангенслар усулининг дифференциал кўриниши ёрдамида аниқлаш учун унинг катализаторлигида содир бўладиган йодидни водород пероксид билан оксидлаш реакциясидан фойдаланилди. Ҳажмлари 50 мл бўлган учта колбага қуйидаги ҳажмларда Na_2WO_4 ($T=1,056 \cdot 10^{-7}$) эритмасидан 3,00; 5,00; 8,00 мл қўшилди. Текширилаётган эритма ҳам 50 мл ҳажмли колбага солинди. Тегишли реагентлар қўшилгандан сўнг ҳар бир эритманинг вақтга τ боғлиқлик равишдаги оптик зичликлари (A) ўлчанди. Жадвалдаги қийматлар асосида $A-\tau$ ва $\text{tg}\alpha-c_w$ чизмаларини тузинг ва вольфрамнинг текширилаётган эритмадаги массасини топинг.

τ , мин	Оптик зичлик, A					
	Стандарт эритмалар, мл			Текширилаётган эритмалар		
	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

20. ЭЛЕКТР КИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

Электр кимёвий анализ усуллари, синфланиши. Электр кимёвий занжир. Гальваник элемент. Концентрацион элемент. Индикатор, ишчи, қутбланган электродлар. Таққослаш, қутбланмайдиган, ёрдамчи электродлар. Биринчи, иккинчи ва учинчи тур электродлар. Электролитик бўгундан ток ўтганда содир бўладиган жараёнлар. Кучланишнинг пасайиши ва тегишириши учун усул танлаши. Электр кимёвий реакция. Анод. Катод. Токнинг зичлиги ва электроднинг сирт юзаси. Электр кимёвий мувозанат. Қайтар ва қайтмас электр кимёвий реакциялар. Вольтампер эгри чизиқлари. Анод ва катод жараёнлари. Электр кимёвий мувозанатни силжитиши. Кинетик поляризация. Эритувчи ва фон электролити табиати, концентрацияси, кимёвий реакциялар, электрод материали, сирт юзаси ва сирти ҳолатининг ҳамда ҳароратнинг вольтампер эгри чизиқларига таъсири.

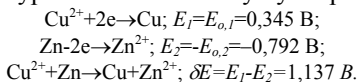
20.1. Электр кимёвий анализ усуллари электродлар устида ёки электродлар оралиғида содир бўлаётган жараёнларга асосланган. Бунда системанинг қатор катталиклари (потенциал, ток кучи, электр микдори, қаршилиқ, сиғим, электр ўтказувчанлик ёки диэлектрик хоссалари) ўзгаради. Бу катталиклар аниқланадиган моддаларнинг эрит-

мадаги концентрацияларига мутаносиб бўлганлиги ёки уларнинг ўзига хос хусусиятлари билан белгиланганлиги учун улар ёрдамида ўша моддаларнинг табиати ва миқдорини аниқлаш мумкин. Ўлчанадиган мазкур қийматларнинг кўп сонли умумлашмалари мавжуд, бироқ улар анализ усулларини тўлиқ ифодалаб беролмайди ва шунинг учун ҳам усулларни синфлашда қатор чигалликлар учрайди. Бизнингча, барча электр кимёвий анализ усулларида электр занжири асосий ўринда турганлигини ҳисобга олиб, усуллар синфланишининг асосига электродларда бўладиган жараёнларни қўйиш мақсадга мувофиқдир. Шу асосда барча электр кимёвий усулларни уч гуруҳга бўлиш мумкин: 1) электрод реакцияларига асосланган электр кимёвий усуллар (потенциометрия, вольтамперометрия: полярография, амперометрия, инверсион вольтамперометрия, хроноамперометрия, хронопотенциометрия ва бошқа вольтамперометрик усуллар, кулонометрия, электр гравиметрия); 2) электрод реакциялари билан алоқадор бўлмаган электр кимёвий усуллар (паст ва юкори частотали кондуктометрия, диэлкометрия); 3) қўш электр қаватнинг ўзгариши билан боғлиқ бўлган усуллар (тензамметрия, электр сорбцион анализ). Электр кимёвий анализ усулларининг ўлчанадиган қийматларига асосланган бир қатор бошқа синфлари ҳам мавжуд, бироқ улар, фикримизча, илмий негизга эга эмас.

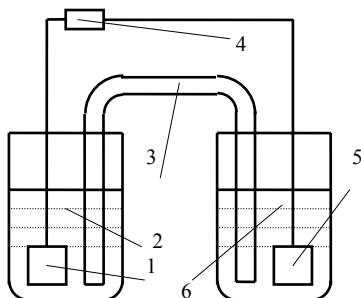
20.2. Электр кимёвий занжир. Электролитик жараён электронлар ташилишининг гетероген реакцияси сифатида қаралиши мумкин. Электронлар эритма – электрод чегарасида ташилади. Бундай гетероген системадаги реакциянинг тезлиги куйидаги босқичларнинг тезлиги билан белгиланади: 1) реакцияга киришувчи модданинг қаттиқ сиртга томон диффузияси; 2) реакцияга киришадиган модданинг электрод сиртига ютилиши; 3) сирт юзасида электронларнинг ташилиши; 4) моддаларнинг сирт юзасидаги ва суяқ фазадаги ҳаракати; 5) реакция маҳсулотларининг сирт юзасидаги диффузияси ва ҳоказолар. Бу жараёнларнинг ҳаммаси электролитик бўгин (ячейка) да кузатилади. Электролитик бўгин икки хил бўлиб, улардан бири гальваник элемент, яъни ички кучланишга эга бўлган бўгиндир. Гальваник элемент таркибига кирувчи кимёвий моддалар орасида содир бўладиган реакциялар натижасида электр токи пайдо бўлади. Масалан, рух нитрат ва мис сульфатдан иборат бўлган ўзаро туз кўприги орқали туташтирилган рух нитрат эритмасига рух, мис сульфат эритмасига мис пластинка туширилса (20.1-чизма), рух металл оксидланиб $Zn-2e \rightarrow Zn^{2+}$, эритмадаги мис иони қайтарилади: $Cu^{2+}+2e \rightarrow Cu$.

Рухнинг оксидланиши *анод жараёни*, мис ионининг қайтарилиши эса *катод жараёни* деб юритилади. Бу реакциялар натижасида за-

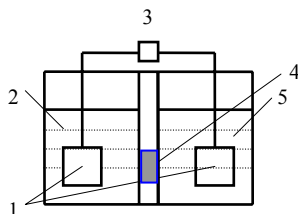
нжирда ток пайдо бўлади. Токнинг пайдо бўлиши тегишли жараёнларни таъминлайдиган оксидланиш-қайтарилиш жуфтлари нормал оксред потенциалларининг турличалиги билан тушунтирилади, яъни:



Бундан ташқари, турли концентрацияли бир хил табиатга эга бўлган моддаларнинг ўзаро ярим ўтказгич тўсиқ билан туташтирилган эритмалари орасида ҳам потенциаллар айирмаси юзага келади (20.2-чизма).



20.1-чизма. Гальваник элемент: 1-рух электроди; 2-рух тузи эритмаси; 3-туз кўприги; 4-гальванометр; 5-мис электроди; 6-мис тузи эритмаси.



20.2-чизма. Концентрацион элемент: 1 – платина электродлари; 2 – 0,1 М НСl; 3 – гальванометр; 4 – ғовак шиша; 5 – 0,01 М НСl.

Масалан, ярим ўтказгич ғовак тўсиқ билан ажратилган идишнинг бир қисмига 0,1 М ва иккинчи қисмига 0,01 М НСl эритмалари солинган бўлса, концентрация юқори бўлган эритмадан кичик концентрацияли эритмага диффузия натижасида H^+ ва Cl^- ионлари ўта бошлайди. H^+ ионининг ҳаракатчанлиги ($\lambda_0 = 349,8$) Cl^- иониникига ($\lambda_0 = 76,3$) нисбатан бир неча барабар катта бўлганлиги учун H^+ иони Cl^- ионига кўра тезроқ ҳаракатланади. Бунинг оқибатида 0,01 М эритмага кўпроқ водород иони ўтганлиги учун бу эритма мусбат, 0,1 М эритмада хлорид ион кўпроқ бўлганлиги учун манфий зарядланади. Электростатик куч таъсиридан H^+ ионининг диффузияси секинлашиб, хлорид иониники тезлашади ва турғун ҳолат қарор топади. Турғун ҳолатда бу эритмалар орасида доимий потенциаллар фарқи кузатилади. Бундай гальваник элемент концентрацион элемент, содир бўлган ҳодиса эса *концентрацион қутбланиш (поляризация)* дейилади. Концентрацион қутбланиш электрод сиргида қайтарилиш (оксидланиш) реакцияси тезлигининг беқиёс катта бўлиши натижасида электрод яқинидаги қайтарилувчи (оксидланувчи) моддалар концентрациясининг эритмадаги концентрациясига нисбатан фарқланиши оқибатида ҳам юзага келади.

Электр кимёвий бўғиннинг иккинчи тури (схемалари тегишли бобларда келтирилган) ёрдамида эритмада содир бўладиган кимёвий реакция натижасида юзага келадиган ўзгаришларни қайд қилиш ва ўлчаш учун эритмага камида иккита электрод туширилади. Улардан бири индикатор (ишчи, кутбланган) ва иккинчиси таққослаш (потенциали солиштириладиган, кутбланмаган, ёрдамчи) электродлардир. Индикатор электрод сифатида қаттиқ ёки суюқ металл электрод, графит ёхуд ион селектив электрод, оксид электрод ва бошқалар ишлатилади. Таққослаш электроди сифатида нормал водород, тўйинган каломель, кумуш хлоридли, таллий хлоридли, меркур-йодид ва бошқа электродлар, шунингдек, сирт юзаси катта бўлган турли хил металл электродлар ишлатилади.

Электродлар, булардан ташқари, биринчи, иккинчи ва учинчи тур электродларга бўлинади. *Биринчи тур электродлар*нинг потенциали электрод реакциясида иштирок этган элементнинг турли оксидланиш даражаларидаги шакллари активлигига боғлиқ бўлади. Бундай электрод учун мисол тариқасида, ўз тузи эритмасига ёки суюқланмасига туширилган металлни кўрсатиш мумкин. Масалан, кумуш нитрат эритмасига туширилган кумуш электрод бунга мисол бўла олади. Кумуш электроднинг потенциали: $E_{Ag} = E_{o,Ag} + \theta \lg a_{Ag^+}$, ($\theta=0,059$) формула билан ифодаланади. Биринчи тур электродлар туз кўприги ёрдамида туташган ҳолда таққослаш электроди билан биргаликда катионларни аниқлаш учун ишлатилади. Металл ионли электродлар катионларга нисбатан қайтар электродлар жумласига киради. *Иккинчи тур электродлар* деб, потенциали анионларнинг активлиги билан белгиланган электродларга айтилади. Иккинчи тур электродлар икки хил бўлади: 1) ўзининг кам эрувчан тузи билан қопланган, таркибида бошқа металлнинг шу кам эрувчан туз билан бир исмли аниони бўлган металл электрод. Бунга мисол қилиб, кумуш хлоридли ($Ag/AgCl, KCl$), каломель ($Hg/Hg_2Cl_2, KCl$) ва бошқа таққослаш электродларини келтириш мумкин; 2) газ электродлар: хлор – хлорид ($Pt, Cl_2/HCl$), кислород ($Pt, O_2/KOH$) ва бошқалар. Иккинчи тур электродларнинг биринчи тоифасига қирувчилари таққослаш электродлари сифатида ва таҳлилий кимёда анионларни аниқлаш учун, иккинчи тоифасига қирадиганлари эса эриган газларнинг концентрациясини аниқлаш учун ишлатилади. Бир хил анионга эга бўлган, икки катиондан бирига нисбатан қайтар электродлар *учинчи тур электродлар* деб аталади. Бунга симобнинг симоб ва кальций оксалатидаги электродини мисол қилиб келтириш мумкин. Унинг потенциали иккинчи металл ионининг активлиги билан белгиланади. Масалан, $E = E_o + \frac{\theta}{n} \lg a_{Ca^{2+}}$.

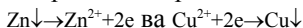
Учинчи тур электродларнинг қайтарлик даражаси юкори ва улар электрод металига нисбатан бегона бўлган катионларни аниқлаш учун индикатор электрод сифатида ишлатилади. Электролитик бўғиндан ток ўтганда қуйидаги ҳодисалар кузатилади: 1) модда концентрацияси бир ёки ҳар иккала электрод сирти чегарасида ўзгаради; 2) бўғиннинг қаршилигига мувофиқ равишда кучланиш пасаяди; 3) бўғиннинг табиатига электронларнинг ташилиш жараёнлари кинетикаси таъсир кўрсатади. Агар юкорида келтирилган рух–мис гальваник элементи олиниб, унга ташқи электр манбаининг қарама-қарши кутблари уланса ва ташқи манбаининг кучланиши гальваник элементнинг кучланишига тенг бўлса, занжирдан ток ўтмайди. Агар ташқи манбаининг кучланиши элементнинг кучланишидан катта бўлса, элемент электролитик бўғин вазифасини бажаради ва унда $Zn^{2+} + \downarrow Cu \rightarrow \downarrow Zn + Cu^{2+}$ реакция содир бўлади.

Агар рух нитрат ва мис сульфат эритманинг умумий ҳажмида бир хил тақсимланган бўлса, элементдан ўтадиган ток $E_{ташқ} - E_{эл}$ айирмаси билан чизиқли боғланишга эга бўлади ($E_{ташқ}$ – ташқи кучланиш; $E_{эл}$ – гальваник элементнинг электр юритувчи кучи). Бу вақтда гальваник элемент қаршилик вазифасини бажаради ва ток кучи қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $I = \frac{E_{ташқ} - E_{эл}}{R}$, бу ерда R – элементнинг умумий

қаршилиги, Om . Ушбу ифодани $E_{ташқ} - E_{эл} = IR$ шаклда ёзиш мумкин. Гальваник элемент электролитик бўғин вазифасини бажариши учун $E_{ташқ}$ қиймат $E_{эл}$ қийматдан IR миқдор қадар катта бўлиши керак. IR қиймат кучланишининг пасайиши деб юритилади. Кучланишининг пасайиши асосида текшириш учун усул танлаш масаласи ҳал этилади. Масалан, R қиймат катта бўлса, ток кучининг ўзгариши сезиларли бўлмайди ва текшириш учун потенциометрия усулини танлаш мумкин; вольтамперометрик усуллардан эса фойдаланиш мумкин эмас. Вольтамперометрик усуллардан фойдаланиш учун эритманинг қаршилигини камайтириш ва токнинг миграция натижасида ўтишини таъминлаш керак, бунинг учун эритмага *фон электролити* деб аталадиган бефарқ (инерт, индифферент) электролит эритмаси қўшиш керак бўлади. Фон электролити электролиз шароитида оксидланиш ва қайтарилиш жараёнларида қатнашмаслиги керак. Фон электролитини танлаш учун содир бўладиган электрод жараённинг катод ёки анод соҳасига мансублиги ҳисобга олинади. Агар электрод реакцияси анод соҳасига мансуб бўлса, фон электролити сифатида, асосан, ишқорий металлларнинг сульфат, нитрат, перхлорат сингари оксидланмайдиган тузлари олинади ва ҳоказо.

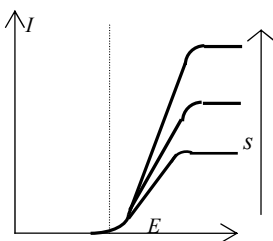
20.3. Электр кимёвий реакциялар. Электр кимёвий анализ усуллари электр кимёвий реакцияларни текширишга асосланган. Электр

кимёвий реакция деганда, иккита электр ўтказувчан туташ фазанинг айрим қисмларидан ионлар ёки электронларнинг фазалар чегарасидан ўтиши натижасида ток ҳосил бўлиши билан боғлиқ бўлган гетероген реакция тушунилади. Юқорида келтирилган

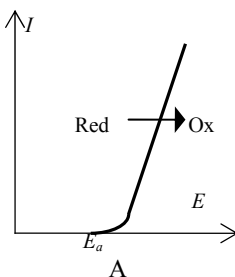


реакциялар электр кимёвий реакцияларга мисол бўла олади. Биринчи реакция натижасида ҳосил бўладиган ток *анод токи*, иккинчи реакция натижасида ҳосил бўладиган ток эса *катод токи* дейилади. Анод эриб, мусбат зарядланган металл ионларини ҳосил қилади. Анодда манфий зарядланган ионлар эритмадан металлга ўтиши мумкин. Катодда жараёнлар тескари йўналишда содир бўлади. Электр кимёвий реакция натижасида ҳосил бўлувчи анод ва катод тоқлар *Фарадей тоқлари* деб номланади. Тажрибаларнинг кўрсатишича, ток кучи қиймати электроднинг сирт юзасига мутаносиб бўлади (20.3-чизма).

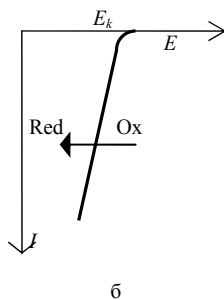
Ток кучи қийматининг электрод сирт юзасига нисбати *ток зичлигини* кўрсатади. Токнинг зичлиги электрод жараёнининг тезлиги билан белгиланади. Электрод сифатида олинган бир металлни бошқа металл билан алмаштирганда электрод реакциясининг тезлиги жуда кескин ўзгариши, шу билан биргаликда системаларнинг қайтарлиги ҳам ўзгариши мумкин. Шуни унутмаслик керакки, бир ўлчаш давомида электролиз туфайли электроднинг материали ҳам, унинг сирт юзаси ҳам ўзгариши мумкин. Электрод сирт юзасининг ўзгариши электрод тайёрланган металлнинг оксидланиши $\text{Al} - 3e \leftrightarrow \text{Al}^{3+}$; $\text{Zn} - 2e \leftrightarrow \text{Zn}^{2+}$ ва унинг сиртига чўкма тушиши билан изоҳланиши мумкин.



20.3-чизма. Электрод сирт юзасининг ток кучи қийматига таъсири



20.4а-чизма. Анод реакциясининг вольтампер эгри чизиги.



20.4б-чизма. Катод реакциясининг вольтампер эгри чизиги.

Бундан ташқари, моддаларнинг электрод сиртига адсорбиланиши, катод сиртида катионларнинг қайтарилиши оқибатида ҳам электроднинг сирти ва ҳатто материали ўзгариши мумкин. Масалан, платина сиртида миснинг қайтарилиши туфайли платина электродининг сирт

юзаси камая боради, мис унинг сиртини тўлиқ қопласа, электрод материали батамом платинадан мисга айланиб қолади.

20.4. Электр кимёвий мувозанат. Электр кимёвий реакциялар қайтар ва қайтмас реакцияларга бўлинади. Қайтар ва қайтмас электр кимёвий реакцияларни турлича талқин қилиш мумкин. Нернст тенгламаси татбиқ этиладиган жараёнларда алмашилиш токининг зичлиги юқори бўлса, бундай реакциялар *қайтар электр кимёвий реакциялар*, деб қаралиши мумкин. Бундай занжирдан ток ўтганда ҳосил бўладиган электрод потенциални Нернст тенгламаси билан ҳисоблаш мумкин бўлиши керак. Лекин бу вақтда электродлар яқинидаги моддаларнинг концентрация (активлик) қийматларини эътиборга олиш лозим. Электродлар сиртида электр кимёвий реакция содир бўлганлиги учун электрод потенциали эритмадаги умумий концентрацияга тўғри келмайди. Бу ҳол эса концентрацион поляризацияни қайтмаслик мезони сифатида қараш мумкин эмаслигини кўрсатади.

20.4.1. Вольтампер эгри чизиқлари. Вольтампер (поляризация) эгри чизиқлари электр кимёвий анализ усулларида муҳим аҳамиятга эга. Улар электр кимёвий реакцияларнинг қайтар ёки қайтмаслиги, тезлиги ва содир бўлиш шароитлари, моддаларнинг сифат ва миқдор таркиби, реакцияларнинг мувозанат ҳолати ва шу кабиларни ўрганиш мақсадида кенг қўлланилади. Вольтампер эгри чизиқлари электр кимёвий анализда муҳим аҳамиятга эга эканлигини эътиборга олиб, қуйида уларни қараб чиқамиз. Эритмада оксидловчи ва қайтарувчи бор ва унга фақат битта инерт металл (масалан, платина) электроди туширилган, деб фараз қилайлик. Агар эритмада қайтарувчи мавжуд деб қарасак, анодда (мусбат зарядланган электрод) $\text{Red} \rightarrow \text{Ox}$ реакция содир бўлади. Аноднинг потенциали (E_A) узлуксиз оширилганда, маълум қийматга етгандан кейин ток кучининг кескин ортиши кузатилади. Агар шу ўзгаришнинг чизмасини тузсак, вольтампер $\{I=f(E)$, ток кучи – потенциал, поляризация} эгри чизиғи ҳосил бўлади (20.4,а-чизма). Бу эгри чизиқда E_A потенциалдан бошлаб ток кучи сезиларли даражада ўзгара бошлайди ва муайян қийматдан кейин кескин ортади. Катод (манфий зарядланган электрод) реакциясини учун ток кучи қарама-қарши томонга қараб ўзгаради (20.4,б-чизма). Ток кучининг қиймати вақт бирлигида қайтарувчидан электродга ва электроддан оксидловчига ўтадиган электронлар сонига мутаносиб бўлади. Бу мутаносиблик содир бўлаётган реакциянинг тезлигини белгилайди. Берилган кучланишда ток кучи қиймати қанчалик катта бўлса, реакциянинг тезлиги ҳам шунча катта бўлади.

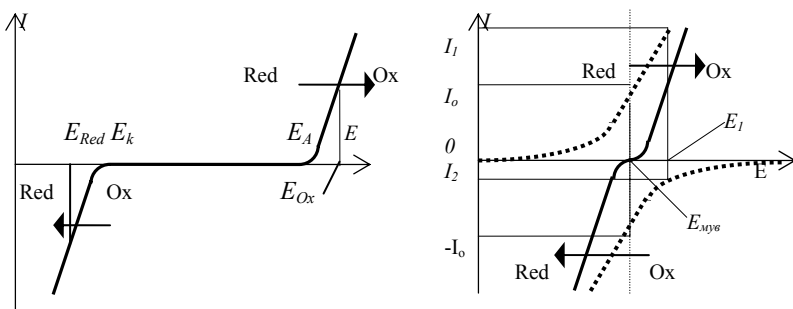
Аслини олганда, эритмага бир электрод туширилганда электролиз содир бўлмайди. Электролиз содир бўлиши учун эритмага камида ик-

кита электрод (анод ва катод) туширилган бўлиши керак. Агар эритмага иккита индифферент (бефарк) металл электроди (анод ва катод) туширилган бўлса ва эритмада оксидловчи–қайтарувчи жуфти мавжуд бўлса, анод ва катод соҳалари учун тузилган эгри чизиклар бирлаштирилганда, системанинг оксидланиш–қайтарилиш эгри чизиги (20.5-чизма) ҳосил бўлади. 20.5-чизмадан кўринишича, муайян потенциалда ёки фақат оксидланиш, ёки фақат қайтарилиш реакцияси содир бўлади. Чизмадаги $E_K - E_A$ соҳага мос келадиган потенциал мувозанат потенциалга ($E_{\text{мув}}$) тўғри келади. Бундай эгри чизик билан ифодаланган системаларга *қайтмас системалар* дейилади. Қайтмас системаларда қайтарувчини сезиларли тезлик билан оксидлаш учун етарли бўлган потенциал E_A қийматдан анча катта бўлган $E_{\text{Ох}}$ қийматга тўғри келади. Шундай системалар ҳам борки, уларда мувозанатни силжитиш учун потенциални $E_{\text{мув}}$ қийматдан салгина ошириш ёки камайтириш етарлидир. Бундай системалар *қайтар системалар* деб юритилади, уларнинг вольтампер эгри чизиклари 20.6-чизмадаги сингари бўлади.

20.6-чизмадан кўринадики, E_1 потенциалда қайтарувчининг оксидланиши I_1 тезлик билан содир бўлади. Шу билан бирга ушбу потенциалда оксидловчи I_2 тезлик билан қайтарилади. Мувозанат потенциалда ток кучлари йиғиндиси нолга тенг бўлади: $I = I_1 + I_2 = 0$.

20.6-чизмадаги узлуксиз чизик йиғинди токни, узилган чизиклар эса, ҳар бир электрод сиртида содир бўладиган жараёнларни ифодалайди. Мувозанат потенциалда эритманинг таркиби ўзгармайди, яъни қайтарувчининг оксидланиш тезлиги оксидловчининг қайтарилиш тезлигига тенг, чунки бу потенциалда ҳар бир жараёнга тўғри келадиган ток кучлари қийматлари ($I_o = -I_o$) ўзаро тенгдир.

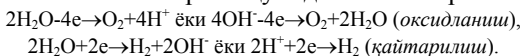
Юқоридагилардан шу равшан бўладики, мувозанатни силжитиш учун ташқаридан тегишли миқдор потенциал бериш керак бўлади, Бунда тегишли поляризация кузатилади, бу поляризацияга *кинетик поляризация* дейилади.



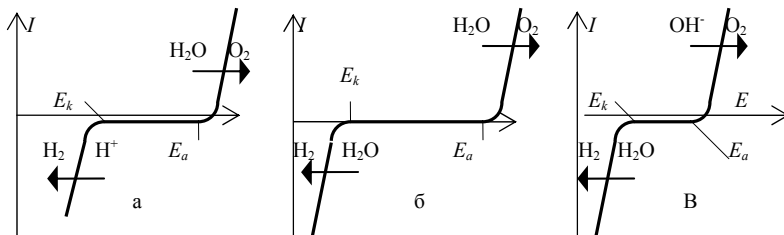
20.5-чизма. Қайтмас системанинг вольт-ампер эгри чизиғи.

20.6-чизма. Қайтар системанинг вольтампер эгри чизиғи.

20.4.2. Вольтампер эгри чизикларининг турли омилларга боғлиқлиғи. Вольтампер эгри чизиклари текшириладиган модданинг табиатидан ташқари эритувчи ва фон электролитининг табиати, унинг концентрацияси, электрод материали, сирт юзаси, электроднинг ҳаракатланиши, кимёвий реакциялар, адсорбция ва ҳароратга боғлиқ. Биз юқорида текшириладиган *модданинг табиати* электрод жараён-ларига қандай таъсир этишини, модданинг табиатига кўра вольтампер эгри чизикларининг қандай бўлишини кўриб ўтдик. *Эритувчи* молекулалари ҳам электрод сиртида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида қатнашиши мумкин. Эритувчи сифатида сув олинса, унинг оксидланиш-қайтарилиш тенгламаларини қуйидагича тасвирлаш мумкин:



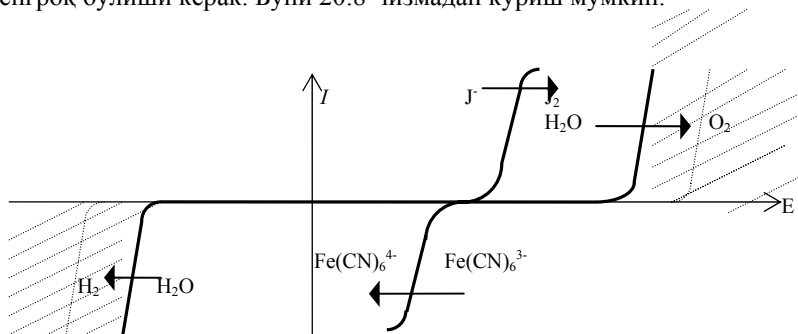
Бу реакцияларга тўғри келадиган вольтампер эгри чизиклари 20.7-чизмада турли хил муҳитлар учун келтирилган. 20.7-чизмадан кўринишича, сув ва сув ионларининг оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига муҳит катта таъсир кўрсатади. Агар сув ўрнида бошқа эритувчи олинса, унинг оксидланиш ва қайтарилиш соҳалари (E_K ва E_A) кенгайиши ёки торайиши мумкин. Электр кимёвий текшириш учун эритувчи танлаганда, аниқланадиган модданинг оксидланиш-қайтарилиш соҳаларига тўғри келадиган поляризация эгри чизиклари эритувчининг тегишли эгри чизиклари орасида жойлашиши зарурлиги эътиборга олинishi керак. Биз юқорида электролит эритмасининг электр ўтказувчанлигини ошириш (қаршилигини камайтириш) мақсадида турли индифферент электролитлардан (фон электролитлари) қўшилишини айтиб ўтган эдик.



20.7-чизма. Сувнинг турли муҳитлардаги вольтампер эгри чизиклари: а – кислотали муҳит; б – нейтрал муҳит; в – ишкорий муҳит.

Фон электролитлари ҳам потенциалнинг муайян қийматларида электрод реакцияларида қатнашади. Фон электролитининг оксидланиш-қайтарилиш соҳалари, унинг таркибига кирувчи катион ва анионларнинг табиатига боғлиқ. Фон электролити учун танланадиган модда

потенциалнинг кенг сохаларида оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига учрамадлиги керак. Бошқача қилиб айтганда, фон электролитининг оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари соҳаси эритувчи ва аниқландиган модданинг шундай сохалари потенциалларидан кенгрок бўлиши керак. Буни 20.8-чизмадан кўриш мумкин.

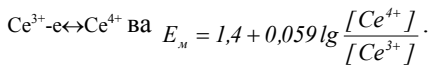
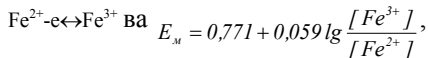


20.8-чизма. Сувининг оксидланиши ва қайтарилиши туфайли юзага келувчи вольтамперографик текшириш сохаларининг чегаралари.

20.8-чизмадаги пунктир чизиклар фон электролитининг оксидланиш ва қайтарилиш эгри чизикларини кўрсатади. Бу чизиклар эритувчи сифатида танланган сувининг поляризация эгри чизикларидан четда жойлашган. Демак, фон электролити аниқландиган модда, ҳатто эритувчи оксидланганда ёки қайтарилганда ҳам электрод реакцияларига учрамайди.

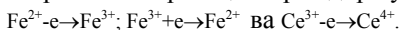
Вольтампер эгри чизиғининг *кимёвий реакциялар* натижасида ўзгаришини темир (II) ионининг церий (IV) иони таъсиридан оксидланиши мисолида қараб чиқамиз: $Fe^{2+} + Ce^{4+} \rightarrow Fe^{3+} + Ce^{3+}$.

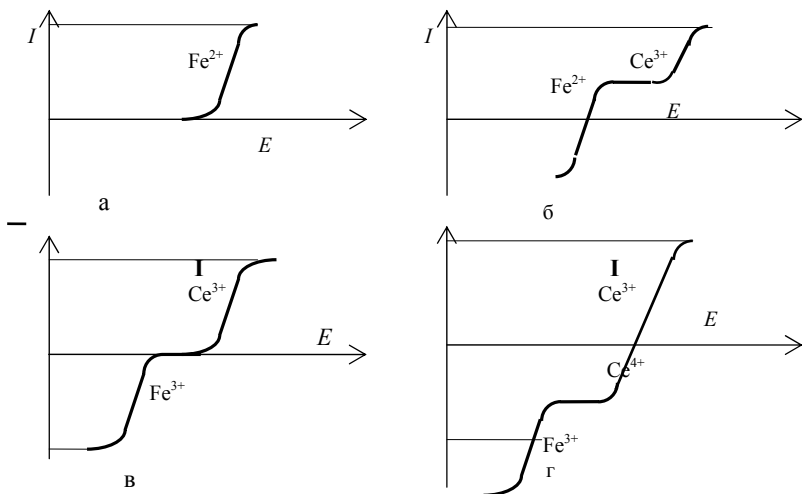
Бу ерда содир бўладиган электр кимёвий реакциялар қуйидаги оксидланиш-қайтарилиш системаларига тўғри келади:



Эритмага Ce^{4+} кўшилишига қадар чизмада Fe^{2+} ионининг оксидланиш эгри чизиғи кузатилади (20.9-чизма, а).

Эритмага бироз миқдор Ce^{4+} иони кўшилиши билан, юкоридаги реакцияга биноан, Fe^{2+} ионининг эритмадаги концентрацияси шунчага камаяди, эритмада Fe^{3+} ва Ce^{3+} ионлари пайдо бўлади (20.9-чизма, б). Бунда қуйидаги электр кимёвий реакциялар содир бўлади:





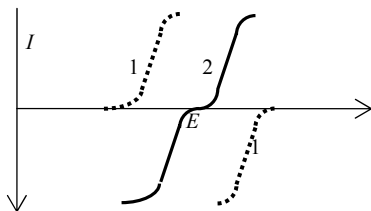
20.9-чизма. Кимёвий реакциялар натижасида вольтампер эгри чизикларининг ўзгариши.

Мазкур кимёвий реакцияларнинг эквивалентлик нуктасида тегишли миқдорлардаги Fe^{3+} ва Ce^{3+} ионларигина бўлади (20.9-чизма, в). Агар эритмага Ce^{4+} ионидан ортикча миқдорда қўшилса, вольтампер эгри чизигининг шакли ўзгаради (20.9 чизма, г).

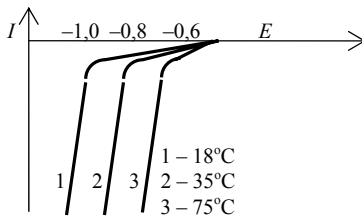
Вольтампер эгри чизикларининг шакли электрод тайёрланган материалга, унинг сирт юзаси ва ҳолатига боғлиқ. *Электрод материали*нинг бирини иккинчиси билан алмаштирганда электр кимёвий реакциянинг тезлиги сезиларли даражада ўзгаради. Бир электрод сиртида қайтар бўлган система, иккинчиси сиртида қайтмас бўлиши мумкин. *Электрод сирт юзасининг* ошиши ток кучининг кўтарилишига олиб келади. Буни 20.3-чизмада кўрган эдик. *Электрод сиртининг ҳолати* ҳам реакциялар тезлигига таъсир кўрсатади. Электроднинг сирти канча нотекис бўлса, унинг сирт юзаси шунча катта бўлади.

Таърибаларнинг кўрсатишича, сайқалланган электроддан сирти юпка платина кукуни қавати билан қопланган электродга ўтганда (20.10-чизма) электр кимёвий реакциянинг тезлиги анча ортади.

Электроднинг сирт юзаси электролиз давомида, масалан, алюминий электродининг оксидланиши ($\text{Al}-3\text{e} \rightarrow \text{Al}^{3+}$) туфайли ўзгариши мумкин. Электроднинг сирт юзаси чўкма тушиши, бошқа металлнинг чўкиши ва модданинг адсорбиланиши оқибатида ҳам ўзгариши мумкин. *Ҳарорат*нинг ошиши барча жараёнларни, жумладан, электр кимёвий реакцияларни ва диффузияни тезлаштиради.



20.10-чизма. Электрод сирт юзаси ҳолатининг вольтампер эгри чизиқларига таъсири. 1 – сайкалланган электрод; 2 – платина кукуни билан копланган электрод.



20.11-чизма. Цианидли эритмаларда мис (I) ионининг қайтарилишига ҳароратнинг таъсири.

Ҳарорат бир даража ортганда диффузия коэффиценти 1-4 % кўтарилади.

Қайтар системаларда ярим тўлқин потенциали ($E_{1/2}$) ҳам E_o каби ўзгаради, чунки у RT/nF қийматга боғлиқ. Қайтмас системаларда эса бундай ўзгариш янада сезиларли бўлади. Юқори ҳароратда қайтмас системалар қайтар системаларга ўтади ёки уларга яқинлашади. Бунини 20.11-чизмада келтирилган мис (I) ионининг цианид муҳитида қайтарилиши мисолида кўриш мумкин. Чизмадан кўринишича, 18 °C ҳароратда қайтмас бўлган системанинг қайтарлиги 35 °C да анча ошган бўлса, 75 °C да у амалда деярли қайтар системага айланган.

20.5. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар:

1. Электр кимёвий анализ усуллари нимага асосланган ва улар қандай синфланади?
2. Электрод реакцияларига асосланган электр кимёвий усулларга қайси электр кимёвий усуллар киради?
3. Электрод реакцияларига асосланмаган электр кимёвий усулларга қайси электр кимёвий усуллар киради?
4. Электр кимёвий занжирнинг тузилиши ва кўринишлари қандай бўлади?
5. Гетероген системадаги электр кимёвий реакциялар тезлиги қандай босқичларнинг тезлиги билан белгиланади?
6. Гальваник ва концентрацион элементларда кучланишнинг пайдо бўлишини изохлаб.
7. Электролитик бўғиндан ток ўтганда қандай ҳодисалар кузатилади?
8. Фон электролити нима, у қандай танланади, унинг табиати ва концентрацияси электр кимёвий жараёнга қандай таъсир кўрсатади?
9. Индикатор, ишчи ёки қутбланган электродларнинг вазибалари ва турларини изохлаб.
10. Такқослаш, қутбланмайдиган ёки ёрдамчи электродларнинг асосий вазибалари нима?
11. Биринчи тур электрод, унинг схемаси ва потенциалнинг ифодаланишини тушунтириб.
12. Иккинчи тур электродлари, уларнинг схемалари ва потенциаллари қандай ифодаланади?
13. Учинчи тур электродлари, уларнинг схемалари ва потенциаллари қандай ифодаланади?
14. Кучланишнинг пасайиши нима ва у асосида қандай қилиб текшириш учун усул танланади?
15. Электр кимёвий текширишлар учун усул қандай танланади?
16. Электр кимёвий реакция нима?

17. Анод ва катод реакциялари ўзаро қандай фаркланади ва уларнинг чизмалари қандай тасвирланади?
18. Фарадей тоқлари нима?
19. Тоқнинг зичлиги ва электроднинг сирт юзаси орасида қандай боғланиш бор?
20. Электр кимёвий мувозанат нима ва уни қандай силжитиш мумкин?
21. Қайтар ва қайтмас электр кимёвий реакциялар ва системалар қандай фаркланади?
22. Вольтампер эгри чизиклари нимани тасвирлайди ва ундан қандай амалий хулосалар қилиш мумкин?
23. Мувозанат потенциалда ток кучи қиймати нимага тенг бўлади? Бунинг сабаби нима?
24. Кинетик поляризациянинг мувозанатни силжитишдаги аҳамияти қандай?
25. Электр кимёвий текширишларга эритувчининг табиати қандай таъсир кўрсатади?
26. Вольтампер эгри чизигида эритувчини қандай тасвирлаш мумкин? Унинг потенциаллари соҳаси қандай бўлиши керак?
27. Фон электролитининг вольтампер эгри чизиги қандай соҳада жойлашиши керак?
28. Вольтампер эгри чизикларига кимёвий реакциялар қандай таъсир кўрсатади?
29. Электр кимёвий текширишлар учун электрод материали қандай танланади?
30. Электрод сирт юзаси ва сиртининг ҳолати вольтампер эгри чизигига қандай таъсир кўрсатади?
31. Вольтамперометрик текширишлар учун қандай электродларни танлаш керак?
32. Ҳарорат вольтампер эгри чизикларига қандай таъсир кўрсатади?
33. Ҳароратнинг ошиши ва системанинг қайтарлиги орасида қандай боғланиш бор?

21. ПОТЕНЦИОМЕТРИЯ

Вольтамметрия. Потенциометрия, моҳияти. Бевосита потенциометрия. рН-метрия. Ионометрия: катионометрия, анионометрия. Редоксметрия. Электрод жараёнларининг механизми. Электрод потенциалли. Қайтар ва қайтмас системалар. Аралаш потенциал. Электродлар. Индикатор, ион селектив, қаттиқ ва суюқ мембранали электродлар. Шиша, фермент, газ сезгир, металл ва оксид электродлар. Сурьма ва хингидрон электродлар. Таққослаш электродлари: водород, каломель, кумуш хлоридли. Ионометрия. Бевосита потенциометрияда миқдорий усуллар. Потенциометрик титрлаш. Кислота-асосли, оксредметрик, комплексиметрик ва чўктириш реакцияси асосида титрлаш. Титрлашнинг охириги нуқтасини топиш усуллари. Ҳисоблаш ва чизма усуллар (интеграл, дифференциал, иккинчи тартибли ҳосила ва Гран усуллари). Автоматик титрлаш. Потенциометрик асбоб ва жиҳозлар. Нормал элемент.

21.1. Вольтамметрия. Потенциометрия усули вольтамметрия усулининг хусусий ҳолидир. Вольтамметрия усули ток кучи доимий бўлганда потенциални ўлчашга асосланган. Вольтамметрияда $E=f(c)$, (бу ерда E – электрод потенциалли; c – концентрация; i – ток кучи) функция ўрганилади. Потенциометрияда эса $E=f(c)_{i=0}$ функция ўрганилади, яъни потенциометрияда электродларга ток берилмайди ($i=0$). Агар электродга кичик қийматли ток кучи берилса, бу усул *вольтамметрия* (ИЮПАК) ёки *ток иштирокидаги потенциометрия* деб юритилади. Агар электродлардан бири кутбланса, бу усул *битта кутбланган электродли*

вольтаметрия дейилади. Кутбланиш катод токи (–) ёки анод токи (+) бўйича бўлиши мумкин. Агар такқослаш электроди ўрнида ҳам кутбланган электрод ишлатилса, бу усул *иккита кутбланган электродли вольтаметрия* деб аталади. Вольтаметрия усули қайтмас оксред жуфтларни текшириш учун қулай усул ҳисобланади. Ток таъсиридан етарлича қайтар бўлмаган жуфтларнинг қайтарлиги ортади. Бу усул, айниқса, титриметрик анализда муҳим аҳамиятга эга. Қайтмас жуфтларни вольтаметрик титрлаганда, потенциал сакраши потенциометрик титрлашдагига қараганда анча катта бўлади. Бу усул адабиётларда *битта ёки иккита кутбланган электродли потенциометрик титрлаш* деб ҳам юритилади.

21.2. Потенциометрия. Потенциометрия усули текшириладиган эритманинг электрод потенциални ўлчашга асосланган. Нернст тенгламасига

$$E = E_o + \frac{RT}{nF} \ln a_M$$

белгиловчи М модданинг активлигига боғлиқ бўлганлиги учун электрод потенциални ўлчаш ёрдамида М модданинг активлиги (концентрацияси) аниқланиши мумкин. Электрод потенциал билан активлик орасидаги ушбу боғлиқлик бўйича турли системалардаги мувозанат жараёнларини аниқлаш мумкин. Агар кимёвий реакция давомида электрод потенциални ўзгарса, бу ўзгариш ёрдамида эритмадаги модда концентрациясининг ўзгаришини ва титрлашнинг охириги нуктасини топиш мумкин. Потенциометрик анализ саноатнинг турли соҳаларини кимёвий – таҳлилий назорат қилишда ва моддаларнинг миқдорини аниқлашда кенг қўлланилади. Потенциометрия усули ўтган асрдан маълум бўлса-да, у Зёренсен *pH* ҳақидаги тушунчани фанга киритгандан (1909 й.) сўнг тез ривожланиб кетди. Потенциометрик анализ *бевосита* ва *билвосита* усулларга бўлинади. Бевосита потенциометрия усулида потенциални белгиловчи модданинг активлиги электрод потенциални аниқлаш асосида топилади. Бу усул ионларнинг активлигини тўғридан тўғри аниқлашга имкон берадиган ягона усул ҳисобланади. У қуйидаги турларга бўлинади: *pH-метрия* – эритмаларнинг *pH* қиймати, кислота ва асосларнинг (протолитларнинг) кислота-асосли константалари, протолитик хусусиятга эга бўлган комплекс бирикмаларнинг барқарорлик константалари ва шу кабиларни аниқлашга имкон беради. *Ионометрия* – *pH-метрия*нинг ривожланиши натижасида мустақил усул сифатида шаклланган замонавий усуллардан бири. Бу усулда индикатор электроди вазифасини турли хил ион селектив электродлар бажаради. *Оксредметрия* – оксидланиш-қайтарилиш реакциялари ва оксред жуфтларнинг потенциалларини текширишга асосланган усул бўлиб, унинг ёрдамида оксред жуфтлар-

нинг стандарт ва реал потенциаллари, улар ёрдамида эса турли хил константалар ҳамда кинетик катталиклар аниқланади. Бевосита потенциометрик усуллар кимёвий ва электр кимёвий реакцияда қатнашувчи электронлар сони, кимёвий реакцияларнинг стехиометрик ва активлик коэффициентлари кабиларни аниқлаш имконини беради. Билвосита потенциометрия усули қисқа тарзда потенциометрик титрлаш деб юритилса-да, аслида титрлашнинг охириги нуқтасини потенциометрик аниқлаш деб қаралмоғи лозим (ИЮПАК). Потенциометрик титрлаш усуллари кислота-асосли (протолитометрик), оксидланиш-қайтарилиш (оксредметрик), комплексланиш ва чўктириш реакциялари асосида моддаларни аниқлаш ва текшириш учун кенг қўлланилади. Шу негизда моддаларнинг концентрациясигина эмас, балки уларнинг турли хил константаларини ҳам аниқлаш мумкин.

Потенциометрик ва бошқа асбобли (инструментал) титрлаш усулларининг визуал усулларга кўра бир қатор афзалликлари мавжуд: 1) титрлашдаги субъектив хатолар деярли йўқолади; 2) аниқлашнинг сезувчанлиги анча юкори бўлади; 3) лойқа ва рангли эритмалар ҳам осонгина титрланади; 4) муайян шароит яратилганда эритмада бўлган бир неча модда аралашмаси табақалаб титрланади; 5) титрлаш жараёни осонгина автоматлаштирилади. Титрлашнинг охириги нуқтаси яқинида электр кимёвий индикатор реакцияларининг бири иккинчиси билан алмашинади, бунинг натижасида системанинг потенциали кескин сакраш билан ўзгаради.

21.2.1. Электрод жараёнларининг механизми. Потенциометрияда текшириладиган эритмаларга туширилган электродларнинг потенциаллари ўлчанади. 1889 йилда В.Нернст электрод потенциалининг эритмадаги моддалар концентрациясига боғлиқлигининг термодинамик моҳиятини исботлади. Ҳозирги даврда электрод потенциали деганда, таққослаш (асосан, водород) электроди билан исталган оксидланиш-қайтарилиш ёки бошқа реакцияга мос электрод орасида юзага келадиган электр юритувчи куч (э.ю.к.) тушунилади. Шу негизда электродларнинг қуйидаги асосий турлари ҳақида гапириш мумкин: 1) электрон алмашинувчи электродлар; 2) электрон–ион алмашинувчи электродлар; 3) ион алмашинувчи электродлар. Агар бирор оксидланиш-қайтарилиш жуфти мавжуд бўлган эритмага инерт (индифферент) металл электроди туширилган бўлса, шу металл сиртида муайян тезлик билан системадаги оксидланган ва қайтарилган моддалар орасида электронлар алмашинуви $Ox+ne \leftrightarrow Red$ кузатилади. Бу реакция натижасида қайтарувчининг бир қисми металлга электрон бериб оксидланади, оксидловчининг бир қисми эса электрон қабул қилиб қайтарилади. Бу ҳар иккала реакция металл – эритма фазалари чегарасида бир вақтда

содир бўлади. Даставвал, электронларнинг қайтарувчидан электродга ёки электроддан оксидловчига ўтиши мавжуд Ox/Red жуфтдаги моддаларнинг концентрациясига мувофиқ равишда у ёки бу томонга йўналган бўлади. Бу жараёнлар натижасида электрод – эритма чегарасида ортикча манфий ёки мусбат заряд кузатилади. Ушбу заряд оксид жуфтнинг тенг миқдордаги қарши зарядланган қисмларини ўзига тортади. Бу қўш *электр қават*нинг ҳосил бўлишига олиб келади. Электронларнинг ташилиш тезликлари тенглашган пайтда системада ҳаракатчан (динамик) мувозанат ўрнатилади. Электроднинг шу пайтдаги потенциали *мувозанатдаги электрод потенциали* (E_m) дейилади; бу потенциал система таркибий қисмларининг электрод олди қаватлардаги активликлари (a_{Ox} ва a_{Red}) нисбатига боғлиқ бўлиб, Нернст тенгламаси ёрдамида қуйидагича ифодаланади:

$$E_m = E_{o,Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}, \text{ бу ерда } E_{o,Ox/Red} - \text{оксидланиш-қайтарилиш жуфт}$$

тининг нормал потенциали, B ; R – газ доимийси; T – абсолют температура, $^{\circ}K$; n – реакцияда иштирок этувчи электронлар сони; F – Фарадей сони. Бу ҳолда электролитик бўғиндаги электродга ток берилмайди, эритмадаги бир хил, бироқ қарама-қарши зарядланган ионларнинг тортилиш ва итарилиш кучлари электр кимёвий реакциянинг давом этишига тўсқинлик қилади. Шунинг учун ҳам электрод олди қаватдаги оксид жуфт оксидланган ва қайтарилган шакллариининг миқдори эритмадагидан жуда кам фарқ қилади. Буни ҳисобга олиб, Нернст тенгла-

$$\text{масини қуйидагича ёзиш мумкин: } E_m = E_{o,Ox/Red} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}.$$

Агар натурал логарифмдан ўнли логарифмга ўтилса ва тегишли ифодалар ўрнига сон қийматлар қўйиб ҳисобланса: $E_m = E_{o,Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{a_{Ox}}{a_{Red}}$

ҳосил бўлади (бу ерда $25^{\circ}C$ да $\theta=0,059$). Активликлар ўрнига эритманинг ион кучи ва эритмадаги ионларнинг ўзаро таъсирини акс эттирувчи активлик коэффициентлари ($a_{Ox}=f_{Ox}[Ox]$; $a_{Red}=f_{Red}[Red]$, f_{Ox} , f_{Red} – активлик коэффициентлари) қўйилса, тенглама

$$E_m = E_{o,Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]} \text{ кўринишга келади. Агар моддаларнинг}$$

анализ учун етарли концентрацияларини ифодаловчи катталикларга ($[Ox]=\gamma_{Ox}c_{Ox}$; $[Red]=\gamma_{Red}c_{Red}$) ўтилса, у ҳолда:

$$E_m = E_{o,Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}} \text{ (бу ерда } \gamma_{Ox} \text{ ва } \gamma_{Red} - \text{ таркибий}$$

қисмларнинг эритмадаги моль улушлари) ҳосил бўлади. Бундан

$$E_{r, Ox/Red} = \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{Ox}}{f_{Red}} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\gamma_{Ox}}{\gamma_{Red}} \quad \text{деб олинса:} \quad E_m = E_{r, Ox/Red} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{c_{Ox}}{c_{Red}}, \quad \text{бу ерда}$$

$E_{r, Ox/Red}$ – оксред жуфтнинг реал потенциали (фақатгина берилган шароитда доимий, бошқа шароитларда ўзга қийматларга эга). Ҳар қандай оксред жуфтнинг нормал ва реал потенциаллари орасидаги фарқ f ва γ қийматларга боғлиқ, бу қийматлар эса эритманинг ион кучи, комплексланиш, гидратланиш, ассоциация ва диссоциация сингари омилларга боғлиқ. Шунинг учун ҳам аналитик мақсадларда нормал потенциалдан кўра реал потенциал муҳим бўлиб, у кимёвий реакциянинг йўналиши ва электроднинг табиатини аниқ тавсирлайди.

Реакцияда иштирок этувчи моддалар сифатида оксидловчи, қайтарувчи, водород ва бошқа ионлар, эритувчи молекулалари, металл, металл оксиди, кам эрувчан бирикма, газлар ва бошқалар бўлиши мумкин. Шунинг ҳам айтиш керакки, активлиги доимий бўлган қаттиқ фаза, газлар ва эритувчи молекулалари Нернст тенгламасига кирмайди. Электроднинг электрон олиш ва бериш жараёнлари тезликлари ўзаро мутаносиб бўлади. Электронларнинг алмашилиш тезлиги қанча катта бўлса, электродларда барқарор потенциал шунча тез қарор топади. Электрод жараёнларининг тезлиги катта бўлган оксред жуфтлар қайтар жуфтлар дейилади. Бундай жуфтлар учун потенциал мувозанат ҳолатидагига нисбатан салгина ўзгартирилса, электрод жараёнининг тезлиги кескин ўзгаради. Электрод жараёнларининг тезлиги кичик бўлган оксред жуфтлар қайтмас жуфтлар деб юритилади. Қайтмас системаларда мувозанат потенциали секин қарор топади ва у бошқа омилларга боғлиқ бўлганлиги учун барқарор бўлмайди. Бундай системаларда реакциянинг тезлигини ошириш учун потенциални мувозанат ҳолатидагига нисбатан анча қийматга кўтариш талаб этилади. Эритмада оксидланиш-қайтарилишга мойил (электр актив) бўлган моддалар бўлмаса ҳам электрод муайян потенциалга интилади. Масалан, электр актив бўлмаган натрий перхлорат эритмасида юзага келадиган потенциал оз микдордаги турли хил қўшимчалар (эриган кислоталар, эритувчи молекулаларининг разряди, бошқа моддалар) орасида алмашинувчи электронлар сонига боғлиқ бўлади. Бу омиллар ўзгарувчан бўлганлиги учун электроднинг потенциали ҳам бекарор бўлади ва у секинлик билан қарор топади. Бу потенциалга эритмани аралаштириш тезлиги ҳамда электроднинг материали, сирт юзасининг ҳолати ва катталиги, унинг эритмада жойлаштирилиши таъсир кўрсатади. Шундай шароитда юзага келадиган потенциал – *аралаш потенциал* дейилади. Юқорида санаб ўтилган омилларни ҳисобга олиш деярли мумкин эмас, улар системанинг қайтар ёки қайтмаслигига ҳам боғлиқ

эмас. Қайтмас системаларда электрод жараёнларининг тезликлари кичик бўлганлиги учун бу омиллар тез сезилади. Аралаш потенциал эритмада қайтар оксред жуфт моддаларидан бири кўп, иккинчиси эса ниҳоятда кам миқдорда (масалан, 10^{-5} М ва ундан кам) бўлганида ҳам кузатилади. Нернст тенгласига кўра, эритмада оксред жуфтнинг таркибий ҳисмларидан бирортаси иштирок этмаса, электроднинг потенциали $\pm\infty$ қийматга эга бўлиши керак. Бироқ амалда потенциалнинг қандайдир аниқ қиймати кузатиладики, у келтирилган формулалар ёрдамида изоҳланмайди, уни фақат тажрибада аниқлаш мумкин. Эритмадаги моддалар орасида тегишли реакциялар содир бўлиб, натижада эритмада кам миқдорда бўлса-да, оксред жуфт ҳосил бўлади ва муайян мувозанат қарор топади. Оқибатда потенциалнинг чекланган мувозанатдаги қийматига силжиши кузатилади. Юзага келадиган аралаш потенциалнинг бу турига *тўйинган потенциал* дейилади. Тўйинган потенциал потенциометрик титрлашда эквивалентлик нуктаси яқинида юзага келади, уни ўлчашга уриниш эса беҳудадир.

21.2.2. Потенциометрияда ишлатиладиган электродлар индикатор ва такқослаш электродларига, улар эса биринчи, иккинчи ва учинчи тур электродларга бўлинади.

21.2.2.1. Индикатор электродлар текшириладиган эритманинг электрод потенциалини ўлчаш учун хизмат қилади. Электрод – эритма сирти чегарасида содир бўладиган электр кимёвий жараённинг механизмига кўра индикатор электродлари қуйидагиларга бўлинади: 1) оксидланиш-қайтарилиш (оксред) электродлар; бундай электродларда электронлар алмашиниши кузатилади; 2) биринчи, иккинчи ва учинчи тур металл ва металлмас электродлар; бундай электродларда электрон–ион алмашиниш кузатилади; 3) ион селектив мембранали электродлар; бундай электродларда ион алмашиниши содир бўлади. Электродлар агрегат ҳолатларига кўра қаттиқ (платина, кумуш, графит ва бошқа), суюқ (симоб) ва газ (водород, хлор) электродларга бўлинади. Булардан ташқари, электродлар актив (кумуш, мис ва бошқа) ва бефарқ (инерт: платина, графит ва бошқа) электродларга бўлинади. Қўлланиладиган реакцияларнинг турларига кўра у ёки бу турдаги электродлар ишлатилади.

Ион селектив мембранали электродлар ҳозирги аналитик кимёда кўп ишлатилади. Бундай электродларни мембрананинг табиатига кўра қаттиқ ва суюқ мембранали электродларга бўлиш мумкин. Қаттиқ мембранали электродларга кўп сонли шиша электродлари (H^+ , Na^+ , K^+ , NH_4^+ , Ca^{2+} ва бошқа ионларни аниқлашга мўлжалланган) ва қаттиқ ионит мембранали электродлар киради. Суюқ ионит мембранали электродлар суюқ мембранали электродларга киради. Ион селектив электродлар

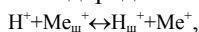
тродларнинг барчаси ҳам ўхшаш тузилишга эга. Шиша электродлар каттик ва суюқ мембранали электродлар қаторида оралиқ ҳолатни эгаллайди. Шиша электродларда шиша мембрана водород ёки бошқа ионнинг турли хил концентрацияли ички эритмасини бир-бирдан ажратиб туради. Бу вақтда электрод сиртида потенциал юзага келади. Электроднинг шарсимон қисми махсус таркибли шиша бўлиб, унинг таркиби электроднинг қайси ионни аниқлашга мўлжалланганлигига боғлиқ. Текширишларнинг кўрсатишича, шиша тўрсимон кремний – кислород занжиридан иборат бўлиб, орадаги бўш жойлар ишқорий металлларнинг катионлари билан банд (21.1-чизма). Бўш жойлардаги катионлар тўрнинг тузилишини бузмасдан қайтар равишда алмаши- ниш реакциясига кириша олади. Водород селектив шиша электрод эритмага туширилганда, шиша таркибидаги ишқорий металл катион- лари билан эритмадаги водород иони орасида алмаши- ниш реакцияси содир бўлади. Бунда адмашинган металл ва водород иони орасидаги мувозанат билан бир қаторда $H^+ \leftrightarrow H_{ш}^+$ мувозанат ҳам ўрнатилади. Ушбу мувозанатни ҳисобга олиб, шиша электрод учун

$$E_{ш} = E_o + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{H^+}}{a_{H^+, ш}}$$

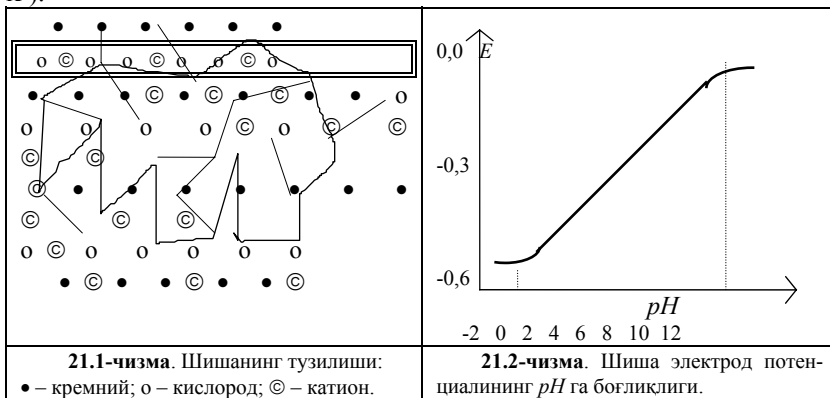
ламани ёзиш мумкин ёки $n=1$ бўлганлиги учун доимий қийматларни ҳисобга олган ҳолда натурал логарифмдан ўнли логарифмга ўтилса:

$$E_{ш} = E_o + \theta \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+, ш}}$$

(бу ерда a_{H^+} – водород ионининг эритмадаги активли- ги) ҳосил бўлади. Аслида алмаши- ниш реакциясида шиша таркибидаги ишқорий металл иони қисман водородга алмашади ва эритмага ўтади:



бу ерда Me^+ – шиша таркибига кирувчи ишқорий металл иони (Li^+ , Na^+ , K^+).



Ушбу реакция тенгламаси учун алмашиниш константаси

$$K_{az} = \frac{a_{H^+} a_{Me^+, ш}}{a_{Me^0} a_{H^+, ш}}$$

бўлади. Алмашиниш константаси шишанинг хоссалари ва ҳароратга боғлиқ, у, одатда, кўпчилик ишлатиладиган электродлар учун $10^{-1} \div 10^{-15}$ га тенг. Берилган нав шиша учун водород ва ишқорий металл ионлари активликлари йиғиндиси $a_{H^+, ш} + a_{Me^+, ш} = a$ доимий бўлганлиги учун

алмашиниш константаси: $K_{az} = \frac{a_{H^+} (a - a_{H^+, ш})}{a_{H^+} a_{Me^+, ш}}$ бўлади. Бундан:

$$\frac{a_{H^+}}{a_{H^+, ш}} = (a_{H^+} + K_{az} a_{Me^+, ш}) a \quad \text{ҳосил бўлади. Бу қийматни } E_m = E_o + \theta \lg \frac{a_{H^+}}{a_{H^+, ш}} \text{ тенг-$$

ламага қўйсақ: $E_m = E_{o, ш} + \theta \lg (a_{H^+} + K_{az} a_{Me^+, ш}) a$, a доимий бўлганлиги учун $\theta \lg a$ ни $E_{r, ш}$ га қўшиб юборсақ, тенглама қуйидаги кўринишга келади:

$$E_m = E_{r, ш} + \theta \lg (a_{H^+} + K_{az} a_{Me^+, ш}),$$

бу ерда $E_{r, ш} = E_{o, ш} + \theta \lg a$. Шиша электроднинг потенциали E_m умумий ҳолда водород ва ишқорий металл ионларининг активлигига боғлиқ.

Кислотали муҳитда $a_{H^+} \gg K_{az} a_{Me^+, ш}$ бўлганлиги, нейтрал ва кучсиз ишқорий ($pH=10-12$) муҳитларда K_{az} кичик бўлганлиги учун

$$E_m = E_{r, ш} + \theta \lg (a_{H^+} + K_{az} a_{Me^+, ш}) \text{ тенглама } E_m = E_{r, ш} + \theta \lg a_{H^+} = E_o - \theta pH$$

кўринишга келади. Кислотали ва кучсиз ишқорий муҳитларда водород селектив шиша электроднинг потенциали фақат водород ионига боғлиқ бўлади. Бундай муҳитларда ушбу электрод pH ни ўлчаш учун индикатор электрод сифатида ишлатилиши мумкин. Ишқорий муҳитда $a_{H^+} \ll K_{az} a_{Me^+, ш}$ бўлади. Шунинг учун $E_m = E_{r, ш} + \theta \lg (a_{H^+} + K_{az} a_{Me^+, ш})$ ни

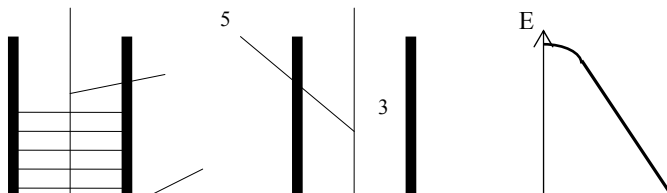
$E_m = E_{r', ш} + \theta \lg (a_{H^+} + K_{az} a_{Me^+, ш})$ ёки $E_{r', ш} = E_m + \theta \lg a_{Me^+, ш}$ шаклда ёзиш мумкин, бу ерда $E_{r', ш} = E_{r, ш} + \theta \lg K_{az}$.

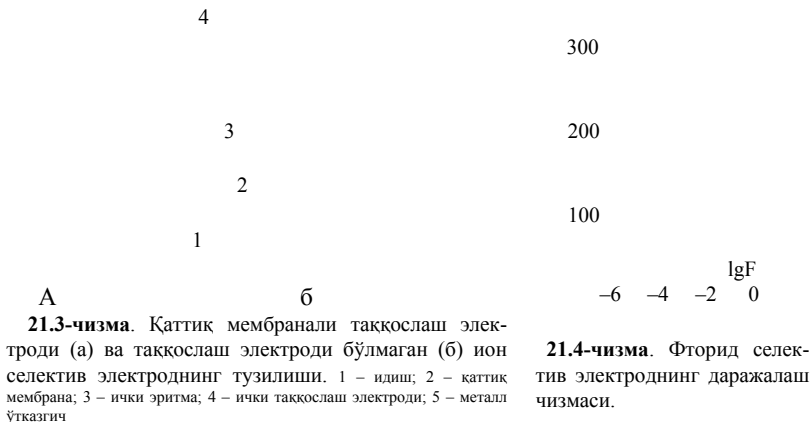
Охириги тенгламадан маълум бўлишича, ишқорий муҳитда водород селектив электроднинг потенциали ишқорий металл ионининг активлигига боғлиқ ва, бинобарин, уни тегишли ишқорий металл ионининг активлигини аниқлаш учун ишлатиш мумкин. Шиша электроди потенциалининг pH га боғлиқлиги 21.2-чизмада келтирилган бўлиб, у пастки ва юқори чегараларга эга. Одатда, шиша электроднинг шарсимон қисмига кумуш хлориди электрод жойлаштирилади ва у 0,1 М HCl (ёки тегишли бошқа электролит) билан тўлдирилади. Бу текшириладиган эритмага тушириладиган ярим

элементни ташкил этади. Шиша электроднинг потенциали шиша мембрананинг ҳар иккала томонидаги эритмалар потенциалларининг айирмасига тенг. Одатда, ички эритманинг потенциали доимий бўлганлиги учун бу айирма электрод туширилган эритманинг потенциалига тенг бўлади. Потенциални ўлчаш учун шиша электрод электр кимёвий занжирга уланади. Бу занжирни қуйидагича ифодалаш мумкин: $\text{Ag}, \text{AgCl}, \text{HCl} (0,1 \text{ M}), \text{шиша (текшир. эритма)}, \text{KCl (тўйинган)}, \text{AgCl}, \text{Ag}$.

Қаттиқ мембранали электродлар турли ион ўтказиш хусусиятига эга бўлган бирикмалар (кристалл, монокристалл ва бошқалар) дан иборат. Мембрана орқали зарядларнинг ташилишида кристалл панжарадаги энг кичик радиус ва зарядга эга бўлган ион қатнашади. Бунда бўшаган ўринлар, одатда, ўлчами, шакл ва зарядининг тақсимланишига кўра муайян ионгагина тўғри келади, шунинг учун ҳам уларни тегишли ҳаракатчан ионлар эгаллаши мумкин. Эритмадаги бошқа ионлар кристалл панжарада ҳаракатлана олмаганлиги учун заряднинг ташилишида қатнаша олмайди. Бундай электродларда аниқланадиган иондан бошқа барча ионларнинг ҳаракати чекланади. Бу ҳол электроднинг селективлигини таъминлайди. Шуни таъкидлаш жоизки, электроднинг ион функцияси бегона ионларнинг кристалл панжара сиртидаги кимёвий алмашиниш реакцияларига боғлиқ бўлади. Қаттиқ мембранали электродлар гомоген ва гетероген электродларга бўлинади. *Гомоген электродларда* мембрана сифатида уй ҳароратида ион ўтказиш хусусиятига эга бўлган кристалл моддаларнинг юпқа пластинкалари ишлатилади. Улар кимёвий жиҳатдан барқарор, кам эрувчан ва механик жиҳатдан мустаҳкам бўлиши керак. *Гетероген электродлар* учун мембрана тайёрлашда унга зарурий механик мустаҳкамлик берадиган майда дисперс кристалллар ва бефарқ боғловчи материаллар ишлатилади. Қаттиқ мембранали электродларнинг схематик тузилиши 21.3-чизмада келтирилган.

Ички таққослаш ярим элементи бўлмаган электродга (21.3-чизма, б) ҳарорат ва босим таъсир этмайди, ички эритма ва қаттиқ юза орасида чегара бўлмаганлиги туфайли у анча барқарор ишлайди. Ички таққослаш ярим элементи бўлган электродга (21.3-чизма, а) ҳарорат ва босим таъсир этади, шунинг учун у бекарор бўлади. Мембранали электродларнинг функцияси унинг потенциални белгиловчи асосий ионга нисбатан қайтар эканлигини ифодалайди. Турли омилларга боғлиқ бўлган ҳолда бу функция аниқланадиган модданинг муайян концентрациялари орасидагина ҳақлидир. Масалан, фторид селектив LaF_3 мембранали электроднинг даражалаш чизиғи 21.4-чизмада келтирилган.





Электроднинг фторид функцияси тахминан фториднинг тўйинган эритмасидан то 10^{-6} моль/л концентрациясигача сақланади. Фториднинг бундан кичик концентрацияларида тўғри чизиқли боғланишдан четга чиқиш кузатилади, чунки бунда LaF_3 нинг эрувчанлиги ортади. Фторид селектив электроднинг потенциали куйидаги тенглама билан ифодаланади: $E_{F^-} = \text{const} - \theta \lg a_{F^-}$. Агар эритмада фторид иони бўлмаса, бу электрод лантан (III) ионини аниқлаш учун ҳам ишлатилиши мумкин: $E_{\text{La}^{3+}} = \text{const} + \theta \lg a_{\text{La}^{3+}}$. Кумуш сульфид асосида ясалган мембрана ишлатилса, S^{2-} ионини аниқлаш мумкин. Кумуш сульфид чўкмаси эрувчанлик кўпайтмасининг ($K_{s, \text{Ag}_2\text{S}}^0 = 6 \cdot 10^{-50}$) кичиклиги, унинг оксидловчи ва қайтарувчилар таъсирига нисбатан барқарорлигини таъминлайди. Бу эса кумуш сульфиднинг электрод яшаш учун энг яхши материал эканлигини кўрсатади.

Электроднинг селективлиги унинг бегона ионларга нисбатан қай даражада қайтарлигига ва электрод функциясига боғлиқ. Агар текшириладиган эритмада икки хил катион (Kt_1^+ ва Kt_2^+) бўлса ва улар ион алмашинишда иштирок этса: $\text{Kt}_1^+ + \text{Kt}_2^{*+} \leftrightarrow \text{Kt}_1^{*+} + \text{Kt}_2^+$, бу тенглама учун мувозанат константаси: $K_{\text{Kt}_1^+ - \text{Kt}_2^+} = \frac{a_{\text{Kt}_1^+} \cdot a_{\text{Kt}_2^{*+}}}{a_{\text{Kt}_1^{*+}} \cdot a_{\text{Kt}_2^+}}$, бу ерда Kt_1^{*+} ва Kt_2^{*+} – мембрана

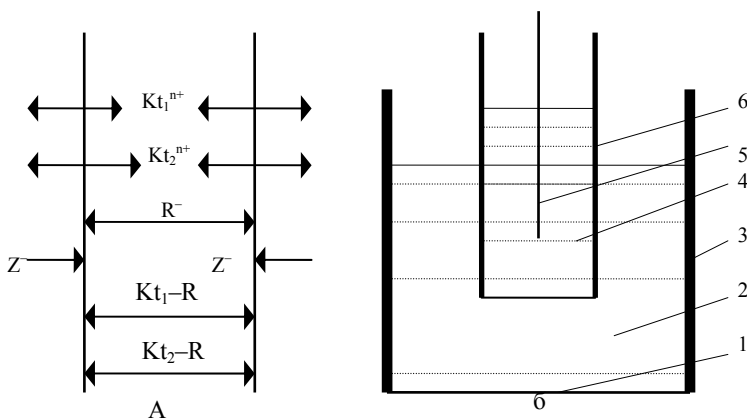
даги катионлар. Агар ионларнинг ҳаракатчанлиги $\lambda_{\text{Kt}_1^+}^0$ ва $\lambda_{\text{Kt}_2^+}^0$ бўлса, электроднинг селективлик коэффициенти куйидаги формула ёрдамида аниқланади: $K_{\text{Kt}_1^+ / \text{Kt}_2^+}^0 = \frac{\lambda_{\text{Kt}_1^+}^0}{\lambda_{\text{Kt}_2^+}^0} K_{\text{Kt}_1^+ - \text{Kt}_2^+}$.

Селективлик коэффициенти каттик мембранали электроднинг асо-

сий кўрсаткичи ҳисобланади. $K_{Kt_1^+ / Kt_2^+}^o$ киймат қанчалик кичик бўлса, электроднинг селективлиги шунча юқори бўлади. Суюқ мембранали электродлар сув билан аралашмайдиган суюқ фазада органик моддалар бўлиб, улар ўз таркибига ҳаракатчан ионлар ва ионоген бирикмаларни олади. Суюқ мембраналар қаттиқ мембраналардан фарқли равишда ҳаракатчан ионоген гуруҳларга эга. Суюқ мембрананинг ишлаш тартиби 21.5, а-чизмада тасвирланган. Бир зарядли Kt_1^+ ва Kt_2^+ катионлар мембрана–эритма чегараси орқали эркин ўта олади, органик радикал R эса мембранадан ўта олмайди. Шунинг учун эритмадаги Z^- анионлар эритмадан мембранага амалда ўтолмайди. $R-Kt_1^+$ ва $R-Kt_2^+$ лар (2.02.5-чизма, а) ионит мембранани ташкил этувчи бирикмалар бўлиб, улар қуйидагича диссоциланади: $R-Kt_1 \leftrightarrow Kt_1^+ + R^-$; $R-Kt_2 \leftrightarrow Kt_2^+ + R^-$. Тескари жараён – ассоциланиш кучсиз бўлса, мембрана потенциали қуйидагича бўлади:

$$E_{Mem} = E_o + \theta \lg \left(a_{Kt_1^+} + \frac{\lambda_{Kt_2^+}^o D_{Kt_2^+}}{\lambda_{Kt_1^+}^o D_{Kt_1^+}} a_{Kt_2^+} \right),$$

бу ерда $D_{Kt_1^+}$ ва $D_{Kt_2^+}$ – Kt_1^+ ва Kt_2^+ ионларнинг сув фазаси билан органик эритувчи фазаси орасидаги тақсимланиш коэффициентлари. Бу тенгламадан селективликнинг тақсимланиш коэффициентлари нисбати ва ионларнинг ҳаракатчанлигига боғлиқлиги кўриниб турибди. Селективлик фақат тўлиқ диссоциланиш давридагина эритувчига боғлиқ бўлиб, эриган модданинг табиатига боғлиқ эмас. Суюқ мембранали электроднинг схемаси 21.5, б-чизмада келтирилган бўлиб, унда мембрана вазифасини бажарадиган ионит (2) шиша найга (3) жойлашган, унинг пастки қисми целлюлоза қавати (1) билан беркитилган.



21.5-чизма. Суюқ ионит мембранада содир бўладиган жараёнлар (а) ва суюқ мем-

бранали электроднинг (6) тузилиши. 1 – целлюлоза мембранаси; 2 – суюқ органик ионит; 3 – шиша най; 4 – агар-агардаги электролит эритмаси; 5 – кумуш хлоридли электрод; 6 – ёрдамчи электроднинг идиши.

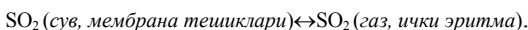
Ички таққослаш электроди пағасимон электролит эритмаси (4) билан тўлдирилган най (6) бўлиб, унга кумуш хлорид билан қопланган кумуш сими (6) туширилган. Диализ қавати билан ёрдамчи электрод орасидаги бўшлиқни тўлдирувчи органик суюқлик электроднинг ички мембранаси ҳисобланади. Мембрананинг потенциали эритманинг таркибига, потенциалнинг ўрнатилиш вақти ва электроднинг ички қаршилиги ва органик фаза қаватининг қалинлигига боғлиқ. Суюқ мембранали электродлар қаттиқ мембранали электродларга қараганда қатор афзалликларга эга: 1) уларнинг алмашилиш тезлиги юқори; 2) мувозанат тез қарор топади; 3) электр актив модданинг концентрацияси ва табиатини кенг оралиқда ўзгартириш мумкин. Булардан ташқари, плёнкасимон мембранали электродлар ҳам мавжуд бўлиб, уларни ишлатиш суюқ мембранали электродларга кўра қулай. Бундай электродларнинг ишлаб чиқарилиши суюқ мембранали электродларнинг тузилишини такомиллаштирди. Эндиликда суюқ мембранали электродларни тайёрлаш учун суюқ ионит бефарқ (индифферент) асосга ўрнатилади.

Фермент электродлар ферментатив реакцияларда қатнашувчи моддаларнинг концентрациясини аниқлаш учун ишлатилади. Фермент электродга махсус ташувчига ёки сезгир элементга эга фермент қавати жойлашган бўлади. Фермент қавати электрод сирти билан ковалент боғланиш асосида уланади ёки у полимер тўрига киритилади. Ферментлар асосида ишлайдиган ионометрия усулининг селективлиги юқори бўлиб, у ферментларнинг тегишли реакциялари ва турли моддаларга нисбатан селективлигига боғлиқ. Ҳар бир фермент фақат бир хил реакция туригагина катализаторлик қила олгани учун фермент электродларнинг яратилиши турли хил биологик жараёнларни ўрганиш учун катта имкониятлар яратди. Ҳозирги вақтда айрим ҳайвонларнинг тўқималари асосида фермент электродлар яратиш йўлга қўйилган.

Газ сезгир электродлар эгилган найдаги таққослаш электроди, гидрофоб мембрана ва электролит эритмасидан иборат бўлади. Найнинг бир учига юпқа газ ўтказгич мембрана бириктирилади, у ички электролитни текшириладиган эритмадан ажратиб туради. Бу мембрана сувни ўзига юктирмайдиган, юпқа ва жуда майда ғовакликлардан иборат бўлганлиги учун ундан сув ва электролит ўтолмайди, унинг тешиклари ҳаво ёки бошқа газлар билан тўлган бўлади. Бу электрод

таркибида аниқланадиган газ (масалан, SO_2) бўлган текшириладиган эритмага туширилса, газ мембрананинг тешикларига ўтади. Бунда қуйидаги мувозанат ўрнатилади: SO_2 (сув, ташқи эритма) \leftrightarrow SO_2 (газ, мембрана тешиклари).

Тешиклар жуда кўп бўлганлиги учун мувозанат жуда тез қарор топади. Тешиклардаги SO_2 ички эритма билан туташган бўлганлиги учун янги мувозанат юзага келади:



Бу ўз навбатида pH ўзгаришига олиб келадиган янги мувозанат ўрнатилишига сабаб бўлади: $\text{SO}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$.

pH қийматининг ўзгаришини кузатиш учун эритмага водород селектив шиша электрод туширилади. Агар барча жараёнларни йиғинди шаклида ифодаламоқчи бўлсак, қуйидаги мувозанат тенгламасини ёза оламиз: SO_2 (сув, ташқи эритма) $+ 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{HSO}_3^- + \text{H}_3\text{O}^+$ (ички эритма).

Бу реакциянинг мувозанат константаси: $K = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{HSO}_3^-]}{[\text{SO}_2(\text{сув})]_{\text{таш}}}$ бўлади. Агар

ички электролит таркибидаги HSO_3^- концентрациясини кўтарсак, у SO_2 нинг мембрана тешикчаларига кириши натижасида ўзгармайди ва

$$K_{\text{ум}} = \frac{K}{[\text{HSO}_3^-]} = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+]}{[\text{SO}_2(\text{сув})]_{\text{таш}}}$$

бўлади. Буни қуйидагича ёзиш мумкин: $a_{\text{H}^+} = [\text{H}_3\text{O}^+] = K_{\text{ум}}[\text{SO}_2(\text{сув})]_{\text{таш}}$,

бу ерда a_{H^+} – ички эритмадаги водород иони активлиги. Электрод системасининг потенциални $-\lg a_{\text{H}^+} = \frac{E - K'}{\theta} n$ тарзда ифодалаш мумкин

(K' – индикатор ва таққослаш электродларига боғлиқ бўлган константа). Биз водород селектив электродни қараб чиқаётганимиз учун $n=1$ ва

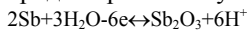
$$-\lg[\text{SO}_2(\text{сув})]_{\text{таш}} = p\text{SO}_2 = \frac{E - K'}{\theta} + \lg K_{\text{ум}} = \frac{E - K''}{\theta}.$$

Шундай қилиб, потенциални ўлчаш асосида SO_2 нинг концентрациясини аниқлаш мумкин.

Металл, оксид ва бошқа электродлар. Металл электродлар сифатида платина, олтин, қумуш каби металлларнинг пластинкалари, симлари, тўрлари, ўзак ва цилиндрсимон таёқчалари ишлатилади. Металл электродлари, асосан, оксред жуфтларнинг потенциалларини ўлчаш учун қўлланилади. Электрон алмашинувчи электрод сифатида кейинги йилларда металл электродлардан ташқари графит электрод ҳам ишлатилмоқда. Бу электродларни ишлатиш жараёнида уларнинг сирти турли хил чўкмалар билан қопланади, бундан ташқари бошқа моддалар адсорбиланиши ҳам мумкин. Шунинг учун электродлар вақт-вақти билан тозалаб турилиши керак. Ишлатилган платина ва олтин электродлар

тродларни тозалаш учун улар олдин суюлтирилган (1:1) HNO_3 ва сўнгра концентрланган HCl эритмасида навбатма-навбат қиздирилади. Шунинг учун унутмаслик керакки, электродни бир кислота эритмасидан иккинчисига ўтказганда уни сув билан астойдил ювиш керак, акс ҳолда электрод кислоталар аралашмасида эриб кетади. Иссиқ электродларни совуқ сув билан ювиш ёки совуқ электродларни кислоталарнинг иссиқ эритмаларига тушириш мумкин эмас, чунки бунда электродларнинг сирти дарз кетади (уни оддий кўз билан ҳам кўриш қийин), айниқса, металл билан шишанинг туташган жойидан дарз кетиши жуда хавфлидир. Кумуш электродни тозалаш учун уни жуда қисқа муддатга бир неча KNO_3 кристаллари солинган нитрат кислота эритмасига ботириб олиш керак. Кумушнинг сиртида газ пуфакчалари ҳосил бўла бошлаши биланоқ (бу металлнинг эриш белгиси) электродни кислотадан чиқариб олиб, сув билан яхшилаб ювиш керак. Агар кумуш электрод галогенларни ёки бошқа чўкма ҳосил қиладиган бирикмаларни аниқлаш учун ишлатилган бўлса, ҳосил бўлган чўкманинг бир қисми электродга зич ёпишган бўлиши ва сув билан ювилмаслиги мумкин. Шунинг учун бундай электродни кислота билан ишлашдан олдин аммиак, цианид ёки тиосульфатнинг (чўкма қайси бирида яхши эришади) концентрланган эритмаси билан чайиш керак. Сурьма, вольфрам, графит ва шу сингари электродларнинг сиртини нозик жилвир қоғози билан тозалаб, сув билан ювиш керак. Электродлар озгина хлорид кислота қўшилган сувда сақланиши ва сув эса алмаштириб турилиши керак. Ҳамма тур электродлар ишлатилишидан олдин албатта дистилланган сув билан ювилади; агар улар сувсиз эритмаларда ишлатиладиган бўлса, эритмага туширишдан олдин қуритилиши керак.

Сурьма электрод водород ионининг концентрациясини аниқлаш учун кўп ишлатилади. Унда сурьма метали Sb_2O_3 нинг юпқа қавати билан қопланган. Бу электродни эритмага туширганда



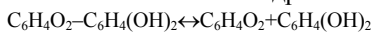
электр кимёвий реакция содир бўлади. Электроднинг потенциали

$$E = E_{\text{o}, \text{Sb}_2\text{O}_3, 6\text{H}^+ / 2\text{Sb}, 3\text{H}_2\text{O}} + \theta \lg a_{\text{H}^+}$$

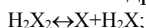
тенглама билан ифодаланади. Электрод потенциали билан a_{H^+} орасида муайян боғлиқлик кузатилса-да, биринчидан, θ катталиқ қатъий термодинамик қийматга тўғри келмайди ва доимий эмас, яъни $E-pH$ боғланиш эгри чизигининг бурчаги pH нинг турли соҳаларида ҳар хил қийматга эга. Иккинчидан, E_o қиймат электрод сифатида олинган сурьманинг тозалиги ва электрод тайёрлаш усулига, оз миқдордаги бўлса-ла, киришмаларнинг мавжудлигига боғлиқ. Шунинг учун ҳам турли хил сурьма электродлари учун E_o қиймати турличадир. Бундан

ташқари, айна электрод учун бир хил pH га эга бўлган эритмада θ ва E_o қийматлари аралаштириш тезлигига, электродни эритмага тушириш чуқурлигига қараб вақт бирлигида ўзгаради. Кучли кислотали ва ишқорий муҳитларда сурьма электроднинг pH ни кўрсатиши металлнинг оксидланиши ва оксид қаватининг эриши натижасида анча хато бўлади. Шунинг учун ҳам бу электрод бевосита потенциометрияда анча чекланган ҳолда қўлланилади, бироқ у потенциометрик титрлашда кўпроқ ишлатилади.

Хингидрон электрод сувда кам эрийдиган ва сувга туширилганда эквимолекуляр миқдорда хинон ва гидрохинонга парчаланган хингидроннинг ишлатилишига асосланган. Хингидроннинг парчаланиши



тарзда тасвирланиши мумкин ёки хингидрон H_2X_2 шаклда белгиланса:



унинг парчаланиш константаси $K = \frac{a_X a_{H_2X}}{a_{H_2X_2}}$ бўлади. Агар хингидроннинг

тўйинган эритмасига платина ёки олтин электрод туширилса, куйидаги электр кимёвий реакция содир бўлади: $X + 2H^+ + 2e \leftrightarrow H_2X$ ва электроднинг потенциали $E_x = E_{o,x,2H^+/H_2X} + \frac{\theta}{2} \lg \frac{a_x}{a_{H_2X}} + \theta \lg a_{H^+}$ бўлади. Агар $a_x = a_{H_2X}$ ва

$\frac{\theta}{2} \lg \frac{a_x}{a_{H_2X}} = 0$ эканлиги ҳисобга олинса, электрод потенциали учун

$E_x = E_{o,x,2H^+/H_2X} + \theta \lg a_{H^+}$ ($E_{o,x,2H^+/H_2X} = 0,6994V$) тенгламани ёзиш мумкин. Ушбу

тенгламадан кўринишича, электрод потенциали a_{H^+} нинг функцияси бўлиб, бу электрод бевосита потенциометрияда pH ни ўлчашдан ташқари потенциометрик кислота-асосли титрлашда ҳам қўлланилиши мумкин. Хингидрон электроди жуда қулай бўлса-да, уни оксидловчи ва қайтарувчилар иштирокида ишлатиб бўлмайди, чунки бу ҳолда $\frac{a_x}{a_{H_2X}}$ нисбатнинг ўзгариши туфайли потенциал pH дан бошқа

қийматларга ҳам боғлиқ бўлади. Бундан ташқари, гидрохинон ишқорий муҳитда ҳаво кислороди таъсирида оксидланади, натижада, унинг кўрсатиши хато бўлади. Шунинг учун ҳам амалда хингидрон электродини кислоталарни титрлаш учун ишлатиш мумкин.

21.2.2.2. Таққослаш электродлари сифатида электрод потенциалини ўлчаш учун мўлжалланган қайтар электродлар ишлатилади. Таққослаш электродлари куйидаги талабларга жавоб беришлари керак: 1) потенциални белгиловчи электроднинг ички реакцияси термодинамик қайтар бўлиши керак; 2) электроднинг кутбланувчанлиги кам бўлиши, яъни ундан ток ўтганда ўз потенциални ниҳоятда кам ўзгар-

тириши керак; 3) электрод узок вақт сақланганда ва турли хил шароитларда ҳам ўз потенциални ўзгартирмаслиги шарт.

Водород электродининг потенциали шартли равишда исталган ҳароратда ҳам нолга тенг деб олинган, унинг схемасини қуйидагича ёзиш мумкин: $H_2(p_{H_2} = 101,325 \text{ кПа}), Pt, HA(a_{H^+}) // \text{электрод}$.

Водород электроди платинага майда дисперс платина кукуни қавати қопланган электрод бўлиб, унинг юзасидан 101,325 кПа босимда водород газы ўтказилиб турилади. Бунда платина сиртида қуйидаги электр кимёвий реакция содир бўлади: $H_2 - 2e \leftrightarrow 2H^+$ ёки $H^+ + e \leftrightarrow (1/2)H_2$.

Водород электродининг потенциали қуйидаги формула билан ифодаланади: $E = E_o + \theta \lg(a_{H^+} / \sqrt{p_{H_2}})$ ва $E_o = 0$.

Металл сиртида адсорбиланган водороднинг оралиқ реакцияси туфайли қуйидаги мувозанат қарор топади: $H_2 \leftrightarrow 2H_{\text{алс}} \leftrightarrow 2H^+ + 2e$.

Бу реакция махсус тайёрланган Pt, Pd, Ni металлари сиртидагина қайтар бўлиб, бошқа металллар сиртида қайтар эмас. Водород электродининг потенциали қуйидаги ҳолларда доимий бўлади: 1) тозалиги юқори бўлган водород ва электролит қўлланилганда; 2) электрод текшириладиган эритмага муайян чуқурликкача ботирилганда; 3) электродга жуда оз миқдорда ток берилганда. Водород электродини нитрат, хлорат, перманганат, манганат, темир (III) сингари оксидловчилар ва қайтарилиши мумкин бўлган тўйинмаган органик бирикмалар, алколоидлар ва шу сингари моддалар иштирок этганда ишлатиб бўлмайди.

Каломель электрод ниҳоятда кўп қўлланиладиган, қайтарлик даражаси юқори бўлган ва қайта такрорланувчан натижалар берадиган электроддир. Унда содир бўладиган электрод реакцияси қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $Hg_2Cl_2 + 2e \leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$.

Электрод таркибига симоб ва каломель (Hg_2Cl_2) дан ташқари калий хлориднинг турли концентрацияли эритмалари ҳам киради. Калий хлориднинг концентрациясига кўра, электрод уч хил бўлади: 1) Тўйинган каломель электрод – калий хлориднинг тўйинган эритмаси билан тўлдирилган, унинг электрод потенциали $+0,2488 \text{ В}$ ($t=25^\circ \text{C}$). Бу электрод потенциалининг доимийлик даражаси ва ҳарорат коэффиценти анча юқори. 2) Нормал каломель электроди – калий хлориднинг 1 N эритмаси билан тўлдирилган. Унинг потенциали $+0,2828 \text{ В}$ ($t=25^\circ \text{C}$). Бу электрод потенциалининг доимийлик даражаси пастроқ бўлади. 3) Децинормаллик каломель электроди – 0,1 N калий хлорид эритмаси билан тўлдирилган, унинг потенциали $+0,3365 \text{ В}$ ($t=25^\circ \text{C}$).

Кумуш хлоридли электрод потенциометрияда жуда кўп ишлатиладиган электрод бўлиб, бу электроднинг потенциали $+0,2224 \text{ В}$ ($t=25^\circ \text{C}$),

унинг доимийлик даражаси юқори, электроднинг ўлчами кичик, сувда ва сувсиз эритмаларда ҳам ишлатилиши мумкин. Электрод, кўпинча, кумуш ва платина симига электролитик чўктирилган кумуш ёки кумуш хлорид асосида тайёрланади. Энг кўп тарқалган занжир: Pt, H₂/HCl, MeCl/AgCl.

Потенциални белгилловчи реакциялар куйидагилардан иборат:



21.1-мисол. Таркибда хингидрон бўлган эритмага платина электроди туширилган-да 18 °C хароратда унинг потенциали тўйинган каломель электродига нисбатан +218 мВ ни ташкил этган. 20 °C да хингидрон электродининг стандарт потенциали +703 мВ бўлса, эритманинг pH қиймати қандай бўлади? 20 °C да тўйинган каломель электродининг стандарт потенциали +247 мВ.

Ечилиш: $pH = [703 - (247 + 218)] / 58 = 4,1$. Хароратга тузатиш киритилса:

$$pH = \{ [702,7 + 0,74(20 - 18)] - [247 - 0,65(20 - 18) - 218] \} / [58,1 - 0,2(20 - 18)] = 4,17.$$

21.2-мисол. Агар шиша электроди pH қиймати 4 га тенг бўлган эритмага туширилган бўлса, унинг калий хлорид тўйинган эритмаси билан тўлдирилган кумуш хлоридли электродга нисбатан потенциали қандай бўлади? 20 °C хароратда шиша электродининг стандарт потенциали +358 мВ ва кумуш хлоридли (тўйинган KCl) электроднинг стандарт потенциали +201 мВ.

$$E_{\text{чилиш}}: E = E_m - E_{Ag} = 358 - 58,1 \cdot 4 - 201 = -76,4 \text{ мВ}.$$

21.3. Бевосита потенциометрия оксидланиш-қайтарилиш потенциаллини, водород ва бошқа ионлар активлигини (ионометрия), турли хил физик-кимёвий константаларни аниқлаш учун ишлатилади. Бевосита потенциометрияда ўлчанадиган потенциал таққослаш (E_m) ва индикатор (E_u) электродлари ҳамда “суёқ бирикма” (E_c) потенциалларидан ташкил топади: $E = E_m - E_u - E_c$.

E_c потенциал икки хил концентрацияли суёқликлар чегарасида ҳар хил зарядли ионларнинг (катион ва анион) турли тезликларда тарқалиши туфайли юзага келади (20.2-банд, концентрацион поляризация). Индикатор электродининг потенциали текшириладиган Meⁿ⁺ ионнинг потенциали орқали Нернст тенгламаси ёрдамида

$$E_x = \text{const} + \frac{\theta}{n} \lg a_{Me^{n+}} \text{ ифодаланади. Бу икки тенгламани биргаликда ечсак:}$$

$$pMe = -\lg a_{Me^{n+}} = E - \frac{E_m - E_c - \text{const}}{\theta} n \text{ хосил бўлади. Айрим электродлар учун}$$

const индикатор электродининг стандарт потенциалига тенг, мембранали электродлар учун бу қиймат асимметрия потенциали билан белгиланади. Мембранани ясашда ички ва ташқи сиртларнинг фарқли бўлиши ва электрод сиртининг механик ва кимёвий таъсирлар натижасида ўзгариши туфайли асимметрик потенциал юзага келади. Асимметрик потенциалнинг таъсирини йўқотиш учун электродни доимий равишда буфер эритма ёрдамида даражалаб туриш зарур.

21.3.1. Ионометрия потенциометрик таҳлилнинг истиқболли усулларидан бири бўлиб, унинг асосий вазифаси турли катион ва анионлар учун селектив – қайтар электрод яратиш, уларни қўллаш ва ўрганиш-

дан иборатдир. Қадимдан маълум бўлган pH -метрия ионометриянинг бир туридир. Катион ва анионларни аниқлашга қараб, ионометрия усули катионометрия ва анионометрияга бўлинади. Агар ион селектив электродларнинг биринчи вакили бўлган водород селектив электрод XX асрнинг бошида яратилган бўлса, 1934 йилда натрий селектив электрод яратилди. Ҳозир 100 дан ортиқ ион ва моддага селектив бўлган электродлар мавжуд. Саноат корхоналари кўплаб иономерлар ишлаб чиқармоқда, уларнинг қўлланилиш соҳалари ҳам кенгайиб кетди.

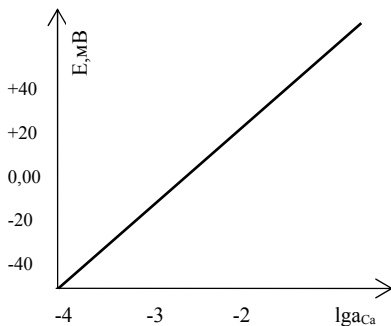
21.3.2. Бевосита потенциометрияда миқдорий усуллар. Бевосита потенциометрияда даражалаш чизмаси, қўшимчалар ва бошқа усуллар ишлатилади.

Даражалаш чизмаси усулида электрод потенциалнинг текшириладиган ион активлигига боғлиқлиги чизмаси (21.6-чизма) тузилади. Бунда ион активлигининг логарифмик функцияси олинади. Даражалаш чизмасини тузишда стандарт ва текшириладиган эритмаларнинг ион таркиби бир хил бўлишини таъминлаш зарур, бу қийин бўлганлиги учун, одатда, суюлтирилган эритмалар билан ишлаш яхши натижалар беради. Шу боис, стандарт эритма ҳам, текшириладиган эритма ҳам суюлтирилган бўлиши керак. Шундай қилинса, текшириладиган эритмадаги электролитнинг салбий таъсири сезилмайди. Бунда тузилган даражалаш чизмаси концентрацион бирликлардаги натижаларни беради.

Стандарт қўшимчалар усулида текшириладиган эритмага тегишли миқдорда стандарт эритма қўшишдан олдин ва кейин электрод потенциали ўлчанади. Қўшилган стандарт эритма текшириладиган эритманинг ион кучи ва, бинобарин, активлик коэффициентини ўзгартирмайди, деб фарз қилинади.

Агар текшириладиган эритмага стандарт эритма қўшишдан олдинги потенциал E_1 , кейингиси E_2 бўлса, аниқланадиган бир зарядли ион учун $-\lg c_x f = \frac{K - K'}{\theta}$, ни ёзиш мумкин (бу ерда $K' = E_m - E_n - E_j$;

$c_x f = a_{Me^{n+}}$; c_x – аниқланадиган ионнинг концентрацияси). Агар c_m бўлган V_{cm} қисм стандарт эритма V_x ҳажмли аниқланадиган модда эритмасига қўшилса, унинг потенциали: $E = -\lg \frac{c_x V_x + c_m V_{cm}}{V_x + V_{cm}}$, $f = \frac{E_2 - K'}{\theta}$.



21.6-чизма. Кальций селектив электрод потенциалнинг эритмадаги кальций иони акитивлигига боғлиқлиги.

Бу иккала охири тенгламани биргаликда ечсак:

$$c_x = \frac{c_{cm} V_{cm}}{V_x + V_{cm}} 10^{-(E_1 - E_2) - \theta} \frac{V_x}{V_x + V_{cm}}$$

ҳосил бўлади. Бу формула анализ қилинадиган модданинг концентрациясини аниқлаш учун хизмат қилади.

21.4. Потенциометрик титрлаш. Турли хил титрлаш усулларида охири нукта титрлаш жараёнида ўзгарадиган потенциални қайд қилиш орқали топилади. Агар титрлаш жараёнида $M+N \leftrightarrow Q$ реакция

содир бўлса, реакция давомида потенциални белгиловчи модданинг концентрацияси ўзгаради. Нернст тенгламасига кўра, реакция давомида модда концентрациясининг ўзгариши электрод потенциалининг ўзгаришига олиб келади.

Потенциометрияда титрлашнинг охири нуқтасини топиш учун эквивалентлик нуқтасигача содир бўлаётган индикатор реакцияси шу нуқтадан кейин иккинчи индикатор реакциясига алмашиши керак. Бунинг оқибатида охири нукта атрофида индикатор электродининг потенциали кескин ўзгаради. Электрод потенциалининг кескин ўзгаришини таъминлаш учун эквивалентлик нуқтасигача ва ундан кейин содир бўладиган индикатор реакциясига киришадиган оксид жувфтларнинг нормал (тўғрироғи, реал) потенциаллари бир-бирдан етарли даражада фарқ қилиши керак, бу, ўз навбатида, кимёвий реакциянинг мувозанат константасига боғлиқ. Умумий ҳолда, электр кимёвий индикатор реакциясини қуйидаги мисол ёрдамида қараб чиқамиз: $M+N \leftrightarrow \downarrow Q$, бу ерда А - потенциални белгиловчи модда. М ва N моддалар электродда қайтарилиши мумкин бўлган моддалар. Уларнинг индикатор реакциялари $M+e \leftrightarrow \downarrow P$ ва $Q+e \leftrightarrow \downarrow P+N$ тенгламалар билан, уларнинг потенциаллари эса $E_M = E_{o,M/P} + \theta \lg a_M$ (А) ва $E_Q = E_{o,Q/P,N} - \theta \lg a_N$ (В) ифодаланади, бу ерда Р электроднинг материали. Р модда N модданинг иштирокида ёки йўқлигида ҳам оксидланиши мумкин: $\downarrow P-e \rightarrow M$ ва $\downarrow P+N-e \rightarrow \downarrow Q$ (бу ерда N – M модда билан кимёвий ва юқоридаги электр кимёвий реакцияда иштирок этадиган ва ўзи оксидланиш-қайтарилишга мойил бўлмаган модда).

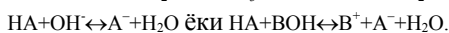
Потенциал эквивалентлик нуқтасигача (А) тенгламага, ундан кейин

эса (В) тенгламага жавоб беради, демак, тегишли реакциялар эквивалентлик нуктасигача ва ундан кейинги индикатор реакцияларига тўғри келади. Р модда (электрод материали) N модда иштирокида у бўлмаганидагига кўра осон оксидланади, чунки бунда M модданинг оксидланиш маҳсулоти реакцияда қатнашмайди. Шунинг учун $M/P \downarrow$ оксред жуфтнинг потенциали $Q/P \downarrow$ жуфтнинг потенциалига кўра катта бўлади. Агар M модданинг дастлабки активлиги $a_M=1$ деб олинса, у 99,9 % титрланганда эритмада $a=10^{-3}$ M модда қолади, бинобарин, ушбу нуктада потенциал $E_M=E_{o,M/P} + \theta \lg 10^{-3}$ бўлади. Агар эквивалентлик нуктасидан кейин эритмада N модданинг миқдори шунча ($a_N=10^{-3}$ M) ортса, бу нуктадаги потенциал $E_a=E_{o,Q/P,N} - \theta \lg 10^{-3}$ бўлади. Бу иккала нукта орасидаги потенциалнинг сакраши ушбу қиймаглarning айирмаси билан ифодаланади: $\Delta E = E_M - E_Q = (E_{o,M/P} - E_{o,M/P,N}) - 6\theta = \delta E_o - 6\theta$.

Ушбу тенгламадан кўринишича, эритманинг бир хил титрланиш даражасида ва реакцияга киришувчи моддаларнинг бир хил бошланғич активликларида потенциал сакраши индикатор реакциясига киришадиган моддалар нормал потенциалларининг фарқига боғлиқ. Агар титрлаш реакциясини $mM + nN \leftrightarrow M_n N_m$ тенглама билан ифодаласак, потенциал сакраши қуйидагича ифодаланади: $\delta E = \delta E_o - 3\theta(m+n)/mn$. (С)

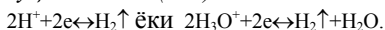
Агар $m \neq n$ бўлса титрлаш жараёнида потенциал асимметрик ўзгаради ва эквивалентлик нуктаси сакрашнинг ўртасига тўғри келмайди.

21.4.1. Кислота-асосли титрлаш. Эритувчи сифатида сув ишлатилса, кислота-асосли титрлаш қуйидаги кимёвий реакциялар билан ифодаланиши мумкин: $H^+ + OH^- \leftrightarrow H_2O$ ёки $H_3O^+ + OH^- \leftrightarrow 2H_2O$.



Титрлашнинг охириги нуктасини (т.о.н.) аниқлаш учун потенциал қиймати эритмадаги водород ионлари активлигининг функцияси бўлган электродлар ишлатилади. Агар кучли кислотани ишқор эритмаси билан титрлаш жараёнида водород электродининг потенциалини кузатсак, қуйидаги электр кимёвий индикатор реакциялар ва потенциалларни келтириш мумкин:

Эквивалентлик нуктасигача (э.н.):



$$E_1 = E_{o,H^+/H_2} + \theta \lg a_{H^+}; (E_{o,H^+/H_2} = 0)$$

Эквивалентлик нуктасидан кейин: $2H_2O + 2e \leftrightarrow H_2 \uparrow + 2OH^-$,

$$E_2 = E_{o,H_2O/OH^-} - \theta \lg a_{OH^-}, \quad a_{OH^-} = \frac{K_{H_2O}}{a_{H^+}}$$

бўлганлиги учун охириги тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин:

$$E_2 = E_{o,H_2O/OH^-,H_2\uparrow} - \theta \lg K_{H_2O} + \theta \lg a_{H^+} \cdot$$

Кучсиз кислота ва асосларни титрлаганда электр кимёвий индикатор реакциялари ва уларнинг потенциаллари куйидагича бўлади:

$$\text{Э.н. гача: } 2HA + 2e \leftrightarrow H_2\uparrow + 2A^-, \quad E_1 = E_{o,HA/A^-,H_2} + \theta \lg \frac{a_{HA}}{a_{A^-}}$$

$$\text{ва } 2H_2O + 2B^+ + 2e \leftrightarrow H_2\uparrow + 2BOH, \quad E_2 = E_{o,H_2O,B^+/BOH,H_2} + \theta \lg \frac{a_{B^+}}{a_{BOH}}$$

Потенциалнинг бу икки охири тенгламаларида

$$\frac{a_{HA}}{a_{A^-}} = \frac{a_{H^+}}{K_{H_2O}} \quad \text{ва} \quad \frac{a_B}{a_{BOH}} = \frac{a_{B^+}}{K_{H_2O}}$$

қийматлар асосида зарурий ўзгартиришлар қилсак:

$$E_1 = E_{o,HA/A^-,H_2\uparrow} - \theta \lg K_{HA} + \theta \lg a_{H^+} \quad \text{ва} \quad E_2 = E_{o,H_2O,B^+/BOH,H_2\uparrow} + \theta \lg \frac{K_{BOH}}{K_{H_2O}} + \theta \lg a_{H^+}$$

$$\text{яъни } E_{o,HA/A^-,H_2\uparrow} = \theta \lg K_{HA}; \quad E_{o,H_2O,B^+/BOH,H_2\uparrow} = \theta \lg \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}}$$

эканлиги ҳисобга олинса, мазкур тенгламалар куйидагича ёзилади:

$$E_1 = \theta \lg K_{HA} + \theta \lg \frac{a_{HA}}{a_{A^-}} \quad \text{ва} \quad E_2 = \theta \lg \frac{K_{H_2O}}{K_{BOH}} + \theta \lg \frac{a_{B^+}}{a_{BOH}} \cdot$$

Эквивалентлик нуқтасидан кейин титрант кучли асос бўлганида, потенциалнинг ўзгариши кучсиз кислоталар учун

$$E_2 = E_{o,H_2O,B^+/BOH,H_2\uparrow} + \theta \lg K_{H_2O} + \theta \lg a_{H^+},$$

кучли кислота бўлганида, кучсиз асосларни титрлаш учун

$$E_2 = E_{o,H_2O/OH^-} - \theta \lg a_{OH^-}$$

тенглама билан ифодаланади. Демак, потенциалнинг сакраши э.н.гача E_M ва ундан кейин мос равишда $\theta \lg K_{HA}$ ва $\theta \lg (K_{H_2O} / K_{BOH})$ қийматларнинг фарқи билан тушунтирилади.

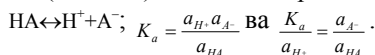
Кучли кислота ёки кучли асосларнинг аралашмасини сувли эритмаларда табақалаб титрлаш имконияти йўқ, чунки сув уларнинг кучини тенглаштириш хусусиятига эга. Бироқ кучли кислотани кучсиз кислота иштирокида ишқор эритмаси билан титрлаш мумкин. Айрим ҳолларда улар аралашмасини табақалаб титрлаш ҳам мумкин. Бунда йўл қўйиладиган хато кучсиз кислотанинг диссоциация константасига (K_{HA}) боғлиқ бўлади. Шунинг учун ҳам кучли кислотани берилган хато билан аниқлаш учун титрлаш давомида pH нинг ўзгаришини куйидаги тенгламалар ёрдамида кузатиш керак:

$$\text{Э.н.гача } K_{HA} = \frac{(a_{H^+} + a_x) a_x}{a_{H^+} - a_x} \cdot$$

$$\text{Э.н.дан кейин: } K_{HA} = \frac{a_{H^+} + a_x}{a_{HA} - (a_{A^-} + a_x)},$$

бу ерда a_{H^+} ва $(a_{A^-} + a_x)$ - мос равишда кучли ва кучсиз кислота анионларини титрлашнинг ҳар бир нуктасига тўғри келадиган мувозанатдаги активликлари, a_{HA} - кучсиз кислотанинг дастлабки мувозанатдаги активлиги a_x - титрлашнинг ҳар бир нуктасида ионлашиш натижасида ҳосил бўлган HA нинг мувозанатдаги активлиги. Потенциометрик усул кучсиз кислота ва асосларнинг аралашмасини ёки қўп негизли кислота ёки асосларни $K_1/K_2 > 10^4$ бўлганда (K - тегишли диссоциация константалари) $\sim 1\%$ хато билан аниқлаш имконини беради. Сувсиз ёки аралаш эритувчиларни ишлатиб мураккаб таркибли кислота (ёки асослар) аралашмаларини титрлаш мумкин. Бунда сувсиз эритувчиларнинг қуйидаги хоссаларидан фойдаланилади: 1) кислота ва асосларнинг диссоциация даражасини ўзгартириш; 2) кислота ва асосларни ионлашган ҳолатдан ионлашмаган ҳолатга ва аксинча ўтказиш; 3) эриган модданинг кислота-асосли хоссаларини ўзгартириш.

Эриган модданинг кислота-асосли хоссаларига эритувчи таъсир кўрсатади. Бу таъсирни аниқлаш усулларидан бири яримтитрланиш потенциали ($E_{1/2}$) усули бўлиб, унинг ёрдамида кислоталарнинг (асослар) nisбий кислоталик (асослик) константаларини аниқлаш мумкин.



Агар $a_{A^-} = a_{HA}$ бўлса, яъни яримтитрланиш нуктасида $K_a = a_{H^+}$ ёки $pK_a = pH$ (сувдаги эритмаларда) бўлади. Кислотанинг яримтитрланиш нуктасига тўғри келган потенциал $E_{1/2}$ pK_a нинг функцияси эканлиги равшан, бу қиймат унинг nisбий кучини ифодалайди. Яримтитрланишнинг мутлақ потенциал қийматлари турли хил омилларга боғлиқ бўлганлиги учун кислотанинг $E_{1/2}$ қийматини бирор стандарт модданинг $E_{1/2}$ қийматига кўра ўлчайдилар. Бундай стандартлар сифатида бензоат кислота ва дифенилгуанидин қабул қилинган. Текшириладиган протолитнинг nisбий потенциал қиймати ҳар иккала протолит яримтитрланиш потенциаллари фарқига тенг: $\delta E_{1/2} = E_{o,1/2} - E_{c,1/2}$.

Агар текшириладиган электролит сифатида HA кислота олинган бўлса, $pK_{HA} = pSH_2 - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}}$, бу ерда $pSH_2 - SH_2^+$ (лионий) ионининг

кўрсаткичи (содда қилиб олганда pH). Бу тенгламани ўлчанган потенциалларни ҳисобга олган ҳолда қуйидагича ёзиш мумкин:

$$pK_a = E_{SH_2} / \theta - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} + \frac{E_j}{\theta},$$

бу ерда E_{SH_2} - лионий ионининг a_{SH_2} активлигида ўлчанган потенциа-

ли; E – эритма–таққослаш электроди (ярим элементи) чегарасидаги диффузион– фазавий потенциал. Стандартга нисбатан

$$pK_{HA} - pK_{cm} = \frac{E_{s,1/2} - E_{cm,1/2}}{\theta} - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} + \lg \frac{[A^-]_{cm}}{[HA]_{cm}} + \lg \frac{f_{A^-,cm}}{f_{HA,cm}}$$

Алоҳида эритувчида $pK_{HA} = \frac{\delta E_{1/2}}{\theta} - \lg \frac{[A^-]}{[HA]} - \lg \frac{f_{A^-}}{f_{HA}} + const$.

Бир протолитдан иккинчисига ўтганда бир хил бирикмалар оиласида $E_{1/2} - f(pK_a)$ боғланиш тўғри чизикли бўлиб, унинг қиялиги канча катта бўлса, эритувчининг табақалаш хусусияти шунча юқори бўлади.

21.4.2. Чўктириш реакцияси асосида титрлаш. Потенциометрик титрлаш чўктириш реакциясида ҳам титрлашнинг охириги нуктасини аниқлаш учун ишлатилади. Агар чўктириш реакцияси: $mB^{n+} + nA^{m-} \leftrightarrow \downarrow B_m A_n$ шаклида ифодаланса, эрувчанлик кўпайтмаси қиймати $K_{s, B_m A_n}^o = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n$

бўлади. Агар индикатор электроди сифатида аниқланадиган катионга тўғри келадиган металл ишлатилса (масалан, Ag – электроди), электр кимёвий реакцияни ва унинг потенциалини куйидагича ифодалаш мумкин: *Э.н.зача:* $B^{n+} + ne \leftrightarrow \downarrow B$, $(Ag^+ + e \leftrightarrow \downarrow Ag)$.

$$E_1 = E_{o, B^{n+}/B} + \frac{\theta}{n} \lg [B^{n+}], \quad (E_1 = E_{o, Ag^+/Ag} + \theta \lg [Ag^+]).$$

Э.н.дан кейин: $\downarrow B_m A_n + mne \leftrightarrow \downarrow mB + nA^{m-}$, $(AgCl + e \leftrightarrow \downarrow Ag + Cl^-)$,

$$E_2 = E_{o, B_m A_n / A^{m-}, B^-} + \frac{\theta}{m} \lg [A^{m-}], \quad (E_2 = E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} - \theta \lg [Cl^-])$$

бу ерда $E_{o, B_m A_n / A^{m-}, B^-} = E_{o, B^{n+}/B} + (\theta/n) \lg K_{s, B_m A_n}^o$, $(E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} = E_{o, Ag^+/Ag} + \theta \lg K_{s, AgCl}^o)$.

Агар $E_{o, B_m A_n / A^{m-}, B^-}$ ва $E_{o, B^{n+}/B}$ қийматлар орасидаги фарқ катта бўлса, т.о.н.да кузатиладиган сакраш потенциали ҳам катта бўлади. Шу йўсинда анионларни потенциал белгиловчи катион эритмаси билан титрлаб аниқлаш мумкин. Бунга мисол тарикасида хлоридни Ag^+ билан титрлашни (кумуш электроди иштирокида) келтириш мумкин: $Cl^- + Ag^+ \leftrightarrow \downarrow AgCl$.

Кузатиладиган электр кимёвий реакция:

Э.н.зача: $\downarrow AgCl + e \leftrightarrow \downarrow Ag + Cl^-$ ва $E_1 = E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} - \theta \lg [Cl^-]$

Э.н.дан кейин: $Ag^+ + e \leftrightarrow \downarrow Ag$, $E_2 = E_{o, Ag^+/Ag} - \theta \lg [Ag^+]$,

бу ерда $E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} = E_{o, Ag^+/Ag} + \theta \lg K_{s, AgCl}^o$ бўлиб, $E_{o, AgCl/Cl^-, Ag}$ катталиқ $E_{o, Ag^+/Ag}$ дан $\theta \lg K_{s, AgCl}^o$ қийматга каттадир. Агар 0,1 М хлорид эритмасини аниқлашда титрланиш даражаси 99,9% бўлса, унинг эритмасида 10^{-4} М Cl^- қолади, демак, $E_1 = E_{o, AgCl/Cl^-, Ag} - \theta \lg 10^{-4} = E_{o, Ag^+/Ag} + \theta \lg K_{s, AgCl}^o - \theta \lg 10^{-4}$.

Э.н.дан кейин қўшилган Ag^+ эритмасининг концентрацияси 10^{-4} М бўлса: $E_2 = E_{o, Ag^+/Ag} + \theta \lg 10^{-4}$; $E_{o, Ag^+/Ag} = 0,800$ В бўлади.

Бу иккита нукта орасидаги потенциаллар фарқи

$$\delta E = E_2 - E_1 = -\theta g K_s^o \text{AgCl} + \theta g 10^{-8}, K_s^o \text{AgCl} = 1,78 \cdot 10^{-10}$$

бўлганлиги учун $\delta E = E_2 - E_1 = 0,590 - 0,472 = 0,118 \text{ В}$ бўлади.

Бу ерда δE титрант ҳажмининг 0,2 миллилитрига тўғри келганлиги учун $0,118 \text{ В} / 0,2 \text{ мл} = 590 \text{ мВ} / \text{мл}$ бўлади. Аралашмаларни чўктириш асосида кетма-кет табақалаб аниқлаш айрим ионларнинг бир неча модда билан чўкма ҳосил қилишига асосланган. Бунда агар В^+ ион A_1^- , A_2^- , A_3^- ионлар билан чўкма ҳосил қилса, уларнинг эрвчанлик кўпайтмалари: $K_{s, \text{BA}_1}^o = [\text{В}^+][\text{A}_1^-]$; $K_{s, \text{BA}_2}^o = [\text{В}^+][\text{A}_2^-]$; $K_{s, \text{BA}_3}^o = [\text{В}^+][\text{A}_3^-]$ бўлади.

Агар $K_{s, \text{BA}_1}^o < K_{s, \text{BA}_2}^o < K_{s, \text{BA}_3}^o$ бўлса, энг аввало, энг кам эрийдиган чўкма ҳосил қиладиган анион (A_1^-) реакцияга киришади, яъни $\text{A}_1^- \rightarrow \text{BA}_1$, сўнгра $\text{A}_2^- \rightarrow \text{BA}_2$.

Эритма ҳосил бўладиган чўкмаларга мос моддалар билан тўйингандан кейин, куйидаги тенгламаларни ёзиш мумкин:

$$[\text{В}^+] = \frac{K_{s, \text{BA}_1}^o}{[\text{A}_1^-]} = \frac{K_{s, \text{BA}_2}^o}{[\text{A}_2^-]} = \frac{K_{s, \text{BA}_3}^o}{[\text{A}_3^-]}$$

Бундан $\frac{K_{s, \text{BA}_1}^o}{K_{s, \text{BA}_2}^o} = \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{A}_2^-]}$; $\frac{K_{s, \text{BA}_1}^o}{K_{s, \text{BA}_3}^o} = \frac{[\text{A}_1^-]}{[\text{A}_3^-]}$.

Агар титрлаш $\pm 0,1 \%$ хато билан ўтказилса, яхшироқ эрийдиган модданинг чўкмаси, олдинги ионнинг энг камида 99,9% титрлангандан кейин бошланиши керак. A_1^- , A_2^- , A_3^- моддаларнинг бошланғич концентрациялари c_1 , c_2 , c_3 ва $c_1 = c_2 = c_3$ бўлса, A_2^- анион $[\text{A}_1^-] < 10^{-3} \cdot c_1$, A_3^- анион эса $[\text{A}_2^-] < 10^{-3} \cdot c_2$ бўлганда чўкиши керак.

Бу қийматларни юқоридаги тенгламаларга қўйиб

$$\frac{K_{s, \text{BA}_1}^o}{K_{s, \text{BA}_2}^o} = \frac{c_1}{c_2} \cdot 10^{-3}; \frac{K_{s, \text{BA}_1}^o}{K_{s, \text{BA}_3}^o} = \frac{c_2}{c_3} \cdot 10^{-3}; \dots \approx 10^{-3}$$

кетма-кет чўкаётган ионлар чўкмаларининг K_s^o қийматлари бир-биридан 1000 марта фарқ қилиши кераклигини кўрамыз.

21.4.3. Комплексиметрик титрлаш. Агар комплекс ҳосил бўлиш реакциясининг тенгламаси $\text{В}^{n+} + \text{pA}^{m-} \leftrightarrow \text{BA}_p^{(pm-n)}$ шаклида ифодаланса, комплекснинг барқарорлик константаси: $\beta = \frac{[\text{BA}_p^{(pm-n)}]}{[\text{В}^{n+}][\text{A}^{m-}]^p}$ бўлади.

Кўпинча потенциални белгиловчи модда сифатида комплекс ҳосил қилувчи катион қатнашади, бу ҳолда индикатор электроди сифатида шу катионга тўғри келадиган металл ишлатилади. Бу катионни лиганднинг стандарт эритмаси билан титрлаш жараёнида куйидаги электр кимёвий реакция содир бўлади:

Э.н. гача: $\text{В}^{n+} + \text{не} \leftrightarrow \downarrow \text{В}$ ва унинг потенциали $E = E_{o, \text{В}^{n+}/\text{В}} + \theta g [\text{В}^{n+}]$ тенглама ёрдамида ифодаланади.

Э.н. дан кейин: $\text{BA}_p^{(pm-n)} \leftrightarrow \downarrow \text{В} + \text{pA}^{m-}$ ва унинг потенциали

$$E_2 = E_o + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[B_p^{pm-n}]}{[A^{m-}]^p},$$

бу ерда $E_o = E_{o, B^{n+}/B} - \frac{\theta}{n} \lg \beta$.

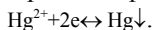
Ушбу тенгламадан кўринишича, β канча катта бўлса, $E_{o, B^{n+}/B}$ ва E_o қийматлар бир-биридан шунча катта фарқ қилади ва потенциал сакраши катта бўлади. Кўпчилик ноорганик катионларни аниқлашда титрант сифатида этилендиаминтетрасирка кислотаси ёки унинг натрийли тузи (ЭДТА-Na), цианидлар ва бошқалар ишлатилади. ЭДТА-Na (H_2Y^{2-}) ион кўпчилик катионлар билан барқарор комплекслар ҳосил қилади, масалан: $H_2Y^{2-} + Hg^{2+} \leftrightarrow HgY^{2-} + 2H^+$.

Бу тенглама учун мувозанат константаси қуйидагича ифодаланади:

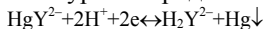
$$K = \frac{[HgY^{2-}][H^+]^2}{[Hg^{2+}][H_2Y^{2-}]} = K_1$$

Агар Hg^{2+} ионини ЭДТА-Na эритмаси билан титрласак, индикатор электроди сифатидаги симоб:

Э.н. гача биринчи тур электрод вазифасини ўтайди, яъни:

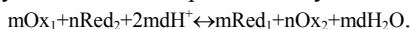


Э.н.дан кейин – иккинчи тур электрод вазифасини бажаради:



ва потенциал: $E_2 = E_o + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[HgY^{2-}][H^+]^2}{[H_2Y^{2-}]}$. бу ерда $E_o = E_{o, Hg^{2+}/Hg} + \frac{\theta}{n} \lg K_1$ яъни $E_{o, Hg^{2+}/Hg}$ катталиқ E_o дан $\frac{\theta}{n} \lg K_1$ қиймат қадар каттадир. Шунинг учун ҳам ЭДТА-Na иштирокида Hg электроднинг оксидланиши энгил бўлади.

21.4.4. Оксредметрик титрлаш. Оксидловчини (Ox_1) қайтарувчининг (Red_2) (ёки тескариси) стандарт эритмаси билан титрлаш тенгламаси қуйидагича тасвирланиши мумкин:



Бу реакциянинг мувозанат константаси: $K = \frac{[Red_1]^m [Ox_2]^n}{[Ox_1]^m [Red_2]^n [H^+]^{2md}}$

бўлади.

Индикатор реакциялари ва уларга тўғри келадиган потенциаллар мос равишда:

$$\text{Э.н. гача: } Ox_1 + 2dH^+ + 2e \leftrightarrow Red_2 + dH_2O, \quad E_1 = E_{o, Ox_1/H^+/Red_1} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[Ox_1][H^+]^{2d}}{[Red_1]}$$

$$\text{Э.н. дан кейин: } Ox_2 + me \leftrightarrow Red_2, \quad E_2 = E_{o, Ox_2/Red_2} + \frac{\theta}{m} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]} \text{ бўлади.}$$

K дан равшанки, титрлашнинг ҳар бир нуқтасида индикатор электродининг потенциали E_1 ва E_2 тенгламаларга тўғри келиб, $E_1 = E_2$

бўлиши керак. Бу ҳолда қийматларни тенгламага қўйиб қуйидагини оламиз:

$$E_{o, Ox_1/H^+/Red_1} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{[Ox_1][H^+]^{2d}}{[Red_1]} = E_{o, Ox_2/Red_2} + \frac{\theta}{m} \lg \frac{[Ox_2]}{[Red_2]}.$$

Бу тенгламанинг ҳар иккала томонини mn қийматга кўпайтириб:

$$mnE_{o, Ox_1/H^+/Red_1} + \theta \lg \frac{[Ox_1]^m [H^+]^{2dm}}{[Red_1]^m} = mnE_{o, Ox_2/Red_2} + \theta \lg \frac{[Ox_2]^n}{[Red_2]^n} \quad (D)$$

тенгламани олишимиз мумкин.

Потенциаллар фарқи $\delta E = E_{o, Ox_1/H^+/Red_1} - E_{o, Ox_2/Red_2}$ бўлганлиги учун (D) ни ҳисобга олиб, $\delta E = \frac{\theta}{mn} \lg \frac{[Red_1]^m [Ox_2]^n}{[Ox_1]^m [Red_2]^n [H^+]^{2dm}} = \frac{\theta}{mn} \lg K$ тенгламани ҳосил

қиламиз. Демак, оксред реакциянинг мувозанат константаси қанча катта бўлса, т.о.н. даги потенциалнинг сакраши шунча катта бўлади.

Эквивалентлик нуктасининг потенциалини қуйидаги тенглама билан ҳисоблаш мумкин: $E_{э.н.} = nE_{o, Ox_1/H^+/Red_1} + \frac{mE_{o, Ox_2/Red_2}}{m+n}$.

Амалда бу қиймат мувозанатдаги потенциалга эмас, балки аралаш потенциалга тўғри келади. Титрлашнинг бошқа нукталаридаги потенциални E_1 ва E_2 қийматлар учун юқорида тузилган тенгламалар ёрдамида ҳисоблаш мумкин. Оксредметрик усулда ионларнинг аралашмаларини табақалаб титрлаш учун титрланадиган моддалар қайтар оксред жуфтларга мансуб бўлиши ва уларнинг нормал (тўғрироғи, реал) потенциаллари ўзаро етарли даражада (камида 0,36 В) фарқ қилиши керак.

21.5. Потенциометрияда титрлашнинг охириги нуктасини аниқлаш. Агар титрлаш жараёнида pH , pB , pA ёки электрод потенциали ўзгарса, шу ўзгариш асосида титрлашнинг охириги нуктаси топилиши мумкин. Потенциометрияда титрлашнинг охириги нуктасини топиш учун қуйидаги усуллардан фойдаланилади: *ҳисоблаш усуллари, чизма усуллари, эквивалентлик нуктаси потенциалигача титрлаш ва бошқа усуллари.*

21.5.1. Ҳисоблаш усулларида титрланадиган модда эритмасига тегишли титрант эритмасидан тенг, лекин, нисбатан йирик ҳажмларда (одатда, 1 мл) қўшилади ва титрантнинг т.о.н. соҳасига тўғри келадиган тахминий ҳажми аниқланади. Бунинг учун титрлаш баёнида титрантнинг ҳар бир қўшилган ҳажми ва унга тўғри келадиган потенциал қийматидан ташқари, ҳар икки яқин нукта орасидаги потенциаллар фарқи ҳам қайд қилинади. δE энг катта бўлган соҳа эквивалентлик нуктаси жойлашган соҳадир. Бундай титрлаш *тақрибий титрлаш* дейилади. Тақрибий титрлашдан кейин титрланадиган эритмадан юқоридагича миқдорда олиб, титрант сакраш соҳасигача йирик

ҳажмларда, сакраш соҳасида эса томчилаб қўшилади (*аниқ титрлаш*). Томчилаб титрлашда ҳам титрлаш баёнида δE қиймат қайд қилинади. Энг катта δE қиймат ёрдамида титрантнинг т.о.н.га тўғри келган ҳажми аниқланади. Буни қуйидаги 21.1-жадвалдан кўриш мумкин. 21.1-жадвалдан кўринишича, тақрибий титрлашда сакраш 150 мВ, аниқ титрлашда эса 112 мВ ни ташкил этади.

21.1-жадвал

Ҳисоблаш усулида титрлаш натижаларини қайд қилиш

Тақрибий титрлаш			Аниқ титрлаш		
Титрант ҳажми, мл	Ўлчанган э.ю.к, мВ	δE , мВ	Титрант ҳажми, мл	Ўлчанган э.ю.к, мВ	δE , мВ
1	420	3	4	390	2
2	417	7	2 томчи	388	6
3	410	20	4 томчи	382	6
4	390	150	6 томчи	376	112
5	240	20	8 томчи	264	16
6	220	7	10 томчи	248	4
7	213		12 томчи	244	

Аниқ титрлашда аниқлашнинг тугаши биланоқ бюреткадан сарфланган титрантнинг ҳажми (V_2) ёзиб олинади. Титрлаш учун сарфланган титрантнинг ҳажми қуйидагича топилади: $V_{\text{т.о.н.}} = V_2 + \left(m + \frac{n}{2}\right) \frac{V_2 - V_1}{a}$, бу ерда m - потенциал сакрашигача қўшилган томчиларнинг сони (мисолда, 6); n - δE сакрашга олиб келган титрант эритмасининг томчилари сони (мисолда, 2); V_1 – аниқ титрлашда титрантнинг сакрашгача миллилитрлаб қўшилган умумий ҳажми (мисолда 4 мл га тўғри келади); V_2 - титрлаш учун сарфланган титрантнинг умумий ҳажми, мл; a - томчиларнинг умумий сони (мисолда. 12).

Титрлашнинг иккита нуқтаси асосида охириги нуқтани топишнинг иккита усули маълум.

21.5.1.1. Каванагининг табақалаш усулида титрланадиган (А) модда эритмасидан V_o (мл) олинган бўлса ва А нинг миқдори М моляр бўлган титрантнинг v_o (мл) эритмасига эквивалент бўлса, аниқланадиган модданинг дастлабки концентрацияси ($c_{o,A}$): $c_{o,A} = \frac{v_o M}{V_o}$ (Q)

бўлади. Бунда М ва V_o маълум бўлганлиги учун мақсад v_o ни аниқлашга қаратилади. Агар А модда потенциални белгиловчи бўлса, мувозанат потенциали: $E_M = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg a_{o,A} = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg f_{o,A} \gamma_{o,A} c_{o,A}$ бўлади.

(Q) тенгламадан $c_{o,A}$ нинг қийматини охириги тенгламага қўйсак

$$E_M = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{o,A} \gamma_{o,A} v_o}{V_o}$$

хосил бўлади.

Агар ўлчанган биринчи э.ю.к.нинг қиймати v мл титрантга тўғри келса ва $(1/2)v < v < V_o$ бўлса, реакцияга киришмаган А модданинг микдорига эквивалент бўлган титрантнинг ҳажми $v_o - v = v_I$ бўлади. Бинобарин, биринчи э.ю.к.ни ўлчаш пайтида $E_I > E_{э.с.}$ бўлса,

$$E_1 = E_1 - E_{э.с.} = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{1,A} \gamma_{1,A} v_1 M}{V_o - v} - E_{э.с.}$$

бўлади.

Титрантдан озгина кўшимча (δv) ҳажм киритилса, аниқланадиган А модданинг реакцияга кирмай қолган микдори $(v_I - \delta v)M$ қийматга эквивалент бўлади. Бу иккинчи нуқтадаги э.ю.к.нинг қийматини беради:

$$E_2 = E_2 - E_{э.с.} = E_{o,A} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{2,A} \gamma_{2,A} (v_1 - \delta v) M}{V_o + v + \delta v} - E_{э.с.}$$

Иккала ўлчанган э.ю.к.лар фарқи:

$$E' = E_1 - E_2 = E_1 - E_2 = \delta E = \frac{\theta}{n} \lg \frac{f_{1,A} \gamma_{1,A} v_1 (V_o + v + \delta v)}{f_{2,A} \gamma_{2,A} (v_1 - \delta v) (V_o + v)}$$

Агар $\delta v \ll V_o + v$ бўлса, $(V_o + v + \delta v) \approx (V_o + v)$ ва $f_{1,A} \alpha_{1,A} \approx f_{2,A} \alpha_{2,A}$ бўлади. У ҳолда охириги тенглама қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$\delta E = \frac{\theta}{n} \lg \frac{v}{v_1 - \delta v} \quad \text{ёки} \quad v_1 = \frac{\delta v}{1 - 10^{\frac{n\delta E}{\theta}}}$$

Бундан фойдаланиб қуйидаги якуний тенгламани ёзиш мумкин:

$$v = v + v_1 = v + \frac{\delta v}{1 - 10^{\frac{n\delta E}{\theta}}}$$

Демак, v_o ни аниқ топиш учун E_I ва E_2 қийматлар аниқ ўлчанган бўлиши ва $\delta E \geq 10$ мВ бўлиши, яъни ўлчаш эквивалентлик нуқтасига имкони борича яқин бўлиши керак, лекин ҳар иккала нуқта учун ҳам у э.н. дан олдинроқ бўлиши лозим. Бундан ташқари хато кам бўлиши учун V_o қиймат $v + \delta v$ қийматдан анча катта бўлиши керак. Шунинг учун ҳам бу усул суюлтирилган эритмаларда кенг қўлланилади.

21.5.1.2. Эквивалентлик нуқтасига яқин икки нуқтадаги потенциал қийматларини ўлчашга асосланган усул. Ўлчанган қийматлар эквивалентлик нуқтасига тўғри келса, титрантнинг ҳажми қуйидаги формула ёрдамида топилади:

$$V_{э.с.} = V_2 \pm \frac{V_2 - V_1}{\frac{V_o + V_1}{V + V_1} 10^{\frac{\delta E}{\theta}} - 1}$$

бу ерда δE - титрлашнинг икки нуқтасига тўғри келадиган потенциаллар фарқи, $\delta E > 0$ ёки $\delta E = |E_I - E_2|$ шаклида олинади. V_1 ва V_2 - титрлашнинг ушбу икки нуқтасига тўғри келадиган титрантнинг ҳажмлари, мл. Қолган белгилар юқоридагиларга мувофиқ келади.

Мусбат ишора эквивалентликдан олдинги нуқталар олинганда,

манфий ишора эса ундан кейинги нуқталар олинганда ишлатилади.

21.5.2. Чизма усуллар. Титрлаш охирги нуқтасини аниқлашнинг чизма усуллари интеграл (тўлик), дифференциал (фаркли), иккинчи тартибли ҳосила, эгри чизикларни тўғрилаш (Гран) ва бошқа усулларга бўлинади.

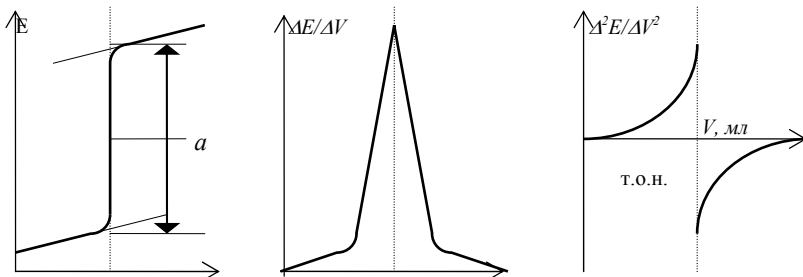
21.5.2.1. Интеграл усулида э.ю.к.нинг титрант ҳажмига (v) боғлиқлик чизмаси тузилади. Бу чизма асосида титрлашнинг охирги нуқтасини топиш учун уринмалар ўтказилади. Одатда уринма эгри чизикнинг тўғри чизикли соҳаларидан ўтказилади. Ўтказилган уринмалар асосида кесишиш нуқталарининг абсцисса ўқиға перпендикуляр бўлган баландлиги топилади. Бу баландлик тенг иккиға бўлинади (a нуқта) ва a нуқтадан титрлаш эгри чизиги билан кесишгунча абсцисса ўқиға параллел ўтказилади. Шу параллелнинг титрлаш эгри чизиги билан кесишиш нуқтасидан эса абсцисса ўқиға перпендикуляр туширилади. Ушбу перпендикулярнинг абсцисса ўқи билан кесишиш нуқтаси т.о.н. сига тўғри келади (21.7-чизма, a).

Агар титрлаш эгри чизиги симметрик бўлмаса, эгри чизикнинг эгилиш соҳаларига ёйлар ўтказилади ва ёйларнинг марказлари топилади, марказларни туташтирувчи тўғри чизикнинг титрлаш эгри чизиги билан кесишиш нуқтаси т.о.н.сига тахминан мос келади (21.8-чизма).

21.5.2.2. Дифференциал усул т.о.н. ни топишнинг анча содда ва аниқ усулидир, бунда $\delta E/\delta V$ нисбатнинг қўшилган титрант ҳажмиға боғлиқлиги чизмаси тузилади (21.7.б-чизма). Эгри чизик чўққисимон бўлиб, чўққидан абсцисса ўқиға туширилган перпендикуляр титрантнинг т.о.н. га тўғри келган ҳажмини кўрсатади.

Дифференциал усулда т.о.н. ни топишнинг аниқлигини ошириш учун айрим математик ҳисоблашларни бажаришға тўғри келади.

21.5.2.3. Иккинчи тартибли ҳосила олиш усулида $\delta^2 E/\delta V^2$ нинг v га боғлиқлик чизмаси тузилади. Бу чизмада эгри чизиклар абсцисса ўқининг ҳар иккала томонида жойлашади (21.7, в-чизма). Эгри чизикларнинг учларини туташтирганда абсцисса ўқи билан чизикнинг кесишиш нуқтаси т.о.н. га тўғри келади.



a т.о.н. $V, мл$ *Б* т.о.н. $V, мл$ *в*

21.7-чизма. Потенциометрик титрлаш эгри чизикларининг кўриниши:
A – интеграл; *б* – дифференциал; *в* – иккинчи тартибли ҳосила.

21.5.2.4. Граннинг эгри чизикларни тўғрилаш усули 1952 йилда таклиф этилган бўлиб, у титрлаш эгри чизигини тўғри чизикка айлан-тириш ёрдамида т.о.н. ни аниқлашга имкон беради. Икки тўғри чи-зикнинг кесишиш нуқтаси т.о.н. га тўғри келади (21.9-чизма). Буни чўктириш усули мисолида қараб чиқамиз. Соддалик учун эритманинг ион кучини ҳисобга олмаймиз ($\mu=0$).

$A+B \leftrightarrow \Delta B$ чўктириш реакциясида титрлашнинг исталган нуқтаси учун $c_A = 10^{-E/\theta} = c_A^o(V_o + V) - c_B V_o - V$, бу ерда c_A^o - титрланадиган эритманинг дастлабки концентрацияси; c_B - титрант эритмасининг концентрацияси; c_A - титрланадиган модданинг V мл титрант қўшилгандан кейинги концентрацияси; E - титрлаш бўғинининг хар бир нуқтадаги потенциали. Эквивалентлик нуқтаси учун қуйидаги ифодани ёзиш мумкин: $c_A^o V_o = c_B V_{э.н.}$

Бу тенгламадаги c_A^o нинг қийматини юқоридаги тенгламага қўйиб, тегишли ўзгартириш киритсак: $c_A = 10^{-\frac{E}{\theta}} = c_B(V_{э.н.} - V)(V_o + V)$ ёки $\frac{V_o + V}{c_B} 10^{-\frac{E}{\theta}} = V_{э.н.} - V$ бўлади.

Тенгламанинг чап томони $V_{э.н.} = V$ бўлганда G билан белгиланади ва Гран функцияси дейилади. Гран функциясининг қиймати э.н. гача

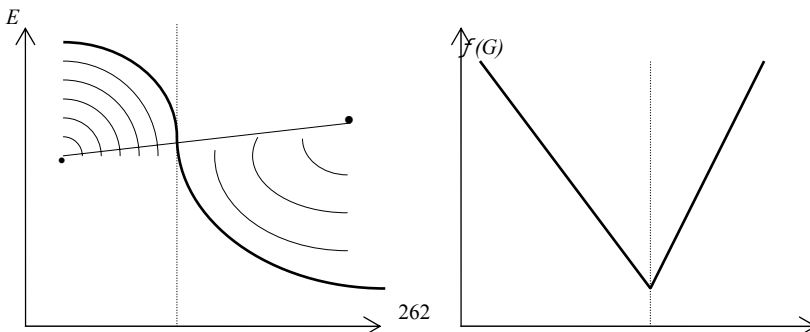
$$G_1 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{-\frac{E}{\theta}}$$

ва ундан кейин: $G_2 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{\frac{E}{\theta}}$ формулалар билан ҳисобланади. Гран

функцияси бир негизли кучли кислотани ишқор эритмаси билан титр-лашда қуйидагича ҳисобланади:

Эквивалентлик нуқтасигача $G_1 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{-pH}$, э.н. дан кейин эса

$$G_2 = \frac{V_o + V}{c_B} 10^{pH}$$



э.н. V , мл

21.8-чизма. Концентрик ёйлар усули ёрдамида титрлашнинг охириги нуктасини аниқлаш. **21.9-чизма.** Тўғри чизикка айлантирилган титрлаш эгри чизигининг кўриниши.

Агар эритманинг ион кучи ва эритувчининг автопротолиз жараёни эътиборга олинса, Гран функцияси э.н. гача қуйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$G_i = (V_o + V)10^{-pH} - \frac{K_s 10^{-pH}}{c_B f_{\pm}} \text{ бу ерда } f_{\pm} - \text{ кучли кисло-$$

танинг ўртача активлик коэффиценти; K_s - эритувчининг автопротолиз константаси.

21.5.3. Дифференциал титрлаш. Агар электролитик бўғинга иккита индикатор электроди (таққослаш электроди мутлақо ишлатилмайди) туширилиб, ундаги эритма титрланса, бу усулга *дифференциал титрлаш* дейилади. Индикатор электродларидан бири (2) тубида тахминан 1 мм диаметрга эга бўлган тешикли пробиркага (4) жойлаштирилади (21.10-чизма). Бу электрод билан эритманинг асосий қисми орасидаги туташуш ушбу тешик орқали бўлади. Пробиркадаги электродни ўраб олган эритманинг таркиби титрант қўшилган асосий эритмага кўра секин ўзгаради. Эритмалар таркибидаги фарқ туфайли индикатор электродлари орасида потенциаллар фарқи юзага келади. Потенциал ўлчангандан кейин эритма ҳар гал астойдил аралаштирилади. Бунинг учун пробиркадаги эритма сиқиб чиқарилади ва эритманинг янги қисми пробиркага киритилади. Натижада δE яна нолга тенглашади. Агар пробиркага киритиладиган эритманинг ҳажми кичик (1-5 мл) бўлса, модданинг реакцияга киришмай қолган қисми ҳисобига юзага келадиган хато жуда кичик бўлади.

Оксидланиш-қайтарилиш реакциялари текширилганда электрод сифатида иккита платина сими ишлатилиши мумкин. Бунда 21.7.б-чизмадагидай эгри чизик ҳосил бўлади.

21.5.4. Эквивалентлик нуктаси потенциалигача титрлаш усулида титрлашнинг охириги нуктасини топиш учун э.н. га тўғри келадиган потенциални ($E_{э.н.}$) билиш керак. Эквивалентлик нуктасига тўғри келадиган потенциал тажриба орқали ёки жадваллардаги термодинамик қийматлар асосида ҳисоблаб топилади.

Кислота-асосли реакциялар ёрдамида кучли кислоталарни ишқорлар билан (ёки ақсинча) титрлашда ҳисоблаш асосида $E_{э.н.}$ ни топиш э.н. да $[H^+] = \sqrt{H_2O}$ ва $pH = \frac{1}{2} pK_{H_2O}$ эканлигига асосланади. Бунда

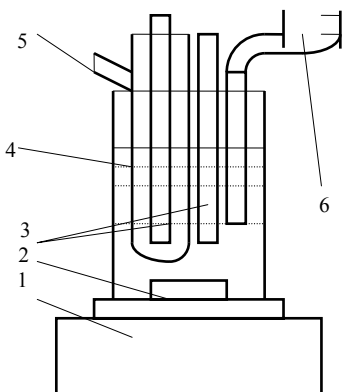
водород электродининг потенциали: $E = \frac{\theta}{2} pK_{H_2O}$ бўлади. Кучсиз бир негизли кислоталарни (НА) титрлашда ҳисоблашлар қуйидагича бўлади:

$$[H^+]_{э.н.} = \sqrt{\frac{K_{H_2O} K_{HA}}{c_A}}; pH_{э.н.} = \frac{1}{2} pK_{H_2O} + \frac{1}{2} pK_{HA} + \frac{1}{2} \lg c_A.$$

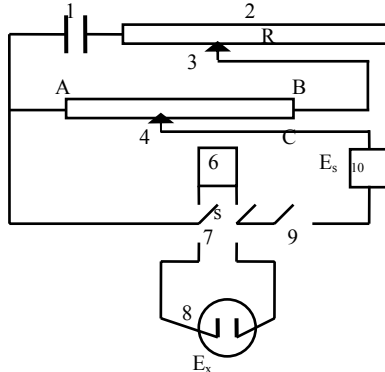
$$\text{ва } E_{э.н.} = -\frac{\theta}{2} pK_{H_2O} - \frac{\theta}{2} pK_{HA} + \frac{\theta}{2} \lg c_A.$$

Чўктириш реакцияларида $V_m A_n$ чўкма учун эрувчанлик кўпайтмаси:

$$K_{s, B_m A_n}^o = [B^{n+}]^m [A^{m-}]^n \text{ ва Э.Н. да } [B^{n+}] = \frac{m}{n} [A^{m-}]; [A^{m-}] = \frac{n}{m} [B^{n+}].$$



21.10-чизма. Потенциометрик дифференциал титрлаш учун қурилма: 1 – магнитли аралаштиргич; 2 – магнитли аралаштиргич ўзаги; 3 – индикатор электродлари; 4 – тубида тешиги бўлган сўргичли пробирка; 5 – сўргич; 6 – бюретка.



21.11-чизма. Потенциални компенсацион ўлчаш асбобининг тузилиши. 1 – аккумулятор; 2 – ўзгарувчан қаршилик; 3,4 – сирғанчик туташма; 5 – потенциометр; 6 – Вестоннинг нормал элементи; 7,9 – калит; 8 – электролитик бўгин; 10 – гальванометр.

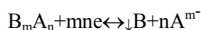
Буларни эрувчанлик кўпайтмаси тенгламасига қўйсак:

$$K_{s, B_m A_n}^o = [B^{n+}]^m \left(\frac{n}{m} [B^{n-}]\right)^n = [A^{m-}]^n \left(\frac{m}{n} [A^{m-}]\right)^m$$

$$[B^{n+}]_{э.н.} = \frac{m+n}{n} \sqrt{\left(\frac{n}{m}\right)^n K_{s, B_m A_n}^o} \text{ ва } [A^{m-}]_{э.н.} = \frac{m+n}{m} \sqrt{\left(\frac{m}{n}\right)^m K_{s, B_m A_n}^o}.$$

Демак, $V_m^{n+} + ne \leftrightarrow \downarrow V B + nA^{m-}$ электр кимёвий реакция учун

$$E_m = E_{o, B^{n+}/B} + \frac{\theta}{n} \lg [B^{n+}] \text{ ва } E_{э.н.} = E_{o, B^{n+}/B} + \frac{\theta}{n} \lg m+n \sqrt{\left(\frac{m}{n}\right)^n K_{s, B_m A_n}^o}$$



электр кимёвий реакция учун

$$E_m = E_{o, B_m A_n / A^m, B} - \frac{\theta}{m} \lg [A^m] \quad \text{Ва} \quad E_{э.н.} = E_{o, B_m A_n / A^m, B} - \frac{\theta}{n} \lg \sqrt[n]{\left(\frac{n}{m}\right)^m K_{s, B_m A_n}}$$

Бу усуллардан ташқари т.о.н. ни аниқлаш учун концентрацион за-
нжирдаги табақалаш, нолгача титрлаш, Каванагнинг мутлақ титрлаш
ва бошқа бир қатор усуллар мавжуд. Бу усуллар билан танишиш учун
махсус адабиётларга муурожаат этиш мумкин.

22.3-мисол. 25,0 мл сирка кислота эритмасини 0,01 N KOH эритмаси билан титрла-
ганда қуйидаги натижалар олинди:

<i>V</i> , мл	15,0	16,0	17,0	17,5	18,0	18,5	19,0	20,0
<i>pH</i>	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	

Эритмадаги сирка кислотанинг массасини топинг.

Ечиш: Титрлаш натижаларидан кўринишича охириги нукта 18,0 ва 18,5 мл ҳажмлар
оралиғига тўғри келади. Титрантнинг охириги нуктага тўғри келадиган ҳажмини
хисоблаймиз: $V_{\text{KOH}} = 18 + (0,5/2)[(6,4 - 0,8)/(6,4 - 1,2)] = 18,27$ мл.

$$m_{\text{CH}_3\text{COOH}} = 0,01 \cdot 18,27 \cdot 60 \cdot 25/25 \cdot 1000 = 0,01096 \text{ г} = 10,96 \text{ мг.}$$

22.4-мисол. Таркибида VO_4 ва FeSO_4 бўлган 20,0 мл эритма 0,05 N KMnO_4 эрит-
маси билан титрланганда қуйидаги натижалар олинган бўлса, эритмадаги VO^{2+} ва Fe^{2+}
концентрациялари топилин:

<i>V</i> , мл	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
<i>E</i> , мВ	40	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

Ечиш: Эритма таркибида иккита модда икки сакраш билан титрланади. Биринчи са-
краш Fe^{2+} ва иккинчи сакраш VO^{2+} титрланишига тўғри келади. Биринчи эквивалентлик
нуктаси: $V_1 = 4 + (0,5/2)[(340 - 60)/(340 - 40)] = 4,23$ мл. $N_{\text{Fe}} = 4,23 \cdot 0,05/20 = 0,0106$ N. Иккинчи
эквивалентлик нуктаси: $V_2 = 14,5 + (0,5/2)[(220 - 140)/(220 - 40)] = 14,51$.

$$N_{\text{VO}} = [(14,51 - 4,23) \cdot 0,05]/20 = 0,0257 \text{ N.}$$

21.5.5. Автоматик титрлаш. Кейинги йилларда саноат турли хил
автоматик титраторлар ишлаб чиқармоқда. Автоматик титраторлар
кўп сонли таҳлилларни амалга оширишда жуда қулай бўлиб, улар
титрлашда аниқ ва ҳолисона натижалар олиш имконини беради. Бун-
дан ташқари мазкур усул қўлланилганда таҳлил учун кам вақт талаб
қилинади. Автоматик титрлашнинг икки кўриниши мавжуд. Биринчи
кўринишида, юқорида айtilганидай, э.н. га тўғри келадиган потен-
циалнинг қиймати маълум бўлса, ушбу потенциалгача махсус автоматик
титрлаш қурилмалари ёрдамида титрлаш мумкин. Иккинчи
кўринишида, титрлаш эгри чизиғи $E-V$, $\delta E/\delta V-V$ ёки $\delta^2 E/\delta V^2-V$ масштаб-
ларда автоматик равишда ўзиёзар потенциометр (КСП-4 ва бошқа)
ёрдамида чизилади. Одатда, титрлаш учун сарфланган вақт (сек) ўлча-
нади. Ушбу вақт бўйича титрантнинг титрлаш учун сарфланган ҳажми
топилади. Бунинг учун вақт бирлигида бюреткадан бериладиган тит-
рантнинг ҳажми бир хил бўлиши керак. Бундай талабга жавоб беради-
ган бюреткани яшаш мумкин. Ҳозирги вақтда турли хил титрант доза-

торлари саноатда ишлаб чиқарилмоқда.

21.6. Потенциометрида ишлатиладиган асбоб ва ускуналар.

21.6.1. Потенциални ўлчаш. Электр юритувчи кучни ўлчаш учун ўзгармас токда ишлайдиган вольтметрдан фойдаланиб бўлмайди, чунки у анчагина ток талаб этади. Потенциални аниқ ўлчаш учун Поггендорфнинг компенсацион усули кенг қўлланилади. Асбобнинг энг содда схемаси 21.11-чизмада келтирилган. Схемادا тахминан $2,0\text{ В}$ кучланишга эга бўлган аккумулятор ёки батарея (1) кучланишни тақсимловчи потенциометрнинг учларига уланган. Потенциометрнинг АС қисми қаршилиги $R_{AC}=kAC$, бу ерда k - мутаносиблик коэффициенти. Токни ўлчаш учун занжирга сезгир гальванометр уланади. Калит (9) занжирни қисқа муддатга улаш учун, икки кутбли (S) калит (7) эса занжирга нормал элементни (6) ёки бўғинни (8) улаш учун ишлатилади. АВ потенциометр орқали узлуксиз ўтаётган ток (I) А ва В нукталар орасида кучланишнинг пасайишига олиб келади, шунинг учун ҳам Ом қонуни бўйича $E_{AB}=IR_{AB}$.

А ва С нукталар орасидан ўтаётган токнинг қиймати ҳам I га тенг бўлиб, бу нукталар орасидаги кучланишнинг пасайиши $E_{AC}=IR_{AC}$ га тенг. Потенциометр бўйлаб қаршилиқ чизиқли ўзгарганлиги учун:

$$E_{AB}=IR_{AB}=kLAB, E_{AC}=IR_{AC}=kAC.$$

Бу тенгламалар биргаликда ечилса, тегишли ўзгартишлардан кейин

$$E_{AC} = \frac{AC}{AB} E_{AB}$$

ҳосил бўлади. Агар E_{AC} қиймат E_x ёки E_s қийматдан катта бўлса, калит уланганда электронлар бўғин орқали ўнгдан чапга томон ҳаракатланади. Агар E_{AC} қиймат E_x ёки E_s қийматдан кичик бўлса, электронларнинг ҳаракат йўналиши ўзгаради. Агар E_{AC} қиймат E_x ёки E_s қийматга аниқ тенг бўлса, занжирдан ток ўтмайди, гальванометр нолни кўрсатади, бу вақтда ток фақат АВ потенциометр орқали ўтади.

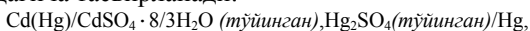
Агар охириги тенглама бўғин ёки нормал элемент занжири учун қўлланилса: $E_x = E_{AC} = \frac{AC_x}{AB} E_{AB}$; $E_s = E_{AC_s} = \frac{AC_s}{AB} E_{AB}$ бўлади. Бу икки тенглама

ўзаро бўлиниб, тегишли ўзгартишлар киритилса: $E_x = \frac{AC_x}{AC_s} E_s$ ҳосил

бўлади. Шундай қилиб, ҳар бир чизиқли кесимни ўлчаб ва нормал элементнинг э.ю.к.ни билган ҳолда E_x ни топиш мумкин. Вестон элементи АВ потенциометр шкаласининг кўрсатишини назорат қилиш учун ишлатилади. Бунинг учун, аввало, занжирга Вестон элементи уланиб, АС нинг шундай қисми олинадики, у стандарт элементнинг потенциалига тўғри келсин, бунда занжирдан ток ўтмаслиги керак. Гальванометрнинг кўрсатиши нолга келгунча AC_s танланади. Сўнгра S калит (7) бўғинга уланади. R ёрдамида АВ бўйлаб потенциал шундай

танланадики, унда гальванометр нолни кўрсатиши керак. Токка со-
зланган потенциометрда AC_s ва E_s сон жиҳатдан тенг бўлади ва, де-
мак, кейинги тенгламага кўра AC_x ва E_x ҳам ўзаро тенг бўлади. Бата-
рея ўрнида нормал элементни ишлатиш ҳам мумкин, лекин бунда
нормал элементнинг потенциали ўзгаради, яъни у узлуксиз камаяди.
Шунинг учун ҳам манба сифатида батарея (аккумулятор) ишлатиш
зарур. Потенциометр ёрдамида потенциални ўлчаш гальванометрнинг
сезгирлиги ва бўғин билан гальванометрнинг умумий қаршилигига
боғлиқ. Агар ушбу қаршилик 10^3 Ом бўлса, сезувчанлиги 10^{-6} А бўлган
гальванометр ёрдамида $10^{-6} \cdot 10^3 = 10^{-3} \text{ В} = 1 \text{ мВ}$, сезувчанлиги 10^{-7} А
бўлган гальванометр ёрдамида эса $0,1 \text{ мВ}$ потенциални ўлчаш мумкин.
Аналитик кимёда потенциални бундай аниқлик билан ўлчаш талаб
этилмайди. Шунинг учун ҳам, кўпинча, потенциални ўлчаш учун
электрон кучайтиргич, катта қаршиликка эга бўлган электродлар иш-
латишга мўлжалланган pH -метрлар қўлланилади.

21.6.2. Вестоннинг нормал элементи. Компенсацион потенциометрларда ишлатиладиган Вестоннинг нормал элементи схематик ра-
вишда куйидагича тасвирланади:



бу ерда Cd(Hg) - кадмийнинг симобдаги (12%) эритмаси (амальгамаси).
Системадан ток ўтганда $\text{Hg}_2\text{SO}_4 + \text{Cd} \leftrightarrow 2\text{Hg} + \text{CdSO}_4$ реакция содир бўлади. 25
 $^\circ\text{C}$ ҳароратда Вестон нормал элементининг потенциали $1,0183 \text{ В}$ га
тенг. Шуни унутмаслик керакки, Вестон элементининг потенциали
ўзгармаслиги учун калит жуда қисқа муддатгагина уланиши керак.
Нормал элемент таркибидаги тўйинган эритмалар ўрнида тўйинмаган
эритмалар ишлатилиши ҳам мумкин.

21.7. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Вольтамперия усули қандай усул, унинг қандай турлари бор?
2. Потенциометрия усули нимага асосланган? Унда қандай боғлиқлик ўрганилади?
3. Бевосита потенциометрия усули нимага асосланган? У қаерларда қўлланилади?
4. pH -метрия усули қачон ва ким томонидан биринчи марта ишлаб чиқилган? Бу усулда қандай электродлар системаси ишлатилади?
5. Ионометрия усули нимага асосланган? Унинг қандай турлари бор? Бу усулда қанака электродлар ишлатилади?
6. Редоксметрия усули нима ва унда қандай электродлар системаси ишлатилади?
7. Электрод жараёнлари механизм бўйича қандай турларга бўлинади?
8. Электрод потенциали қандай пайдо бўлади? У қандай тенглама билан ифодаланади?
9. Қайтар ва қайтмас системалар потенциометрияда қандай аҳамиятга эга?
10. Аралаш потенциал қандай пайдо бўлади? У қай вақт кузатилиши мумкин?
11. Потенциометрияда қандай электродлар ишлатилади? Индикатор электродларининг қандай турлари бор?. Ион селектив электродларнинг мембраналар бўйича қандай турлари бор?
12. Каттик ва суюқ мембранали электродлар ҳақида нималарни биласиз?. Шиша электродининг ишлаш тартиби қандай? Ион селектив электродларнинг селективлик коэффи-

циенти нима? У қандай ифодаланеди?

13. Фермент электродларда асосий сезгир элемент нима? У қандай ишлайди?

14. Газ сезгир электродларнинг ишлаш тартиби қандай?

15. Металл ва оксид электродларнинг турлари ва ишлаш тамойилларини айтиб беринг.

16. Сурьма ва хингидрон электродлари қандай тамойил ва реакцияларга асосланган?

17. Такқослаш электродлари қандай ишлайди? Нима учун водород, каломель ва кумуш хлоридли ва бошқа такқослаш электродларининг потенциали ўзгармайди?

18. Ионометрия усули қаерларда қўлланилади? Бевосита потенциометрияда миқдорий аниқлашлар нимага асосланган?

19. Потенциометрик титрлаш нима? У визуал титрлашдан нима билан фарқланади?

20. Кислота-асосли, чўктириш реакцияси асосида, комплексиметрик ва оксредметрик титрлаш усулларида потенциалнинг ўзгариши қандай тушунтирилади?

21. Титрлашнинг охириги нуктасини ҳисоблаш усули ёрдамида топишнинг моҳияти нимада ва қандай турлари бор?

22. Охириги нуктани топишнинг чизма усуллари (интеграл, дифференциал, иккинчи тартибли ҳосила ва Гран усуллари) нималарга асосланган? Уларнинг кўринишлари қандай? Эгри чизикларни тузиш тамойилларини келтиринг.

23. Потенциометрик титрлашни автоматлаштиришнинг қандай имкониятлари бор?

24. Потенциометрияда ишлатиладиган асосий асбоб ва жиҳозларни санаб беринг. Вес-тоннинг нормал элементи қандай тамойилга асосланган?

25. Эритманинг рН қиймати 5,3 (20 °С), шиша электроднинг шу ҳароратдаги стандарт потенциали +358 мВ ва кумуш хлоридли электроднинг стандарт потенциали (тўйинган КС) +201 мВ эканлиги маълум бўлса, шиша электроднинг потенциаллини ҳисобланг.

26. Шиша электроднинг кумуш хлоридли электродга нисбатан 20 °С даги потенциали –146 мВ. Агар шиша электроднинг кумуш хлоридли электродга нисбатан $pH=3,48$ бўлгандаги потенциали –30 мВ бўлса, текшириладиган эритманинг рН қиймати ҳисоблансин.

27. Таркибида KH_2PO_4 бўлган H_3PO_4 эритмасининг 25,00 мл ни 0,1000 N NaOH билан титрлаганда қуйидаги натижалар олинган бўлса, эритмадаги фосфат кислота ва калий дигидрофосфатнинг массалари топилсин:

$V, \text{мл}$	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	

28. Ҳажми 25,00 мл бўлган натрий ишқори ва натрий карбонат эритмаси хлорид кислотанинг 0,1000 N эритмаси билан титрланганда қуйидаги натижалар олинган бўлса, эритмадаги натрий ишқори ва соданинг массалари топилсин:

$V, \text{мл}$	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	

29. Массаси 1,2348 г бўлган қотишмадаги темирни аниқлаш учун у темир (II) га айлантирилди ва 1,0000 N $Ce(SO_4)_2$ эритмаси билан титрланганда қуйидаги натижалар олинди:

$V_{Ce(SO_4)_2}, \text{мл}$	2	10	18	19,8	20	20,2	22
$E, \text{мВ}$	712	771	830	889	1110	1332	1391

30. Массаси 1,2108 г бўлган қотишмадаги титанни аниқлаш учун у TiO^{2+} шаклига ўтказилган ва 0,1000 N $CrCl_2$ билан титрланди: $TiO^{2+} + Cr^{2+} + 2H^+ \rightarrow Ti^{3+} + Cr^{3+} + H_2O$. Қуйидаги натижаларга асосланиб, қотишмадаги титанинг масса улушини топинг:

$V_{CrCl_2}, \text{мл}$	2	10	18	19,8	20	20,2	22
$E, \text{мВ}$	159	100	41	-18	-155	-292	-350

22. КУЛОНОМЕТРИЯ

Кулонометрия, моҳияти. Электролиз қонунлари. Токнинг самарадорлиги. Электр миқдори. Электр кимёвий ва кимёвий реакциянинг тугаши пайти. Потенциостатик ва гальваностатик кулонометрия. Бевосита кулонометрия ва кулонометрик титрлаш. Электр актив ва электр актив бўлмаган моддаларни титрлаш. Титрантнинг ички ва ташқи генерацияси. Титрлашнинг охириги нуқтасини аниқлаш усуллари. Электр гравиметрия. Ички электролиз.

22.1. Усул ҳақида умумий маълумотлар. XIX асрнинг ўттизинчи йилларида (1833-1834) М.Фарадей электролит эритмасидан ток ўтганда ажралиб чиққан модда миқдорининг сарфланган электр миқдорига (кулон) боғлиқлиги ҳақидаги қонунларни таърифлаб берди.

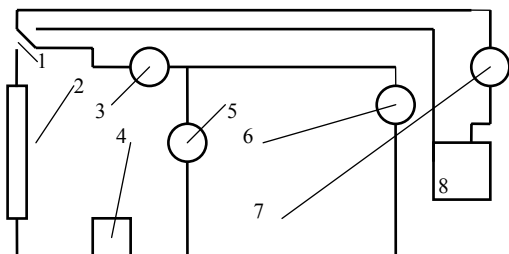
Бу қонунлар кулонометрия усулининг негизини ташкил этди. Анализ усули сифатида кулонометрия XX асрнинг эллигинчи йилларидан бошлаб қўлланилмоқда. Бу даврга келиб, усулни турли хил зарурий асбоблар билан таъминлаш имконияти, жумладан, потенциални назорат қилиш қурилмалари яратилди. Кейинчалик, гальваностат (амперостат) ва потенциостатлар ишлаб чиқарила бошланди. Ўтган қисқа муддат ичида усул нихоятда тез ривожланди, бунга сўзсиз унинг қатор афзалликлари сабаб бўлди. Кулонометрия усули стандартлар талаб қилмайдиган мутлақ усулдир. Бу усулда асбобларни даражалаш учун стандарт намуналар талаб қилинмайди. Кулонометрик титрлашни амалга ошириш учун ҳам бошқа усуллардаги сингари стандарт эритмаларга зарурат йўқ. Таҳлилни ўтказиш учун озгина вақт ҳам етарлидир. Агар потенциал назорат қилиб турилса, усулнинг селективлик даражаси юқори бўлади. Бу усулнинг аниқлиги ҳам қуйидаги шартлар бажарилганда нихоятда каттадир: 1) электролизга сарфланган токнинг самарадорлиги 100 % ни ташкил этиши ёки у қатъий аниқ бўлиши керак; 2) электр миқдорини баҳолашнинг аниқ усули бўлиши керак; 3) электр кимёвий ёки кимёвий реакциянинг тугаш лаҳзасини тўғри топиш имкони бўлиши зарур. Кулонометрия усулининг сезувчанлиги ҳам бошқа усулларга нисбатан анча юқори бўлиб, у назарий жиҳатдан 10^{-14} М бўлиб, амалда 10^{-9} М ни ташкил этади. Ҳозирги замон техникаси ёрдамида кулонометрия усулини осонгина автоматлаштириш мумкин. Кулонометрия усулининг мутлақлиги унинг фақатгина модда массасини аниқлаш учун эмас, балки турли фазалардаги (қаттиқ, суюқ, газ) реакцияларнинг стехиометрияси ва кинетикасини текшириш, электр кимёвий жараёнларда ҳосил бўладиган моддаларнинг табиатини аниқлаш, кам эрувчан моддалар ва комплекс бирикмаларнинг таркибини, металллар коррозияси сингариларни ўрганиш каби мақсадларда қўлланилишини ҳам таъминлайди.

22.2. Кулонометрик анализ усулининг моҳияти. Кулонометрик анализ усули юқорида айтилганидек, электрод сиртида оксидланадиган ёки қайтариладиган электр актив модданинг массаси (m) билан электр миқдори (Q) орасидаги боғланишни ифодаловчи Фарадейнинг бирлашган қонунларига асосланган: $m = \frac{I\tau M}{nF}$ ёки $m = \frac{I\tau \Delta}{F}$, бу ерда M -

оксидланадиган (қайтариладиган) электр актив модданинг моляр массаси, г; n - модданинг оксидланиши ёки қайтарилишида иштирок этадиган электронлар сони; F - Фарадей сони, 96483 Кл; m - электроактив модданинг массаси, г; Q - электр миқдори, Кл, $Q=I\tau$, бу ерда I - ток кучи, А ёки mA ; τ - вақт, сек. Электролиз қилишда электролитик бўйинга муайян кучланиш (потенциал) ёки ток кучи берилади. Шунга

кўра кулонометрик таҳлил усуллари потенциостатик ёки амперостатик (гальваностатик) усулларга бўлинади. Потенциостатик кулонометрияда ишчи электродининг потенциали таҳлил жараёнида назорат қилинади (доимий сақланади ёки бирор қонуният бўйича ўзгартириб турилади). Гальваностатик кулонометрияда электролиз даврида ишчи электроди ва эритмадан ўтувчи ток кучи ўзгармас сақланади.

Кулонометриянинг ҳар иккала кўриниши ҳам бевосита ва билвосита усулларга бўлинади. Потенциостатик кулонометрия ўз навбатида бевосита потенциостатик кулонометрия, электр гравиметрия, ички электролиз ва потенциостатик кулонометрик титрлаш усулларига бўлинади. Бевосита потенциостатик кулонометрияда ишчи электроди-га потенциал махсус потенциостат ёки бошқа кучланиш манбаидан тегишли назорат қилинадиган аниқликда берилади. Потенциостатик кулонометрия қурилмасининг схемаси куйидаги 22.1-чизмада келтирилган.



22.1-чизма. Потенциостатик кулонометрия усули қурилмасининг тузилиши: 1 – калиб; 2 – потенциостат; 3 – амперметр; 4 – интегратор; 5 – вольтметр; 6 – электролитик бўғин; 7 – ўзгарувчан электр манбаи; 8 – таймер.

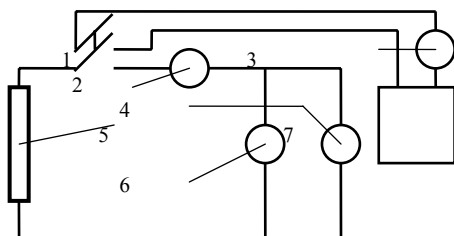
Бўғиндаги (6) электродлардан бирининг потенциали ток ўзгаришига қарамасдан доимий туради, чунки унинг сирти катта бўлганлиги учун бу электрод қутбланмайди. Иккинчи электроднинг потенциали назорат қилинади ва унинг қиймати вольтметр (5) ёрдамида ўлчанади. Электролиз таҳлил қилинадиган модданинг тўлиқ оксидланиши ёки қайтарилишигача давом эттирилади. Токнинг қиймати амперметр (3) ва электр миқдори кулонометр ёки интегратор (4) ёрдамида ўлчанади. Электролиз учун сарфланган вақт таймер ёрдамида ўлчанади. Модданинг миқдори Фарадей қонуни тенгламаси асосида ҳисобланади.

Электр гравиметрия ва ички электролиз (22.6 ва 22.7 бандлар) усулларида ток ҳам, кучланиш ҳам назорат қилинмайди. Шунинг учун ҳам бу усуллар кулонометриянинг ток ва кучланиш назорат қилинмайдиган усуллари деб қаралади.

Потенциостатик тартибда кулонометрик титрлаш чекланган даражада қўлланилади. Бу усулнинг газларни автоматик аниқлаш

мақсадида қўлланиладиган кўриниши мавжуд бўлиб, унда ҳосил (генерация) қилинадиган титрант вақт бирлигида газ оқимидаги аниқланадиган модда билан реакцияга киришса, ўлчанадиган ток шу модданинг концентрациясига мутаносиб бўлади. Мувозанат даврида реакцияга киришувчи моддаларнинг массалари ўзаро эквивалент миқдорларда бўлиши керак.

Гальваностатик кулонометрия усули бевосита гальваностатик кулонометрия, инверсион (субстехиометрик) кулонометрия, гальваностатик кулонометрик титрлаш ва электр гравиметрия усулларига бўлинади. Бевосита гальваностатик кулонометрияда ишчи электродига ўзгармас ток гальваностат (Г) ёрдамида берилади (22.2-чизма).



22.2-чизма. Гальваностатик кулонометрия усули қурилма-сининг тузилиши: 1 – калит; 2 – амперметр; 3 – ўзгарувчан ток манбаи; 4 – электролитик бўғин; 5 – гальваностат; 6 – вольтметр; 7 – таймер.

Гальваностат бўғинга бериладиган ток кучи қийматини юқори аниқлик билан ўзгармас сақлай олиши керак. Токнинг қиймати ўзгармас сақланса, электр миқдорини ҳисоблаш аниқлиги юқори бўлади. Агар бунинг имкони бўлмаса, электр миқдори кулонометрлар ёки интеграторлар ёрдамида аниқланади. Инверсион гальваностатик кулонометрияда таҳлил қилинадиган модда (металл) электрод сиртида қайтарилади (чўктирилади). Сўнгра анод токида электролиз қилиниб, унинг салмоғи электр миқдори ёрдамида бевосита ҳисобланади (бевосита кулонометрия). Кулонометрик титрлашда титрант электролиз натижасида ҳосил қилинади. Бу усулда модданинг миқдорини аниқлаш учун титрант ҳосил қилишда сарфланган электр миқдори қийматидан фойдаланилади. Модданинг массаси
$$m = \frac{I\tau M}{nF}$$
 тенглама ёр-

дамида ҳисобланади. Агар титрант аниқлаш ўтказилаётган эритманинг бевосита ўзида ҳосил қилинса, усул *ички генерацияли кулонометрик титрлаш* деб, бошқа идишда ҳосил қилиниб, аниқланадиган модда эритмасига киритилса, усул *ташқи генерацияли кулонометрик титрлаш* деб юритилади. Кулонометрик титрлашда охириги нукта турли хил усуллар (потенциометрия, амперометрия, биамперометрия, фотометрия ва х.к.) ёрдамида аниқланади.

Кейинги йилларда кулонометриянинг бир қатор янги кўринишлари

таклиф этилди. Булар жумласига, дифференциал кулонометрия, суб-стехиометрик (инверсион) кулонометрия, хронокулонометрия, кулонопотенциография ва бошқалар киради. Бу усуллар таҳлил учун кам вақт талаб этади, уларнинг аниқлик даражаси бирмунча юқоридир.

22.3. Кулонометрик таҳлил усулининг назарий асослари. Кулонометрик таҳлил усули М.Фарадейнинг электролиз қонунарига асосланганлиги учун унга электролитик бўғинда содир бўладиган электролиз ҳодисалари хосдир. Электролиз содир бўлиши учун электродларга муайян потенциал ёки ўзгармас ток берилади. Электродларга берилган потенциал эритмадаги моддани электролизга учратади ва оқибатда занжирда ток юзага келади. Бу токни ўлчаш асосида модданинг миқдорини аниқлаш мумкин. Юқорида қайд қилингандай, кулонометрик таҳлил ўтказишда қуйидаги шартларнинг бажарилиши лозим: 1) электролиз шароитида фақатгина текшириладиган модданинг электр кимёвий реакцияси содир бўлиши, яъни сарфланган ток кучи тўлиғича аниқланадиган моддани электролизга сарфланиши керак. Бу вақтда генерация токининг самарадорлиги 100 % ёки қатъий аниқ бўлиши керак. Генерация токининг самарадорлигини назорат қилиш учун эритмадаги барча моддаларнинг вольтампер эгри чизиқлари ўрганилади. Генерация токининг самарадорлиги вольтампер эгри чизиқлари асосида $\frac{I_o - I_\phi}{I_o}$ ифода ёрдамида баҳоланади; 2) электр кимё-

вий (бевосита усул) ва кимёвий (кулонометрик титрлаш) реакцияларнинг тугаш (охирги нуқта) лаҳзаси етарли аниқлик билан топилиши шарт; 3) электр кимёвий реакцияга кирган аниқланадиган модданинг массасини топиш учун электр миқдорини аниқлаш усули мавжуд бўлиши керак. Бунинг учун турли хил кулонометрлар, электрон интеграторлар ва бошқа асбоблар ишлатилади.

Электролизни 100 %-лик ток самарадорлигида ўтказиш учун эритмага электролиз шароитида электр актив бўлмаган модда қўшилади. Бу модда бефарқ (инерт, индифферент) электролитдан иборат бўлиб, у *фон электролити* деб юритилади. Фон электролити эритманинг қаршилигини имкон борича камайтириши керак. Электролиз эритмалардан ўтказилганда эритувчи (сув, сувсиз эритувчилар) ҳам электролиз шароитида бефарқ бўлиши керак. Одатда, эритувчининг концентрацияси унда эриган модданинг концентрациясидан беқиёс катта бўлганлиги учун унинг электродларда парчаланиши эриган моддаларнинг парчаланиши чеклайди. Шунинг учун ҳам электродларга эритувчининг парчаланиш потенциаллари орасидаги кучланишга берилади. Бу кучланиш аниқланадиган модданинг тўлиқ оксидланиши ёки қайтарилиши учун етарли бўлиши керак. Шуни ҳам айтиш керакки,

электрод сиртида содир бўладиган электр кимёвий реакция танланган электроднинг табиати ва унинг сирт юзасига ҳам боғлиқ.

Масалан, кумуш, мис, симоб ва шу сингари металллардан ясалган ёки улар билан қопланган электродларнинг ўзлари электр актив депольризаторлардир. Шунинг учун ҳам бу ҳол эътибордан четда қолмаслиги керак.

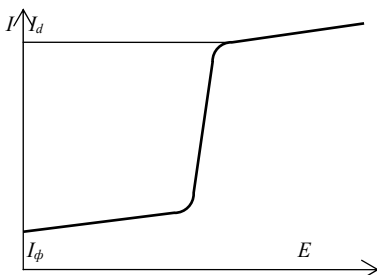
22.3.1. Бевосита потенциостатик кулонометрия. Эритмаларда электролизнинг содир бўлиши учун электродларга потенциостатдан бериладиган кучланиш бўғиндаги анод ва катод ҳодисалари натижасида пайдо бўладиган электр юритувчи кучдан катта бўлиши керак, яъни

$$U > \text{э.ю.к.} = E_a - E_k \cdot$$

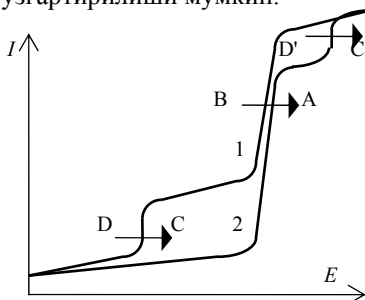
22.3.1.1. Электролиз токининг самарадорлиги текшириладиган модда таркибида бўладиган турли хил киришмаларнинг катод ва анод жараёнларида бевосита иштирок этиши билан боғлиқ. Бу киришмаларнинг электрод реакцияларига учраши оқибатида токнинг самарадорлиги камаяди. Эритувчи молекулалари ҳам катод ва анод ҳодисаларида иштирок этиши мумкин. Бу ҳам токнинг самарадорлигини камайтиради. Токнинг самарадорлиги 100 % бўлиши учун текшириладиган эритмада аниқланадиган модданинг оксидланиш ёки қайтарилиш потенциалида оксидланадиган ёки қайтариладиган бегона электр актив моддалар бўлмаслиги керак. Шунинг учун ҳам ишчи электроднинг потенциалини танлаш учун текшириладиган эритмада мавжуд бўлган барча моддаларнинг вольтампер эгри чизиқлари алоҳида туширилиши керак (22.3-чизма).

Агар вольтампер эгри чизиқлари ёрдамида электролиз шароитида халақит берувчи электр актив бўлган киришма борлиги (22.4-чизма) аниқланган бўлса, уни текшириладиган моддани электролиз қилишдан олдин йўқотиш талаб этилади. Бунинг учун турли хил кимёвий, физик кимёвий ва электр кимёвий усуллардан фойдаланиш мумкин. Кимёвий усуллар каторига чўктириш, комплекс бирикмалар шаклида ниқоблаш сингари тадбирлар қиради. Экстракцион ажратиш учун киришма у ёки бу эритувчи ёрдамида экстракция қилинади. Кимёвий ва экстракцион усулларнинг хавфли томони ҳам мавжуд бўлиб, кимёвий моддалар (чўктирувчи, комплекс ҳосил қилувчи, экстрагент) билан биргаликда янги киришмаларнинг киритилиши ҳам мумкин. Шунинг учун ҳам имкони борича ажратиш учун электр кимёвий усуллардан фойдаланиш мақсадга мувофиқдир. Бундан ташқари, халақит берувчи моддаларнинг таъсирини йўқотишда электролиз шароитини ўзгартириш ҳам яхши натижалар беради. Бу мақсадда ишчи электроднинг табиати,

эритманинг pH қиймати ва бошқалар ўзгаририлиши мумкин.



22.3-чизма. Вольтампер эгри чизиғи.



22.4-чизма. Текшириладиган (B) ва бегона (D, D') моддаларнинг вольтампер эгри чизиклари: 1 – бегона модда текшириладиган моддадан олдин оксидланади (қайтарилади); 2 – бегона модда текшириладиган моддадан кейин оксидланади (қайтарилади).

Агар текшириладиган модданинг вольтампер эгри чизиғи бегона, халақит берувчи киришманинг вольтампер эгри чизиғидан етарлича узоқ мусбат соҳада жойлашган бўлса (22.4-чизма, 1), олдин халақит берувчи моддани электролиз қилиб (модданинг диффузион токи соҳасига тўғри келадиган потенциалда), уни эритмадан йўқотиш (бошқа оксидланиш даражасига ўтказиб) ва сўнгра текшириладиган моддани электролиз қилиш мумкин. Бегона модданинг вольтампер эгри чизиғи текшириладиган моддадан кейин жойлашган бўлса, бегона модда текшириладиган моддани аниқлаш давомида токнинг самарадорлигига таъсир кўрсатмайди (22.4-чизма, 2). Агар ток самарадорлигининг 100 % бўлишини таъминлашнинг иложи бўлмаса, уни вольтампер эгри чизиклари ёрдамида баҳолаш мумкин. Бунинг учун тегишли концентрацияли эритма учун $(I_s - I_{\phi})/I_s$ қийматдан фойдаланилади.

22.3.1.2. Электр кимёвий ва кимёвий реакциянинг тугаш пайти. Аниқланадиган модда концентрациясининг камайиши электролиз токининг камайишига мутаносиб бўлади. Шунинг учун ҳам модда концентрациясининг ва, бинобарин, электролиз токининг вақт бирлигида (100 %-лик самарадорликда) ўзгариши ишчи электроднинг доимий потенциалда биринчи тартибли реакциянинг кинетик тенгламаси ёрдамида ифодаланади: $I_t = I_0 e^{-kt}$, бу ерда I_t – t вақтга тўғри келадиган электролиз токи, A ; I_0 – $t=0$ бўлган даврдаги электролиз токи, A ; t – электролиз вақти, *сек*; k – мутаносиблик коэффициенти (D/SV); D – диффузия коэффициенти (диффузион қаватнинг қалинлиги δ га боғлиқ); S – электроднинг сирт юзаси; V – текшириладиган эритманинг ҳажми, *мл*. Ҳар бир тажриба учун D қиймат нисбатан доимий бўлади, шунинг учун

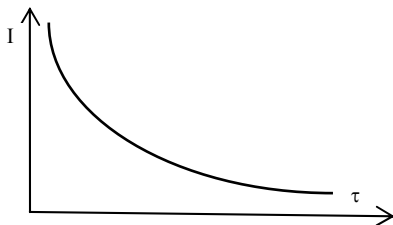
хам k , асосан, S/V га боғлиқ бўлади. Бу нисбат қанча катта бўлса, k қиймат ҳам шунча катта бўлади. Бундан шундай хулоса чиқадики, электрод реакциясининг тезлигини ошириш учун электрод сирт юзасини ошириш ва эритманинг ҳажмини камайтириш керак. Эритмани аралаштириш ҳам яхши самара беради, чунки аралаштириш натижасида δ қиймат камаяди ва модданинг диффузион қаватга ташилиши ортади.

$$I_t = I_0 e^{-kt}$$

тенгламага кўра назарий жиҳатдан токнинг қиймати электролиз чексиз давом эттирилганда фон (қолдиқ) токига интилади. Шунинг учун ҳам электролизни ток ўзгармай қолган вақтда тугаган, деб ҳисоблаш мумкин. Буни амалга ошириш учун фон электролитининг вольтампер эгри чизиги тузилади ва фон токининг қиймати баҳоланади. Сўнгра текшириладиган модданинг берилган фон эритмасидаги электролиз реакцияси ўрганилади. Агар электролиз токи фон (қолдиқ) токи қийматидан фарқ қилса, электролиз жараёни ток доимий қийматга эришгунча давом эттирилади. Бундан ташқари, электролизни тугатиш учун электролиз токининг дастлабки ток қийматига нисбатан юз ёки минг марта камайиши ҳам асос қилиб олиниши мумкин. Дастлабки электролиз токининг аниқ баҳоланиши мураккабдир. Бинобарин, биз уни ҳисобга олишимиз зарур. Электр кимёвий реакциянинг тугашини махсус индикатор ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Индикатор текшириладиган деполяризатор учун хос бўлиши ва шу билан биргаликда электр актив бўлмаслиги керак. Кўпчилик индикаторларнинг электр активлиги ва аксарият ҳолларда электрод сиртида адсорбиланувчи органик моддалар эканлиги ҳисобга олинса, улар қўлланилишининг чекланганлиги ўз-ўзидан маълум бўлади. Электр кимёвий реакциянинг тугашини турли хил электр кимёвий усуллар, жумладан, потенциометрик усул ёрдамида ҳам аниқлаш мумкин. Электр кимёвий реакциянинг тугаш даврида *аралаш тўйинган потенциал* пайдо бўлиши натижасида индикатор электродининг потенциали кескин ўзгаради. Ишчи электрод потенциалини таққослаш электроди потенциалига кўра кузатиш ёрдамида ҳам электр кимёвий реакциянинг тугаш пайтини аниқлаш мумкин. Кимёвий реакцияларнинг тугаш пайтини аниқлаш учун юқорида айтилган усуллардан ташқари, визуал усуллар ҳам кенг миқёсда қўлланилади.

22.3.1.3. Электр миқдори. Потенциостатик кулонометрияда электролитик бўғиндан вақт бирлигида ўзгармас ток ўтганлиги учун (22.5-чизма) электролизга сарфланган электр миқдорини турли хил кулонометрлар, ток интеграторлари ёки ҳисоблаш усуллари ёрдамида аниқлаш талаб этилади, чунки модданинг миқдори электр миқдори

ёрдамида топилади, Кулонометрик тахлилнинг аниқлиги электр миқдорини топиш аниқлигига боғлиқ бўлганлиги учун бу қийматни имкони борича аниқ топиш зарур. Усулнинг у ёки бу кўринишини, ёинки асбобни танлаш тахлилнинг талаб қилинган аниқлигигагина боғлиқ бўлиб қолмасдан, балки токнинг қиймати ва тизимнинг қаршилигига ҳам боғлиқ. Электр миқдорини аниқлашнинг бир қатор усуллари мавжуд бўлиб, улар ток кучи – вақт боғлиқлигини (22.5-чизма) текширишга асосланган.



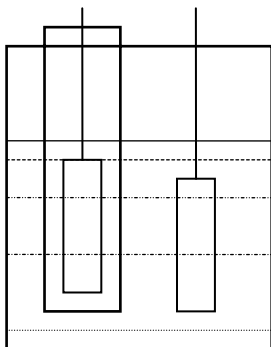
22.5-чизма. Потенциостатик кулонометрияда электролиз токи қийматининг вақт бирлигида ўзгариши.

Агар ток кучи қиймати вақт бирлигида ўзгармас бўлса, электр миқдори назорат қилинган қийматлар асосида $Q=I\tau$ тенглама ёрдамида аниқланади. Кўпинча, эритма қаршилигининг электролиз жараёнида оз бўлса-да, ўзгариши натижасида ток кучи вақт бирлигида камаё боради. Бундай ҳолда электр миқдорини топиш учун кулонометрлар ёки

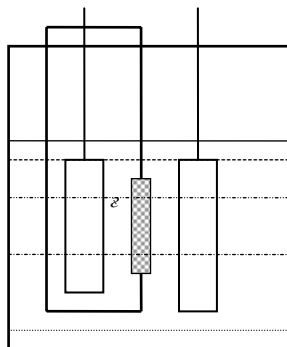
интеграторлардан фойдаланилади. $I\tau$ боғланиш тўғри чизикли бўлганлиги учун токни қўшиб бориш усули ҳам тавсия қилинган. Ҳозирги даврда турли хил автоматик ўзиёзар асбоблар $I\tau$ боғланишни 0,1 % аниқлик билан қайд қилади. Токни 10^{-5} ÷ 10^{-1} А ва зарядни 10^{-3} ÷ 10^3 Кл катталиқда 3 % аниқлик билан ёзадиган икки координатали электрон ўзиёзарлар ҳам мавжуд. Электрон интегратор қурилмалари имконият борича кичик вақт ($\Delta\tau$) оралигида электр миқдорини ҳисоблаб боради ва электролиз давомида йиғинди Q қийматни беради. Энг яхши натижаларни ҳозирги замон интеграторлари ёрдамида олиш мумкин.

Электр кимёвий кулонометрлар ўз моҳияти билан электролитик бўғин бўлиб, 100 %-лик ток самарадорлигига эга бўлган система учун катод ёки анод жараёни, ёки ҳар иккала жараён натижасида ҳосил бўлган модданинг миқдорини ўлчашга асосланган. Ажралиб чиққан модданинг миқдорини ўлчаш бўйича электр кимёвий кулонометрлар қуйидагиларга бўлинади: титрацион, газ, колориметрик, электр гравиметрик, кулонометрик ва бошқалар. **Электр гравиметрик кулонометрларга** мис, кумуш ва кумуш галогенид кулонометрлари қиради. Уларнинг тузилиши оддий бўлиб, ўлчаш аниқлиги электрод сиртига чўқадиган модданинг зичлиги (сифати), аналитик тарозининг аниқлиги

ва сезгирлигига боғлиқ. Мисол тариқасида мис кулонометрининг иш-лаш тартибини қараб чиқамиз. Электролитик бўғинга (22.6-чизма) 1 М CuSO_4 , 1 М K_2SO_4 , 0,1 М H_2SO_4 солинади.



22.6-чизма. Электр гравиметрик куло-нометрнинг тузилиши.



22.7-чизма. Титрацион кулонометр-нинг тузилиши.

Электролиз натижасида платина катода сиртида зич мис метали кавати ҳосил бўлади. Анод сифатида мис пластинкаси ишлатилади. Электролиз тугаши билан платина электроди ювиб, қурилади. Кичик электр миқдорини топишда кулонометрнинг аниқлик даражаси бироз пастлик қилади, чунки чўккан мис эритмадаги Cu^{2+} билан қисман реакцияга киришиб, Cu^+ ни ҳосил қилади. Катод ғовак идишга жойлаш-тирилган бўлади, бу чўкма кристалларини беҳосдан йўқолишдан сақлайди. Титрацион кулонометрда электролиз даврида эрувчан маҳсулотлар ҳосил бўлади, улар сўнгра бирор стандарт эритма ёрда-мида титрланади. Бундай кулонометрларда қуйидаги реакцияларга ўхшаш реакциялардан фойдаланиш мумкин:

а) $2\text{I}^- - 2\text{e}^- \leftrightarrow \text{I}_2$ (ажралган йод тиосульфат билан титрланади);

б) $\text{Fe}^{3+} \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Ҳосил бўлган Fe^{2+} MnO_4^- ёки $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ёрдамида титр-ланади. Титрацион кулонометрлардан фақат катта электр миқдорини ўлчаш учун фойдаланиш мумкин.

Аниқлаш хатоси стандарт эритма титрининг қанчалик тўғри ўрнатилганлиги ва титрант эритмасининг қанчалик аниқ ўлчанишига боғлиқ. Титрацион кулонометрнинг схемаси 22.7-чизмада келтирил-ган. Анион ва катионлар ўзаро кимёвий таъсирлашмаслигини таъмин-лаш учун улар ғовак тўсиқ (ζ) ёрдамида ажратилган. Титрлаш ички идишнинг бевосита ўзида электролиз тугаганидан кейин ўтказилади.

Газ кулонометрларида электролиз натижасида ажралган газнинг ҳажми ўлчанади. 22.8-чизмада сув кулонометрнинг схемаси келти-

рилган. Сувнинг электролиз натижасида парчаланиши туфайли 1-идишда водород ва кислород йиғила бориб, электролитни резина най орқали 2-идишга сиқиб чиқаради. Электролизер ҳарорати $0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$ аниқлик билан назорат қилиб туриладиган сувли термостагга жойлаштирилган. Нормал шароитда ($0\text{ }^{\circ}\text{C}$ ва $101,325\text{ кПа}$) 1 Кл электр миқдори назарий жиҳатдан $0,1721\text{ мл}$ водород ва кислород аралашмасига тенг. Газнинг эриши туфайли электр миқдорини аниқлаш хатосини камайтириш учун текшириш бошланишидан олдин $5-10\text{ мин}$ давомида электролиз олди ҳодисаси ўтказилади ва электролит газ билан тўйинтирилади. Бунда сувнинг буг босими ҳам эътиборга олинishi керак. Электр миқдори катта бўлганда газ кулонометри берган натижа анодда водород пероксид ҳосил бўлиши туфайли асл қийматидан кам бўлади. *Колориметрик кулонометрлар* $0,01-10\text{ Кл}$ катталиққа эга бўлган кичик электр миқдорларини аниқлашда ҳам яхши натижалар беради. Бу усулда электр кимёвий реакция натижасида эритма рангининг ўзгаришидан фойдаланилади. Эритманинг оптик зичлиги колориметрлар (фотометрлар) ёрдамида ўлчанади. Бу усул жуда сезувчан бўлса-да, унинг аниқлик даражаси етарли эмас.

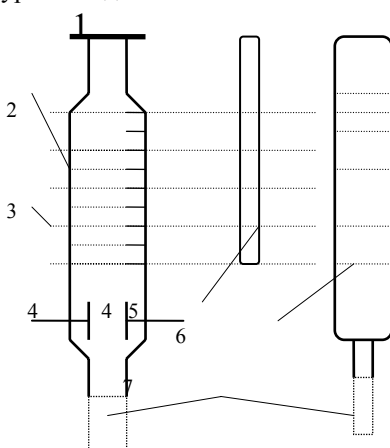
Кулонометрик кулонометрлар 100% -ли ток самарадорлигида платина электроди сиртида бирор металлни унинг тузи концентранган эритмасидан қайтаришга асосланган. Асосий реакция тугагандан кейин металл анод токида гальваностатик усул тартибда эритилади. Эриш жараёнининг давомийлиги (вакти) электр хронометр, секундомер ёки таймер ёрдамида ўлчанади. Жараённинг тугаши анод потенциалининг таққослаш электроди потенциалига нисбатан кескин сакраши асосида топилади. Бу ҳолда, одатда, мис кулонометри ишлатилади, усул $0,01-100\text{ Кл}$ электр миқдорини етарли аниқлик билан топиш имконини беради.

Кимёвий кулонометрлар $Q>10\text{ Кл}$ қийматни $0,1\%$, электрон интегратор $1-0,1\%$ аниқлик билан топишга имкон беради.

22.4. Гальваностатик кулонометрия. Гальваностатик кулонометрияда электролиз учун электродларга ўзгармас, назорат қилиб туриладиган ток берилади. Қуйида бевосита гальваностатик кулонометрия ва кулонометрик титрлаш усуллари қараб чиқилади.

22.4.1. Бевосита гальваностатик кулонометрия усули электрод сиртида чўктириладиган металллар, уларнинг оксидлари ва тузларини аниқлаш учун ишлатилади. Бу усулда асосий шартлар: токнинг 100% -лик самарадорлигини таъминлаш ва электр кимёвий реакциянинг тугаши пайтини баҳолашдир. Бевосита гальваностатик кулонометрияда электролиз токини танлаш муҳим аҳамиятга эга бўлиб, бундай мақсадда текшириладиган моддаларнинг вольтампер эгри чизиклари

ўрганилади.



22.8-чизма. Газ кулометрнинг тузилиши. 1 – кран; 2 – электролитик бефин; 3 – термостат; 5 – термометр; 6 – бюретка; 7 – туташ шланг.

Одатда, электролиз токи тўйинган диффузион токдан кичик бўлганда, токнинг самарадорлиги 100 % бўлишини таъминлаш осон бўлади. Шуни унутмаслик керакки, электролиз токи диффузион токдан кам бўлса, электролизга эритмада бўлган бошқа моддалар (шу жумладан, эритувчи) ҳам учрайди ва токнинг самарадорлиги камаяди. Шунинг учун ҳам электролиз токининг қиймати имкони бори-ча кичик бўлиши керак.

Гальваностатик кулометрия усулининг селективлиги потенциостатик кулометрия усулига кўра камдир. Агар эритмада А/В

оксред жуфтнинг таркибий қисмларидан бири бўлса, анод реакцияси

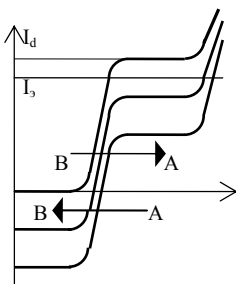


натijasида $I_s > I_d$ бўлади. В модданинг оксидланиши давомида бир вақтнинг ўзида эритувчи (сув) ҳам оксидланади: $2H_2O - 4e \rightarrow O_2 + 4H^+$.

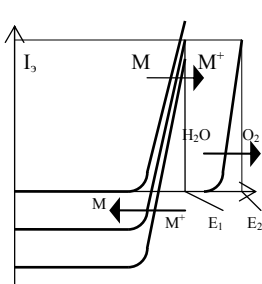
В модданинг концентрацияси камайиши билан унга тўғри келувчи I_d ҳам камаяди ва сувнинг оксидланиш улуши ортади. Эритмада В модда тугагандан кейин барча ток сувнинг оксидланиши учун сарфланади. Электролиз бошлангандан бироз вақт ўтгандан кейин $I_s < I_d$ бўлганда ҳам шундай ҳолат такрорланади (22.9-чизма).

Диффузион ток I_d қиймати электролиз токи I_s қийматига тенглашмагунча электр кимёвий реакцияда фақат В модда қатнашади. Эритмада В модданинг тугаши биланок, юкорида таъкидланганидай, эритувчи (сув) оксидлана бошлайди. Шунинг учун ҳам, зарурий реакция учун 100 %-лик генерация токини таъминлаш имконияти йўқ. Бундан электр миқдорини аниқ топиш имконияти йўқлиги кўринади. Буларнинг ҳаммаси катод ҳодисаси учун ҳам хосдир. Бинобарин, эритмадаги аниқланадиган модданинг миқдорини бевосита гальваностатик усул ёрдамида тўлиқ аниқлаш мумкин эмас. Агар аниқланадиган модда қаттиқ ҳолда электрод (масалан, металл) сиртида бўлса, жараён соддалашади. Электрод сиртидаги қаттиқ модда тўйинган диффузион ток ҳосил қилмайди. Шунинг учун ҳам, бўғиндан ток ўтганда анодда чўктирилган металл тўлиғича эриб бўлмагунча оксидланиш жараёни

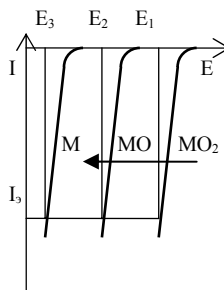
Me-ne → Meⁿ⁺ давом этаверади, сўнгра доимий сақлаб турилган ток таъсирдан иккинчи қаттиқ фаза (агар электрод сиртида бўлса) оксидлана бошлайди.



22.9-чизма. Бевосита гальваностатик кулонометрияда модда концентрациясининг ўзгариши билан вольтампер эгри чизикларининг ўзгариши.



22.10-чизма. Бевосита гальваностатик кулонометрияда ишчи электрод сиртида электр актив металл аниқлашда вольтампер эгри чизикларининг ўзгариши.



22.11-чизма. Бевосита гальваностатик кулонометрияда электр актив металл оксидининг (MO₂) кетма-кет қайтарилишида вольт-ампер эгри чизигининг ўзгариши.

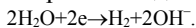
Агар электрод электр актив металдан (масалан, кумуш) тайёрланган бўлса, унинг ўзи оксидланади ва, аксинча, электрод электр актив бўлмаса, эритмада мавжуд бўлган қайтарувчилардан қайси бирининг электр мусбатлиги каттароқ бўлса, ўша қайтарувчи ёки эритувчи (сув) оксидланади. Нернст тенгламасига кўра, металлнинг оксидланиши натижасида унинг эритмадаги концентрацияси ортади. Натижада потенциал озроқ бўлса-да, ўзгаради (22.10-чизма). Лекин бу вақтда электродда бошқа электр кимёвий реакция бошланиб, потенциал кескин ўзгаради. Потенциалнинг кескин ўзгариш даражаси хар иккала редокс жуфтлар нормал потенциалларининг фарқига ($E_{o,1} - E_{o,2}$) боғлиқ. Ушбу хулоса, нормал потенциаллари ўзаро фарқ қиладиган электрод сиртида бўлган бир неча моддани табақалаб аниқлаш имконини беради. Табақалаб титрлаш учун потенциаллар фарқи 0,3 В атрофида бўлиши керак. Агар электронлар сони (n) кам бўлса, у 0,3 В дан озроқ бўлиши ҳам мумкин. Бинобарин, электр кимёвий реакциянинг тугаш пайтини топиш учун потенциалнинг кескин ўзгаришидан фойдаланилади. Электролиз учун кетган вақтни (τ) ва ўзгармас сақланган электролиз тоқининг қийматини (I_0) билган ҳолда, электролиз учун сарфланган электр миқдорини ва унинг ёрдамида модданинг концентрациясини топиш мумкин. Ушбу хулосалар металлларнинг оксидлари ва тузларини аниқлаш учун ҳам ўринлидир (22.11-чизма).

22.4.2. Гальваностатик кулонометрик титрлаш. Кулонометрик

титрлашда электродга бериладиган ток доимий катталикда сақланиши керак. Бунга таъминлаш учун текшириладиган электр актив бўлмаган модда эритмасига бирор бошқа электр актив моддадан старли микдорда қўшилади. Электролиз давомида ушбу қўшилган моддадан аниқланадиган модда билан таъсирлашадиган махсулот (оралиқ модда) ҳосил бўлиши керак, яъни $C+e \rightarrow B$. Бу оралиқ модда ҳосил бўлишидаги генерация токининг самарадорлиги 100 % бўлиши керак. Аниқланадиган (А) модда билан оралиқ модда (В) орасидаги кимёвий реакция натижасида С модда ҳосил бўлса: $A+B \rightarrow C$, сарфланадиган электр микдори С ва, бинобарин, А модданинг микдорига эквивалент бўлади. Агар аниқланадиган В модда электр актив бўлса, унинг эритмасига иккинчи электр актив D модда қўшилади. Агар берилган шароитда анод токининг қиймати I_a В модданинг I_a қийматидан катта бўлса, электрод реакциясида бир вақтнинг ўзида ҳар икки модда (В ва D) ҳам қатнашади ва қуйидаги махсулотлар ҳосил бўлади: $B-e \rightarrow A$ ва $D-e \rightarrow C$.

Агар С модда А модда билан оксидланиш-қайтарилиш реакциясига киришса, эритмада ушбу кимёвий реакция ҳам кузатилади: $B+C \rightarrow A+D$. Агар учала реакция тенгламаларининг йиғиндиси олинса, бу йиғинди тенглама $B-e \rightarrow A$ тенгламага мос келиб, электр кимёвий реакцияда D модда қатнашмагандай бўлиб қўрилади. Аслида эса В модданинг бир қисмигина электродда оксидланиб, қолган қисми электр кимёвий реакция натижасида ҳосил бўлган С модда таъсиридан оксидланади. Демак, сарфланган электр микдори амалда В модданинг микдорига эквивалентдир. Бинобарин, ушбу электр микдори қиймати бўйича текшириладиган модданинг микдорини аниқлаш мумкин.

22.4.2.1. Кислота-асосли кулонометрик титрлаш. Агар кучли кислота титрланаётган бўлса, титрант катод жараёнида ҳосил қилинади:

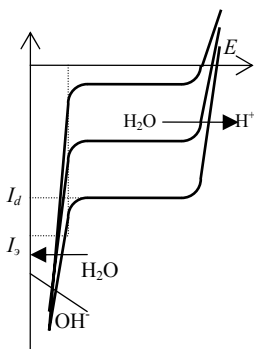


Катод ходисаси натижасида кислота (H^+) ҳам қайтарилади: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$.

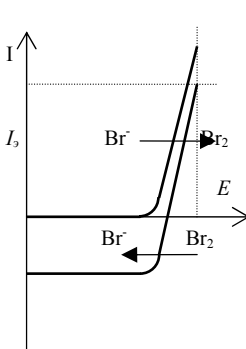
Ҳосил бўлган OH^- ион кислотанинг H^+ иони билан кимёвий реакцияга киришади: $H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$.

Бу ходисани 22.12-чизмадаги вольтампер эгри чизиқлари ёрдамида тасвирлаш мумкин (22.12-чизма).

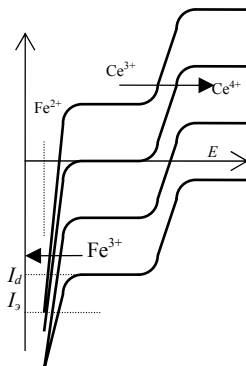
$H^+ + OH^- \rightarrow H_2O$ кимёвий реакциянинг тугашидан кейин ҳосил бўладиган OH^- ионини бирор индикатор, *pH*-метр ёки бошқа усул ёрдамида аниқлаш мумкин. Эриган CO_2 таҳлил натижасини ўзгартирмаслиги учун уни титрлаш олдида йўқотиш керак. Кучсиз кислоталарни титрлаганда ҳам шунга ўхшаш реакциялар содир бўлади. Бу ҳолда электр кимёвий реакциялар қуйидагича тасвирланади: $2HA + 2e \rightarrow H_2 + 2A^-$, $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH^-$.



22.12-чизма. Кислота-асосли титрлаш жараёнида вольтампер эгри чизигининг ўзгариши.



22.13-чизма. Br_2/Br^- жуфти вольтампер эгри чизигининг фенолни титрлаш жараёнида ўзгариши.



22.14-чизма. Церий (IV) ионини электр генерация қилинган темир (II) иони ёрдамида титрлаш жараёнида вольтампер эгри чизигининг ўзгариши.

Кимёвий реакция $\text{OH}^- + \text{HA} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{A}^-$ шаклида ёзилиши мумкин.

Pt анодида H^+ ионини генерация $2\text{H}_2\text{O} - 4\text{e}^- \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+$ қилиб, асосларни титрлаш мумкин.

22.4.2.2. Оксредметрик кулонометрик титрлаш. Агар аниқланадиган модда электр актив бўлмаса, масалан, аминлар, феноллар ва бошқаларни аниқлаш учун электр актив электролитлардан (бромидлар) титрант (бром) генерация қилинади: $2\text{Br}^- - 2\text{e}^- \rightarrow \text{Br}_2$.

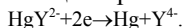
Ҳосил бўлган бром аниқланадиган фенол билан реакцияга киришади: $3\text{Br}_2 + \text{C}_6\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_2\text{Br}_3\text{OH} + 3\text{H}^+$.

Фенол берилган шароитда электр актив бўлмаганлиги учун электродда фақат бромиднинг оксидланиш реакцияси содир бўлади (22.13-чизма). Агар электр актив Ce^{4+} ни аниқлаш керак бўлса, эритмага етарли даражада Fe^{3+} тузи қўшилади. Pt катодида $I_s > I_d$ бўлганда куйидаги иккита электр кимёвий реакция содир бўлади: $\text{Ce}^{4+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Ce}^{3+}$, $\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$.

Кимёвий реакция эса $\text{Ce}^{4+} + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Ce}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$ холида ифодаланади. Бунда юқорида айтилганидай, электр миқдорининг барчаси, Ce^{4+} ни қайтаришга сарфлангандай бўлади. Ёрдамчи Fe^{3+} реагентнинг миқдори эса эквивалентлик нуктасигача ички кимёвий реакция ҳисобига ўзгаришсиз қолади. Эквивалентлик нуктасидан кейин Fe^{2+} ионининг пайдо бўлиши редокс потенциалнинг кескин тушишига олиб келади, буни потенциометрик, амперометрик ёки бошқа усул ёрдамида аниқлаш мумкин.

22.4.2.3. Комплексиметрик кулонометрик титрлаш. Агар бирор

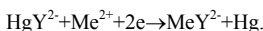
металл иони ЭДТА-На билан титрланса, уни аниқлаш учун зарур бўлган титрант (Y^{4-}) симоб (II) ионининг ЭДТА-На билан ҳосил қилган комплексининг электр кимёвий қайтарилишидан ҳосил қилинади:



Ҳосил бўлган Y^{4-} ион аниқланадиган металл иони билан реакцияга киришади. Бунда иккала металл ионлари билан ЭДТА-На орасидаги комплексларнинг барқарорлиги ҳисобга олинади. Агар аниқланадиган металл иони ЭДТА билан HgY^{2-} га кўра бекарор комплекс ҳосил қилса, у HgY^{2-} дан кўра мусбатроқ потенциалда қайтарилади.

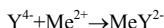
Электр кимёвий генерация қилинган ЭДТА иони металл иони билан реакцияга киришиб, комплекс ҳосил қилади: $Y^{4-} + Me^{2+} \rightarrow MeY^{2-}$.

Агар охириги икки тенгламани ҳадлаб қўшсак:

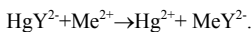


Титрлашнинг боришидаги вольтампер эгри чизикларининг ўзгариши 22.15-чизмада келтирилган. Биринчи I_1 тўлқин (1-эгри чизик) $Y^{4-} + Me^{2+} \rightarrow MeY^{2-}$ реакцияга мос равишда электродда бевосита MeY^{2-} ҳосил бўлишини кўрсатади. Иккинчи тўлқин (2-эгри чизик) $HgY^{2-} + 2e \rightarrow Hg + Y^{4-}$ реакция бўйича HgY^{2-} нинг электр кимёвий қайтарилиб, Y^{4-} ни ҳосил қилишига тўғри келади.

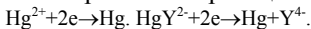
Ҳосил бўлган Y^{4-} иони



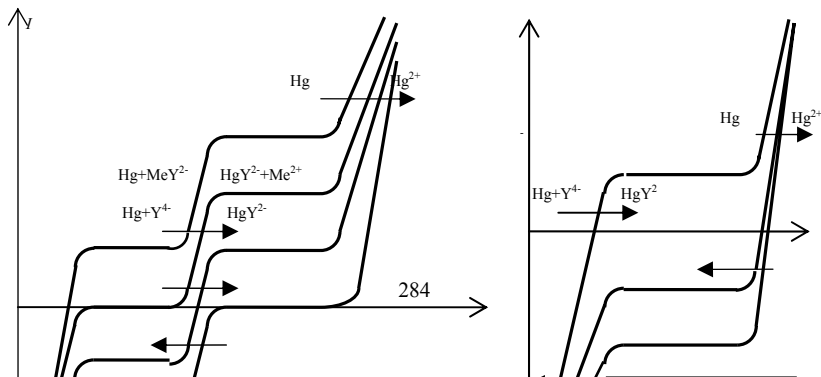
тенглама бўйича металл иони билан реакцияга киришади. Агар аниқланадиган металл иони (Me^{2+}) Y^{4-} билан HgY^{2-} га кўра барқарорроқ комплекс ҳосил қилса, у HgY^{2-} га қараганда манфийроқ потенциалда қайтарилади. Аниқланадиган Me^{2+} ион эритмасига мўл миқдордаги HgY^{2-} қўшилиши биланок қуйидаги кимёвий реакция содир бўлади:

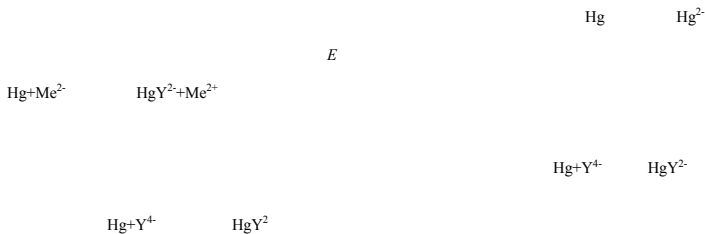


Катодда эса қуйидаги электр кимёвий реакция содир бўлади:



Кимёвий реакция $Hg^{2+} + Y^{4-} \rightarrow HgY^{2-}$ шаклида ифодаланади. Охириги уч реакция тенгламаларининг йиғиндиси $Hg^{2+} + 2e \rightarrow Hg$ тенгламага тўғри келади. Шунинг учун ҳам Me^{2+} ионининг миқдорини Hg^{2+} ионнинг концентрацияси бўйича баҳолаш мумкин.





22.15-чизма. Бекарор комплекс бирикма ҳосил бўлганида вольтампер эгри чизигининг ўзгариши.

22.16-чизма. Баркарор комплекс ҳосил бўлганида вольтампер эгри чизигининг ўзгариши.

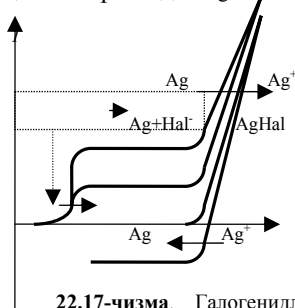
Электролиз жараёнида Hg^{2+} нинг камайишини 22.16-чизмадаги 1, 2, 3-эгри чизиклар билан тушунтириш мумкин. 4-эгри чизик (22.15-чизма) эса HgY^{2-} нинг ортикча миқдорига тўғри келади.

22.4.2.4. Чўктириш реакцияси асосида титрлашда чўктирувчи генерация қилинади. Агар галогенидларни аниқлаш талаб этилса, ишчи электрод сифатида кумуш электродни ишлатиш кулайдир.

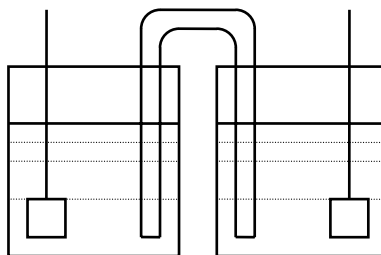
Галогенидлар иштирокида кумуш электроди (улар бўлмагандагига кўра) кичикроқ потенциалда оксидланади. Бу вақтда диффузион тўйинган токнинг қиймати галогениднинг концентрациясига мутаносиб бўлади. Электролиз токининг қиймати диффузион токдан катта бўлса, қуйидаги электр кимёвий реакциялар содир бўлади:



Ҳосил бўлган Ag иони эритмадаги галогенид билан кимёвий реакцияга киришади: $\text{Ag}^+ + \text{Hal}^- \leftrightarrow \text{AgHal}$.

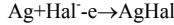


22.17-чизма. Галогенидларни электр генерация қилинган Ag^+ билан титрлашда вольтампер эгри чизигининг ўзгариши.



22.18-чизма. Икки камерали кулонометрик бўғиннинг тузилиши.

Эритмадаги галогениднинг концентрацияси камайиши билан



реакциянинг улуши камайиб, $\text{Ag-e} \rightarrow \text{Ag}^+$ реакциянинг улуши ортади (22.17-чизма). Галогенид титрланиб бўлгандан кейин Ag ионининг концентрацияси эритмада орта боради, бу потенциалнинг кескин ўзгаришига олиб келади.

$\text{Ag-e} \rightarrow \text{Ag}^+$ реакцияга сарфланган электр миқдори галогениднинг миқдорига эквивалент (охирги нуктагача) бўлганлиги учун галогениднинг миқдорини охириги нуктагача сарфланган электр миқдори ёрдамида аниқлаш мумкин.

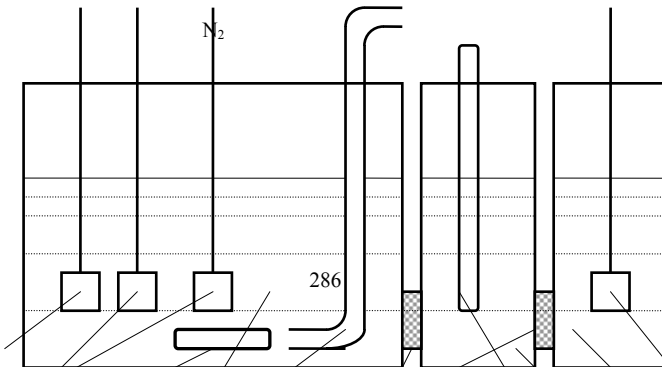
22.5. Кулонометрик асбоб ва қурилмалар.

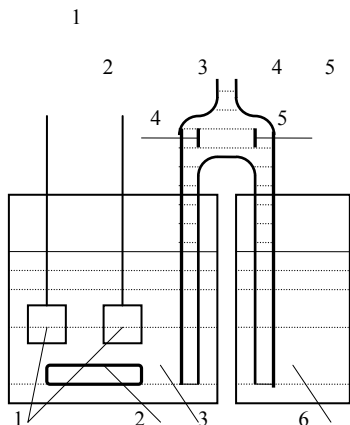
22.5.1. Электродлар. Кулонометрияда иккита индикатор электроди ишлатилиб, зарурий электр кимёвий реакция содир бўлган электрод генератор (одатда, *ишчи*) электроди деб, иккинчиси *ёрдамчи электрод* деб юритилади. Потенциостатик кулонометрияда булардан ташқари таққослаш электроди ҳам ишлатилади. Генератор электроди учун асосий материал сифатида платина, олтин, кумуш, симоб, графит ва шу сингарилар ишлатилади.

Ҳар бир электродни танлаш кузатиладиган асосий ходисалар, таҳлилнинг мақсади, ишлаш шароити ва бошқаларга боғлиқ. Электродларнинг шакли япроқ, таёқча, бурама сим, тўр ва бошқа кўринишларга эга бўлиши мумкин. Графит электродининг шакли кўпинча цилиндрсимон бўлади.

Симоб электродининг сирти катта бўлиши учун симоб бўғин тубига қуйилади (электрод идиш тубидаги нодир металл ёрдамида занжирга уланади). Ёрдамчи электродлар сифатида, одатда, платина сингари бефарқ металллардан тайёрланган электродлар ишлатилади.

22.5.2. Электролитик бўғин. Электролитик бўғин: 1) зич беркилиши; 2) ҳароратни назорат қилишга яроқли бўлиши; 3) эритмани аралаштириш мумкин бўлиши; 4) электродлар, магнитли ёки механик аралаштиргич ҳамда электролитик калит қулай жойлашиши; 5) анолит (анод соҳаси эритмаси) ва католит (катод соҳаси эритмаси) бири-биридан ажратилган бўлиши; 6) эриган газларни эритмадан йўқотиш мумкин бўлиши керак.





22.19-чизма. Уч камерали кулонометрик титрлаш бўғини. 1 – ишчи электрод; 2 – индикатор электродлари; 3 – магнитли аралаштиргич ўзаги; 4 – ишчи камера; 5 – инерт газ юбориш найи; 6 – мембрана; 7 – термометр; 8 – оралик камера; 9 – ёрдамчи камера; 10 – ёрдамчи электрод.

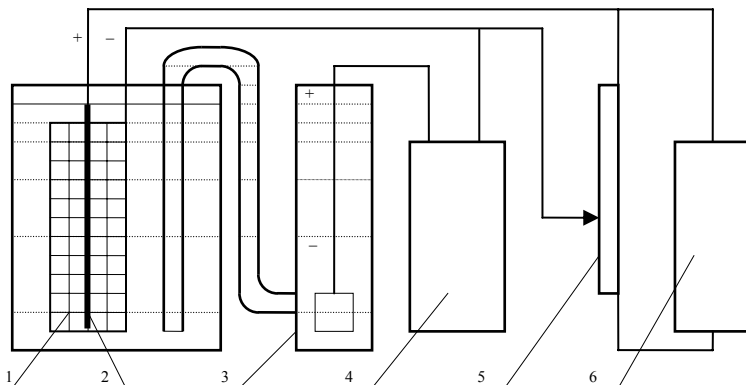
22.20-чизма. Титрантни ташки генерация қилиш усули билан титрлаш бўғинининг тузилиши. 1 – индикатор электродлари; 2 – магнитли аралаштиргич ўзаги; 3 – ишчи камера; 4 – ишчи электрод; 5 – ёрдамчи электрод; 6 – ёрдамчи камера.

Бироқ, барча талабларнинг ҳам ҳар доим бажарилиши шарт эмас. Масалан, ҳароратни назорат қилиш учун яроқли бўғин фақат уй ҳароратидан бошқа шароитда ишлашга тўғри келганда талаб этилади. Зич беркитиладиган ва газларни йўқотиш имконини берадиган бўғин эса электролиз қилинадиган эритмада CO_2 , CO , H_2S , NH_3 эриган ҳолда бўлганда ёки газлар атмосфера ҳавосидан текшириладиган эритмага сўрилиши мумкин бўлганда ишлатилади. Одатда, эриган бундай газларни йўқотиш учун турли инерт газлардан, жумладан, кислороддан тозаланган азот ёки гелий ишлатилади. Кулонометрик бўғин икки ёки уч бўлимдан иборат бўлиши мумкин. Ҳар бир бўлим электролитик калит ёки ғовак ярим ўтказгич сирт билан ўзаро туташтирилган бўлади. Айрим кулонометрик бўғинларнинг схемалари 22.18, 22.19 ва 22.20-чизмаларда келтирилган.

22.6. Электр гравиметрия кулонометриянинг анча оддий тури бўлиб, унда чўктириш реакциясининг 100 % самарадорликка эга бўлиши шарт эмас. Чунки бунда ток ўлчанмасдан, балки доимий потенциал ёки доимий токда электрод сиртига чўккан металлнинг массаси ўлчанади.

Агар ўзгармас токдан фойдаланилса, таҳлил анча тезлашади. Аниқлаш вақтида металлнинг электрод сиртига чўкиши билан биргалликда электродда бошқа электр кимёвий чўкма ҳосил қилмайдиган реакциялар-

нинг содир бўлиши таҳлилга халақит бермайди, чунки эритмадаги ёки газ ҳолидаги моддалар электроднинг массасига таъсир кўрсатмайди. Баъзи ҳолларда, эритмадаги айрим ионларни катодда чўкишдан сақлаш учун таҳлилга халақит бермайдиган, бироқ потенциални доимий ушлаб туришга имкон берадиган модда қўшилади. Масалан, кўрғошинни PbO_2 ҳолида анодда чўктириш учун кўрғошиннинг катодда чўкишини бартараф қилиш керак.

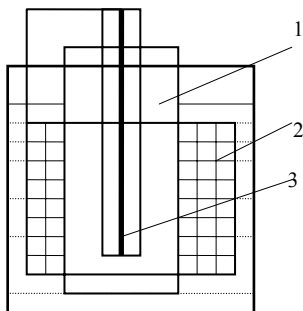


22.21-чизма. Платина электролида электролиз қилиш асбобининг тузилиши. 1 – платина аноди; 2 – платина тўри (катод); 3 – нормал каломель электроди; 4 – потенциометр; 5 – реохорд; 6 – ток манбаи.

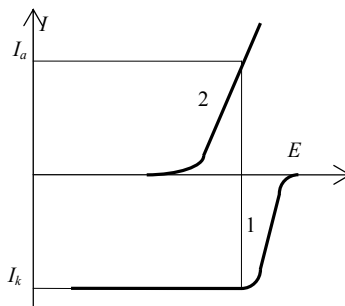
Бунинг учун эритмага мўл миқдор мис (II) тузидан қўшилади. Бу вақтда катоднинг потенциали миснинг қайтарилиш реакцияси ҳисобига доимий ($E_{Cu^{2+}} = +0,34 B$, $E_{Pb^{2+}} = -0,13 B$) сақланади. Натижада кўрғошиннинг катодда $Pb^{2+} + 2e \rightarrow Pb$ чўкишининг олди олинади, чунки мис (II) ион олдин қайтарилади. Мис (II) ионнинг концентрацияси катта бўлганлиги учун Pb^{2+} нинг қайтарилишига йўл қўймайди. Агар кумушни мис иштирокида катодда қайтариш талаб этилса, потенциостатик тартибда ишлашга тўғри келади. Агар эритмада фақат битта металл иони бўлса, электролизни ўтказиш учун токнинг ёки кучланишнинг қийматини назорат қилиш талаб этилмайди. Бироқ, ионлар аралашмаси, масалан, Ag^+ ва Cu^{2+} таҳлил қилинса, ҳар бир ионни унинг муайян нормал потенциалда электролиз қилиш талаб этилади.

22.7. Ички электролиз. Агар электролитик бўғиннинг ҳар иккала, турли хил табиатга эга бўлган металллардан тайёрланган электродлари ўзаро туташтирилган бўлса, улардан бирида оксидланиш, иккинчисида эса қайтарилиш жараёнлари содир бўлади. Электродлардан бирининг оксидланиши ва эритмадаги ионлардан бирининг қайтарилиши натижасида гальваник элемент ҳосил бўлади. Масалан, миснинг миқдорини

ички электролиз усулида аниқлаш учун электродлар сифатида платина (бефарқ металл) түри ва рух (актив металл) электродларидан фойдаланиш мумкин (22.22-чизма).



22.22-чизма. Ички электролиз асбобининг тузилиши. 1 – ғовак мембрана; 2 – платина түри (цилиндр); 3 – рух электроди.



22.23-чизма. Мисни рух аноди ёрдамида аниқлашда содир бўладиган электрод реакцияларининг вольтампер эгри чизиклари

Агар электродларни текшириладиган мис (II) эритмасига тушириб ўзаро туташирсак, ҳар иккала электрод бир хил потенциалга эга бўлиб, мис платина түрида $\text{Cu}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Cu}$ тенглама бўйича (1-эгри чизик) чўқади, рух эса $\text{Zn} - 2e \rightarrow \text{Zn}^{2+}$ тенглама бўйича (2-эгри чизик) эритмага ўтади (22.23-чизма).

22.8. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Кулонометрия усули нимага асосланган? Унинг аниқлиги ва сезувчанлиги қандай?
2. Электролиз қонунларини таърифлаб, тенгламасини келтиринг.
3. Токнинг самарадорлиги нима ва уни қандай баҳолаш мумкин?
4. Электр миқдорининг кулонометрик аниқлашларда қандай аҳамияти бор?
5. Электр кимёвий ва кимёвий реакциянинг тугаш пайтини қандай аниқлаш мумкин? Уларнинг анализ учун қандай аҳамияти бор?
6. Потенциостатик ва гальваностатик кулонометрия усулларининг қўлланилишини асослаб беринг.
7. Бевосита кулонометрия усули қандай мақсадда қўлланилади? Унда модда миқдори қандай ҳисобланади?
8. Кулонометрик титрлаш бошқа асбобли титрлаш усулларидан нима билан фарқ қилади?
9. Электр актив ва электр актив бўлмаган моддаларни титрлаш учун титрант қандай генерация қилинади?
10. Титрантнинг ички ва ташқи генерацияси усуллари нима билан фарқланади?
11. Титрлашнинг охириги нуқтасини қандай аниқлаш усулларини биласиз?
12. Электр гравиметрия усулининг моҳиятини тушунтиринг.
13. Ички электролиз усули бошқа электролиз усулларидан нима билан фарқланади?
14. Плутоний (IV) ни плутоний (III) гача қайтариш учун тўйинган каломель электродига нисбатан $0,47 \text{ В}$ кучланиш билан электролиз қилинганда тўла қайтариш учун 520 Кл электр миқдори сарфланган. Эритмада қанча плутоний бўлган?
15. Сульфат кислота эритмасида дихромат ионни электр генерация қилинган темир (II)

билан титрлаш $20,0 \text{ мА}$ ток кучи кийматида 265 сек давом этган. Эритмада қанча хром бўлган?

16. 8-оксихинолин калий бромиддан электр генерация қилинган бром билан сульфат кислотали муҳитда $6,0 \text{ мА}$ ток кучида титрланган. 1 моль оксихинолинни оксидлаш учун 4 мг-экв бром сарфланса, қанча (мг) оксихинолин борлигини топинг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Электролиз вақти, <i>сек</i>	60	77	86,5	92,6	100,6	112,5	123,4	136,8

17. Ce^{4+} ни $0,1 \text{ N}$ темир (III) иштирокида сульфат кислотали эритмада электр генерация қилинган темир (II) билан титрлаш $32,6 \text{ мА}$ токда $3,6 \text{ мин}$ давом этган. Эритмада қанча церий (IV) бўлган?

18. Таркибида уран (IV) бўлган эритмани сульфат кислотали муҳитда $5,0 \text{ мА}$ токда электр генерация қилинган церий (IV) иони билан титрланганда титрлашнинг охириги нуқтаси амперометрик усулда аниқланди. Электролиз учун сарфланган вақт асосида эритмадаги уран миқдорини топинг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
Электролиз вақти, <i>сек</i>	160	178	108	132	106	115	134	138

19. Ацетонитрил эритмасида сирка кислотани аниқлаш учун сувнинг катод соҳасидаги электролизи натижасида ҳосил бўладиган OH^- ионидан фойдаланилди. Титрлашнинг охириги нуқтаси потенциометрик усул ёрдамида топилди. Агар электролиз токнинг қиймати $28,0 \text{ мА}$ бўлса, электролиз учун сарфланган вақт ва эритманинг ҳажмлари бўйича кислотанинг концентрацияси топилсин:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI	VII
τ , <i>с</i>	110	97	68	45	75	125	100
V , <i>мл</i>	45	50	55	60	80	100	120

20. Кальций симоб (II) этилендиаминтетраацетатдан электрогенерация қилинган ЭДТА ион билан 4 мА ток кучи кийматида титрланди. Охириги нуқта потенциометрик усулда топилди. Агар электролизда иштирок этган электронлар сони 2 та эканлиги маълум бўлса, электролиз учун сарфланган вақт асосида эритмадаги кальцийнинг массаси топилсин:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI	VII
τ , <i>сек</i>	50	55	60	65	70	75	80

21. Таркибида темир (III) бўлган алюминий қотишмаси намунасининг а тортими эритилди ва унинг таркибидаги темир (III) иони электр генерация қилинган қалай (II) иони билан $5,0 \text{ А}$ ток кучида кулонометрик титрланди. Электролитик титрлаш вақти τ таймер ёрдами ўлчанди. Қуйидаги қийматлар асосида темирнинг қотишмадаги масса улушини аниқланг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V
a , <i>с</i>	0,6789	1,0012	1,2267	1,2345	1,4567

τ , сек	79	105	120	115	108
--------------	----	-----	-----	-----	-----

22. Алюминий киришмаси бўлган сурьма намунаси тортими а эритилди ва унинг таркибидаги алюминий оксиди шаклида ажратилди. Чўкма тозалангандан сўнг кислотада эритилди ва калий бромидни электр генерация қилиб олинган бром билан 8,0 А ток кучида τ вақт давомида титрланди. Намуна таркибидаги алюминийнинг масса улушини қуйидагилар асосида аниқланг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V
a , с	0,4567	0,5678	0,6789	0,7890	1,0012
τ , сек	67	99	101	115	118

23. ВОЛЬТАМПЕРОМЕТРИЯ

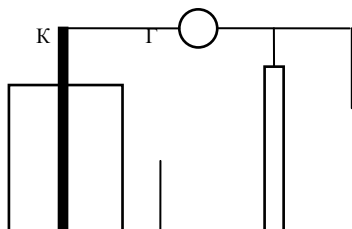
Вольтамперометрия. Полярография. Полярограмма (полярографик тўлқин). Қолдиқ ток. Ажралиш потенциали. Тўйинган ток. Илькович тенгламаси. Диффузион ток. Илькович–Гейровский тенгламаси. Сигим ток. Фарадей тоқи. Полярографик максимумлар, сабаблари, йўқотиш усуллари. Капилляр тавсифи. Миграцион ток. Кинетик ток. Адсорбцион ток. Уларнинг тўлқинлари. Каталитик ток. Томчилайдиган симоб электроди. Полярографиянинг қўлланилиши. Ярим тўлқин потенциали, уни аниқлаш. Полярографик тўлқин баланглигини аниқлаш. Деполяризаторнинг концентрациясини аниқлашнинг ҳисоблаш, даражалаш чизмаси, стандартлар ва қўшимчалар усуллари. Электр кимёвий реакцияда иштирок этувчи электронлар сонини аниқлаш. Дифференциал полярография. Фарқли полярография. Инверсион вольтамперометрия. Максимум ток. Шевчик–Рендлс тенгламаси. Осциллографик вольтамперометрия. Потенциостатик осциллографик полярография. Импульс полярография. Гальваностатик осциллографик полярография. Хронопотенциометрия. Ўзгарувчан тоқли вольтамперометриянинг квадрат тўлқинли, вектор, иккинчи гармоникадаги усуллари. Амперометрик титрлаш. Битта ва иккита индикатор электродли усуллар. Турли омилларнинг ток кучига таъсири (индикатор электроди материали, унинг юзаси,

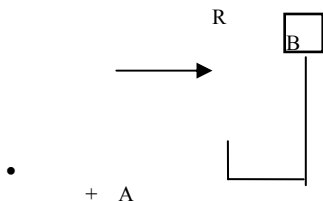
деполяризаторнинг концентрацияси, ҳарорат). Титрлаш учун потенциал ва кучланиш танлаш. Титрлаш эгри чизиқларининг деполяризатор табиатига боғлиқлиги.

23.1. Вольтамперометрия усуллари ҳозирги тахлилий кимёдаги электр кимёвий анализ усулларининг вольтампер эгри чизиқлари, электрод реакциялари билан моддалар концентрацияларининг боғлиқлигини ўрганадиган усулларни ўз ичига олади. Бу усулларда ишчи электроди сифатида симоб ва бошқа металл ҳамда графит сингари микроэлектродлар ишлатилади. Ишчи электроди сифатида томчилайдиган симоб ишлатиладиган усул *полярография* деб аталади, бу усул 1922 йилда чех олими Я.Гейровский томонидан кашф этилган. (Я.Гейровский бу кашфиёти учун Нобель мукофотида сазовор бўлган). Вольтамперометриянинг яна бир кўриниши – амперометрик титрлаш ҳам Я.Гейровский томонидан 1927 йилда таклиф этилган. XX асрнинг 50-йиллардан бошлаб вольтамперометриянинг бир қатор янги усуллари пайдо бўлди. Квадрат тўлкинли полярография (Баркер ва Женкинс, 1952 й.), инверсион полярография (Баркер, 1956 й.), импульс полярография (Баркер, 1957 й.), вектор полярография (Цфасман, 1958 й.), иккинчи гармоникадаги полярография (Бауэр, 1959 й.) шулар жумласидандир. Шундан кейинги ўтган давр ичида вольтамперометриянинг яна бир қатор янги усуллари яратилди. Бу усулларнинг пайдо бўлиши фан, техника ва саноатнинг эҳтиёжлари билан боғлиқ. Вольтамперометрия усуллари моддаларни сифат ва миқдор жиҳатдан текшириш, уларнинг тузилиши (структураси) ва реакциялари механизмини ўрганиш, турли хил физик-кимёвий константаларини (диссоциация, барқарорлик ва ш.к.) аниқлаш учун қўлланилади. Бу усуллар селектив усуллар қаторига киради. Ҳар бир усул тегишли сезувчанлик ва аниқликка эга. Вольтамперометрия усуллари орасида полярография ва амперометрик титрлаш муҳим ўрин тутади.

23.2. Полярография. Полярографик тахлил усулида томчилайдиган симоб электроди сиртида текшириладиган модданинг қайтарилиши натижасида юзага келадиган токнинг электродларга берилган потенциалга боғлиқлиги ўрганилади. Бу боғлиқлик полярограф ёрдамида текширилади. Энг содда полярографнинг схемаси 23.1-чизмада келтирилган. Ташқи ток манбаи (В) ва реостат (R) орқали томчилайдиган симоб электроди (К) ва ёрдамчи электроддан (А) иборат гальваник занжирга $+0,3 \div -2,0 \text{ В}$ оралиғидаги исталган кучланишни бериш мумкин. Бунда занжирдан ток ўтади, бу ток сезгир гальванометр (Г) ёрдамида ўлчанади.

Модданинг вольтампер эгри чизигини ҳосил қилиш учун куч-





23.1-чизма. Полярографик курилманинг тузилиши. А – идиш тубидаги симоб аноди; К – томчилайдиган симоб катода; R – реохорд; Г – гальванометр; В – ток манбаи.

Аналитик электр кимёвий реакция содир бўладиган микроэлектрод бифарк металл – симоб томчисидан иборат.

Симоб томчиси оғирлик кучи таъсиридан диаметри тахминан 0,03 мм бўлган капиллярдан оқиб тушади, бунда диаметри 0,5÷1,0 мм бўлган томчилар ҳар 2÷6 сек да узлуксиз томади. Капилляр симоб солинган идишга шланг орқали уланади. Томиш тезлиги идишнинг баландлигини ўзгартириш асосида бошқарилади. Кўзда тутилган мақсадга кўра микроэлектрод катод ёки, айрим ҳолларда, анод вазифасини бажариши мумкин. Бунинг учун ток манбаининг тегишли кутби томчилайдиган электродга уланади. Полярографик бўғиндаги таккослаш электродининг сирт юзаси микроэлектроднинг сирт юзасига кўра бекиёс катта бўлганлиги учун у кутбланмайди. Шунинг учун ҳам унинг сиртида электрод реакциялари содир бўлмайди. Кўпинча таккослаш электроди сифатида тўйинган каломель электроди ишлатилади. Идиш тубига куйилган симоб ҳам кутбланмайдиган электрод вазифасини ўтайди. Булардан ташқари меркур-йодид, кумуш хлоридли ва бошқа таккослаш электродлари ҳам кутбланмайдиган электрод сифатида ишлатилади. Электродларга берилган кучланиш U , уларни кутблайди ва электролитдан токнинг ўтишини таъминлайди: $U = E_a - E_k + IR_x$, бу ерда I – ток кучи, A : R – қаршилик, Ом; E_a ва E_k – анод ва катод потенциаллари. Агар эритманинг қаршилигини камайтирсак, IR_x қиймат жуда кичик бўлиб, у ҳатто нолга яқинлашиши ҳам мумкин. Қаршиликни камайтириш учун эритмага бирор бифарк электролит (фон) қўшилади. Электролиз даврида кучланишнинг ўзгаришига қарамадан аноднинг потенциали амалда ўзгармайди, чунки тахминан 10^{-5} A ток сирт юзаси катта бўлган электродда ниҳоятда кичик зичликка эга бўлган токни ҳосил қилади. Шунинг учун ҳам унинг поляризацияси, одатда, кичик бўлади. Бинобарин, сирти катта электрод потенциалининг ўзгаришини ҳисобга олмаслик ҳам мумкин. У ҳолда микроэлектроднинг (катод) потенциали бўғинга берилган кучланиш билан

ланишни секин-аста ўзгартириш ва ҳар бир кучланиш қий-магига тўғри келган ток кучини ёзиб бориш керак. Текшириладиган модда эритмаси осон кутбланувчи кичик юзага эга бўлган микроэлектрод ва катта юзага эга бўлган кутбланмайдиган электродлардан иборат полярографик бўғинга солинади.

макроэлектрод (анод) потенциаллари фарқига тенг: $-E_k = U - E_a$.

Бу тенгламадаги E_a жуда кичик ва доимий бўлганлиги учун $-E_k = U$ бўлади. Агар аноднинг сирт юзаси жуда кичик (микроэлектрод) бўлса, $E_a = U + E_k$ бўлади.

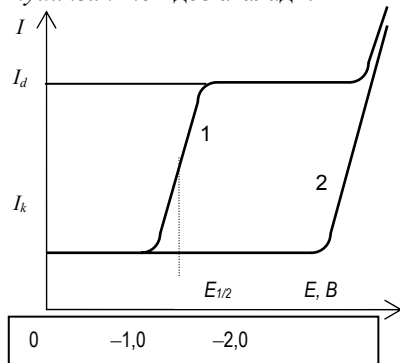
23.2.1. Полярограммалар. Полярограмма ток кучи – потенциал боғлиқлигининг чизма тасвири бўлиб, у 23.2-чизмада ифодаланган. Шуни таъкидлаш лозимки, полярографияда микроэлектрод кўпинча катод вазифасини ўтаса-да, қулайлик учун вольтампер эгри чизиги мусбат соҳада чизилади.

Текшириладиган модда полярограммасидаги кескин кўтарилиш (1) *полярографик тўлқин* дейилади. У текшириладиган модданинг қайтарилишига тўғри келади. 23.2-чизмадаги $-2,0$ В яқинида токнинг кескин ўзгариши фон электролитининг электр кимёвий қайтарилиши билан боғлиқ, чунки фон электролити ва эритувчи ҳамма потенциалларда ҳам бефарқ бўлолмайди.

Одатда, бефарқ фон электролитининг концентрацияси текшириладиган модданинг концентрациясига қараганда жуда катта бўлади.

Полярограммаларни қараб чиқиш шуни кўрсатадики, ҳатто фон электролити таркибида текшириладиган модда бўлмаса ҳам, бўғиндан маълум миқдор кичик қийматли ток ўтади.

Бу ток *қолдиқ ток* дейилади. Электр актив модда (деполяризатор) полярограммасида қолдиқ токка нисбатан кузатиладиган токнинг кўтарилишига ($I_d - I_k$) тўғри келадиган потенциал *ажралиш потенциали* дейилади. Деполяризатор полярограммасида ток кескин ошгандан кейин кучланишга боғлиқ бўлмай қолади, у амалда ўзгармас бўлиб, *тўйинган ток* деб аталади.



23.2-чизма. Полярограммалар. 1 – текшириладиган модда; 2 – фон.

Деполяризаторнинг микроэлектрод сиртига келиш тезлиги чекланганлиги натижасида тўйинган ток юзага келади. У бошқа омилар назорат қилинганда фақат деполяризаторнинг концентрациясига боғлиқ, шунинг учун унга *тўйинган диффузион ток* (қисқача *диффузион ток* – I_d) дейилади. Диффузион токнинг деполяризатор концентрациясига боғлиқлиги Илькович тенгламаси ёрдамида қуйидагича ифодаланади:

$$I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}\tau^{1/6}c,$$

бу ерда n – электр кимёвий реакцияда иштирок этувчи электронлар сони; D – диффузия коэффициенти; m – симобнинг томиш тезлиги; τ – томиш даври, сек; c – электр актив модданинг концентрацияси; 607 – бир қатор қийматларни (Фарадей сони, микроэлектроднинг сирт юзаси, гальванометрнинг сезувчанлиги ва бошқа) ўз ичига оладиган доимий сон. 23.2-чизмадан кўринишича, диффузион ток тўйинган ток билан қолдиқ токнинг фаркига $I_d = I_m - I_k$ тенг. Диффузион ток полярографик микдорий таҳлилнинг негизига қўйилган. 23.2-чизмада яна бир муҳим катталиқ борки, у ярим тўлқин потенциали ($E_{1/2}$) бўлиб, бу қиймат деполяризаторнинг сифатий катталигидир. Ҳар бир модда учун ярим тўлқин потенциали тегишли қийматга эга, у фон электролитнинг табиати ва концентрацияси, электродлар ва эритувчининг табиати сингари омилларга боғлиқ. Ҳар қандай полярограмма математик жиҳатдан Илькович-Гейровский тенгламаси ёрдамида ифодаланади:

$$E - E_{1/2} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{I}{I_d - I}.$$

Бу тенгламадан кўринишича, ярим тўлқин потенциали ($E_{1/2}$) берилган полярографик тўлқин учун хусусий катталиқдир. Бу потенциал модданинг концентрациясига боғлиқ бўлмасдан, ярим реакциянинг нормал потенциалига боғлиқ. Шунинг учун ҳам уни берилган деполяризаторни бошқа моддалардан фарқлаш (сифат таҳлили) учун ишлатиш мумкин. Шунинг ҳам айтиш керакки, у электр кимёвий реакциянинг қайтарлигига ҳам боғлиқ. Қайтмас реакциялар учун ярим тўлқин потенциали деполяризаторнинг концентрациясига боғлиқ, шунинг учун Илькович-Гейровский тенгламаси бундай системаларни ифодалаш учун қўлланилмайди. Қолдиқ ток (I_k) сиғим ток (I_c) билан кам микдордаги фарадей токининг (I_ϕ) йиғиндисидан иборат: $I_k = I_c + I_\phi$.

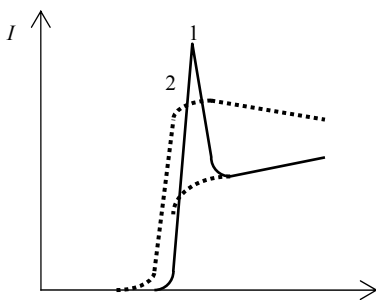
Фарадей токи модда, эритувчи ва шу кабилар таркибида бўлган кам миодордаги киришмалар, эритувчида эриган кислород ва ҳ.к. туфайли юзага келади. Сиғим токи электродларга ажратиш потенциалдан кичик потенциал берилганда модда ионларининг электрод яқинида тўпланиши натижасида юзага келадиган қўш электр қават билан боғлиқ, чунки қўш электр қават сиғимга эга. Бу сиғим конденсатор токи ҳосил қилади, катодда манфий потенциалнинг ошиши билан токнинг қиймати ҳам ортади, чунки заряд токининг йўналиши катод токининг йўналишига мос келади. Агар катоднинг потенциали металл ионининг разряди учун етарли бўлса, томчиладиган симоб электроди сиртида электролитик қайтарилиш реакцияси содир бўлади. Бунда зарядланиш токи зарядсизланиш токига қўшилади. Кўпинча, қолдиқ токнинг қиймати 10^{-7} А атрофида бўлади. Агар концентрацияси 10^{-5} М ва ундан кичик модда эритмаси таҳлил қилинаётган бўлса, қолдиқ ток-

нинг қиймати диффузион токнинг қийматига яқинлашади. Шунинг учун концентрацияси кичик моддалар эритмаси таҳлил қилинганда қолдиқ токнинг қийматини ҳисобга олиш лозим бўлади. Полярограммалар юқорида айтилганлардан ташқари, комплекс ҳосил бўлиш, турли хил максимумлар ва бошқаларга ҳам боғлиқ. Комплекс ҳосил бўлиш реакцияси натижасида у ёки бу ион комплексга боғланиши мумкин. Бу эса деполяризаторнинг полярограммасига таъсир кўрсатмай қолмайди. Комплекс ҳосил бўлиши натижасида деполяризаторнинг $E_{1/2}$ қиймати сезиларли ўзгаради. Буни куйидаги қийматлардан кўришимиз мумкин. Томчилайдиган симоб электроди ишлатилганда Cd^{2+} ионининг ярим тўлқин потенциали ($E_{1/2} = -0,59$ В) комплекс ҳосил қилувчилар таъсиридан ўзгаради: 1) 1 М KCN да $E_{1/2} = -1,18$ В; 2) 1 М KCl да $E_{1/2} = -0,64$ В; 3) 1 М NH_4Cl да $E_{1/2} = -0,81$ В. Бу мисоллардан кўринадики, комплекслар ҳосил бўлиши ярим тўлқин потенциалини янада манфийроқ соҳага силжитади.

23.2.2. Полярографик максимумлар. Полярограммаларда, кўпинча, турли хил максимумлар бўлади (23.3-чизма). Максимумларнинг ҳосил бўлиши таҳлилга ҳалақит беради, чунки улар диффузион ток ва ярим тўлқин потенциалини силжитади.

Максимумлар биринчи ва иккинчи турларга бўлиниб, уларнинг пайдо бўлиши ҳақида турли хил фикрлар мавжуд. Гейровский ва Ильковичларнинг фикрича, вольтампер эгри чизигидаги биринчи тур максимумнинг пайдо бўлишига сабаб, симоб томчиси сиртида ионларнинг адсорбиланишидир. Симоб томчиси сиртида, энг аввало, аниқланадиган модда адсорбиланади. Электролиз бошланишида ионларнинг адсорбция тезлиги разряд тезлигидан катта бўлади, натижада симобнинг сиртида деполяризаторнинг ортиқча концентрацияси юзага келади. Унинг разряди оқибатида ток кучининг қиймати тўйинган токнинг қийматидан катта бўлиб қолади.

Ионнинг разряд тезлиги адсорбция тезлигидан ортганида кучланишнинг берилган қийматида симоб сиртида қайтариладиган модданинг миқдори камади. Бу вақтда ток кучи кескин тушиб, тўйинган токка тенглашади. Симоб томчисида модда адсорбиланишининг сабаби, унга кучланиш берилганда томчи сиртининг турлича электр майдонига эга бўлишидир.



Бу электр майдони сувнинг диполь моментини ўзгартиради ва сув диполлари томчини сув қавати билан қуршаб олади, ушбу қават янги ионларнинг томчида адсорбиланишига ҳалақит бе-

–Е
23.3-чизма. Полярографик максимумлар. 1 – биринчи тур; 2 – иккинчи тур.

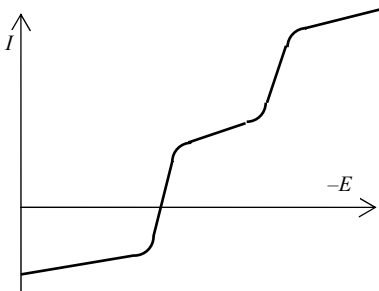
ради. Максимумларнинг пайдо бўлиши хақида Фрумкин, Антвейлер, Крюкова ва бошқалар ҳам ўз қарашларини баён этишган, уларнинг кузатишларича, мазкур ҳодисада симоб томчиси сиртидаги тангенциал ҳаракат катта роль ўйнайди.

Бу ҳаракат эритманинг аралашини ва деполяризаторнинг электродга келишини кучайтиради.

Иккинчи тур максимумлар симоб томчисининг деформацияси натижасида келиб чиқади. Томчининг ўсиш жараёнида симоб оқими томчининг ички қавати бўйлаб ҳаракатланади. Сирт таранглик туфайли бу оқим томчидан чиқолмайди, у томчи сиртидан қайтиб, унинг ичида уюм ҳосил қилади. Уюм туфайли симоб томчисининг сирти ҳаракатга келади ва у томчи атрофидаги суюкликни ҳаракатлантиради. Бу ҳодиса полярограмманинг қарийб ҳамма соҳаларида кузатилади.

Максимумларни йўқотиш учун текширилаётган эритмага сирт актив моддалар қўшиш тавсия қилинган. Айрим ҳолларда деполяризаторнинг ва фон электролитининг концентрацияларини танлаш орқали ҳам максимумларни йўқотиш мумкин. Кўпинча фон электролитининг концентрациясини ошириш натижасида 10^{-3} - 10^{-4} М микдордаги деполяризатор таҳлил қилинганда биринчи тур максимумлар йўқолади, бироқ иккинчи тур максимумлар йўқолмайди. Сирт актив моддалар сифатида желатин, тритон Х-100, метилен қизили ва бошқа бўёқлар ҳамда дурадгорлик елими ишлатилади. Желатин ва тритонлар ишлатиш самаралироқдир. Иккинчи томондан, максимумларнинг сирт актив моддалар қўшилганда йўқолиши сирт актив моддаларни микдорий аниқлаш мақсадида қўлланилиши мумкин.

Қайтмас электр кимёвий реакцияларнинг полярограммалари чўзик бўлиб, уларда тўлқин ёмон ифодаланади. Кўпгина органик моддалар қайтмас электрод реакцияларига киришади. Бундай реакцияларда ҳам ярим тўлқин потенциали концентрацияга боғлиқ бўлади ва диффузион ток билан концентрация орасида тўғ-ри чизиқли боғланиш сақланади. Шунинг учун ҳам қайтмас электрод реакцияларига киришувчи моддаларни ҳам полярографик усулда аниқлаш мумкин.



23.4-чизма. Таркибида иккита модда бөлган аралашманинг полярограммиси.

Моддалар аралашмаларининг полярограммаларида бир нечта тўлқин бўлиши мумкин. Агар аралашмада иккита деполяризатор бўлса, полярограммада (бир электронли қайтарилиш бўйича) иккита тўлқин бўлади (23.4-чизма). Бунинг учун зарурий шарт – улар ярим тўлқин потенциаллари орасида камида 0,2–0,3 В фарқ бўлишидир. Ҳар бир тўлқин айрим олинган модда ёки ионга тўғри келади.

23.4-чизмадан кўринишича, битта полярограмма асосида ҳар иккала таркибий қисми аниқлаш мумкин. Аралашмаларни аниқлашнинг ютуғи кўп жиҳатдан моддалар ярим тўлқин потенциалларининг фарқига боғлиқ. Икки электронли электрод реакциялари учун бу фарқ, 0,2 В, бир электронли реакциялар учун эса 0,2–0,3 В бўлиши керак. Бу қийматлар усулнинг ажрата олиш қобилиятини ифодалайди.

23.2.3. Тўйинган диффузион ток. 1934 йилда Д.Илькович томчилайдиган симоб электроди учун диффузион ток кучининг турли омилларга боғлиқлигини ифодаловчи тенгламани келтириб чиқарди. 25 °С да диффузион ток $I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$ тенглама билан ифодаланади. Бу тенглама ўртача диффузион ток тенграмаси деб аталади. Ўртача диффузион ток тенграмаси максимал ток тенграмаси $I_{max} = 706nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$ асосида келиб чиқади. Гальванометр токнинг максимал оғишини кузатиш имконини бермайди, чунки гальванометрнинг кўзгуси секин ҳаракат қилади, оқибатда токнинг қандайдир ўртача қийматини ўлчашга тўғри келади. Ўртача ток томчининг яшаш даврига боғлиқ. Бу ток вақтнинг муайян оралиғида юзага келади, вақтнинг бу оралиғи эса симоб томчисининг томиш даврига тенг. Бу токнинг миқдори бир томчига тўғри келадиган миқдордир. Ҳисоблашларнинг кўрсатишича, ўртача ток максимал оний токнинг тахминан 6/7 қисмига тенг, яъни $I_d = 607nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}c$.

Ушбу тенгламадан кўринишича, ўртача диффузион ток максимал ток сингари деполяризаторнинг концентрациясига мутаносиб боғланган. Симоб электроди ёрдамида олинadиган диффузион токнинг қиймати қайта такрорланувчандир, чунки электрод доимо бир хил юзага (капиллярнинг диаметри ўзгармайди) эга бўлиб, у доимо янги-ланиб туради. Бир хил деполяризаторни текширганда n ва D доимий

сонлардир. Агар битта капиллярдан фойдаланилса, симоб устунининг бир хил босимида $m^{2/3} \tau^{1/6}$ доимий бўлади. Доимий қийматлар ҳисобга олинса, бир хил ион учун Илькович тенгласини қуйидагича ёзиш мумкин: $I_d = kc$.

Диффузион токнинг қиймати турли хил омилларга боғлиқ. Бошқа омиллар доимий бўлганда диффузион ток $m^{2/3} \tau^{1/6}$ қийматга мутаносиб боғланган. $m^{2/3} \tau^{1/6}$ қиймат *капиллярнинг тавсифи* деб юритилади. Капиллярдан вақт бирлигида томаётган симобнинг миқдори деполяризатор, фон электролити ва эритувчининг табиатига ҳамда электродларга берилган кучланишга боғлиқ. Бу ерда m қиймат капиллярнинг диаметри, симоб устунининг босими ва ҳароратга боғлиқ. Температуранинг 1 °C ўзгариши m қийматнинг 0,5 % ўзгаришига олиб келади. Симобнинг томиш даври (τ) ҳам юқоридаги омилларга боғлиқ. Бироқ $m^{2/3} \tau^{1/6}$ кўпайтма амалда симобнинг босимига боғлиқ эмас. Буни қуйидаги 23.1-жадвалда келтирилган катталиклардан кўриш мумкин.

23.1-жадвал

Симобнинг томиш тезлиги ва диффузион токнинг боғлиқлиги

$h, \text{ см}$	$\tau, \text{ сек}$	$m, \text{ мг/сек}$	$m\tau$	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 қиймат сирт таранглигига, демак, деполяризатор ва фоннинг табиатига боғлиқ бўлади. Капиллярнинг тавсифи ($m^{2/3} \tau^{1/6}$) электродларга бериладиган потенциалга деярли боғлиқ эмас. Потенциалнинг 0÷1 В ораллигида уни доимий деб олиш мумкин. Лекин потенциалнинг бундан манфийроқ қийматларида унинг камайиши сезиларли бўлади. Бинобарин, Илькович тенгласи бўйича $m^{2/3} \tau^{1/6}$ қиймат мутаносиб бўлган диффузион токнинг қиймати ҳам потенциалнинг $-1,0 \text{ В}$ дан манфийроқ қийматларида бироз камайиши мумкин. Диффузион токнинг ҳақиқий қийматига тўғри келишини текшириш учун ток қийматининг симоб устуни босимига боғлиқлиги текширилади, чунки фақат нормал диффузион ток $I_d = kh^{1/2}$ қонуниятга бўйсунди. Томаётган симобнинг массаси (m) ва томиш даври (τ) симоб устунининг босимига боғлиқ, яъни $m = k'P$ эканлигини билганимиз ҳолда симобнинг босимини аниқлашимиз мумкин: $P = hgd$, бу ерда h – симоб устунининг баландлиги; $d = 13,53 \text{ г/см}$ симобнинг 25 °C даги зичлиги; g – эркин тушиш тезланиши. Ўз навбатида τ ҳам босимга боғлиқ, яъни $\tau = k/h$.

$$I_d = k' m^{2/3} \tau^{1/6} \text{ бўлганлиги учун } m^{2/3} \tau^{1/6} = k(h)^{2/3} k'(1/h)^{1/6} = kh^{1/2}.$$

Демак, $I_d = kh^{1/2}$ тенглама диффузион токнинг симоб устуни баланд-

лигига боғлиқлигини кўрсатади. Диффузион ток ҳароратга боғлиқ бўлиб, ҳароратнинг 1 °C га ошиши диффузион токнинг 1,3-2,0 % ортишига олиб келади. Бундай ўзгариш ҳарорат билан диффузия коэффициентининг ўзаро боғлиқлиги ёрдамида тушунтирилади. Диффузион ток маълум даражада бефарқ электролитнинг концентрациясига боғлиқ. Агар эритмадаги бефарқ электролитнинг концентрацияси кичик бўлса, тўйинган токнинг бир қисми электростатик кучларга боғлиқ бўлади. Тўйинган токнинг бу қисми *миграцион (ҳаракат)* ток деб юритилади. Бефарқ электролит концентрациясининг тўйинган токка боғлиқлигини 23.2-жадвалдаги қийматлардан калий нитрат мисолида кўриш мумкин.

23.2-жадвал

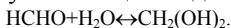
Фон электролити концентрациясининг тўйинган токка боғлиқлиги

Калий нитрат концентрацияси, М	Тўйинган ток, мкА
0,00001	17,6
0,0001	16,2
0,001	12,0
0,005	9,8
0,1	8,45
1,0	8,45

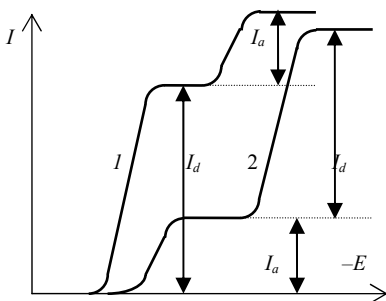
Миграцион ток фоннинг концентрацияси деполяризаторниқига кўра 50ч100 марта ортиқ бўлганда мутлако йўқолади. Бу ҳолда эритмада бошқа ионлар миқдорининг кўплиги оқибатида аниқланадиган модда ўтказадиган токнинг ҳиссаси жуда кичик бўлади. Бу вақтда тўйинган ток диффузион токка тенг бўлиб, у фон электролитининг концентрациясига боғлиқ эмас. Эритмада эриган кислороднинг қайтарилиши натижасида иккита полярографик тўлқин кузатилади. Биринчи тўлқин кислороднинг қайтарилиб, водород пероксид ҳосил қилиши: $O_2+2H^++2e\leftrightarrow H_2O_2$, иккинчи тўлқин эса водород пероксиднинг қайтарилиши: $H_2O_2+2H^++2e\leftrightarrow 2H_2O$ билан тушунтирилади. Бу тўлқинларнинг баландлиги ўзаро тенг бўлади, чунки тўлқиннинг баландлиги эриган кислороднинг концентрациясига мутаносиб боғланган. Биринчи тўлқинда баландлик кислороднинг концентрацияси билан бевосита белгиланса, иккинчи тўлқинда кислородга эквивалент миқдорда ҳосил бўлган водород пероксиднинг концентрацияси орқали ифодаланади. Бу тўлқин эритмада эриган кислородни аниқлаш имконини беради. Бироқ у бошқа моддаларнинг аниқланишига ҳалақит беради, шунинг учун ҳам аниқлашни бошлашдан олдин кислородни эритмадан бирор усул ёрдамида йўқотиш зарур. Эриган кислородни йўқотиш учун эритмадан бир неча дақиқа давомида тозаланган бефарқ газ – азот ёки гелий ўтказиш лозим. Агар таҳлилга ҳалақит

бермаса, эритмага жуда кам микдордаги натрий сульфит кўшиш мумкин, бунда кислород сульфит ион билан бирикиб сульфат ҳосил қилади.

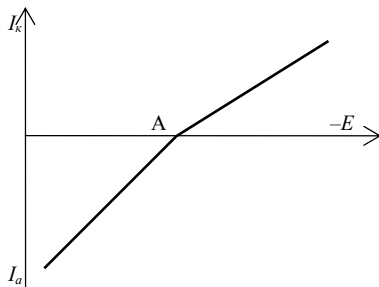
23.2.4. Кинетик ток. Агар полярографик тўйинган ток фақат депольризаторнинг диффузия тезлиги билан эмас, балки электрод сиртидаги бирор кимёвий реакция тезлиги билан белгиланса, *кинетик ток* юзага келади. Кинетик ток Илькович тенгламасига бўйсунмайди. Масалан, формальдегиднинг қайтарилишини олсак, сувдаги эритмаларда формальдегид куйидаги мувозанат ҳолатида бўлади:



Эритмада, асосан, гидратланган шакл мавжуд бўлади, бироқ симоб электродида фақат гидратланмаган шакл қайтарилади.



23.5-чизма. Полярографик адсорбцион ток. Диффузион токдан: 1 – кейин; 2 – олдин.



23.6-чизма. Сигим токининг томчилайдиган симоб электроди потенциалига боғлиқлиги.

Адсорбцион ток (I_a) депольризаторнинг (ёки унинг электр кимёвий реакцияси маҳсулотининг) томчилайдиган симоб электродида адсорбиланиши натижасида юзага келади. Оксидланган шакл адсорбиланса ва қайтарилган шакл адсорбиланмаса, электрод реакцияси давомида адсорбция энергиясини бартараф (компенсация) қилиш талаб этилади. Буни амалга ошириш учун эркин молекуланинг қайтарилиш энергиясидан каттароқ энергия зарур бўлади. Бу вақтда полярограммада иккита тўлқин ҳосил бўлади. Улардан биринчиси эркин молекулаларнинг қайтарилишига тўғри келади, у диффузияга боғлиқ. Иккинчи тўлқин эса адсорбиланган заррачаларнинг қайтарилиши туфайли юзага келади ва у тўйинган ток қийматигача кўтарилади. Агар қайтарилган шакл адсорбиланса, полярограммада асосий тўлқиндан ташқари *адсорбцион тўлқин* ҳам пайдо бўлади. Адсорбцион тўлқин тўйиниш даражасига етгандан кейин, ундан манфийроқ потенциалда эркин шаклнинг қайтарилиш тўлқини ҳосил бўлади (23.5-чизма). Адсорбцион токнинг қиймати симоб устунининг баландлигига мутано-

сибдир. Шуни ҳам айтиш керакки, ҳарорат кўтарилиши билан модданинг десорбланиши кучаяди, натижада адсорбцион ток камаяди. I_a қийматнинг концентрацияга боғлиқлиги фақат айрим соҳадагина кузатилади. Фон электролити таркибида ҳатто деполяризатор бўлмаса-да, унинг вольтампер эгри чизиғида кичик тўлқин кузатилади. Бу кичик тўлқиннинг пайдо бўлиши электрод – эритма чегарасида қўш электр қаватнинг ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Бундай ток *сиғим* ёки *заряд* токи дейилади. Томчиладиган симоб электроди учун сиғим токнинг қиймати турғун электродга кўра каттадир, чунки ҳар бир янги симоб томчиси қайта зарядланади. Сиғим токининг қиймати 10^{-7} A/B атрофида бўлиб, у полярографик усулнинг сезувчанлигини чеклайди. Агар деполяризаторнинг концентрацияси 10^{-5} M дан кам бўлса, сиғим токи полярографик тўлқинни шундай деформациялайдики, уни таҳлил учун ишлатиш қийин бўлиб қолади. Сиғим токининг йўналиши электродга берилган потенциал электр капилляр эгри чизиғининг ноль нуқтаси (А) потенциалдан қанчалик мусбат ёки манфий эканлигига боғлиқ (23.6-чизма). 23.6-чизмадаги катод ва анод тоқлари орасидаги эгилишнинг фарқи анионларнинг катионларга кўра кўпроқ деформацияланиши билан тушунтирилади. Анионлар кўпроқ деформацияланганлиги учун анодга кўпроқ яқинлашади ва бунда қўш электр қаватнинг сиғими катод соҳаси сиғимига кўра катта бўлади. Электр кимёвий реакция натижасида ҳосил бўлган модда эритмада мавжуд бўлган бошқа моддалар таъсиридан дастлабки шаклига қайтади (*регенерация*). Масалан, темир (III) иони электр кимёвий реакция натижасида темир (II) ионига қайтарилади, бироқ у эритмада ҳосил бўлган водород пероксид таъсиридан яна темир (III) ионига айланади: $2\text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow 2\text{Fe}^{3+} + 2\text{OH}^-$.

Бу вақтда берилган кучланиш ҳатто пероксиднинг қайтарилиш потенциалидан кичик бўлса ҳам темир (III) ионининг қайтарилиши натижасида тўйинган ток кескин кўтарилади. Шунинг учун ҳам ток, кўпинча, ушбу реакциянинг тезлиги билан белгиланади. Бундай ток *каталитик ток* дейилади. Кинетик ва каталитик тоқлар таҳлилий мақсадларда ишлатилиши мумкин, айниқса, каталитик ток айрим моддаларнинг жуда кичик концентрацияларини аниқлаш учун қўлланилади.

23.2.5. Томчиладиган симоб электроди. Томчиладиган симоб электроди полярографик аниқлашларда асосий ўринни эгаллайди. Шунинг учун унинг хусусиятларини қараб чиқиш фойдадан холи эмас. Симоб томчисининг яшаш даврида ток ўзгариб туради. Бу ўзгариш бир симоб томчисининг узилганидан кейин янчисининг пайдо бўлиши, ўсиши ва яна узилиши билан, яъни томчининг яшаш даври билан боғлиқ. Томчи узилган даврда ток минимумгача камаяди, янги томчи-

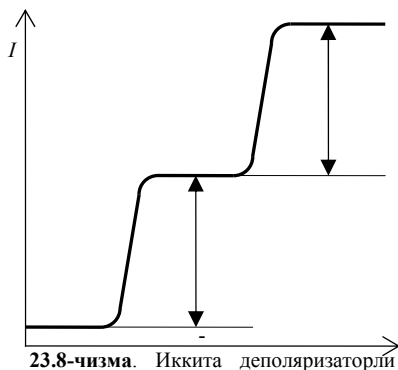
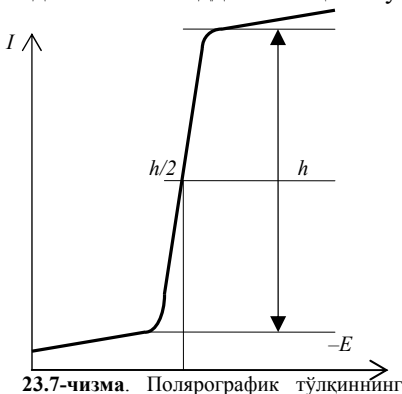
нинг пайдо бўлиши ва ўсиши билан ток кучи яна оша боради, чунки томчи сиртининг ошиши унга диффузияланадиган деполяризатор миқдорининг ҳам ортишига олиб келади. Электролизнинг бошида токнинг ўзгариши (осцилляция) кам бўлиб, диффузион ток соҳасида осцилляция катта бўлади. Томчиладиган симоб электроди бир қатор афзалликларга эга. Биринчидан, унда водород ионидан водород газига ҳосил бўлади, натижада кучланиш ҳаддан ташқари ортади. Бу эса бир қатор катионларнинг кислотали эритмаларда қайтарилишини ўрганиш имконини беради. Иккинчидан, электроднинг сирти доимо янгилашиб туради, бу полярограммаларнинг қайта такрорланувчанлик даражаси юқори бўлишини таъминлайди, яъни такрор туширилган полярограммалар бир-бирининг айнан устига тушади. Электроднинг сиртини тозалаш талаб этилмайди. Электрод сиртидаги адсорбцион ҳодисалар полярограммаларнинг такрорланувчанлигига таъсир этмайди. Учинчидан, берилган кучланишнинг исталган қийматида ўртача ток жуда тез ҳосил бўлади. Симоб электродининг камчилиги сифатида қуйидагиларни кўрсатиш мумкин: Биринчидан, симоб $+0,3 \div 0,4$ В потенциалдан юқори қийматларда оксидланиб, симоб (I) ионини ҳосил қилади. Бунинг натижасида ҳосил бўлган ток бошқа моддаларнинг токни ниқоблайди. Шунинг учун симоб электроди фақат катод потенциали соҳасидагина ишлатилади. Иккинчидан, томчиладиган симоб электроди капиллярнинг ифлосланиши натижасида тез-тез ишдан чиқиб туради. Учинчидан, симоб газлари заҳарлидир. Бинобарин, симоб билан ишлаганда хавфсизлик қоидаларига қатъий риоя қилиш керак. Агар ишлатиладиган симоб тоза бўлса ва капилляр доимо симоб билан сақланса (яъниси ишлатилмаган вақтда дистилланган сувда), у узок хизмат қилиши мумкин. Симоб электроди билан ишлаганда ҳеч вақт капиллярнинг ички деворига электролит эритмаси тегишига йўл қўймаслик керак. Бунинг учун капиллярни эритмага туширишдан олдин симоб устуни босимини ошириш лозим, яъни симоб солинган идишни юқори кўтариш керак. Босим ортганда капиллярдан симоб тез тома бошлайди. Одатда, ишни бошлашдан олдин капиллярни 1÷2 дақиқа давомида суюлтирилган (1:1) нитрат кислота эритмасига тушириш ва сўнггра уни дистилланган сув билан ювиш лозим.

23.2.6. Полярографиянинг қўлланилиши. Электрод сиртида ҳар қандай қайтариладиган модда полярографик усул ёрдамида аниқланиши мумкин. Бундан ташқари, томчиладиган симоб электроди сиртида электр кимёвий реакцияга киришмайдиган моддаларни ҳам адсорбция ҳодисасидан фойдаланиб, аниқлаш мумкин. Полярография аналитик кимёдан ташқари металлургия, геология, медицина ва бошқа соҳаларда, кимё саноатида кенг қўлланилади. Полярография кимёвий

ва электр кимёвий реакцияларнинг кинетикаси, мувозанати, адсорбция ходисалари, органик моддалар ва комплекс бирикмаларнинг тузилишини ўрганиш учун қўлланилади. Таҳлилий мақсадларда полярограммалар асосида моддаларни фарқлаш ва уларнинг концентрацияларини аниқлаш мумкинлиги юқорида айtilган эди. Полярография усули ёрдамида кўпчилик ҳолларда $10^{-2} \div 10^{-6}$ М миқдордаги моддани аниқлаш мумкин.

23.2.7. Ярим тўлқин потенциалини аниқлаш. Ярим тўлқин потенциали ҳар қандай модда учун сифатий катталиқ бўлганлиги учун уни аниқлашга муҳим аҳамият берилади. Бу қийматни топиш аниқлиги имкони борича юқори бўлиши керак. Ярим тўлқин потенциалини топиш учун полярограммаларнинг тўғри чизиқли соҳаларига уринмалар ўтказилади ва улар кесишгунча давом эттирилади. Уринмаларнинг кесишиш нуқталари баландлиги (h) асосида $E_{1/2}$ қиймат аниқланади. Бунинг учун $h/2$ нуқтадан абсцисса ўқига полярограмма билан кесишадиган параллел ўтказилади. Параллелнинг полярограмма билан кесишган нуқтасидан абсцисса ўқига перпендикуляр туширилади. Ушбу перпендикулярнинг абсцисса ўқи билан кесишиш нуқтаси ярим тўлқин потенциалига тўғри келади (23.7-чизма).

Текшириладиган модданинг ярим тўлқин потенциали асосида сифатий таҳлил ўтказилади. Бунинг учун тегишли қўлланмаларда келтирилган $E_{1/2}$ қийматлари билан тажрибавий $E_{1/2}$ қийматларнинг бир хил шароитда олинган бўлишига аҳамият берилади, чунки таҳлилни ўтказиш шароити ўзгарса, бу қиймат ҳам ўзгаради. Агар, масалан, жадвалда келтирилган қиймат тўйинган каломель электроди иштирокида олинган бўлиб, текшириш бошқа электрод иштирокида ўтказилган бўлса, бошқа барча шартлар бажарилганда ҳам ўлчанган қиймат ёрдамида тегишли моддани аниқлаб бўлмайди.



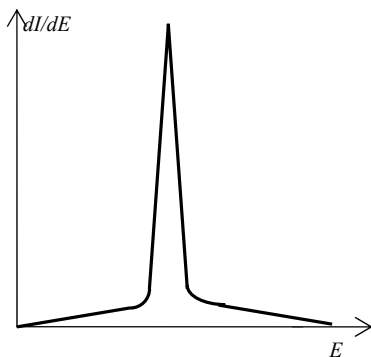
баландлиги ва ярим тўлқин потенциални аралашманинг полярограммаси баландликларини аниқлаш.

Бундай вақтда эритмага таллий (I) сульфатнинг эритмаси қўшилиб, аралашманинг полярограммаси тузилади. Таллийнинг нормал каломель электродига нисбатан ярим тўлқин потенциали эритма таркибидан қатъий назар $-0,49$ В. Ушбу қиймат ёрдамида текшириладиган модданинг ярим тўлқин потенциални нормал каломель электродига кўра аниқлаш мумкин.

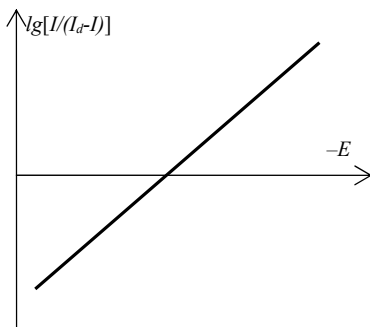
23.2.8. Полярографик тўлқиннинг баландлигини аниқлаш. Полярографик тўлқиннинг баландлиги миқдорий катталиқ бўлганлиги учун уни аниқлаш муҳимдир. Полярографик тўлқиннинг баландлигини аниқлаш учун бир неча усуллардан фойдаланиш мумкин. Бу усуллар полярограмманинг шаклига боғлиқ.

Энг аниқ усул олдин тоза фоннинг ва сўнгра фон билан деполяризаторнинг бир хил шароитдаги полярограммаларини тузишдан иборат. Тузилган полярограммалар асосида муайян бир потенциалда фон ва деполяризаторнинг тўйинган токи орасидаги фарқ I_d аниқланади (23.7 ва 23.8-чизмалар). Агар эритмада бир нечта модда бўлса, иккинчи модда тўлқинининг баландлигини аниқлашда далабки тўғри чизиқли соҳа сифатида биринчи модданинг тўйинган диффузион токига тўғри келадиган соҳа олинади (23.8-чизма).

Агар полярограмма дифференциал шаклда ($dI/dE-E$) тузилган бўлса, полярографик тўлқин баландлиги ўрнида чўккиннинг баландлиги ўлчанади (23.9-чизма).



22.9-чизма. Дифференциал полярограмма.



22.10-чизма. Чизма усулида электронлар сонини аниқлаш.

Шу тартибда ҳар бир модда учун тўлқиннинг баландлиги ва у асосда ярим тўлқин потенциали топилади. Бироқ ҳар бир тўлқин битта моддага тўғри келмасдан, икки ёки ундан ортиқ моддага (ионга) тўғри

келиши ҳам мумкин. Агар моддаларнинг ярим тўлқин потенциаллари фарқи $0,1 B$ ва ундан кичик бўлса, тўлқиннинг бир ёки бир неча модаларга тўғри келиш масаласини (бир жинслилигини) аниқлаш жуда муҳимдир. Тўлқиннинг бир жинслилигини аниқлаш учун унинг $E_{1/2}$ қиймати чизмадан олиниб, бу қийматнинг қайси модаларга ёки ионга тўғри келиши жадвал ёрдамида топилади.

Агар берилган шароитда $E_{1/2}$ қиймат иккита модаларга (А ва В) тўғри келса, ёки ушбу модалар $E_{1/2}$ қийматларига яқин бўлса, *полярограмманинг бир жинслилигини* аниқлаш учун қуйидаги усуллардан бири қўлланилади: 1. А ва В модалардан бирини қийин эрийдиган чўкма ҳолида чўктиргандан кейин эритманинг полярограммасини тушириш керак. Агар текширилаётган тўлқин полярограммадан тўлиғича йўқолса, у бир жинслидир, акс ҳолда бир жинсли эмас. 2. Ионлардан бирини комплексга боғлагандан кейин унинг қайтарилиш потенциали янада манфийроқ соҳага силжийди. Агар тўлқин тўлиғича силжиса ёки мутлақо ўзгармаса, у бир жинслидир. Агар тўлқин қисман силжиса, демак, у бир жинсли эмас. 3. Ионларни ёки улардан бирини пастрок оксидланиш даражасигача қайтариш лозим. Масалан, эритмада темир (III) ($E_{1/2} = -0,12 B$) нинг миқдори кўп бўлса Pb^{2+} , Zn^{2+} ёки бошқаларни аниқлаш мумкин эмас. Агар темир (III) иони темир (II) ионигача ($E_{1/2} = -1,35 B$) қайтарилса, уларни аниқлаш мумкин.

23.2.9. Деполяризаторнинг концентрациясини аниқлаш. Полярографик миқдорий таҳлилда деполяризатор концентрациясини аниқлашнинг бир неча усуллари мавжуд. Булар қаторига ҳисоблаш, даражалаш чизмаси, стандартлар ва қўшимчалар усуллари киради.

23.2.9.1. Ҳисоблаш усулида Илькович тенгламасидаги I_d , $m^{2/3}$ ва $\tau^{1/6}$ қийматлар тажрибада аниқланади. Бунинг учун, энг аввало, миллиметрларда ифодаланган тўлқиннинг баландлигини амперларга ўтказиш керак. Ушбу масалани ҳал қилиш учун гальванометрнинг максимал сезгирлиги аниқланади. $m^{2/3}$ қиймат $\tau^{1/6}$ вақтда томган 10 та томчининг массасини ўлчаш орқали аниқланади. Бу усул анча вақт талаб этади, ўлчаш бир хил ҳароратда бажарилиши кераклиги ва D қийматнинг ноаниқлиги туфайли у фақат назарий аҳамиятгагина эга.

23.2.9.2. Даражалаш чизмаси усули бир хил моддаларнинг кўп сонли эритмаларини таҳлил қилишда ишлатилади. Энг аввало, текшириладиган модалар эритмасининг полярограммаси тузилади. Полярографик тўлқиннинг баландлиги сантиметрларда ўлчаниб, қайд қилинади. Сўнгра текшириладиган эритманинг турли хил концентрацияли стандарт эритмалари унинг қийматини тоза нусхасидан тайёрланади. Ҳар бир стандарт эритманинг полярограммаси тузилиб, полярограмманинг баландлиги ўлчанади. Стандарт эритмаларнинг ҳар бири учун олинган

қийматлар асосида даражалаш чизмаси (тўлқин баландлигининг концентрацияга боғлиқлиги) тузилади. Ушбу чизма ёрдамида текшириладиган эритманинг концентрацияси аниқланади. Агар деполяризатор қайтмас электр кимёвий системага мансуб бўлса, тўйинган диффузион ток (I_d) билан концентрация орасида тўғри чизикли боғланиш бўлмайди, чизмада бурилиш кузатилади. Агар даражалаш чизигини чизганда концентрациялари ўзаро яқин бўлган кўп сонли эритмалар ишлатилган бўлса, бу усулдан маълум аниқликда фойдаланиш мумкин. Даражалаш чизмаси усулидан фойдаланганда бир қатор қоидаларга риоя қилиш керак. Текшириладиган эритма ва стандарт эритмаларнинг полярограммалари бир хил шароитда, шу жумладан, бир хил ҳароратда тузилиши керак. Стандарт эритмалар ва текшириладиган эритмадаги бефарқ электролитнинг таркиби ва концентрацияси қатъий бир хил бўлиши керак. Бундан ташқари, ушбу даражалаш чизмасидан фойдаланиладиган ҳамма таҳлилларда капиллярнинг тавсифи ўзгармас бўлиши керак, чунки I_d бу қийматга мутаносиб боғланган. Амалда бу талабларни қатъий бажариш осон эмас.

23.2.9.3. Стандартлар усулининг негизида тўйинган диффузион токнинг (тўлқин баландлигининг) концентрацияга мутаносиблиги ($I_d=kc$) ётади. Бу усулда текшириладиган модда эритмасининг ва стандарт эритманинг полярограммалари тузилади, сўнгра уларнинг баландликлари ўлчанади. Ўлчанган қийматлар асосида текшириладиган эритманинг концентрацияси аниқланади. Агар текшириладиган эритма полярограммасининг баландлиги h_x , стандарт эритма полярограммасининг баландлиги h_{cm} ва бу стандарт эритманинг концентрацияси c_{cm} бўлса, текшириладиган эритманинг концентрацияси c_x қуйидагича топилади:
$$c_x = \frac{h_x}{h_{cm}}.$$

Бу усулда c_x нинг c_{cm} га яқин бўлиши, текшириш қатъий бир хил шароитда (фон электролитлари, ҳарорат) ўтказилиши шарт. Ана шу ҳолдагина аниқ натижалар олиниши мумкин. Бу усул кам сондаги таҳлилларни ўтказгандагина қулайдир.

23.2.9.4. Қўшимчалар усулида текшириладиган модда эритмасининг концентрацияси аниқланиши учун, аввало, ушбу эритманинг муайян фон эритмасидаги полярограммаси тузилади ва бу полярограмманинг баландлиги аниқланади. Сўнгра шу эритмага тегишли модданинг аниқ концентрацияли стандарт эритмасидан томчилаб шунча миқдор қўшилади, бунда тўлқиннинг баландлиги тахминан икки марта ошсин. Агар текшириладиган модда полярограммасининг баландлиги h_x ва полярограмманинг стандарт эритма қўшилгандан кейинги баландлиги h бўлса, текшириладиган эритманинг концентрацияси

c_x куйидаги тенглама ёрдамида ҳисобланади:

$$c_x = \frac{h_x c_{cm}}{h_o + \frac{V_x}{V_{cm}}(h_o - h_x)},$$

бу ерда c_{cm} – стандарт эритманинг концентрацияси, моль/л; V_x – текшириладиган модда эритмасининг ҳажми, мл; V_{cm} – кўшилган стандарт эритманинг ҳажми, мл. Бу усул стандартлар усулига ўхшаш бўлиб, ундан афзаллиги шундаки, бир хил таркибли фон талаб этилмайди, чунки стандарт эритманинг концентрацияси, одатда, анча катта бўлганлиги учун ундан текшириладиган эритмага фақат бир неча томчи кўшилади, натижада бўғиндаги эритманинг умумий ҳажми ва, бинобарин, фоннинг таркиби ва концентрацияси амалда ўзгармайди.

23.2.10. Электр кимёвий реакцияда иштирок этувчи электронлар сонини аниқлаш. Полярографик тўлқин тенгламасидан фойдаланиб, электр кимёвий реакцияда иштирок этувчи электронларнинг сонини аниқлаш ва бу билан электрод реакциясининг механизмини ўрганиш мумкин. Полярографик тўлқин тенгламаси $y=a+bx$ тўғри чизиқли тенгламага ўхшаганлиги учун у 23.10-чизмадагидай ифодаланади. Бу тўғри чизиқ бурчагининг котангенси $ctgx=\theta/n$ ёрдамида қайтар система-лардаги электронларнинг сонини аниқлаш мумкин. Қайтмас система-лар учун тажрибада аниқланган электронлар сони электронларнинг ҳақиқий сонидан кам бўлади, чунки полярографик эгри чизиқнинг кескинлиги ўтиш коэффициентига боғлиқ бўлади.

23.3. Дифференциал полярография. Дифференциал ёки ҳосила полярографияси усулида $dI/dE-E$ боғланиш ўрганилиб, унда полярографик эгри чизиқ ўткир чўққига эга бўлади (23.9-чизма). Бу чўққининг абсцисса ўқига нисбатан ўрни деполаризаторнинг $E_{1/2}$ қийматига тўғри келади. Чўққининг баландлиги бўйича юқоридаги усуллардан бири ёрдамида деполаризаторнинг концентрацияси аниқланади. Дифференциал полярографиянинг умумий тамойили куйидагиларга асосланган.

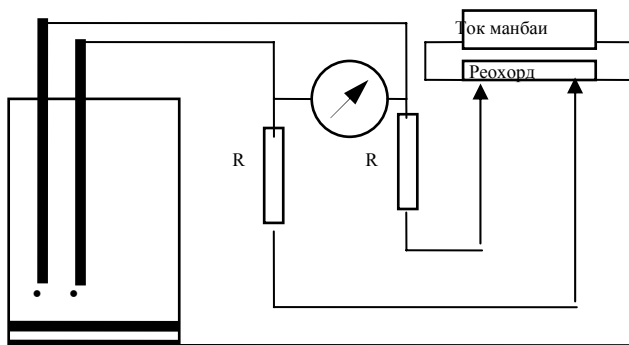
Полярографик тўлқин тенгламасидан I_d ни топсак:

$$I = \frac{I_d}{1 + \exp\left[\frac{\theta}{n}(E - E_{1/2})\right]}$$

ҳосил бўлади. Бу тенгламани $E=E_{1/2}$ бўлганда E бўйича дифференциалласак: $\left(\frac{dI}{dE}\right)_{E=E_{1/2}} = \frac{I_d n}{4}$ ҳосил бўлиб, ундан кўринадики, dI/dE

ҳосиланинг максимумга тўғри келадиган потенциали E ушбу модданинг ярим тўлқин потенциалига ($E_{1/2}$) мос келади. Чўққининг баландлиги (dI/dE) тўйинган диффузион токка мутаносибдир. Дифференциал полярография усули ярим тўлқин потенциаллари яқин бўлган ионлар-

нинг аралашмаларини аниқлаш имконини беради. Масалан, 2 М KNO_3 мухитида ушбу усул ёрдамида қўрғошин (II) ($E_{1/2} = -0,44 \text{ В}$) ва таллий (I) ($E_{1/2} = -0,50 \text{ В}$) ионлари аралашмасини аниқлаш мумкин. Бу усулда чўққининг баландлиги бевосита полярография усулига кўра аниқ топилади, чунки бунда қолдиқ токнинг таъсири кузатилмайди. Буларнинг ҳаммаси дифференциал усулнинг афзаллигини таъминлайди ва унинг ажрата олиш қобилиятини бир тартибга оширади.



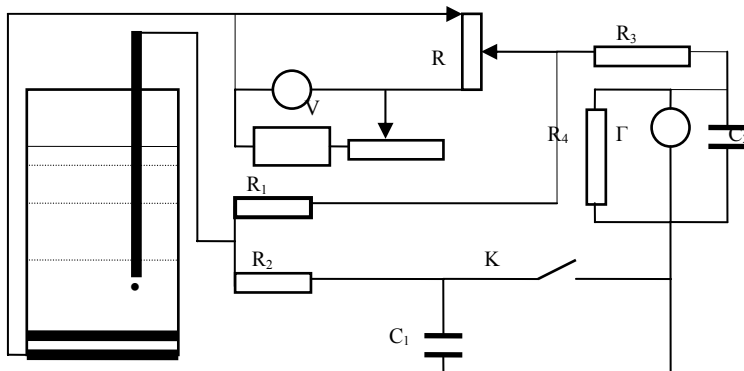
23.11-чизма. Иккита томчилайдиган электродли дифференциал полярографнинг тузилиши.

Дифференциал эгри чизиклар олишнинг бир неча усуллари мавжуд. Бу усуллардан бири чизма тузишда dI/dE – нисбатни ҳар бир E қиймат учун ҳисоблашдан иборат. 1940 йилда Я.Гейровский тавсия этган иккита томчилайдиган электроддан иборат бўлган усулда электролитик бўғинга иккита симоб электроди туширилиб, уларнинг томчилаш даври мувофиқлаштирилади. Электродлардан бирига иккинчисига нисбатан $5 \div 10 \text{ мВ}$ фарқ қиладиган потенциал берилади. Натижада электродлардаги ток кучи бир-биридан dI қийматга фарқ қилади. Асбобнинг схемаси 23.11-чизмада келтирилган.

Бир хил қаршиликлар (R) орқали ҳар хил ток ўтганда қаршиликларнинг охирида ҳар хил потенциаллар вужудга келади. Электродларга уланган гальванометр ушбу фарқни кўрсатади. Кузатиладиган бу фарқ амалда dI/dE га тўғри келади. Дифференциал полярографик усулнинг битта томчилайдиган электрод ишлатиладиган усули ҳам мавжуд бўлиб, бу усулда дифференциал эгри чизик конденсаторлар ишлатиш ёрдамида ҳосил қилинади. Асбобнинг схемаси 23.12-чизмада тасвирланган.

C_1 конденсатор, R_3 қаршилик ва G гальванометр табақалайдиган занжир бўлиб ҳисобланади. R_1 ва R_2 қаршиликлар полярограф, R_4 қаршилик ва C_2 конденсатор гальванометрнинг занжирларидир. Гальванометрнинг занжири осцилляционий йўқотиш учун хизмат қилади.

23.4. Фарқли полярография усулида (Семерано, 1942 й.) қолдик ток, эриган кислород ва сиғим ток таъсири тўлиғича йўқолади. Усулда иккита электролитик бўғин ишлатилиб, уларда томчиладиган симоб электродлари уйғунлаштирилган. Бўғинлардан бирига фақат фон электролити, иккинчисига эса фон ва таҳлил қилинувчи модда эритмаси солинади.



23.12-чизма. Битта томчиладиган электродли дифференциал полярографиянинг тузилиши.

Ҳар иккала бўғинга бир хил кучланиш берилади ва ушбу бўғинлар орасидаги токнинг фарқи ўлчанади. Полярограммада фақат текшириладиган модданинг қайтарилиш токи қайд қилинади, чунки ҳар иккала бўғинда бир хил фон эритмаси бўлганлиги учун кислороднинг ва бошқа бегона моддаларнинг тўлкини, ҳамда сиғим тоқлари ўзаро бартараф қилинади. Буларнинг ҳаммаси усул сезувчанлигининг 10^{-7} М бўлишини таъминлайди.

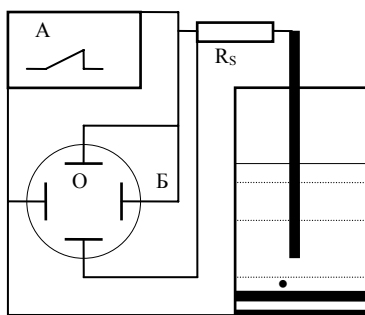
23.5. Инверсион вольтамперометрия. Инверсион вольтамперометрия усули адабиётларда бир неча (анодда эритиш полярографияси, узлуксиз ўзгарувчи потенциалли анод вольтамперометрияси, йиғувчи амальгамали полярография каби) номлар билан аталади. Усулнинг моҳияти шундаки, аввало, эритмадаги аниқланадиган модда электрод сиртида тўпланади, сўнгра электродга ўзга ишорали ўзгармас потенциал берилади, натижада электродда тўпланган модда эрийди. Моддани тўплаш учун, агар у мусбат зарядланган бўлса, катод жараёни, анион ёки органик модда бўлса, анод жараёни ишлатилади. Аниқлаш учун тескари жараён қўлланилади. Инверсион вольтамперометриянинг сезувчанлиги классик полярографиядан кўра 2÷3 тартиб юқори бўлиб, 10^{-7} ÷ 10^{-9} М га тенг. Электродга тўпланган моддани электролитик эритиш натижасида ўзига хос вольтамперометрик чизик ҳосил бўлади. Вольтамперограммадаги ўткир чуқурчанинг ўрни модданинг табиати-

га (*сифатий катталик*), унинг чуқурлиги эса концентрациясига тўғри келади. Инверсион вольтамперометрия усулида концентрловчи электрод сифатида турғун симоб томчиси, қаттиқ металл, графит, томчилайдиган амальгама, амальгамаланган (юпка қаватли) электродлар ишлатилади. Томчилайдиган амальгамали электрод вольтамперометрияда Лингейн (1939 й.) томонидан қўлланилиб, унда аниқланадиган модданинг симоб билан ҳосил қилган суюлтирилган ($\sim 10^{-3}$ %) амальгамаси ишлатилади. Электродни анод бўйича кутблаганда анод тўлқини ҳосил бўлади, бу тўлқиннинг баландлиги бўйича таҳлил қилинадиган модданинг концентрацияси аниқланади. Амальгамаланган қаттиқ электродли усулларнинг сезувчанлиги турғун симоб томчиси ишлатиладиган усулга кўра 1÷2 тартиб юқоридир. Турғун симоб томчиси ишлатиладиган инверсион вольтамперометрия усули *инверсион полярография* деб юритилади. Инверсион вольтамперометрияда максимал ток ўлчанади. Бу токнинг қиймати Шевчик-Рендлс тенгламаси ёрдамида қуйидагича ифодаланади: $I_{max} = KsD^{1/2}n^{3/2}v^{1/2}c$, бу ерда s – электроднинг сирт юзаси, K – доимий сон, v – потенциалнинг ўзгариш тезлиги. Усулнинг сезувчанлиги электролиз вақти, электроднинг сирт юзаси, эритмани аралаштириш тезлиги ва электроднинг потенциалига боғлиқ. Электроднинг сирт юзаси қанча кичик бўлса, унда ажратилган металлнинг концентрацияси шунча катта бўлади. Электр контакти бўлмаган томчилайдиган симоб электродидан симоб томчиси олинади ва кумуш ёки платинага ёпиштирилади. Бунинг учун тефлон идишча электрод томонга бурилади ва симоб кумуш ёки платинага тегизилади. Натижада симоб томчиси шиша найдаги кумуш ёки платинанинг учига мустаҳкам ёпишади. Эритмани аралаштирганда бу томчи узилиб тушмайди. Уни узиб тушириш учун электрод секин чертилади. Томчи ёпиштирилгандан кейин аралаштиргич уланади. Сўнгра электродга аниқланадиган ионнинг ярим тўлқин потенциалига кўра бир мунча манфийроқ (одатда, бир неча *децивольт*) потенциал берилади. Муайян аниқ вақт давомида (10^{-7} М ва ундан зиёд концентрация учун *5 мин*, 10^{-8} М учун *15 мин*, 10^{-9} М учун *60 мин*) электролитик концентрлаш ўтказилади. Бу вақт ичида барча модда электродда ажралмайди. Электролиз тугагандан кейин аралаштириш тўхтатилади ва эритма *30 сек* давомида тинч ҳолатда қолдирилади, сўнгра электроднинг потенциали аста-секин бир хил тезликда дастлабки (электролиз давридаги) қийматидан анод (анионлар аниқланганда катод) соҳаси томон йўналтирилади, бунда полярограммада модданинг оксидланиш токи кузатилади. Инверсион вольтамперометрия усули металл ионларини, галогенидларни, сульфидларни (кам эрийдиган чўкма ҳолида) электрод сиртида тўплаб аниқлаш учун қўлланилиши мумкин. Бу усул асо-

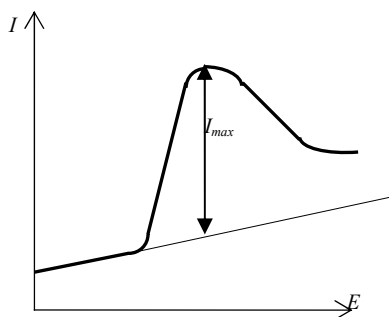
сий киришмаларнинг $10^{-9} \div 10^{-10}$ моль/л миқдорини ҳам аниқлаш имконини беради. Вольтампер эгри чизиқлар полярограммаларга мос келади.

23.6. Осциллографик вольтамперометрия. Осциллографик вольтамперометрия усулида электрод поляризациясининг кучланиш, ток ёки кучланиш импульси таъсиридан ўзгариши осциллограф ёрдамида қайд қилинади. Поляризациянинг шартлари асосида потенциостатик ёки гальваностатик ва кўп занжирли (циклик) осциллографик вольтамперометрия усуллари мавжуд. Кўпинча, осциллографик вольтамперометрия усулларида симоб электродлари ишлатилгани учун усулнинг бу кўриниши осциллографик полярография деб аталади. Осциллографик полярография классик полярографиядан қуйидагилар билан фарқ қилади. Классик полярографияда электрод потенциали тахминан $0,01$ В/сек тезлик билан ўзгарса, осциллографик полярографияда кучланиш ҳар *сек* да бир неча ўн вольт қийматга ўзгаради. Бу ҳол электродларда жуда тез (10^{-7} сек) содир бўладиган ходисаларни ўрганиш ҳамда сезувчанликни ошириш имконини беради, чунки осциллограммада кузатиладиган максимал ток диффузион токдан анча каттадир.

23.6.1. Потенциостатик осциллографик полярография. Осциллографик полярографиянинг бу кўринишида (Матесон, Николс, Миллер, 1939 й.) қўтлаш кучланишининг тезлиги 1 В/сек ва ундан ортиқ бўлганда, токнинг ўзгаришини осциллограф ёрдамида кузатиб, битта симоб томчисининг яшаш даврида бир ёки бир неча полярограмма олиш мумкин. Осциллографик полярографнинг тузилиши 23.13-чизмада келтирилган.



23.13-чизма. Осциллографик полярографнинг тузилиши.



23.14-чизма. Осциллополярграмма.

Осциллополярграфнинг тузилиши классик усул полярографининг тузилишига ўхшайди. Бунда батарея ўрнида аррасимон чизиқли

ўзгарадиган кучланиш бериш манбаси (А) ишлатилади. Гальванометр ёки ўзи ёзар асбоб ўрнида бўғинга (Б) кетма-кет равишда R_s қаршилик орқали осциллограф (О) уланган. Осциллографнинг горизонтал пластинкаларига кучайтирилган бўғин потенциали берилади. Натижада осциллограф экранда токнинг потенциалга боғлиқлик эгри чизиги пайдо бўлади. Осциллограмманинг кўриниши 23.14-чизмада тасвирланган. Осциллограмманинг чўққисига тўғри келадиган потенциал деполяризаторнинг табиатини (*сифат таҳлили*), чўққининг баландлиги эса концентрациясини (*миқдорий таҳлил*) аниқлаш учун хизмат қилади. Паст кучланишда электр кимёвий жараён содир бўлмайди, токнинг қиймати қолдиқ ток билан белгиланади. Электр кимёвий реакция содир бўладиган кучланишга яқин бўлган қийматлардан бошлаб электролит сиртида деполяризаторнинг концентрацияси ошади ва бўғиндан ўтадиган ток кўтарилади. Шу билан биргаликда диффузия кўлами эритманинг ичкарасига силжиб, токнинг ортишига қаршилик қилади. Муайян кучланишдан бошлаб, диффузиянинг токка таъсири жуда кучайиб, ток кучи қиймати максимумдан кейин туша бошлайди. Максимал токнинг тенгламаси (Шевчик-Рендлс) осциллографик полярография усули учун $I_{max} = KsD^{1/2}n^{3/2}v^{1/2}c$ шаклида ифодаланади.

Вяселев максимал ток учун куйидаги тенгламани тавсия қилди:

$$I_{max} = \frac{0,447sc}{1 + 0,364\sqrt{\frac{nFE_u}{RT}}} \sqrt{\frac{(nF)^3 v \sqrt{D}}{RT}}$$

Бу тенгламадан кўринадики, I_{max} қиймат кутбловчи кучланишнинг ўзгариш тезлиги v , деполяризаторнинг концентрацияси c ва электроднинг сирт юзасига боғлиқ. Томчиладиган симоб электроди ишлатилганда, симоб томчиси юзасининг ўзгариши натижасида пайдо бўладиган таъсири йўқотиш учун аррасимон импульсли ток томчи узилишидан бевосита олдин берилиши керак. Максимал ток соҳасига тўғри келадиган потенциалнинг қиймати Вяселев томонидан куйидагича изоҳланган: $E = E_{1/2} - \frac{1,1RT}{nF} - 0,978\sqrt{\frac{RT E_u}{nF}}$.

Максимал токка тўғри келадиган кучланиш ушбу тенгламага кўра, кутбланиш кучланиши E_u импульси даражасига боғлиқ ва $E_{1/2}$ сингари сифатий катталик бўлмайди. Осциллографик полярографиянинг сезувчанлиги 10^{-6} М бўлиб, уни ошириш учун инверсион полярография усулини қўллаш мумкин. Сизим токининг таъсирини камайтириш ва усулнинг ажрата олиш қобилиятини ошириш учун классик полярографиядаги сингари усулнинг дифференциал ва фарқли кўринишларидан фойдаланилади.

23.6.2. Импульс полярография. Осциллографик импульс поляро-

графия сиғим токи ва диффузион токни ўзаро ажратиш усулларининг такомиллашган кўринишидир. Полярографияда усулнинг сезувчанлигини чеклайдиган асосий тўсиқ сиғим токидир. Шунинг учун ушбу сиғим токни камайтириш ёки йўқотиш муҳим аҳамиятга эга. Бу масалани ҳал этиш учун бўғинга тўғри бурчакли сакраб ўзгарадиган кутблаш потенциали берилади. Сакраш бошланганидан бироз вақт ўтгач, ток қисқа муддат ичида ўлчаниши зарур. Оқибатда сиғим ток $\exp(-t/RC)$ қонуният бўйича сўнади, диффузион ток эса $t^{1/2}$ қонуният бўйича, яъни диффузион ток сиғим токдан секинроқ сўнади. Ҳозирги вақтда усулнинг бевосита ва дифференциал кўринишлари мавжуд. Бундан ташқари импульс полярографиянинг учбурчак импульсли (Фогель), трапециал импульсли (Валенса) ва бошқа турлари ҳам мавжуд.

23.6.3. Гальваностатик осциллографик полярографияда бўғинга бир неча *мегаом* қаршилик орқали ток берилади. Электрод потенциаллари фарқи кучайтирилгандан кейин осциллографнинг вертикал пластинкаларига берилади. Горизонтал пластинкаларга эса ўзгарадиган потенциал берилади. Осциллограф экранида ишчи электрод потенциалнинг вақтга боғлиқлиги чизмаси тасвирланади. Гальваностатик осциллографик полярографияда токнинг турли хил импульсли шакллари ишлатилади.

23.6.4. Хронопотенциометрия тўғри бурчакли ток импульсининг бир импульсли усули бўлиб, унда томчилайдиган симоб электродига токнинг қисқа импульси томчининг узилиши олдидан берилади. Олдин электроднинг потенциали кескин (23.15-чизма) ўзгаради (қўш электр қаватининг зарядланиши), сўнгра потенциалнинг ўзгариши токнинг электр кимёвий реакцияга сарфланиши туфайли секинлашади. Электрод олди қаватидаги деполяризаторнинг зарядсизланишидан кейин потенциал яна кескин ортади. Деполяризаторнинг тўлиқ зарядсизланиши учун кетган вақт *ўтиш вақти* деб аталади ва у Сенд тенгламаси ёрдамида қуйидагича ифодаланади: $\tau^{1/2} = (\pi D)^{1/2} n F c$.

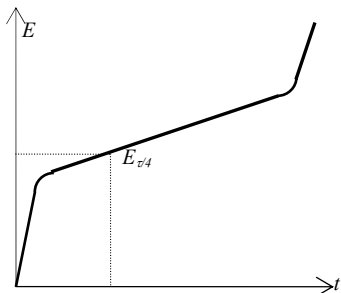
Сенд тенгламасидан кўринишича, ўтиш вақти $I = \text{const}$ бўлганда ва муайян диффузия коэффициентида концентрацияга мутаносибдир: $\tau^{1/2} = kc$.

Қайтар электр кимёвий реакция учун хронопотенциометрик эгри чизикнинг қуйидаги тенгламасини ёзиш мумкин: $E = E_{t/4} + \frac{\theta}{n} \lg \frac{\tau^{1/2} - t^{1/2}}{t^{1/2}}$.

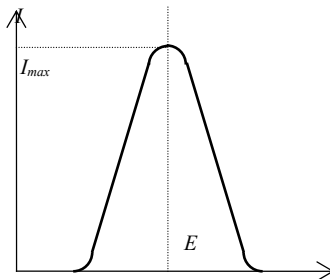
Бу тенгламадан кўринишича $t = \tau/4$ бўлганда $E = E_{1/2}$ бўлади ва бу потенциал *тўлқиннинг чорак потенциали* деб аталади, у сон жиҳатидан полярографик ярим тўлқин потенциалига тўғри келади ва берилган модда учун сифатий катталикдир.

Хронопотенциометрия таҳлилий мақсадларда кам қўлланилади,

чунки бу усул мураккаб асбоблар ишлатишни талаб этади, аралашмаларни аниқлашга эса кўп вақт кетади. Хронопотенциометриянинг айрим афзалликлари ҳам бор. Баъзи моддаларни таҳлил қилиш учун бир неча *сек* вақт талаб қилинади холос. Бу усул, асосан, анод соҳасини текшириш учун қўлланилади, чунки бу соҳада симоб оксидланади.



23.15-чизма. Хронопотенциограмма.



23.16-чизма. Квадрат тўлқинли полярографиянинг вольтампер эгри чизиғи.

23.7. Ўзгарувчан токли вольтамперометрия. Моддаларнинг кичик концентрацияли эритмаларини аниқлашда асосий халакит берувчи тўсиқ – сиғим токи эканлиги ва унинг таъсири электродларга ўзгарувчан ток берилганда тўлиғича йўқолиши юқорида айтилган эди.

Ўзгарувчан токда ишлайдиган полярографик усулларга осциллографик полярографиядан ташқари квадрат тўлқинли, вектор, амплитуда ўзгаришли, иккинчи гармоникадаги ва бошқа полярографик усуллар қиради.

23.7.1. Квадрат тўлқинли полярографияда электродларга чизикли ўсадиган ўзгармас ток билан биргаликда тўғри бурчакли шаклга эга бўлган квадрат тўлқинли ўзгарувчан ток берилади. Одатда, ўзгарувчан токнинг амплитудаси 20-500 мВ атрофида бўлади, бу $\Delta E < RT/nF$ шартга жавоб бериши ва токнинг ўзгариш даври (2δ) томчининг яшаш давридан (τ) кичик, яъни $\delta < \tau$ бўлиши лозим. Агар текшириладиган система қайтар бўлиб, ўнгга ва чапга силжиган реакцияларнинг тезликлари катта бўлса, биринчи ярим даврда электродда қайтарилыш жараёни, иккинчи ярим даврда эса оксидланыш жараёни содир бўлади. Бу вақтда эритма – электрод чегарасидан ўзгарувчан ток ўтади, бу ток сиғим ва фарадей токлари йиғиндисидан иборат. Одатда, фарадей токи сиғим токидан секинроқ ўзгаради. Агар ўзгарувчан кучланишнинг ҳар бир ярим даври охирида бўғиндан ўтган токни ёзсак,

сиғим токининг қийматини ташлаб юбориш мумкин: $I(E) = \frac{I_{\max}}{ch^2 \xi}$, бу

ерда $I_{\max} = I(E)_{E=E_{1/2}} = kn^2 D^{1/2} E_{sc}$, $\xi = \frac{nF}{RT} (E - E_{1/2})$, $k = \frac{F^2}{4RT} \Delta E \sqrt{\frac{1}{\theta\pi} \Sigma(-1)^m \frac{1}{\sqrt{m+\beta}}}$,

$\beta = \frac{t}{\delta = 0,95} - 1$ ($0 < t < 1$), t – текширилаётган ярим даврнинг бошидан

ўлчаш пайтигача ўтган вақт.

$I(E) = \frac{I_{\max}}{ch^2 \xi}$ тенгламадан кўринишича, полярограмма кўнфироксимон

шаклдан иборат бўлиб, унинг максимуми $1/ch^2 \xi$ га тўғри келади (23.16-чизма). Қайтар реакция учун чўққи потенциали E_{max} сон жиҳатидан $E_{1/2}$ га тўғри келади. I_{max} эса модданинг концентрациясига мутаносибдир. Квадрат тўлқинли усулнинг сезувчанлиги қайтар жуфтлар учун $5 \cdot 10^{-8}$ М; қайтмас жуфтлар учун эса $2 \cdot 10^{-6}$ М. Усулнинг ҳал қила билиш қобилияти $\Delta E \sim 50$ мВ.

23.7.2. Вектор полярография квадрат тўлқинли полярографиядан шу билан фарқ қиладики, бу усулда электродга квадрат тўлқинли кучланиш ўрнига синусоидал кучланиш берилади. Сиғим токидан фойдали хабарни ажратиш учун вектор усули қўлланилади. Вектор полярографияда ўзгармас кутблалаш токи секин ўзгаради, доимий токнинг ўзгариши $\Delta E = E_0 \sin \omega t$ қонуниятга бўйсунди, унинг амплитудаси $\Delta E < RT/nF = 25$ мВ. Қайтар реакция учун бўғиндан ўтадиган тўлиқ ток I куйидаги йиғиндидан иборат: $I = I_+ + I_\phi + I_c$, бу ерда I_+ – ўзгармас ток; I_ϕ – фарадей токи; I_c – сиғим токи. Ушбу токлардан фақат фарадей токи фойдали бўлиб, сиғим токини йўқотиш керак. Фарадей токи куйидагича ёзилиши мумкин:

$$I_\phi = I_{\phi M} \sin(\omega t + \psi) = I_{\phi M} \frac{\sqrt{2}}{2} \sin \omega t + I_{\phi M} \frac{\sqrt{2}}{2} \cos \omega t,$$

бу ерда $I_{\phi M}$ – фарадей токининг амплитудаси; ψ – фазовий бурчак ($\psi = 45^\circ$). Сиғим токи $I_c = I_{cM} \sin(\omega t + 90) = I_{cM} \cos \omega t$, бу ерда I_{cM} – сиғим токининг амплитудаси. Фазавий детектор ёрдамида фарадей токи сиғим токидан ажратилади. $I_\phi = I_{\phi M} (\sqrt{2}/2) \sin \omega t$ нинг E га боғлиқлиги *вектор полярограмма* деб юритилади. Бу полярограмма $I(E) = \frac{I_{\max}}{ch^2 \xi}$

тенглама билан ифодаланиб, 23.16-чизмадаги полярограммага ўхшайди.

Вектор полярография тенграмасида $\sqrt{2}/2$ кўпайтувчи бўлганлиги учун унинг сезувчанлиги шунча қийматга квадрат тўлқинли полярография усулидан кичикдир.

23.7.3. Иккинчи гармоникадаги полярография усулида электродга синусоидал иккиланган частотали (2ω) ўзгарувчан ток берилади.

Бўгин токидан бирор гармоник қисмини ажратсак, ажратилган қисмнинг ўзгариш қонуни электрод потенциалининг тўғри чизиқли ўзгаришида муайян гармоника ҳолида бўлади. Бу усулнинг ажрата олиш қобилияти 10^{-4} га тенг бўлиб, унинг сезувчанлиги 10^{-8} М. Полярограммалар тор чўққили шаклларга эга бўлганлиги ва унинг икки марта такрорланганлиги учун усулнинг ажрата олиш қобилияти ошади. Чўққиларнинг баландлиги концентрацияга мутаносибдир.

23.8. Амперометрик титрлаш. Амперометрик титрлаш вольтамперометриянинг титриметрик кўриниши бўлиб, унда титрлашнинг охириги нуктасини топиш учун титрлаш давомида ўзгарадиган тўйинган диффузион ток ўлчанади. Тўйинган диффузион ток билан концентрация орасида $I_d = kc$ боғланиш борлиги олдин кўрсатилган эди. Амперометрик титрлашнинг Я.Гейровский томонидан тавсия этилган (1927 й.) дастлабки кўринишида аниқланадиган моддани титрлаш давомида титрантнинг ҳар бир улушини қўшгандан кейин эритманинг полярограммаси алоҳида-алоҳида кетма-кет туширилади ва шу асосда титрлаш эгри чизиғи чизилиб титрантнинг ҳажми аниқланади. Титрлашнинг охириги нуктасини бундай топиш анча кўп вақтни талаб этади. Шунинг учун Мейер (1936 й.) амперометрик титрлаш тартибига ўзгартириш киритди. У деполяризатор концентрациясининг диффузион токка мутаносиблигидан фойдаланди. Электродга деполяризаторнинг диффузион токи соҳасига тўғри келадиган тегишли ўзгармас потенциал берилса, концентрациянинг ўзгариши диффузион ток ўзгаришига мутаносиб бўлади. Демак, диффузион ток қийматини титрлашнинг ҳар бир нуктасида қайд қилиб, титрлашнинг охириги нуктасини топиш мумкин.

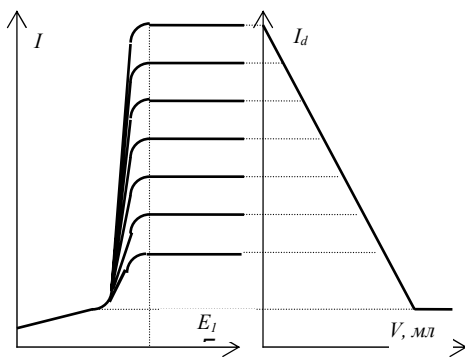
Бугунги кунда амперометрик титрлашнинг ана шу кўриниши ишлатилмоқда. Полярография билан амперометрик титрлаш орасидаги боғланишни 23.17-чизмадан кўриш мумкин.

Амперометрик титрлаш усуллари ишлатиладиган электродлар тизмига қараб қуйидагиларга бўлинади:

- 1) битта индикатор (қутбланган) электродли амперометрик титрлаш;
- 2) иккита индикатор (қутбланган) электродли амперометрик титрлаш (қисқалик учун, *биамперометрик титрлаш*).

Амперометрик титрлаш селектив усуллардан бўлиб, индикатор электродининг потенциали ва эритувчини танлаш асосида бир ёки бир неча таркибий қисмни титрлаш мумкин. Амперометрик титрлашда реакцияда иштирок этаётган моддалардан бири электр актив бўлса етарлидир. Агар барча моддалар электр актив бўлмаса, эритмага махсус электр актив бўлган *индикатор модда* деб аталадиган модда

қўшилади. Бу модда асосий реакция тугаганидан кейин титрант билан реакцияга киришиши зарур. Амперометрик титрлашнинг ўзига хос хусусиятларидан бири шундаки, у барча реакциялар турлари бўйича қўлланилганда ҳам аниқлиги юқоридир. Кўпчилик органик моддаларни аниқлашда уларнинг электрод ва чўкма сиртида адсорбиланиши натижасида хато юзага келади. Бундай вақтда сувсиз эритувчиларни ишлатиш зарур, улар адсорбцияни камайтиради ва кўрсатилган хатони деярли йўқотади. Амперометрик титрлашда индикатор электроди сифатида турли хил металллар (кўпинча, бефарқ, инерт) ишлатилади. Таққослаш электроди сифатида кумуш хлоридли, меркурийодид,



23.17-чизма. Полярография билан амперометрик титрлаш орасидаги боғланишнинг чизма тасвири.

тўйинган каломель ва бошқалар ишлатилади.

Сувсиз эритмаларда титрлаш учун иккита индикатор электродли усул қулайдир. Бунда ҳар иккала индикатор электроди бир эритмага туширилади. Битта индикатор электроди бўлган амперометрик титрлашда таққослаш электродини танлаш муҳим аҳамиятга эга. Айниқса, сувсиз эритувчилар муҳитида титрлашда бунга

алоҳида эътибор бериш керак. Каломель ва кумуш галогенидли электродларни ишлатиш сувдаги эритмаларда яхши натижалар берса-да, сувсиз эритмаларда симоб (I) хлориди эриганлиги ва оксидланиш-қайтарилиш жараёнларида иштирок этганлиги, кумуш галогенидлари эса комплекс ҳосил бўлиш жараёнларини кучайтирганлиги учун ҳам сувсиз эритмаларда титрлаганда таққослаш электроди сифатида платина ёки бошқа бирор металлнинг пластинкасини ишлатиш мақсадга мувофиқдир.

Амперометрик титрлашда фон электролитини танлаш ҳам муҳим бўлиб, у олинган эритувчида яхши эриши, кимёвий ва электр кимёвий жиҳатдан бефарқ бўлиши зарур. Фон электролити титрлаш ўтказиладиган потенциал қийматларида оксидланмаслиги ёки қайтарилмаслиги керак. Амперометрик титрлашнинг ўзига хос хусусиятларидан бири унинг таркибида бир неча моддалар бўлган аралашмаларни ҳам таҳлил қилиш имконини беришидир. Бу усул ёрдамида таркибида 4-5 модда бўлган аралашмани титрлаш мумкин. Агар сувсиз

табакаловчи эритувчилар ишлатилса, усулнинг имкониятлари янада кенгайди. Амперометрик титрлашнинг сезувчанлиги классик полярография усулиникига кўра бир тартиб юқоридир, потенциометрияга нисбатан эса икки тартиб юқори ва 10^{-6} М ва ундан зиёд. Бу усулнинг аниқлиги ҳам потенциометрия усулидан кўра юқори ва хатонинг миқдори 1 % дан ошмайди. Амперометрик титрлашда турли хил кимёвий реакциялардан фойдаланиш мумкин. Масалан, чўктириш, комплекс ҳосил бўлиш, оксидланиш-қайтарилиш, бирикиш ва бошқаларни айтиш мумкин.

23.8.1. Турли омилларнинг ток кучига таъсири.

23.8.1.1. Битта индикатор электродли амперометрик титрлаш.

Битта индикатор электродли амперометрик титрлашда қўшилган титрантнинг миқдорига мос равишда ўзгарадиган тўйинган диффузион ток кучи ўлчанади. Электродларга (кутбланган ва кутбланмаган) бериладиган потенциалнинг қиймати деполяризаторнинг диффузион ток соҳасига мос келиши керак. Тўйинган диффузион ток умумий ҳолда қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $I_d = \frac{nFDc}{\sqrt{D\pi\tau}}$, бу ерда n – электрод

реакциясида иштирок этувчи электронлар сони; F – Фарадей сони ($F=0,9648456 \cdot 10^5$ Кл.моль); s – индикатор электродининг сирт юзаси, $см^2$; D – деполяризаторнинг диффузия коэффициенти, $см^2/сек$; c – деполяризаторнинг концентрацияси, $ммоль/л$; π – айлана узунлигининг диаметрига нисбати ($\pi=3,14159$); τ – электролиз вақти, $сек$. $\sqrt{D\pi\tau}$ қиймат *диффузион қаватнинг дифференциал* (фаркли) қалинлиги деб юритилади ва δ шаклида белгиланади. Индикатор электроди сифатида томчиловчи симоб электроди ишлатилса, диффузион ток Илькович тенграмаси билан ифодаланади. Қаттиқ турғун электрод учун тўйинган диффузион ток қуйидаги ўзгартирилган тенглама билан ифодаланади: $I_d = \frac{nFDc}{\delta}$

Индикатор электродининг материали амперометрик титрлашда муҳим аҳамиятга эга. Электрод материалини танлаш, энг аввало, титрлаш учун қўлланилиши мўлжалланган электрод реакциясига боғлиқ. Агар титрлаш учун қайтарилиш реакцияси қўлланилмоқчи бўлса, симоб ёки амальгама электродлар ишлатиш қулайдир. Оксидланиш реакциялари учун платина ёки графит электроди қўлланилиши мумкин. Платина комплекс ҳосил қилувчилар иштирок этмаса, анодда эримайди. Шунинг учун платина анодида эритувчининг оксидланиши чегарасида ётувчи исталган мусбат потенциални ўрнатиш мумкин. У ёки бу электрод реакцияси учун индикатор электродининг материалини танлашда текшириладиган модданинг берилган эритувчи ва фондаги полярограммаси тузилади.

Индикатор электроднинг юзаси. Диффузион токнинг қиймати электроднинг сирт юзасига мутаносиб эканлигини юқорида кўриб ўтган эдик. Электроднинг сирт юзасини ошириш орқали ток кучи қийматини кўтариш мумкин, бу гальванометр шкаласи бўйича белгилаб олиш аниқлигини оширади ва, демак, нисбий хатони камайтиради. Бироқ шуни унутмаслик керакки, электрод сирт юзасининг оширилиши бир вақтнинг ўзида электролиз туфайли таҳлил қилинадиган модданинг йўқотилишига ҳам олиб келади (бу, айниқса, паст концентрацияларда сезиларлидир). Бундан ташқари, электрод сиртининг ортиши ток кучининг ошишидан ташқари диффузион ток соҳасининг ҳам силжишига олиб келади, бу эса эритмадан ток ўтиш ходисалари билан боғлиқ. Электролиз жараёнига татбиқ этганда Ом қонуни қуйидагича бўлади: $I = \frac{U - (E_a - E_k)}{R}$ ёки $U = E_a - E_k + IR$, бу ерда U – электродга берилган кучланиш, B ; E_a , E_k – анод ва катод потенциаллари, B ; R – эритманинг қаршилиги, Om . Полярографик ва амперометрик ўлчашларда индикатор электроднинг юзаси таққослаш электродиникига кўра анча кичик бўлиши керак. Сирт юзаси катта бўлган таққослаш электродида токнинг зичлиги ниҳоятда кичик бўлади ва унинг потенциали амалда ўзгармайди. Агар индикатор электроди катод бўлиб, таққослаш электроди анод бўлса, $U = E_a - E_k + IR$ тенглама қуйидагича ёзилиши мумкин:

$$U = -E_k + IR + const .$$

Шундай қилиб, ташқаридан берилган кучланишни IR нинг кичик қийматларида катоднинг берилган таққослаш электродига нисбатан потенциали деб қабул қилиш мумкин. Текшириладиган эритманинг қаршилигини камайтириш учун унга бефарқ фон электролити қўшилади. Ток кучи ва қаршилиқнинг қийматлари кичик бўлганда IR қиймат янада кичик бўлади ва уни ташлаб юбориш ҳам мумкин. Бу вақтда берилган кучланиш индикатор электроднинг потенциалига $U = -E_k$ мос келади. Ток кучининг катта қийматларида IR қийматни ташлаб юбориш мумкин эмас ва U қиймат анод ва индикатор электродлари орасидаги потенциаллар фарқига тенг бўлмайди. Шунинг учун ҳам электрод юзаси қанча катта бўлса, IR қиймат ҳам шунча катта бўлади.

Депольризаторнинг концентрацияси. IR қиймат электрод реакциясида иштирок этувчи ионнинг концентрациясига ҳам боғлиқ.

$I_d = kc$ тенгламадан кўринишича, c қанчалик катта бўлса, I_d қиймат ҳам шунча катта бўлади. Кўпчилик моддаларни амперометрик титрлаш натижаларини ўрганиш асосида тажрибада оптимал концентрация (10^{-3} М) аниқланганки, у аниқлаш самарасини ошириш имконини беради. Депольризаторнинг концентрацияси бундан юқорироқ бўлса,

титрлаш эгри чизикларида эгилиш кузатилади. Бу соҳалар таҳлилий аҳамиятга эга бўлмаганлиги учун улар, одатда, эътиборга олинмайди.

Ҳароратнинг тебраниши электрод потенциаллари ва диффузия коэффицентига таъсир этади. Айниқса, диффузион ток қиймати ҳароратга боғлиқдир. Илькович тенгласидаги n дан ташқари барча катталиклар ҳароратга боғлиқ. Шунинг учун ҳам қоникарли натижалар олиш учун амперометрик титрлашда ҳароратни 1°C аниқлигида назорат қилиб туриш зарур.

23.8.1.2. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлашда ҳам индикатор электроднинг материали муҳим аҳамиятга эга. Айрим ҳолларда платина катоди билан бир қаторда берилган кучланишда энгил оксидланадиган металдан анод ишлатиш мақсадга мувофиқдир. Масалан, индикатор электродлари мисдан бўлган амперометрик титрлашда, бир қатор ҳолларда, электр актив моддалардан ташқари электр актив бўлмаган моддалар ҳам аниқланади. Бу усулнинг муҳим хусусияти шундаки, бунда мис анодидан эритмага ва эритмадан қайтарилиб катодга ўтаётган мис ионлари оксидланиш-қайтарилиш жуфтини ташкил этади. Биамперометрик титрлашда иккита бир хил юзали микроэлектродлар орасида потенциалларнинг доимий фарқи сақланади ва улар орасида юзага келадиган ток титрант ҳажми функцияси сифатида ўлчанади. Ток кучининг қиймати Делаксёй таклиф этган тенглама ёрдамида ифодаланади: $I = \frac{nF}{RT} P(1-\lambda)\lambda c$, бу ерда P

– электрод реакцияси билан белгиланувчи мода табиатига боғлиқ бўлган мутаносиблик коэффицентини (анод ва катод жараёнлари учун P қиймат бир хил деб ҳисобланади); λ – титрланиш даражаси. Ушбу тенгламага кўра $\lambda=0,5$ бўлганда ток энг юқори қийматга титрлашнинг ўртасида эришади. Титрлашнинг ҳар бир нуктасида I/I_{max} нисбат қуйидаги тенгламадан ҳисобланиши мумкин: $I/I_{max}=2(1-\lambda)$.

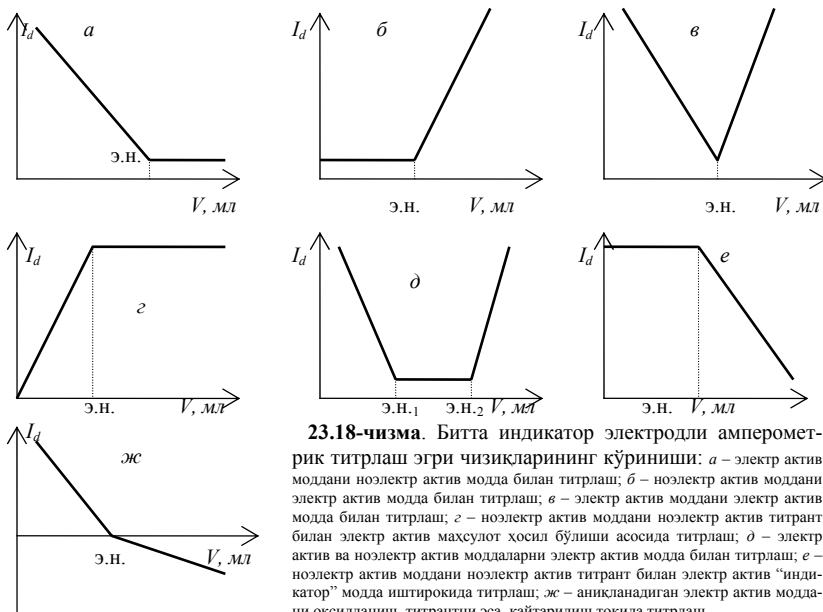
Бу тенглама келтириб чиқарилганда ҳар иккала электроднинг ўлчами ва, бинобарин, улардаги токнинг зичлиги бир хил деб қабул қилинган. Агар электродларнинг ўлчамлари ҳар хил бўлса, эгри чизикнинг шакли сезиларли даражада ўзгаради. Электродлардан бири ўлчамининг камайиши максимумнинг силжишига ва ток кучининг камайишига олиб келади. Қайтар жуфт учун титрлашнинг бошланишида токнинг қиймати катод жараёни билан белгиланади, чунки у эритмада оз миқдорда бўлган модданинг концентрациясига боғлиқ. Электродлар ўлчами бир хил бўлганда ҳар иккала электроддаги токнинг зичлиги бир хилдир. Титрлашнинг иккинчи ярмисида жараён анод ҳодисаси билан белгиланади. Электродлар ўлчамлари ҳар хил бўлса, улардаги ток зичлиги ҳам турлича бўлади. Агар катод кичик

бўлиб, анод катта бўлса, титрлаш ўртасига тўғри келадиган максимум анод соҳаси томон силжийди ва аксинча. Шуни айтиш лозимки, максимумнинг силжиши охириги нуқтанинг ҳолатига таъсир кўрсатмайди, лекин эгри чизикнинг синиш даражасига таъсир кўрсатади.

23.8.2. Деполяризаторнинг табиати ва титрлаш эгри чизиклари. Амперометрик ва биамперометрик аниқлашларда титрлаш эгри чизикларининг кўриниши деполяризаторнинг табиатига мос равишда турлича бўлади.

23.8.2.1. Битта индикатор электродли амперометрик титрлаш. Титрлаш даврида содир бўладиган реакциянинг турига (чўктириш, комплексланиш ёки оксидланиш-қайтарилиш), танланган потенциалда моддалардан қайси бири (аниқланадиган, титрант, реакция маҳсулоти ёки индикатор) электр актив эканлигига боғлиқ равишда амперометрик титрлаш эгри чизикларининг шакли турлича бўлади. Умумий ҳолда, амперометрик титрлашдаги кимёвий реакциянинг тенгламасини куйидагича тасвирлаш мумкин: $A+B \rightarrow C$.

Агар титрланадиган А модда электр актив бўлса, титрлаш эгри чизигининг кўриниши 23.18-чизмада (а) келтирилгандай бўлади. Эквивалентлик нуқтасигача ток кучи камаяди. Эквивалентлик нуқтасидан кейин ток кучи ўзгармайди.



23.18-чизма. Битта индикатор электродли амперометрик титрлаш эгри чизикларининг кўриниши: а – электр актив моддани нозлектр актив модда билан титрлаш; б – нозлектр актив моддани электр актив модда билан титрлаш; в – электр актив моддани электр актив модда билан титрлаш; д – нозлектр актив моддани нозлектр актив титрант билан электр актив маҳсулот ҳосил бўлиши асосида титрлаш; е – электр актив ва нозлектр актив моддаларни электр актив модда билан титрлаш; ж – нозлектр актив моддани нозлектр актив титрант билан электр актив “индикатор” модда иштирокида титрлаш; жс – аниқланадиган электр актив моддани оксидланиш, титрантни эса қайтарилиш токида титрлаш.

Агар титрант В электр актив бўлса (23.18-чизма, б), эквивалентлик

нуктасигача ток кучи ўзгармасдан қолади ва ундан кейин эритмада ортиқча миқдор титрантнинг пайдо бўлиши ток кучи қийматининг ортишига олиб келади. Агар иккала модда ҳам электр актив бўлса, эгри чизиқ V-симон бўлади (23.18-чизма, в).

Эгри чизиқнинг бундай бўлиши эквивалентлик нуктасигача титрланадиган А модда концентрациясининг камайиши ва ундан кейин титрант В концентрациясининг ортиши билан тушунтирилади. Шундай ҳоллар ҳам бўладики, унда аниқланадиган модда ҳам титрант ҳам электр актив эмас, бироқ реакция маҳсулоти С электр актив бўлади. Бунда эквивалентлик нуктасигача ток кучи қиймати реакция маҳсулоти концентрациясининг ортиши билан ошади, ундан кейин эса ўзгармасдан қолади (23.18-чизма, з).

Агар титрланаётган эритмада турли хил ионлар бўлиб, улар айрим олинган бир титрант билан таъсирлашса ва бу ионлардан биринчиси берилган потенциалда электрод реакциясида қатнашса, иккинчиси эса қатнашмаса, биринчи эквивалентлик нуктасигача ток кучи камаяди ва иккинчи эквивалентлик нуктасигача ўзгармасдан қолади, ундан кейин эса титрант электр актив бўлганлиги учун яна ортади (23.18-чизма, д). Бундай титрлаш *табақалаб титрлаш* деб юритилади. Табақалаб титрлаш бошқа ҳолларда ҳам бўлиши мумкин. Масалан, моддалар аралашмасини турли потенциалларда ҳам табақалаб титрлаш мумкин. Бунда дастлаб E_1 потенциалда бир модда, кейин E_2 потенциалда иккинчи модда ва х.к. титрланади. Бундан ташқари, табақалаб титрлаш учун эритманинг кислоталигини ўзгартириш, турли хил табақаловчи сувсиз эритувчиларни қўллаш мумкин.

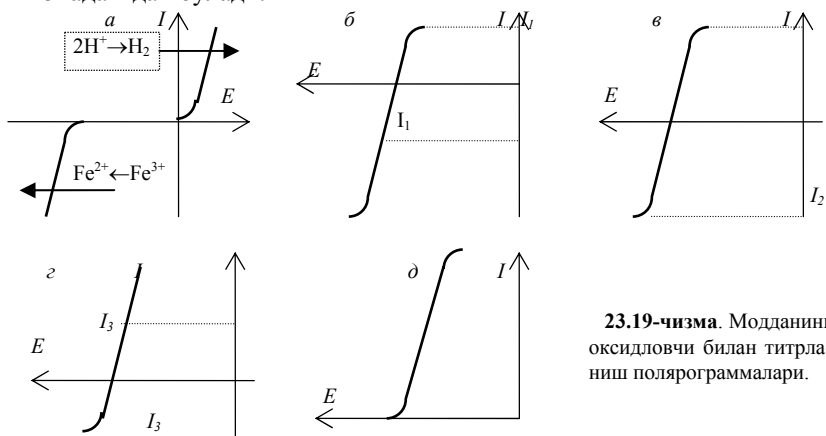
Агар реакциядаги барча таркибий қисмлар (титрланадиган модда, титрант ва реакция маҳсулоти) электр актив бўлмаса, титрлашнинг охириги нуктасини топиш учун эритмага электр актив индикатор модда қўшилади. Индикатор модда титрант билан асосий реакция тугагандан кейин таъсирлашиши керак. Бунда эквивалентлик нуктасигача ток кучининг қиймати доимий бўлади, ундан кейин индикатор модданинг титрант билан реакцияси туфайли унинг концентрацияси камаяди. Электр актив индикатор модданинг концентрацияси камайиши билан ток кучининг қиймати ҳам камаё боради (23.18-чизма, е). Агар берилган потенциалда аниқланадиган модда оксидланиб (қайтарилиб), титрант қайтарилса (оксидланса), эквивалентлик нуктасида токнинг йўналиши ўзгаради (23.18-чизма, ж).

23.8.2.2. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш. Биамперометрик титрлашда аниқланадиган модда ёки титрантнинг қайтарлигига қараб титрлаш эгри чизиқлари турлича бўлади. Қайтар системани титрлашда эквивалентлик нуктасигача титрлаш эгри

чизиғида максимум кузатилади. Агар электродларнинг сирт юзалари тенг бўлса, максимум аниқланадиган модданинг 50 % титрланганлик даражасига ($\lambda=0,5$) тўғри келади.

Делахей тенгламасига мос равишда $\lambda=0,5$ бўлганда титрлаш эгри чизиғи максимумдан ўтади. Буни қуйидагича тушунтириш мумкин. Электродларга кичик қийматдаги кучланиш берилганда занжирда ток пайдо бўлмайди, чунки эритмада титрланадиган модданинг оксидланган (қайтарилган) шакли мавжуд эмас (23.19-чизма, *a*).

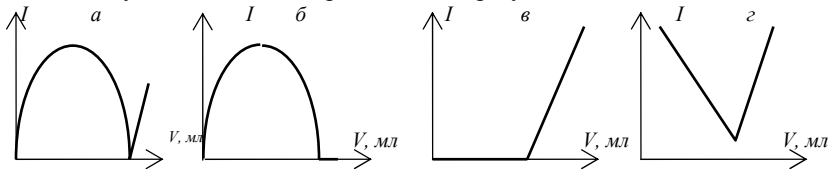
Агар шу эритмага озрок оксидловчи (қайтарувчи) қўшилса, таҳлил қилинадиган модда қайтарилган (оксидланган) шаклининг эквивалент миқдори ҳосил бўлади ва занжирда I ток юзага келади (23.19-чизма, *б*). Титрантдан қўшиш давом эттирилса, ток олдин ортади ва $\lambda=0,5$ бўлганда ўз юқори қийматига етади (23.19-чизма, *в*). Титрлашни давом эттирганда титрланадиган модда концентрациясининг камайиши билан ток кучи камайиб (23.19-чизма, *з*), титрлашнинг охириги нуктасида нолга тенглашади (23.19-чизма, *д*). Электр кимёвий қайтар система қайтар система билан титрланганда (масалан, темир (II) эритмаси церий (IV) эритмаси билан) титрлаш эгри чизиғининг кўриниши 23.20, *a*-чизмадагидай бўлади.



23.19-чизма. Модданинг оксидловчи билан титрлаш полирограммалари.

Агар қайтар система (масалан, $I_2 \leftrightarrow 2I^-$) қайтмас система (масалан, $S_2O_3^{2-}$) билан титрланса, эгри чизиқнинг кўриниши 23.20, *б*-чизмада келтирилган шаклдай бўлади. Қайтмас система қайтар система билан (масалан, тиосульфат йод билан) титрланса, эквивалентлик нуктасигача ток доимий бўлиб, ундан кейин қайтар модда миқдорининг кўпайиши билан ток кучи ҳам ортади (23.20-чизма, *в*). Агар ҳар иккала система ҳам қайтмас бўлса, титрлаш эгри чизиғида

синиш бўлиши учун электродларга нисбатан катта кучланиш берилди, бунда эгри чизиқ V-симон (23.20-чизма, δ) шаклга эга бўлади. Бундай аниқлашга кумуш ионини бромид билан кумуш электродлари иштирокида титрлаш мисол қилиб келтирилиши мумкин. Титрлаш вақтида куйидаги кимёвий реакция содир бўлади: $\text{Ag}^+ + \text{Br}^- \rightarrow \downarrow \text{AgBr}$.



23.20-чизма. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш эгри чизиқлари: *a* – қайтар системани қайтар система билан; *б* – қайтар системани қайтмас система билан; *в* – қайтмас системани қайтар система билан; *г* – қайтмас системани қайтмас система билан титрлаш.

Титрлаш бошланишидан олдин электродларда $\text{Ag}^+ \leftrightarrow \text{Ag}$ оксидланиш-қайтарилиш реакцияси кузатилади. Кучланиш катта бўлганда ток кучининг қиймати катта бўлади. Бромид иони қўшилганда кумуш чўкмага тушиши натижасида ток кучи камай боради, эквивалентлик нуқтасида у нолга тенглашади.

Эквивалентлик нуқтасидан кейин эса, ток кучи яна орта бошлайди, чунки кумуш оксидланади ва ортиқча бромид таъсиридан чўкмага тушади: $\text{Ag} + \text{Br}^- - e \rightarrow \downarrow \text{AgBr}$.

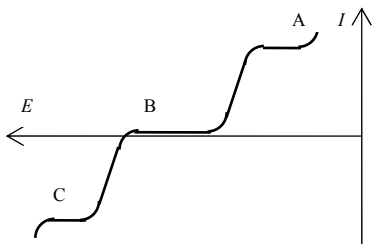
23.8.3. Титрлаш учун потенциал (кучланиш) танлаш. Кучланиш танлаш учун вольтампер эгри чизиқлари асос бўлиб хизмат қилади. Одатда, титрланадиган модда, титрант ёки реакция маҳсулотининг вольтампер эгри чизиғи ўрганилади. Вольтампер эгри чизиқларини ҳосил қилиш шароити титрлаш шароитига тўғри келиши зарур, ақс ҳолда, титрлаш эгри чизиғида четга чиқиш кузатилади. Бунда асосий эътибор фон электролити эритмасига, эритманинг pH қийматига, эриувчининг табиати ва бошқа омилларга қаратилиши керак.

23.8.3.1. Битта индикатор электродли амперометрик титрлашда деполяризаторлардан бирининг вольтампер эгри чизиғи тузилиб, унинг диффузион токи соҳасига тўғри келадиган потенциал индикатор электродига берилди (23.17-чизма, E_1 потенциал) ва шу потенциалда титрлаш ўтказилади. Одатда, бу потенциал деполяризаторнинг оксидланиш потенциалидан ($E_{1/2}$) манфийроқ ёки қайтарилиш потенциалидан ($E_{1/2}$) кўра мусбатроқдир. Потенциални танлашда муҳим шартлардан бири эритмада бўлиши мумкин бўлган киришмаларнинг электрод реакциясида қатнашиш имкониятини аниқлаб олишдир. Потенциалнинг қанчалик тўғри танланганлигини текшириш учун титрлаш стаканига фон электролити эритмасидан, бюреткага эса электрод реакциясида қатнашадиган деполяризатор эритмасидан солинади ва индикатор

электродига танланган потенциал берилади. Агар бюреткадаги деполяризатор эритмасидан стаканга секин-аста қўшиш давомида ток кучи мутаносиб равишда ўзгарса, потенциал тўғри танланган, акс ҳолда, эса нотўғри танланган бўлади.

23.8.3.2. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлашда кучланиш танланганда электроднинг материални ҳисобга олиш зарурдир. Агар индикатор электродлари сифатида платина, олтин, графит сингари қаттиқ электродлар ишлатилса, кучланиш вольтампер эгри чизиғи асосида танланади. Бунинг учун танланган электродлар системасида текшириладиган деполяризаторнинг муайян фон иштирокида вольтампер эгри чизиғи туширилади. Амалда вольтампер эгри чизиғининг абсцисса ўқиға яқин соҳаси (23.22-чизма, В) танланса етарлидир. Бу ҳолда титрлаш бошлангунча занжирда ток бўлмайди.

Титрантнинг дастлабки томчиларини қўшиш натижасида эритмада титрланадиган модданинг оксидланган (қайтарилган) шакли ҳосил бўлади ва занжирда ток юзага келади. Охириги нуқтада токнинг пайдо бўлиши ёки йўқолишининг сабаби тегишли кучланишда катод ва анод жараёнларининг содир бўлишини таъминловчи жуфтларнинг бор ёки йўқлигидир. Текшириладиган системанинг қайтарлиги қанча катта бўлса, электродларга шунча кичик кучланиш бериш керак.



23.21-чизма. Қайтмас оксидланган жуфти учун вольтампер эгри чизиғининг кўриниши.

Агар системалар қайтмас бўлса, электродларга бериладиган кучланиш каттароқ бўлиши керак. Амалда биамперометрик титрлашни катод ва анод потенциаллари фаркидан каттароқ бўлган исталган кучланишда ўтказиш мумкин. Агар электродлар сифатида мис, алюминий сингари енгил оксидланувчи металллар ишлатилса, кучланишни танлаш учун турли кучланишларда титрлашлар ўтказилиб,

уларнинг натижалари асосидаги тажрибавий эгри чизиқлардан фойдаланилади.

Энг кескин синиш нуқтали эгри чизиққа тўғри келадиган кучланиш танланади. Бунда берилган кучланиш танланган электрод материалининг анодда оксидланишини таъминлаши етарлидир.

23.9. Мавзунинг мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Вольтамперометрия усули қандай боғланишни текширишга асосланган ва унинг қандай турлари бор? Бу усулда қандай электродлар ишлатилади?.

2. Полярография вольтамперометрия усулидан нима билан фаркланади? Унинг моҳиятини тушунтиринг. У қачон ва ким томонидан тавсия қилинган?
3. Полярографик тўлқин нима ва у асосида қандай ҳулосалар қилиниши мумкин?. У қандай омилларга боғлиқ? Ажраллиш потенциали нима?.
4. Тўйинган ток ва тўйинган диффузион ток нима ва улар қандай фаркланади? Диффузион ток қандай пайдо бўлади? Илькович тенгламаси қандай аҳамиятга эга?
5. Ярим тўлқин потенциали нима, у қандай топилади ва нима мақсадда ишлатилади? Ярим тўлқин потенциали қандай омилларга боғлиқ?
6. Илькович–Гейровский тенгламаси қандай аҳамиятга эга?
7. Қолдиқ ток нима ва у қандай таркибий қисмлардан иборат? Қолдиқ ток полярограммада қандай тасвирланади?. Сигим ва фарадей токи нима? Уларнинг анализга қандай таъсири бор?
8. Полярографик максимумлар нима ва улар пайдо бўлишининг қандай сабаблари бор? Максимумларни йўқотишининг қандай усуллари мавжуд? Максимумлардан қандай мақсадда фойдаланиш мумкин?
9. Миграцион, кинетик, адсорбцион ва каталитик ток нима? Улар нималарга боғлиқ ва анализга қандай таъсир кўрсатади?
10. Томчиладиган симоб электродининг бошқа электродлардан қандай фарқи бор? Бу электроднинг афзаллик ва камчиликлари нимада?
11. Томчининг яшаш даври нима? У қандай омилларга боғлиқ? Капиллярнинг тавсифи нима?
12. Полярография усулининг қўлланилиш соҳаларини тушунтиринг. Айрим моддалар ва аралашмалар қандай аниқланади?
13. Сифатий полярографик анализ қандай амалга оширилади? Бир таркибий қисмни иккинчисидан қандай фарқлаш мумкин? Нимага асосланиб сифатий таркиб ҳақида ҳулоса қилинади? 14. Миқдорий полярографик анализ нимага асосланган? Полярографик тўлқиннинг баландлиги қандай аниқланади? Деполяризаторнинг концентрациясини аниқлашнинг ҳисоблаш, даражалаш чизмаси, стандартлар, қўшимчалар усуллари нималарга асосланган? Уларнинг моҳияти нимада? Ҳар бир усулнинг афзаллик ва камчиликларини изоҳланг.
15. Электр кимёвий реакцияда иштирок этувчи электронлар сонини аниқлаш учун қандай амаллар бажарилади ва бунинг учун нимадан ва қандай фойдаланилади? Бу амал қандай мақсадни кўзлайди?
16. Дифференциал ва фарқли полярография усуллари қандай усуллар ва улар қай вақт ва нима мақсадларда ишлатилади? Уларнинг қандай кўринишлари бор?
17. Инверсион вольтамперометрия қандай усул? Усул қандай мақсадларда қўлланилади?
18. Инверсион вольтамперометрияда миқдорий катталик қандай ифодланади? Максимум ток нима ва у қандай омилларга боғлиқ? Шевчик–Рендлс тенгламасини ёзинг.
19. Осциллографик вольтамперометрия усули нимага асосланган ва унинг қандай кўринишлари бор? Потенциостатик осциллографик полярография усулининг моҳияти нимада? Бу усулда сифатий ва миқдорий анализ қандай амалга оширилади?
20. Импульс полярография нимага асосланган? Унинг қандай кўринишлари бор?
21. Гальваностатик осциллографик полярографиянинг моҳияти нимада?
22. Хронопотенциометрия усулининг моҳиятини, сифатий ва миқдорий қийматларини, усулнинг қўлланилишини тушунтиринг. Ўтиш вақти нима ва у қандай ифодланади? Хронопотенциограмма тенгламасини келтиринг.
23. Ўзгарувчан токли вольтамперометриянинг квадрат тўлқинли, вектор, иккинчи гармоникадаги усуллари тушунтиринг ва улар қўлланилишини келтиринг.
24. Амперометрик титрлаш усули нимага асосланган? Унинг қандай кўринишлари бор?
25. Битта индикатор электродли амперометрик титрлаш усулида қандай электродлар

ишлатилади? Индикатор электродининг потенциали қандай танланади?

26. Иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш усулининг моҳиятини тушунтиринг, электродларга бериладиган кучланиш қандай танланади?

27. Амперометрик титрлашда ток кучи қийматига қандай омиллар таъсир кўрсатади? Индикатор электроди материали, унинг юзаси, деполяризаторнинг концентрацияси, ҳарорат ва бошқа омиллар титрлаш жараёнига таъсир кўрсатадими? Бу таъсир қандай ҳисобга олиниши керак?

28. Битта ва иккита индикатор электродли амперометрик титрлаш усулларида эгри чизикларнинг шакли қандай омилларга боқлиқ? Уни қандай тушунтириш мумкин?

29. Амперометрик титрлашнинг дастлабки ва ҳозирги кўринишлари қачон ва қимлар томонидан тавсия қилинган? Улар орасида қандай фарқ бор?

30. Эритмани текширганда қуйидаги натижалар олинган бўлса, полярogramманинг баландлигини топинг:

$-E$	0,4	0,5	0,6	0,65	0,7	0,75	1,0	1,2
Гальванометрнинг кўрсатиши	0	0	0,5	10	28	37	38	39

31. Кадмийнинг стандарт ва текшириладиган эритмаларининг полярogramмаларини туширганда қуйидаги натижалар олинган бўлса, ҳамма амаллар бир хил шароитда бажарилган деб ҳисоблаб, текшириладиган эритманинг концентрациясини топинг:

$C, \text{ мг/мл}$	0,2	0,4	0,8	1,0	1,2	x
$h, \text{ мм}$	15	30	60	75	90	55

32. Алюминий қотишмасидаги кўрғошин миқдорини аниқлаш учун массаси a бўлган тортим олинган, намуна эритилиб, тегишли амаллар бажарилгандан сўнг унинг ҳажми 50 мл бўлган. Кўрғошиннинг стандарт эритмалари полярogramмалари баландликлари:

$c_{\text{Pb}} \cdot 10^6, \text{ г/мл}$	0,5	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0
$h, \text{ мм}$	4,0	8,0	12,0	16,0	20,0	24,0

Қуйидаги намуналар учун олинган полярogramмалар баландликларидан фойдаланиб, улардаги кўрғошиннинг масса улушини топинг:

Вариантлар	А	Б	В	Г	Д	Е
$a, \text{ г}$	5,1370	4,2758	2,8965	2,2378	1,9845	1,2367
$h, \text{ мм}$	8,8	9,6	11,5	15,8	12,9	14,3

33. Қотишмадаги кадмийнинг миқдорини аниқлаш учун массаси a бўлган намуна олинди ва тегишли амаллар бажарилди. Ҳосил бўлган эритманинг ҳажми 250 мл га етказилди. Қўшимчалар усулидан фойдаланиш учун шу эритмадан 20 мл олиб, унинг полярogramмаси туширилганда, полярogramма баландлиги 21 мм эканлиги маълум бўлди. Сўнгра шу эритмага 0,4 М CdSO_4 эритмасидан (V_{cm}) қўшгандан сўнг полярogramма баландлиги h_0 бўлган бўлса, қотишмадаги кадмийнинг масса улушини топинг:

Вариантлар	А	В	С	Д	Е
$a, \text{ г}$	3,4532	3,1087	2,9876	2,1769	1,2580
$V_{\text{cm}}, \text{ мл}$	2,0	2,5	2,7	3,0	3,5
$h_0, \text{ мм}$	18,5	21,6	23,4	26,5	31,2

34. Ҳажми 50 мл бўлган кўрғошин эритмасини 0,05 М калий дихромат ($\rightarrow\text{PbCrO}_4$) эритмаси билан 1,0 В потенциалда амперометрик титрлаганда қуйидаги натижалар олинган бўлса, эритмадаги кўрғошиннинг концентрацияси ва массасини топинг:

$V, \text{ мл}$	0	2	4	6	7	8	9
$I, \text{ мкА}$	80	45	12	25	60	94	130

35. Агар 20 мл никель эритмасини диметилглиоксимнинг никель бўйича титри 0,0025 бўлган спиртли эритмаси билан $-1,76$ В потенциалда амперометрик титрлаганда

куйидаги натижалар олинган бўлса эритмадаги никелнинг концентрациясини (мг/мл) аниқланг:

$V_{\text{ДМГО}}, \text{мл}$	А	Б	В	Г	Д
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

24. КОНДУКТОМЕТРИЯ

Кондуктометрия. Токнинг частотаси бўйича турлари. Туташган ва туташмаган усуллар. Бевосита ва билвосита усуллар. Паст частотали усул. Солиштирма ва молекуляр (эквивалент) электр ўтказувчанлик. Кольрауш қонун. Ионлар ҳаракатчанлиги. Концентрация, ионлар табиати, ҳарорат ва эритувчининг электр ўтказувчанликка таъсири. Бевосита кондуктометрия. Поляризация ҳодисаси. Поляризация қаршилиқ. Импеданс. Кондуктометриқ титрлаш. Қўлланиладиган реакциялар. Назарий эгри чизиқлар. Электр нейтраллик қондаси ва тенграмаси. Титрлаш эгри чизиқларининг шакли ва модда табиати. Аралашмаларни титрлаш. Юқори частотали усул, назарий асослари. Электролитик бўгинлар. Сигим ва индуктивлик. Актив ва реактив ташиқил этувчилар. Характеристик эгри чизиқлар. Бўгиннинг доимийси. Частота ва титрлаш эгри чизиги. Концентрациянинг титрлаш эгри чизиги шаклига таъсири. Юқори частотали кондуктометриянинг қўлланилиши. Диэкометрия.

24.1. Кондуктометриқ анализ усуллари электролитлар эритмаларининг электр ўтказувчанлигини ўлчашга асосланган бўлиб, токнинг ишчи частотасига кўра *паст* ва *юқори частотали* усулларга бўлинади. Кондуктометрия усуллари электродларнинг текшириладиган эритма билан туташганлигига қараб *туташган* ва *туташмаган* усулларга бўлинади. Паст (10^3 Гц) частотали усуллар *кондуктометрия* деб, юқори ($10^6\text{-}10^7 \text{ Гц}$) частотали усуллар эса *юқори частотали кондуктометрия* (усул кўпинча титрлашнинг охириги нуқтасини топиш мақсадида ишлатилгани учун *юқори частотали титрлаш*) деб юригилади.

Туташган усуллар ёрдамида ўлчаш жараёнида электродлар текшириладиган электролит эритмасига бевосита туширилган бўлади. Бу усуллар ўлчаш аниқлигини ошириш имконини берса-да, улар электродларнинг поляризацияси билан боғлиқ бўлган тегишли хатолардан холи эмас. Туташмаган усулларда электродлар билан текшириладиган электролит эритмаси орасида бевосита туташув бўлмайди, яъни электродлар эритмага туширилмаган бўлади. Бу усулларда электродлар ўлчаш занжири билан сиғим ёки индуктивлик орқали боғланади. Бундай усулларда поляризация ҳодисаси учрамайди. Туташмаган усуллар концентрациялари юқори бўлган, агрессив, ёпишқоқ ва учувчан моддаларни текшириш учун қулайдир. Электрод билан эритма туташмаган бўлганлиги учун улар орасида ўзаро таъсир бўлмайди, электрод ҳам, эритма ҳам ифлосланмайди. Энг муҳими қимматбаҳо платина электродини арзон металлларга алмаштириш мумкин. Туташмаган усулларда бевосита электр ўтказувчанлик ўлчанмасдан, унинг ҳосиласи – ток кучи ўлчанади. Кондуктометрик усулларнинг рангли ва лойқа эритмаларни текшириш, сезувчанлигининг юқорилиги, автоматлаштириш имконияти, титрлашнинг охириги нуқтасини аниқ топиш, аралашмаларни титрлаш ва ш.к. қатор *афзалликлари* билан бир қаторда, селектив эмаслиги, концентрацияси юқори бўлган эритмаларни аниқлашда четга чиқишларнинг учраши каби *камчиликлари* ҳам мавжуд.

24.2. Паст частотали кондуктометрияда эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги билан концентрацияси орасидаги боғлиқлик ўрганилади. Бунда ўлчаш бевосита ва билвосита усуллар ёрдамида амалга оширилади.

Бевосита кондуктометрияда солиштирма электр ўтказувчанлигининг концентрацияга боғлиқлиги (24.1-чизма) асосида таҳлилий ҳулоса қилинади. *Солиштирма электр ўтказувчанлик* деганда, сирт юзаси 1 см^2 бўлган иккита бир-биридан 1 см масофада жойлашган инерт электродлар орасидаги электролит эритмасининг электр ўтказувчанлиги тушунилади. Эритманинг қаршилиги (R) электродлар орасидаги масофага (l) тўғри ва эритмага туширилган электродларнинг сирт юзасига (S) тесқари мутаносиб боғланган: $R = \rho \frac{l}{S}$. Бундан $\rho = R \frac{S}{l}$, яъни

солиштирма қаршилиқ солиштирма электр ўтказувчанликка тесқари қиймат бўлганлиги учун $\alpha = \frac{l}{\rho}$ ҳосил бўлади. Охириги тенгламалардан

$\frac{l}{\alpha} = \frac{S}{l} R$ ва мос равишда $\alpha = \frac{l}{RS}$ ни олиш мумкин. Солиштирма электр

ўтказувчанлик молекуляр (эквивалент) электр ўтказувчанлик билан

куйидагича боғланган: $\lambda = \frac{\omega}{c} 1000 = \omega V$, бу ерда c – электролит эритма-

сининг концентрацияси (моль/л); $1000/c = V$ – суюлтириш чегараси, л. Молекуляр (эквивалент) электр ўтказувчанлик деганда, сирт юзаси 1 см² бўлган иккита бир-биридан 1 см масофада жойлашган инерт электродлар орасидаги, таркибида модда микдори моль (экв. моль) бўлган эритманинг электр ўтказувчанлиги тушунилади.

24.2.1. Кольрауш қонуни. Электролитлар эритмаларида электр токи турли хил зарядланган ионларнинг қарама-қарши ҳаракати натижасида пайдо бўлади. Эритманинг электр ўтказувчанлиги катионлар (λ_+) ва анионлар (λ_-) ҳаракати натижасида келиб чиққан электр ўтказувчанликлардан иборат бўлади. Ионларнинг электр ўтказувчанлиги уларнинг *ҳаракатчанлиги* билан белгиланади. Ионларнинг молекуляр (эквивалент) электр ўтказувчанлиги улар абсолют тезликларининг (v_+, v_-) Фарадей сонига (≈ 96500 Кл) кўпайтмасига тенг, яъни: $\lambda_+ = v_+ F$ ва $\lambda_- = v_- F$.

Ионларнинг ҳаракатчанлиги эритманинг суюлтирилиш даражасига боғлиқ бўлиб, эритма қанча кўп суюлтирилган бўлса, ҳаракатчанлик шунча катта бўлади. Чексиз суюлтирилган эритмаларда у ўзининг энг катта қийматига эриб, бундай эритмаларда электролитнинг эквивалент электр ўтказувчанлиги унинг таркибидаги ионлар ҳаракатчанликлари йиғиндисига тенг. Бу Кольрауш томонидан таърифланган *аддитивлик* (ионлар ҳаракатининг мустақиллик) қонунидир. У куйидагича ифодаланади: $\lambda_\infty = \lambda_{\infty+} + \lambda_{\infty-}$, бу ерда λ_∞ - электролит эритмасининг чексиз суюлтирилгандаги эквивалент электр ўтказувчанлиги. $\lambda_{\infty+}$ нинг қиймати λ_∞ нинг қийматига боғлиқ эмас, демак, катионнинг табиати λ_∞ нинг қийматига таъсир кўрсатмайди. 24.1-жадвалда айрим катион ва анионларнинг 25 °С да сувли эритмалардаги эквивалент электр ўтказувчанликлари келтирилган. Жадвалда келтирилган мисоллардан кўринишича, катион ва анионларнинг электр ўтказувчанликлари ўзаро фарқ қилади. Сувли эритмаларда протон гидратланган гидроксоний H_3O^+ шаклида бўлади. Протон ҳаракатчанлигининг катта бўлиши *туннель эффекти* ва сув молекуласининг $\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{O}$ орасида ташилиши билан тушунтирилади. Протоннинг сувсиз сульфат кислотадаги ҳаракатчанлиги ҳам каттадир ($\text{H}_3\text{O}^+ - \text{H}_2\text{SO}_4$ ташилиши).

24.1-жадвал

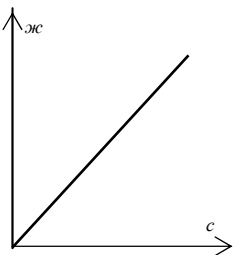
Айрим катион ва анионларнинг чексиз суюлтирилган сувли эритмаларидаги эквивалент электр ўтказувчанликлари (t=25 °С)

Катионлар	$\lambda_{\infty+}$	Анионлар	$\lambda_{\infty-}$
-----------	---------------------	----------	---------------------

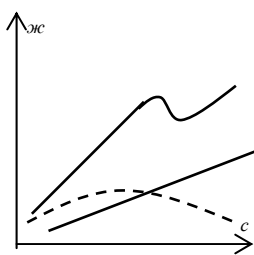
H ⁺	349,8	OH ⁻	198,3
[Co(NH ₃) ₆] ³⁺	101,9	[Fe(CN) ₆] ⁴⁻	110,5
NH ₄ ⁺	73,5	[Fe(CN) ₆] ³⁻	100,9
K ⁺	73,5	CrO ₄ ²⁻	85,0
Pb ²⁺	70,0	SO ₄ ²⁻	80,0
Fe ²⁺	68,0	Br ⁻	78,0
Ba ²⁺	63,6	Cl ⁻	76,3
Al ³⁺	63,0	C ₂ O ₄ ²⁻	74,1
Ag ⁺	61,9	NO ₃ ⁻	71,4
Ca ²⁺	59,5	CO ₃ ²⁻	69,3
Na ⁺	50,1	CH ₃ COO ⁻	40,9

Кўпчилик ионларнинг сувсиз эритмалардаги ҳаракатчанлиги сувли эритмалардагидан кичик бўлиб, у эритувчи ва ион орасидаги ўзаро таъсирлашувга боғлиқ.

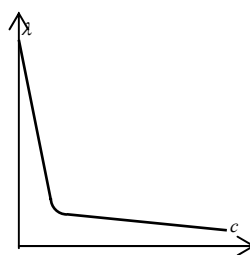
24.2.2. Электр ўтказувчанликнинг турли омилларга боғлиқлиги. Электр ўтказувчанлик ионларнинг табиати, концентрацияси, эритувчининг табиати ва ҳарорат сингариларга боғлиқ. Электр ўтказувчанлик *ионлар табиатига* боғлиқ. Электр ўтказувчанликнинг *концентрацияга* боғлиқлиги турли хил электролитлар учун турлича (24.2 ва 24.3-чизмалар). Кўпчилик электролитлар учун концентрациянинг ошиши солиштирма электр ўтказувчанликнинг ортишига ва маълум қийматдан кейин камайишига олиб келади. Юқори концентрацияларда электр ўтказувчанликнинг камайиши ионлар орасидаги ўзаро таъсирнинг кучайиши билан тушунтирилади. Бундан ташқари, бу ҳол кучли электролитлар эритмаларида ионларнинг ўзаро бирикиб, жуфтлашган ионлар ҳосил қилиши билан, кучсиз электролитлар эритмаларида эса диссоциланиш даражасининг камайиши ва ионлар абсолют тезликларининг ўзгариши билан боғлиқ.



24.1-чизма. Солиштирма электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги.



24.2-чизма. Аномал электр ўтказувчанлик.



24.3-чизма. Молекуляр электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги.

Электр ўтказувчанлик концентрациянинг янада ошиши билан ортиши мумкин. Электр ўтказувчанликнинг бундай ўзгариши *аномал*

электр ўтказувчанлик деб юритилади. Концентрация ошиши билан электр ўтказувчанликнинг камайиши ва кейин яна ортиши ҳамма вақт ҳам юқоридагидай бўлавермайди. Хлорид кислотанинг амил спиртидаги эритмаларини текшираётиб, Каблуков (1890 й.) аномал электр ўтказувчанликни кузатди. Ҳозирги вақтда аномал электр ўтказувчанликни тушунтириш учун қатор назариялар тавсия қилинган. Уларга кўра, концентрациянинг ортиши билан электр ўтказувчанликнинг камайиши жуфтланган ионлар ($A^+ \cdot B^-$) ҳосил бўлиши, электр ўтказувчанликнинг янада кўтарилиши учланган ионлар ($A^+ \cdot B^- \cdot A^+$, $B^- \cdot A^+ \cdot B^-$) ҳосил бўлиши орқали тушунтирилади. Жуда юқори концентрацияларда электр ўтказувчанлик яна пасаяди, бу ҳол ион тўртликларининг (квадруполь ионлар) ҳосил бўлиши билан изоҳланади. Айрим электролитлар учун концентрациянинг кўтарилиши электр ўтказувчанликнинг секин ошишига ёки секин ошиб кейин озроқ камайишига олиб келади. Электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги айрим ионлар учун 24.2-жадвалда келтирилган.

Эквивалент электр ўтказувчанлик эритмаларнинг суюлтирилиши билан орта боради ва эритма чексиз суюлтирилганда чексизликка интилади (24.3-чизма). Буни эритманинг суюлтирилиши билан ионлар орасидаги ўзаро таъсирнинг сусайиши ва ионлар ҳаракат тезлигининг ортиши билан тушунтириш мумкин.

24.2-жадвал

Айрим ионлар суви эритмалари эквивалент электр ўтказувчанликларининг концентрацияга боғлиқлиги ($t=18^\circ\text{C}$)

Ионлар	Ионларнинг концентрациялари, моль/л						
	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

Бундан ташқари, кучсиз электролитлар эритмаларида концентрациянинг камайиши билан диссоциация даражаси ортади; чексиз суюлтирилган эритмаларда кучсиз электролитларни амалда батамом диссоциланган деб ҳисоблаш мумкин. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлигини Кольрауш тенгламаси билан қуйидагича ифодалаш мумкин: $\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt{c}$ бу ерда A – доимий қиймат, $\lambda - \sqrt{c}$ боғлиқлик тўғри чизиқнинг ҳосил қилган бурчагига боғлиқ. Ушбу тенглама кучли электролитларнинг суюлтирилган эритмаларига татбиқ этилади. Кучли электролитларнинг юқорирок концентрацияли эритмалари учун тенглама $\lambda = \lambda_\infty - A\sqrt[3]{c}$ тарзда бўлади. Жуда кучсиз ($\rho K_a < 5$) электролитларнинг суюлтирилган эритмалари учун $\lambda - c$

боғлиқлик $lg\lambda = const - (1/2)lgc$ тарзда ифодаланади.

Ҳароратнинг ошиши билан солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик қийматлари ортади. Бундай ўзгариш эритма қовушоқлигининг камайиши туфайли ионлар ҳаракатининг ортиши ва гидратланишининг сусайиши билан тушунтирилади. Молекуляр электр ўтказувчанликнинг ҳароратга боғлиқлиги қуйидагича ифодаланади:

$$\lambda_t = \lambda_{t=0} [1 + \alpha(t - t_0) + \beta(t - t_0)^2]$$

бу ерда λ_t ва $\lambda_{t=0} - t$ ва $t=0$ ҳароратлардаги молекуляр электр ўтказувчанлик; α ва β – ионлар ва эритувчи табиатини белгиловчи ҳарорат коэффициентлари. Ҳисоблашлар учун кўпинча α олинади, β жуда кичик бўлгани учун ташлаб юборилади. Электролитлар сувли эритмалари солиштирма электр ўтказувчанликларининг ҳароратга боғлиқлигини 18°C ҳарорат учун тузилган Кольрауш тенгламаси

$$\alpha_t = \alpha_{18} [1 + \alpha'(t - 18) + \beta'(t - 18)^2]$$

асосида баҳолаш мумкин. Бу ерда кучли кислоталар учун $\alpha' = 0,0164$, кучли асослар учун $\alpha' = 0,0220$. Агар электролит кучсизроқ бўлса α' бироз каттароқ бўлади. β' коэффициентни ҳисоблаш учун

$$\beta' = 0,0164(\alpha' - 0,0174)$$

формуладан фойдаланилади. Электр ўтказувчанликнинг ҳароратга боғлиқлигини 24.3-жадвалга киритилган қийматлар орқали кўриш мумкин.

Эритувчиларнинг қовушоқлиги ва диэлектрик ўтказувчанликлари турличалиги туфайли *эритувчи табиати* солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик қийматларига таъсир қилади. Вальден-Писаржевский қондасига мувофиқ электролитнинг турли эритувчилардаги эквивалент электр ўтказувчанликлари (λ) қийматлари билан эритувчининг қовушоқлиги (η) кўпайтмаси ҳароратнинг кенг оралиғида доимийдир, яъни: $\lambda\eta = const$.

24.3-жадвал

Айрим ионлар сувли эритмаларининг турли ҳароратдаги молекуляр (λ_{∞}) электр ўтказувчанликлари

Ионлар	$t^\circ\text{C}$ ҳароратдаги 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

Ушбу доимийлик ион (соъват) радиусига боғлиқ. Эритувчи алмаштирилганда ион (соъват) радиуси ўзгармаса, доимийлик ҳам

сақланади. Мазкур қоида фақат йирик ионлар учун ўринлидир. А.М.Шкодиннинг текширишлари кўрсатишича, бу чекланганлик эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлиги билан (ϵ) тескари экспоненциал боғланган $\lambda_0 \eta = A e^{-B/\epsilon}$ бўлиб (A ва B – доимий сонлар), эритувчининг ϵ қиймати қанча кичик бўлса, электр ўтказувчанлик ҳам шунча кичик бўлади.

24.2.3. Бевосита кондуктометрия усулида модда концентрацияси эритманинг электр ўтказувчанлиги бўйича аниқланади. Юқорида кўрсатилганидай, маълум шароитда концентрация билан электр ўтказувчанлик муайян мутаносибликда боғланган (24.1- ва 24.2-чизмалар). Электр ўтказувчанлик ионларнинг концентрациялари, ҳаракатчанлиги, ҳарорат, эритувчининг қовушоқлиги ва диэлектрик ўтказувчанлиги билан боғлиқ бўлганлиги учун концентрация ўзгарганда бошқа қийматлар ўзгармас бўлиши зарур, акс ҳолда, олинadиган натижалар муайян ҳатолардан холи бўлмайди. Хатоларнинг қиймати юқоридаги омилларнинг қанчалик фарқланишига боғлиқ. Кондуктометрик усул селектив усуллар каторига кирмаганлиги учун айрим моддаларнигина аниқлашда яхши натижаларга эришиш мумкин. Юқорида келтирилган 24.2-чизмага кўра η - c боғлиқлик фақат паст концентрациялардагина тўғри чиқиқлидир. Шунинг учун бу усул концентрациялари кичик (10^{-1} ÷ 10^{-6} М) бўлган эритмаларни текшириш учун кенг қўлланилади. Агар ҳисоблашлар учун даражалаш чизмаларидан фойдаланилса, юқори концентрацияли эритмаларни ҳам аниқлаш мумкин. Агар эритмада аниқланадиган моддалардан бошқа бегона моддалар ҳам бўлса, аниқлашни фақатгина уларнинг ўзгармас (ёки ниҳоятда кам ўзгарадиган) концентрацияларида ўтказиш мумкин. Кўпинча кимё саноатидаги жараёнларни назорат қилишда йўл қўйиладиган хато 1 % атрофида бўлиши мумкин.

24.2.4. Ўзгарувчан токли туташган кондуктометрик усулда поляризация ходисалари. Кондуктометрик ўлчашларда поляризация (кутбланиш) ходисалари содир бўлмаслиги керак, акс ҳолда, аниқлаш хатоси катта бўлади. Агар эритмага туширилган электродларга ўзгарувчан ток берилса, ўзгармас ток берилгандаги сингари поляризация ходисаси кузатилади. Ўзгарувчан ток ишлатилганда поляризация ходисаларининг таъсири ўзгармас токдагига қараганда бир неча юз марта кам бўлади. Поляризациянинг қиймати берилadиган токнинг частотаси, эритманинг концентрацияси, электроднинг материали ва бу материал сиртининг ҳолатига боғлиқ. Поляризациянинг қиймати кичик бўлишига қарамасдан, у ўлчанадиган электр ўтказувчанликка сезиларли таъсир қилиб, тегишли хато киритиши мумкин. Бу ходисани

ўрганиб, Крюгер Варбургнинг диффузион назариясини электрод сиртидаги қўш электр қавати фарзияси билан бирлаштирди. Куйидаги тахминлардан келиб чиқиб, у суюлтирилган эритмалар учун ностационар диффузия тенгламасини келтириб чиқарди:

1) ўзгармас токнинг қиймати кичик;

2) электрод сиртидаги қўш электр қаватини зарядлаш ва зарядсизлантириш учун кетган электр миқдори электрод яқинида жойлашган ионларнинг концентрациясини ўзгартириш учун сарфланган электр миқдоридан кичик.

Биринчи тахминга кўра, эритма ичкарасидаги потенциални белгиловчи ионларнинг концентрацияси ҳамма вақт доимий қолади ва у ток ўтишгача бўлган дастлабки концентрацияга тенг, деб қабул қилинади, яъни $c=c_0$. Иккинчи тахминга кўра, диффузия оқимининг қиймати электроддан ўтаётган токнинг зичлигига тенг, деб қабул қилинади. Ўзгарувчан ток учун: $I = I_0 \sin \omega \tau$, бу ерда I, I_0 – ўзгарувчан ток зичлигининг амплитудаси; ω – бурчакли частота; τ – вақт.

Потенциални белгиловчи ионлар концентрациясининг ўзгариш градиенти токнинг зичлигига мос равишда даврий ўзгариши керак:

$$\frac{dc}{dx_{x=0}} = \frac{I_0 \sin \omega \tau}{nFD}$$

Шундай қилиб, диффузиянинг $\frac{dc}{d\tau} = \frac{Dd^2c}{dx^2}$ дифференциал тенгламасини

келтирилган муайян шартларда ечиб ва олдинги тенгламани ҳисобга олиб,

$$c = c_0 - \frac{Ie^{-\frac{x}{d}} \cos\left(\omega\tau - \frac{x}{d} + \frac{\pi}{4}\right)}{nF\sqrt{\omega D}} \text{ тенгламани олиш мумкин, бу ерда } d = \sqrt{\frac{2D}{\omega}}, D -$$

диффузия коэффиценти; x – электрод сиртидан моддагача бўлган масофа.

$$c = c_0 - \frac{Ie^{-\frac{x}{d}} \cos\left(\omega\tau - \frac{x}{d} + \frac{\pi}{4}\right)}{nF\sqrt{\omega D}}$$

формуладан куйидаги хулосаларни қилиш мумкин: 1) эритмадан ўзгарувчан ток ўтганда унинг айрим нуқталарида модданинг концентрацияси даврий равишда ўзгаради; 2) концентрация даврий ўзгаришларининг частотаси ўзгарувчан ток частотасига мутаносибдир; 3) концентрация даврий ўзгаришларининг амплитудаси ионнинг электрод сиртидан узоклашиши (x нинг ортиши) билан камаяди. Бундай камайиш, айниқса, ток частотасининг ошиши ва потенциални белгиловчи ионлар диффузия коэффицентининг камайиши билан содир бўлади.

24.2.5. Поляризация қаршилик қийматига таъсир этадиган

омиллар. Поляризация қаршилик электроднинг материали, электрод сиртининг ҳолати, ўзгарувчан токнинг частотаси, электролит эритмасининг ҳарорати, концентрацияси каби омилларга боғлиқ. Поляризация қаршиликка *электрод тайёрланган материалнинг табиати* катта таъсир кўрсатади. Буни куйидаги 24.4-жадвалда келтирилган маълумотлардан аққол кўриш мумкин.

24.4-жадвал

Турли хил материалларнинг поляризация қаршиликлари (R_s)

Металл ёки қотишма	Поляризация қаршилик, Ом
Zn, Cd, Hg, Pb, Bi, In, Ag, Au, Ir, Os, Sn, Ni, Co, W, Cr	Жуда катта, металл электрод сифатида ишлатилмайди
1X18H9T нусхали (таркибида Cr, Ni, Ti ва Fe бўлган) зангламас пўлат	2,10
Монель (Ni, Cu)	0,15
Силлик Pt, Pd, Rh, шунингдек Ir ва Os қуқунлари	0,19
Ta	0,28
Ru, Nb, Th, V, La, Ce, Zr (сирти оксид қавати билан қопланган), Ti	0,13
Pt ва Pd – қуқунлари	Амалда нолга тенг

Электрод сиртининг ҳолати, айниқса, импедансга (умумий қаршилик қиймати – Z) катта таъсир кўрсатади. Буни куйидаги 24.5-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўриш мумкин.

24.5-жадвал

Электрод сирти ҳолатининг импедансга таъсири

Электрод материали	Материал сиртининг ҳолати	Нисбий импеданс, Ом
Платина	Платина қуқуни қавати билан қопланган	1
Платина	Платина қуқуни юққа қавати билан қопланган	11,3
Платина	Силлик	990
Латуъ	Платина қуқуни қавати билан қопланган	6,4
Латуъ	Кислота билан ишланган ва графит қавати билан қопланган	25,8
Латуъ	Кислота билан ишланган	54
Латуъ	Сайқалланган	57

24.5-жадвалдан кўринишича, икки хил материалдан тайёрланган электродлар ҳақиқий сиртининг катталаштирилиши поляризация ҳодисаларининг камайишига олиб келади. Электрод сиртининг катталаштирилиши билан поляризация токиннинг ҳақиқий зичлиги камаяди ва, бинобарин, поляризация таъсири ҳам камаяди. Юқорида айтилганидай электрод сирт юзасининг ошиши поляризацияни камайтиради.

Электрод сирт юзасини ошириш усулларида бири унинг сиртини платина қуқуни қатлами билан *қоплаш*дир. Бунда поляризация

қаршилик туфайли киритиладиган хато анча камаяди. 24.6-жадвалда электрод сиртини платина кукуни қатлами билан қоплаш даражасига поляризацион қаршилик туфайли киритиладиган хато қийматлари келтирилган.

24.6-жадвал

Электрод сиртини платина кукуни қавати билан қоплаш даражасининг поляризацион қаршиликка таъсири

Токнинг частота-си, Гц	Платиналаш даражаси, см ²				
	0	0,42	0,84	6,0	63
	Хатонинг поляризацион қаршиликка нисбатан қиймати (Ом)				
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

Бу таъсир дастлаб Кольрауш томонидан аниқланган эди. Кольрауш платинани электрод сиртида чўктириш учун электродни H_2PtCl_6 эритмасига тушириб, оз миқдордаги кўрғошин ацетат иштирокида электролиз қилишни тавсия қилди. Платиналаш таркибида 3 % H_2PtCl_6 ва 0,025 % $Rb(CN_3COO)_2$ бўлган HCl эритмасида, токнинг зичлиги 0,0014 А/см² бўлганда ўтказилади. Ҳар 10 минутда кутблар алмаштириб турилади. Электролитик бўғин **электродлари орасидаги масофа поляризацион қаршиликка таъсир кўрсатмайди. Ўзгарувчан токнинг частотаси** поляризация ҳодисасига сезиларли таъсир кўрсатади. Буни қуйидаги тенгламадан кўриш мумкин: $R_s = \eta\sqrt{\omega}$.

Ушбу тенгламадан кўринишича, ток частотасининг кўтарилиши билан қаршилик камаяди ва частота 1 кГц дан ошганда жуда кичик бўлади. Иккинчи томондан, поляризацион сиғимнинг частотага боғлиқлиги қуйидагича: $C_s = \frac{I}{\eta\sqrt{\omega}}$.

Бу икки тенгламадаги доимий сон η R_s ва C_s қийматларнинг концентрация, ионларнинг диффузия коэффицентини ва қўш электр қават потенциалига боғлиқлигини акс эттиради: $\eta = \Sigma\beta_i\omega_i\sqrt{2D}$, бу ерда

$$\beta_i = \frac{dE}{d\omega_i}, \quad \omega_i - \text{потенциални белгиловчи } i \text{ тур ионнинг мўл миқдор инерт}$$

электролит иштирокидаги концентрацияси. Бундай инерт электролит фазалар чегарасидан 1 фарадей электр миқдори ўтганда кимёвий таъсир туфайли юзага келадиган потенциални белгиловчи ионларнинг таъсирини йўқотиш учун қўшилади. E – қўш электр қаватдаги кучла-нишнинг пасайишига тузатиш киритилгандаги потенциал.

24.3. Кондуктометрик титрлаш. Электролит эритмасининг электр ўтказувчанлигини ўлчаш асосида титрлашнинг охириги нуқтасини то-

пиш мумкин. Одатда, кондуктометрик титрлашда титрлаш кайдномасига қўшилган титрант ҳажми билан қаршилиқ (ёки электр ўтказувчанлик) орасидаги боғлиқлик ёзиб борилади. Титрлаш эгри чизиклари икки ёки ундан ортик тўғри чизикли ўзаро кесишган синик чизиклардан иборат бўлади. Чизикларнинг кесишиш нуқталари титрлашнинг охирига тўғри келади. Шуни ҳам айтиш керакки, кўпчилик ҳолларда эквивалентлик нуқтаси яқинида электр ўтказувчанлик эгри чизикли боғланишга эга. Бундан ташқари, титрлаш эгри чизигининг айрим соҳалари эгилган бўлиши ҳам мумкин. Бундай ҳол, реакция микдорий жиҳатдан охиригача бормаса ёки титрлаш жараёнида реакцияда қатнашаётган моддаларнинг диссоциация ёки гидролиз (сольволиз) даражаси ўзгарганида кузатилади. Агар титрлаш эгри чизигининг айрим соҳаларида тўғри чизикли ўзгариш кузатилса, микдорий жиҳатдан охиригача бормайдиган реакциялардан фойдаланиш ҳам мумкин.

Турли-туман автоматик титраторларнинг ишлаб чиқарилиши намуна олиш, эритувчи ва титрант кўшиш, эритмани аралаштириш, титрлаш натижаларини қайд қилиш, титрланган эритмани тўкиб ташлаш ва электролитик бўғинни ювиш сингари ишларни автоматик бажаришга имкон бермоқда. Ҳозирги вақтда бундай титраторларнинг компьютерлар билан уланиши титрлашни автоматлаштиришга замин тайёрлади. Автоматик титраторлардан ташқари, ярим автоматик титрлаш учун чиқарилаётган титраторлар ҳам борки, улар ишни анча осонлаштирди. Титрант ҳажмини вақт ёрдамида аниқлашга асосланган кондуктометрик титрлаш усули *хронокондуктометрик титрлаш* деб юритилади. Кондуктометрик титрлаш усуллариининг аниқлиги анча юқори бўлиб, индивидуал моддаларни аниқлашда титрлаш хатоси 1 %, аралашмаларни аниқлашда 2 % дан ошмайди.

24.3.1. Титрлашнинг назарий эгри чизиклари тажриба ўтказмасдан назарий ҳисоблашлар асосида тузилади. Бунинг учун, энг аввало, солиштирма электр ўтказувчанлик $\alpha = \frac{\Sigma \lambda c}{1000}$ формуласи ёрдамида

ҳисобланади. Бундан ташқари, назарий эгри чизиклар ҳосил қилиш учун титрланадиган эритма ва титрантнинг концентрациялари, уларнинг диссоциация константалари ҳам зарур бўлади. Ҳар бир ҳол учун электр нейтраллик қондаси асосида электр нейтраллик тенгнамаси тузилади.

Электр нейтраллик қондаси қуйидагича таърифланади: Электролитлар исталган эритмаларида катионлар концентрацияларининг йиғиндиси анионлар концентрациялари йиғиндисига тенг. Шундан келиб чиқилса, бинар (NaCl туридаги) электролитнинг сувли эритмасида катионлар концентрациялари

анионлар концентрацияларига баробар бўлиб, улар йиғиндиси нолга тенг. Электролит: $KtA \rightarrow Kt^+ + A^-$; $[Kt^+] = [A^-]$.

Эритувчи: $H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$; $[H^+] = [OH^-]$.

Бундан электр нейтраллик тенгламасини тузиш мумкин:

$$[Kt^+] + [H^+] = [A^-] + [OH^-].$$

$AlCl_3$ туридаги KtA_3 электролитнинг сувли эритмаси учун юқоридагига мос равишда: $KtA_3 \rightarrow Kt^{3+} + 3A^-$; $[Kt^{3+}] = (1/3)[A^-]$ ёки $3[Kt^{3+}] = [A^-]$ ва $3[Kt^{3+}] + [H^+] = [A^-] + [OH^-]$ ни ёзиш мумкин. Бундан мураккаброк $Al_2(SO_4)_3$ шаклидаги $Kt_m A_n$ моддаларнинг сувли эритмалари учун: $Kt_m A_n \rightarrow mKt^{n+} + nA^{m-}$; $n[Kt^{n+}] = m[A^{m-}]$ ва электр нейтраллик тенгламаси: $n[Kt^{n+}] + [H^+] = m[A^{m-}] + [OH^-]$ ёзилиши мумкин.

Умумий ҳолда $2HM \leftrightarrow H_2M^+ + M^-$ тарзда диссоциланадиган HM туридаги эритувчи муҳитида эриган BHA туз учун қуйидаги $[BH^+] + [H_2M^+] = [A^-] + [M^-]$ тенгламини ёзамиз. Шулар асосида электр нейтраллик тенгламасининг алгебраик кўринишини қуйидагича ёзиш мумкин: $\Sigma n[Kt^{n+}] = \Sigma m[A^{m-}]$.

Кучли кислотанинг электр нейтраллик тенгламаси. Сувли эритмада кучли кислотадаги катионлар концентрацияси анионлар концентрациясига тенг бўлади, бироқ сувнинг диссоциланиши натижасида ҳосил бўладиган водород иони ҳам ҳисобга олиниши керак. Шунинг учун ҳам сувли эритмада водород ионининг умумий концентрацияси: $[H^+]_{\text{ум}} = [H^+]_{\text{к}} + [H^+]_{\text{св}}$ бўлади, бироқ $[H^+]_{\text{к}} = [Cl^-]$ бўлганлиги учун $[H^+]_{\text{ум}} = [Cl^-] + [OH^-]$.

Бинобарин, фақат кимёвий тоза сувда $[H^+] = [OH^-]$ бўлади. Демак, электр нейтраллик қондасига кўра кучли кислота эритмасида $[H^+] \neq [A^-]$ бўлади. Сувнинг диссоциацияси натижасида ҳосил бўладиган водород ионининг концентрацияси кучли кислотанинг диссоциацияси натижасида ҳосил бўладиган водород иони концентрациясига кўра жуда кам бўлганлиги учун уни айрим ҳолларда ташлаб юборадилар ва бир негизли кислота водород иони активлигини a_H деб, кислотанинг водород иони ва аниони концентрацияларини қуйидагича ёзиш мумкин: $[H^+] = [A^-] = c_{HA} = a_H$.

Кўп негизли H_2SO_4 ва H_3PO_4 сингари кислоталар учун электр нейтраллик қондасига кўра қуйидагиларни ёзиш мумкин:

$$[H^+] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}] + [OH^-] \text{ ва } [H^+] = [H_2PO_4^-] + [HPO_4^{2-}] + [PO_4^{3-}] + [OH^-].$$

Кучсиз кислотанинг электр нейтраллик тенгламаси. Кучсиз кислотанинг сувли эритмасида динамик мувозанат $HA \leftrightarrow H^+ + A^-$ тарзда тасвирланади. Юқоридагилардан келиб чиқсак, $[H^+] = [A^-] + [OH^-]$ ва $[A^-] = [H^+] - [OH^-]$ бўлади. Кучсиз кислотанинг умумий аналитик концентрацияси: $c_{HA} = [HA] + [A^-] = [HA] + [H^+] - [OH^-]$ бўлади. Кучсиз кислотанинг тузи, масалан, CH_3COOH ва унинг калийли тузи CH_3COOK иштирокида $c_{HA} = [CH_3COOH] + [CH_3COO^-] + [CH_3COOK]$ ни ёзиш мумкин. Агар туз берилган эритувчида тўлиқ эриса, охириги ҳадни қискартиш ҳам мумкин. Кучсиз кислота учун $K'_{HA} = \frac{[H^+][A^-]f^2}{[HA]}$ формулага $[HA] = c_{HA} - [A^-]$

қийматни қўйсак: $K'_{HA} = [H^+][A^-]f^2 / (c_{HA} - [A^-])$ ҳосил бўлади. Бундан $c_{HA}K'_{HA} - K'_{HA}[A^-] = [H^+][A^-]f^2$ ёки $c_{HA}K'_{HA} = [H^+][A^-]f^2 + K'_{HA}[A^-]$ ва $[A^-] = c_{HA}K'_{HA} / (K'_{HA} + [H^+]f^2)$ ни олиш мумкин. Демак, кучсиз кислота эритмасида ҳам $[A^-] \neq [H^+]$ бўлади.

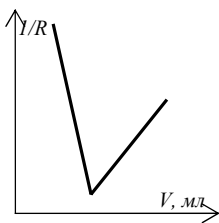
24.3.2. Кондуктометрик титрлашнинг қўлланилиши. Кислота-

асосли реакцияларда мувозанатнинг ҳолати кислота, асос ва амфолитларнинг диссоциация константалари, чўктириш реакцияларида чўкмаларнинг эрувчанлик кўпайтмалари, комплексланиш реакцияларида комплексларнинг барқарорлик константалари ва оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида оксид жупларнинг потенциаллари билан белгиланади. Кўпгина ҳолларда мувозанатга эритувчининг автопротониз константаси таъсир кўрсатади. Шуни ҳам айтиш керакки, оксидланиш-қайтарилиш ва комплексланиш реакциялари муайян pH қийматида ўтказилганлиги учун эритмага кислота, асос ёки буфер аралашмалар қўшилади. Бу моддалар эритманинг электр ўтказувчанлигига катта таъсир кўрсатганлиги учун улар кондуктометриқ титрлашда ишлатилмайди ёки жуда чекланган ҳоллардагина қўлланилиши мумкин. Шунинг учун биз кислота-асосли реакцияларни кўриб ўтаемиз.

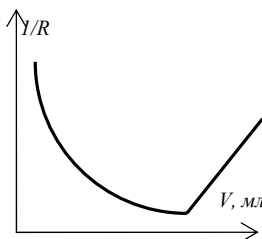
Кислота-асосли титрлаш ёрдамида кислоталар, асослар, кислота-асос хоссаларини намоён этувчи тузлар аниқланиши мумкин. Титрлаш сувли ва сувсиз муҳитларда ўтказилади. Кучли кислотани ишқор эритмаси билан титрлаганда қуйидаги реакция содир бўлади: $HA + KOH \rightarrow KA + H_2O$.

Бу ҳолда эквивалентлик нуқтасигача электр ўтказувчанлик камай боради, чунки катта ҳаракатчанликка эга бўлган водород ионининг концентрацияси камайиб, улар ҳаракатчанлиги кичик бўлган асоснинг ионлари билан алмашинади. Эквивалентлик нуқтасидан кейин ортикча микдор ишқор қўшилгани учун электр ўтказувчанлик кўтарилади (24.4-чизма).

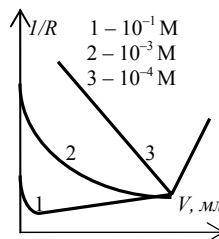
Ўртача кучга эга бўлган кислоталарни ишқорлар билан титрлаш эгри чизиқлари эгилган шаклда бўлиб (24.5-чизма), унинг эгилган қисми таҳлилий аҳамиятга эга эмас. Масалан, монохлорсирка кислотанинг ($pK_a=2,75$) титрланиш эгри чизигида эгилган минимум мавжуд. Эритманинг суюлтирилиши билан кислотанинг диссоциация даражаси ошиши натижасида эгри чизиқ кучли кислоталарнинг эгри чизигига яқинлашади.



24.4-чизма. Кучли кислотани ишқор эритмаси



24.5-чизма. Монохлорсирка кислотанинг ишқор эритмаси

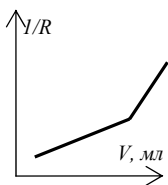


24.6-чизма. Сирка кислотанинг турли хил

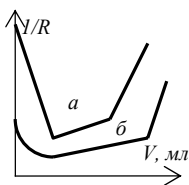
билан титрлаш эгри билан титрланиш эгри чизиги. концентрацияли эрит-маларини титрлаш.

Эритманинг суолтирилиш даражаси қанчалик катта бўлса, эгри чизик шунчалик тўғрилана боради ва жуда суолтирилган эритма учун кучли кислотанинг титрланиш эгри чизигидан амалда фарқ қилмайди. Буни 0,1; 0,001 ва 0,0001 М сирка кислота ($pK_a=4,75$) эритмалари мисолида кўриш мумкин (24.6-чизма). Жуда кучсиз кислоталарни титрлаганда гидролизнинг таъсири сезиларли бўлади ва эгри чизикдаги синиқлик даражаси жуда кичик бўлади (24.7-чизма). Кучли икки негизли кислоталарнинг (масалан, H_2SO_4) титрланиш эгри чизиклари кучли бир негизли кислоталарникига ўхшайди, улар босқичлар бўйича табақаланиб титрланмайди. Икки негизли босқичлар бўйича диссоциация константалари сезиларли фарқ қиладиган кислоталар ($pK_1 < 2,5$ ва $pK_2 = 6,5 \text{ч}10$) босқичма-босқич табақаланиб титрланади. Агар кислота биринчи босқич бўйича кучли диссоциланиб, иккинчи босқич бўйича кучсиз диссоциланса, биринчи синиш нуктасигача электр ўтказувчанлик камаяди, ундан кейин эса секин-аста ортади. Иккинчи синиш чизигидан сўнг электр ўтказувчанлик кескин кўтарилади. Бунга хромат кислотанинг ($pK_1=1$ ва $pK_2=6,5$) титрланиши мисол бўла олади (24.8-чизма, *a*). Агар икки негизли кислотанинг биринчи босқич бўйича диссоциланиши нисбатан кам бўлса, биринчи синиш нуктасигача чизик эгилган шаклда бўлади. Масалан, малеин кислота ($pK_1=1,92$ ва $pK_2=6,23$) бунга мисол бўла олади (24.8-чизма, *б*). Кучли кислоталар кучсиз асос эритмаси билан титрланса (амалда кам қўлланилади), эквивалентлик нуктасигача электр ўтказувчанлик кескин камайиб, ундан кейин амалда ўзгармай қолади (24.9-чизма).

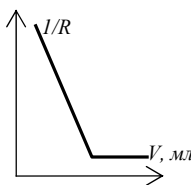
Кучли ва кучсиз кислоталар аралашмаларини ҳатто сувли эритмаларда ҳам кетма-кет табақалаб титрлаш мумкин. Кислоталар аралашмаларининг бундай титрланиш имкониятлари уларнинг pK қийматлари ва концентрацияларига боғлиқ.



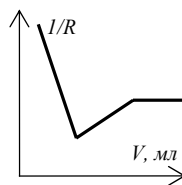
24.7-чизма. Жуда кучсиз кислоталарни титрлаш эгри чизигига гидролизнинг таъсири.



24.8-чизма. Икки негизли кислоталарни ишқор эритмаси билан титрлаш: *a* – хромат кислота;



24.9-чизма. Кучли кислотани кучсиз асос эритмаси билан титрлаш эгри чизиги.



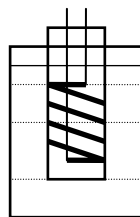
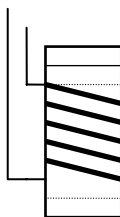
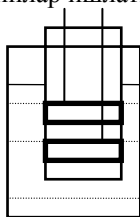
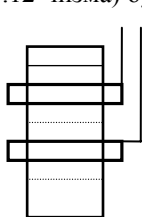
24.10-чизма. Кислоталар аралашмасини кучсиз асос эритмаси билан титрлаш

Ҳамма вақт биринчи навбатда кучли кислота, ундан сўнг эса кучсиз кислота титрланади. Бироқ барча кучсиз кислоталар ($pK < 4$) ҳам бундай аралашмаларда аниқланавермайди, чегараланиш, асосан, титрлаш эгри чизиғида эгилган минимум ҳосил бўлиши билан боғлиқ. Агар эритмадаги кислотанинг концентрацияси 0,1 N ва ундан кичик бўлса, титрлаш шароити бирмунча яхшиланади ва синиш нуқтасини топиш осонлашади. Кислоталар аралашмаларини титрлашда титрант сифатида кучсиз асослар ишлатиш иккинчи синиш нуқтасини топишни анча осонлаштиради; чунки ундан кейин электр ўтказувчанлик жуда кам ўзгаради (24.10-чизма). Кучли ва кучсиз кислоталар аралашмаси берилган бўлса, аввал уни кучли ишқор эритмаси билан титрлаб кислоталарнинг умумий миқдорини аниқлаш мумкин. Сўнгра кучли кислотани кучсиз асос эритмаси билан титрлаб кучли кислота миқдорини аниқлаш ва натижалар фарқи асосида ҳар бир кислотанинг миқдори топилиши мумкин. Бунда кучсиз асос ўрнида эритмадаги кучсиз кислотанинг натрийли ёки калийли тузи олинса, энг яхши натижа қўлга киритилади. Асослар ва уларнинг аралашмалари, тузлар ва уларнинг аралашмаларини титрлаганда ҳам шу тарзда иш юритилади.

24.4. Юқори частотали кондуктометрия. Юқори частотали усул бўйича дастлабки тажрибаларни Ж.Блэк (1933) ўтказган эди. Усулнинг назарий масалалари Рейли ва бошқалар (1953 й.) томонидан ишлаб чиқилган. Юқори частотали кондуктометрия усули эритмаларнинг электр ва диэлектрик ўтказувчанлигини ўлчаш учун қўлланилади. Бу усул классик кондуктометрия ва диэлкометрия усулларининг оралик кўриниши саналади. Юқори частотали усулнинг кондуктометрия усулидан туб фарқи диэлектрик ўтказувчанликнинг ўлчаш бўғини катталикларига кескин таъсири ва бўғинда ток зичлигининг нотекис тақсимланишидир. Унинг диэлкометриядан туб фарқи эса яхши ўтказувчи системаларни ўрганишга ҳам имкон беради. Юқори частотали кондуктометрия усули паст частотали кондуктометриядан ва диэлкометриядан кўра анча умумийроқдир, яъни агар электр ўтказувчанликни ўлчаш текшириляётган модда тўғрисида зарурий маълумотларни беролмаса, диэлектрик ўтказувчанликни ўлчаш асосида бундай маълумот олиш мумкин ва аксинча. Юқори частотали кондуктометрия усули титрлаш, эритмаларни текшириш, намликни ўлчаш, фазавий ўзгаришларни ўрганиш, саноатни назорат қилишни автоматлаштириш ва бошқа масалаларни ҳал қилиш учун ишлатилади. Бу усулда электродлар эритма билан бевосита туташмаганлиги учун электрод сиртида содир бўлиши мумкин бўлган ходисалар кузатил-

майди. Шунинг учун ҳам уни электрод материали билан эритма туташмаслиги керак бўлган барча ҳолларда қўллаш мақсадга мувофиқдир.

24.4.1. Назарий асослари. Юқори частотали усулнинг назарий асослари электролитик бўғиннинг хусусиятлари билан кўп жиҳатдан боғлиқ. Усулда, асосан, икки тур: сиғим (24.11-чизма) ва индукцион (24.12-чизма) бўғинлар ишлатилади.



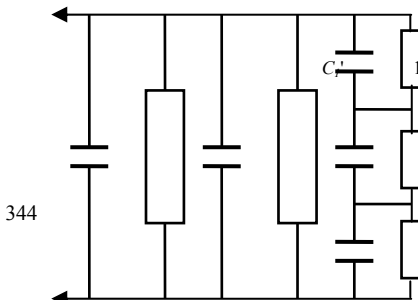
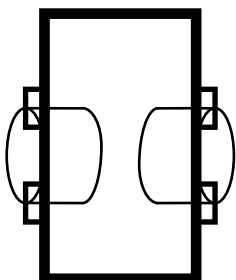
24.11-чизма. Конденсатор (сиғим) туридаги электролитик бўғиннинг тузилиши.

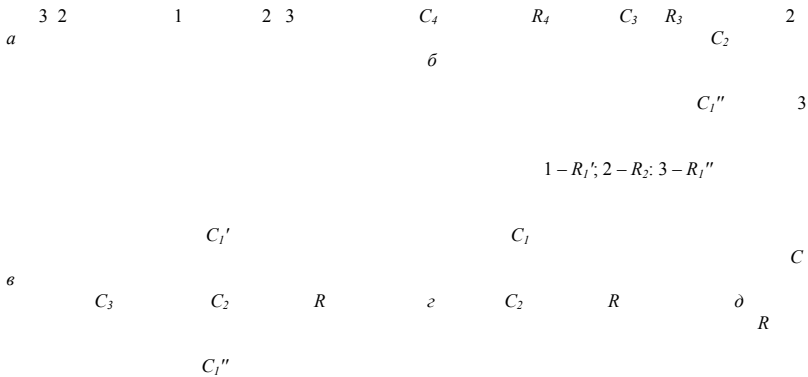
24.12-чизма. Индукцион бўғиннинг тузилиши.

Тажрибалар натижаларини тўғри талқин этиш учун бўғиннинг ўлчанадиган қийматлари (G ва c) билан унинг майдонида жойлашган материалларнинг электрик хоссалари орасидаги боғлиқликни баҳолаш керак: $G = f(\epsilon_1, \chi_1, \epsilon_2, \chi_2)$, бу ерда ϵ_1, χ_1 шишанинг ва ϵ_2, χ_2 эритманинг диэлектрик ва электр ўтказувчанликлари. Титрлаш масалаларини ҳал этишда булар етарли бўлмаганлиги учун улар қаторига эритманинг таркибига боғлиқ бўлган қиймат – концентрация (c) ҳам қўшилади ва боғланиш $G = f(\epsilon_1, \chi_1, c)$ кўринишга эга бўлади.

Юқори частотали бўғиннинг бир неча кўринишлари мавжуд бўлиб, сиғим асосида ишлайдиган бўғинлар намуналарининг эквивалент схемалари 24.13-чизмада тасвирланган. Бўғиндан ўтадиган ток тармоқланиб уч йўл бўйлаб ўтади: (24.13-чизма, a) ҳаво, шиша, эритма, шиша, ҳаво (1), ҳаво, шиша, ҳаво (2) ва ҳаво (3). Ток биринчи йўл бўйлаб C'_1, C_2 ва C''_1 сиғимлар орқали ўтади. (C'_1 ва C''_1 сиғимлар идиш девори диэлектрик поляризациясини, C_2 эса текшириладиган объектни ифодалайди).

Мутлақ ўтказмайдиган моддалар бўлмаганлиги учун бўғин орқали силжитиш токи билан биргаликда ўтказиш токи ҳам ўтади. Ўтказиш токининг қиймати идиш деворининг актив қаршиликлари (R'_1 ва R''_2) ҳамда текшириладиган объектнинг қаршилигига (R) боғлиқ.





24.13-чизма. Сигим туридаги бўғин ва унинг турли эквивалент электрик тузилишлари.

Бу қаршилиқлар тегишли сиғимларга параллел уланади. Иккинчи йўлдан токнинг ўтиши идиш девори билан боғлиқ ва у асосий йўлга параллел уланиб, C_3 ва R_3 қийматларга тўғри келади. Учинчи йўл фақат ҳаво ёки бошқа бирор диэлектрик, ҳамда металл экран орқали бўлади ва унга C_4 сиғим ва R_4 қаршилиқ мос келади. Асосий йўлга дахлсиз бўлган сиғимларга кераксиз сиғимлар дейилади ва улар $C_{\kappa} = C_3 + C_4$ шаклда ифодаланади. Бўғиннинг схемасини унга кирадиган иккинчи даражали унсурларни чиқариб ташлаш ҳисобига қисқартириш мумкин. Масалан, “в” схема тўлиқ барча талабларга жавоб бера олади. Схемага қўш электр қаватнинг улуши киритилмаган, чунки унинг қаршилиги идиш девори ва эритманинг қаршилигидан 10 марта кичикдир. Уни ташлаб юбориш натижасида 10^{-4} % хатога йўл қўйилади, бу эса ўлчаб хатоси чегарасидан чиқмайди. Ч.Рейли “в” схема учун қуйидаги тенг-

ламани келтириб чиқарди: $Y = G + ib$, бу ерда $G = \frac{1}{R\omega^2 c_1^2}$; $i = \sqrt{-1}$;

$$b = \frac{\frac{\omega C_1}{R^2} + \omega^2(C_1 C_2^2 + C_2 C_1^2)}{\frac{1}{R} + \omega^2(C_1 + C_2)^2}$$

келадиган қисмининг қаршилиги; C_1 – идиш деворининг поляризацияси билан боғлиқ бўлган сиғим; C_2 – текшириладиган эритманинг поляризацияси билан боғлиқ бўлган сиғим; ω – бўғинга бериладиган кучланишнинг частотаси.

$Y = G + ib$ тенгламадан кўринишича, бўғиннинг тўлиқ ўтказувчанлиги – икки таркибий қисмдан иборат: биринчиси тўлиқ ўтказувчанликнинг ҳақиқий қисмини, яъни актив қисми ва иккинчиси реактив қисми ташкил қилади. Ўтказувчанликнинг актив қисми ионларнинг ҳаракати

натижасида электр энергиясининг иссиқлик энергиясига ўтиши ва диполь заррачалар (эритма таркибидаги айланишга мойил бўлган кутбланган молекула ва атомлар) диэлектрик поляризациясининг кечикиши (релаксацияси) билан боғлиқ. Реактив таркибий қисм электр майдонининг ўзгаришига мос равишда молекула ва атомларнинг поляризацияси билан боғлиқ.

$\frac{l}{R} = \sigma$ қиймат (ўтказувчанлик) деб олиними мумкин, у ҳолда G ва σ

орасидаги боғланиш 24.14, a -чизма шаклида ифодаланади. Бундай эгри чизик характеристик чизик бўлиб, у юқориги нуктани ифодалайдиган барча омилларни ҳисобга олиш ва ўлчаш натижаларини тўғри талқин қилишни тақозо этади. Юқориги нуктага тўғри келадиган $\sigma_m = \omega(C_1 + C_2)$ қийматдан тегишли ўзгартишлардан сўнг, актив таркибий қисмнинг шу нуктадаги қийматини олиш мумкин:

$$G_M = \frac{\omega C_1^2}{2(C_1 + C_2)}.$$

Ушбу тенгламадан G қийматнинг частотага мос равишда ошиши кўриниб турибди. Эритманинг ўтказувчанлиги (σ) унинг солиштирма электр ўтказувчанлиги билан қуйидагича боғланган: $\sigma = \frac{\alpha S}{l}$, бу ерда l - суюқлик устунининг узунлиги ва S - кўндаланг кесим юзаси. Юқориги нуктада эгри чизикнинг кўриниши қуйидаги тенглама билан ифодаланади: $\alpha = \frac{\omega(C_1 + C_2)}{S}$.

Амалда сиғим реактив қисмнинг ўтказувчанлиги билан эмас, балки бўғиннинг самарали сиғими (C_σ) билан ифодаланади: $C_\sigma = \frac{b}{\omega}$.

Юқоридагиларни ҳисобга олсак, бу тенглама қуйидагича ёзилади:

$$C_\sigma = \frac{C_1 \tau^2 + \omega C_1 C_2 (C_1 + C_2)}{\tau^2 + \omega^2 (C_1 + C_2)}.$$

Бу тенгламани таҳлил қилаётиб Рейли қуйидаги икки чегаравий ҳолни қараб чиққан:

1) $\tau \rightarrow 0$; $C_\sigma = \frac{C_1 C_2}{C_1 + C_2}$. Бу тенглама икки кетма-кет уланган конденсаторнинг йиғинди сиғимини ифодалайди.

2) $\tau \rightarrow \infty$; $C_\sigma = C_1$, чунки бу ҳолда занжирга фақат идиш деворларидан тузилган конденсаторгина уланган бўлади. Бўғиннинг сиғими шу қийматлар орасида ўзгаради ва $\sigma C = \frac{C_1^2}{C_1 + C_2}$

бўлади. Унинг чизмаси S симон шаклга эга (24.14-чизма, б).

Юқори частотали титрлаш натижалари, асосан, юқоридаги тенгламалар билан ифодаланади.

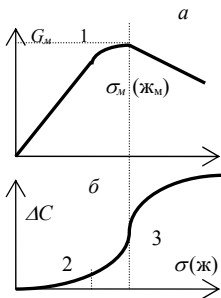
24.4.2. Бўғиннинг доимийси. Туташмаган бўғиннинг доимийси куйидаги тенглама билан ифодаланади: $\beta = \frac{el}{dk}$, бу ерда l – бўғиннинг

узунлиги ва d – диаметри; k – идишнинг шаклига боғлиқ бўлган доимий сон; ε – электродларни ажратиб турувчи диэлектрикнинг ўтказувчанлиги. β қиймат текшириладиган моддадаги электр майдони кучланганлиги ва ўлчаш сезувчанлигини бошқарувчи электрик ва геометрик катталикларни бирлаштирадиган константа. Икки муҳит қалинликлари нисбати (l/d) бўғиннинг текшириладиган эритма билан тўлдирилганлик коэффициентини кўрсатади. Бу нисбат қанчалик катта бўлса, яъни l қиймат d қийматга кўра қанча катта бўлса, конденсаторнинг электр майдониди текшириладиган модда шунчалик кўп бўлади ва бу модданинг бўғин электрик хусусиятларига таъсири идиш деворларига таъсиридан кўра шунча катта бўлади.

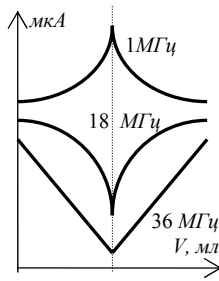
24.4.3. Юқори частотали титрлаш эгри чизиқларининг турли омилларга боғлиқлиги. Титрлаш давомиди эритманинг кимёвий таркиби узлуксиз ўзгара боради. Бунинг оқибатида эритманинг электр ва диэлектрик ўтказувчанликлари ҳам ўзгаради. Бу ўзгаришлар титрлаш эгри чизиғида синиш нуқталари ҳосил қилишга олиб келади.

Титрлаш эгри чизиқларининг кўриниши бир қатор омилларга боғлиқ. Булар қаторига бўғинга бериладиган ток частотасининг қиймати, текшириладиган модда эритмасининг концентрацияси ва актив ёки реактив қисмларнинг ўлчаниши киради.

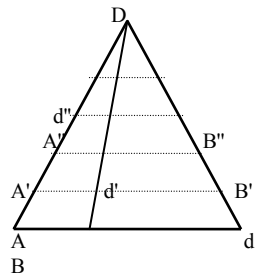
Ток частотаси қийматининг таъсирини 24.15-чизмадан яққол кўриш мумкин. Токнинг частотаси 1 МГц бўлганда синиш бурчаги ўткир бўлса-да, титрлаш эгри чизиғи тўғри чизиқли таркибий қисмлардан иборат бўлган Λ -симон шаклда бўлади. Занжирга 18 МГц частотали ток берилганда чизма шакли V -симон бўлса-да, тўғри чизиқлардан ташкил топган эмас.



24.14-чизма. Ўтказувчанлик актив қисмининг (а) ва бўғин сигимининг (б) электр



24.15-чизма. Юқори частотали титрлаш эгри чизигининг бўғинга бери-



24.16-чизма. Уч таркибий қисмли системаларда моддалар таркиби ўзгари-

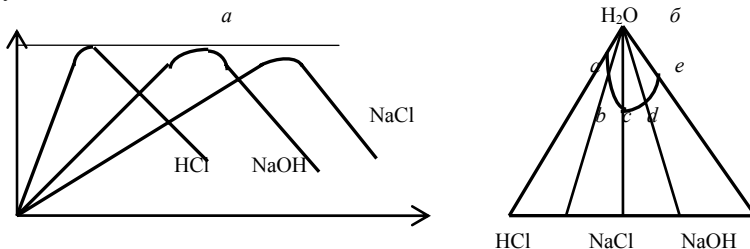
ўтказувчанликка боғлиқлиги. 1 – ладиган токнинг частотаси-ши конуниятлари.
 паст ўтказув-чанлик соҳаси; 2 – га боғлиқлиги.
 синиш нуктаси; 3 – ўрта нукта.

Токнинг частотаси 36 МГц ва ундан ортик бўлганда титрлаш эгри чизиғи тўғри чизиклардан ташкил топган V-симон шаклга эга бўлади, бунда эквивалентлик нуктасининг топилиш аниқлиги ҳам ортади. Ток частотасининг ортиши электродларнинг чўкма томонидан тўсилиш таъсирини ҳам камайтиради. Эритмалар концентрацияларининг титрлаш эгри чизиғига таъсирини қуйидаги кислота-асосли титрлаш мисолида қараб чиқамиз: $\text{HCl} + \text{NaOH} \rightarrow \text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}$.

Бу моддалардан иборат аралашмани уч таркибли аралашма: кислота-асос-эритувчи системаси сифатида қараш мумкин. Умумий ҳолда кислотанинг асослиги ва асоснинг кислоталигига мос равишда системада бир ёки бир неча туз ҳосил бўлади. Титрлаш билан боғлиқ бўлган барча масалаларни муҳокама қилиш учун фазовий чизмадан фойдаланиб, турли текисликларга *характеристик тасвирларни* тушираемиз. Тасвирларда эритмаларнинг таркиби тўғри чизиклар билан ифодаланади. Масалан, D эритувчи деб олинса, d таркибли A ва B аралашмага эритувчи қўшилганда, Dd таркибли эритма олинади. Бу эритмаларга тўғри келадиган нукталарда A ва B моддалар концентрациялари бир хил бўлади (24.16-чизма).

Олинган мисолда биз тўртта бинар системага эгамиз: $\text{H}_2\text{O}-\text{HCl}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$; $\text{H}_2\text{O}-\text{NaCl}$ ва $\text{HCl}-\text{NaOH}$. Титрлаш сув муҳитида ўтказилганлиги учун охириги система $\text{HCl}-\text{NaOH}$ бизни қизиқтирмайди. Агар бирор ўзгармас частотада қолган уч система учун актив қисмнинг концентрацияга боғлиқлик чизмаси тузилса, қуйидагиларни оламиз (24.17-чизма, a).

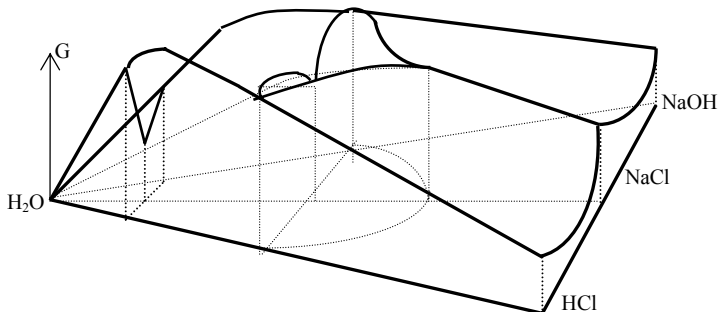
Уларнинг барчаси тоза эритувчининг хоссаларига боғлиқ бўлган ягона бир нуктадан чиқиб, турли концентрацияларда максимумга эга бўлади.



24.17-чизма. Ўтказувчанлик актив қисмининг 10 МГц частотадаги электролитлар концентрациясига (a) боғлиқлиги ва $\text{HCl}-\text{H}_2\text{O}-\text{NaOH}$ системасида максимумларга тўғри келадиган чизиклар (б).

Бу концентрациялар таркиб учбурчагида (24.17-чизма, б) a, c, e

нуқталар билан белгиланган. Шундай эгри чизикларни учбурчак учидан унинг асосига йўналган кесимлар бўйлаб тушириб, эгри чизикларнинг максимумдан ўтган нуқталари асосида таркибларни аниқлаймиз.



24.18-чизма. HCl–H₂O–NaOH системаси учун сиғим туридаги бўғин ўтказувчанлиги актив кисмининг фазовий диаграммаси.

Бу таркибларни учбурчакнинг кислота ва асослар яримтитрланиш нуқталарига мос келадиган b ва d нуқталарига жойлаштирамиз, натижада a, b, c, d, e нуқталарни оламиз. Бу нуқталар максимумларга мос келиб, кислота ва асос нисбатлари ўзгарганда максимумнинг ҳолати қандай ўзгаришини кўрсатади.

Ушбу чизмаларни фазовий диаграммада тасвирлаб (24.18-чизма) унинг исталган нуқтасидан перпендикуляр юза ёрдамида кесим ўтказилса, шу юзанинг текислик билан ҳосил қилган кесмаси титрлаш эгри чизигининг шаклини ифодалайди.

24.5. Диэлкометрия юкори частотали кучланиш ёрдамида диэлектрик ўтказувчанликни бевосита ўлчашга асосланган усулдир. Ўлчаш учун юкори частотали усулда ишлатиладиган бўғин яроқли бўлиб, диэлектрик ўтказувчанликни ўлчаш учун электролитсиз системалар ($R \rightarrow \infty$) ёки катта частотали ток талаб қилинади, бунинг учун ўлчаш тебраниш занжирида, ёки кўприкли сиғим қурилмасида ўтказилади.

Шу тарзда ўлчанган нисбий диэлектрик ўтказувчанлик ($\epsilon = C/C_0$) эталон эритмаларни даражалаш орқали ёки аниқ конденсаторлар ёрдамида топилади. Диэлектрик ўтказувчанлик қийматлари асосида моддаларнинг тозалигини текшириш, синаш ва аниқлаш мумкин. Бундан ташқари, диэлектрик ўтказувчанликнинг титрлаш давомида ўзгариши асосида титрлашнинг охириги нуқтасини топиш (диэлкометрик ёки декаметрик титрлаш) ҳам мумкин.

24.6. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Кондуктометрия усули нимага асосланган?
2. Токнинг частотаси бўйича кондуктометрия усуллари қандай турларга бўлинади?

3. Туташган ва туташмаган кондуктометрик усуллар нима билан фарқ қилади?
4. Бевосята ва билвосята кондуктометрик усулларда аниқлашлар қандай амалга оширилади?
5. Паст частотали кондуктометрия усулининг моҳияти нимада?
6. Солиштирма ва молекуляр (эквивалент) электр ўтказувчанлик нима? Улар ўзаро қандай боғланган?
7. Кольрауш конуни ва ионлар ҳаракатчанлиги.
8. Электр ўтказувчанлик аддитивлиги деганда нимани тушунаси?
9. Электр ўтказувчанликка қандай омиллар таъсир кўрсатади?
10. Концентрация, ионлар табиати, ҳарорат ва эритувчининг табиати билан электр ўтказувчанлик орасида қандай боғланиш мавжуд?
11. Эквивалент электр ўтказувчанликнинг концентрацияга боғлиқлиги чизмада қандай тасвирланади?
12. Паст частотали кондуктометрия усулида поляризация ҳодисалари нималарга боғлиқ?
13. Поляризацияга электрод материали ва электрод сирт юзасининг ишланганлиги қандай таъсир кўрсатади?
14. Электрод сиртини платина кукуни қатлами билан қандай қоплаш мумкин?
15. Ўзгарувчан токнинг частотаси электроднинг поляризация ҳодисаларига таъсири қандай?
16. Кондуктометрик усулда титрлашнинг охириги нуқтаси қандай топилади?
17. Кондуктометрик титрлашда қандай реакциялар қўлланилади?
18. Электр нейтраллик коидаси ва тенгламалари кондуктометрик титрлашда қандай аҳамиятга эга?
19. Титрлаш эгри чизикларининг шакли ва модда табиати орасидаги боғлиқлик қандай?
20. Аралашмаларни титрлаш эгри чизиклари қандай бўлади ва улар нималарга боғлиқ?
21. Юқори частотали усул нимага асосланган? Унда қандай бўғинлар ишлатилади?
22. Сиғим ва индуктивлик асосидаги электролитик бўғинлар тузилишини келтиринг.
23. Характеристик эгри чизиклар асосида қандай маълумот олиш мумкин?
24. Токнинг частотаси билан титрлаш эгри чизигининг шакли орасида қандай болиқлик бор?
25. Титрлаш эгри чизиги шаклига концентрация қандай таъсир кўрсатади?
26. Юқори частотали кондуктометрия усули қандай соҳаларда қўлланилади?
27. Диэлкометрия усули нимага асосланган ва каерларда қўлланилади?
28. Ҳажми 50 мл бўлган хлорид кислота эритмасини 0,1000 N NaOH эритмаси билан титрлаганда куйидаги натижалар олинган бўлса, кислотанинг концентрацияси, титри ва массаси қандай бўлган?

$V, \text{мл}$	0	2	4	6	8	10
$R, \text{Ом}$	664	915	1490	1580	1010	740

29. Ҳажми 50 мл бўлган NaOH ва NH_4OH аралашмасини 0,0200 M хлорид кислота эритмаси билан титрлаганда куйидаги натижалар олинган:

	$V, \text{мл}$	0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
А	$(1/R) \cdot 10^3$	6,3	5,41	4,52	3,62	3,71	4,80	5,85	6,93	9,0	12,1	15,1
Б	$(1/R) \cdot 10^3$	5,68	4,46	3,21	—	3,02	3,85	4,67	5,49	7,0	10,82	14,53
В	$(1/R) \cdot 10^3$	6,62	5,91	5,30	4,67	4,06	—	4,44	5,68	7,78	12,0	16,22

Аралашмадаги асосларнинг концентрациялари ва массалари топилсин.

30. Фторид кислотани аниқлаш учун унинг стандарт эритмаларининг электр ўтказувчанлиги ўлчанган:

c_{HF_2} , моль/л	0,004	0,007	0,015	0,030	0,060	0,121	0,243
$\rho c \cdot 10^4, \text{Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$	2,5	3,8	5,0	8,0	12,3	21,0	36,3

Шу қийматлар асосида даражалаш чизмасини lgж–lgс координаталарида тузинг ва фторид кислота эритмасининг электр ўтказувчанлиги асосида концентрациясини топинг:

Вариантлар	А	Б	В	Г	Д	Е
$ж \cdot 10^4$	3,2	9,4	15,6	17,4	20,6	27,8

31. Барий хлориднинг 30,00 мл эритмасини 0,2000 N сульфат кислота эритмаси билан юқори частотали усулда титрлаганда қуйидаги қийматлар олинган бўлса, кислота эритмасининг концентрацияси ва 1000 мл эритмадаги массаси топилсин:

	$V, \text{мл}$	2	4	6	8	10	12	14
А	$G, \text{мкА}$	62	43	29,5	22	19,2	16,6	13,8
Б	$G, \text{мкА}$	68,3	50,5	34,4	27,9	21,5	13,5	6,3
В	$G, \text{мкА}$	71	55	38,9	31	24,4	17,9	11,4

32. Ҳажми 50 мл бўлган хлорид кислотани нормаллиги c_N натрий гидроксид эритмаси билан титрлаганда қуйидаги натижалар олинган:

$V_{\text{NaOH}}, \text{мл}$	$W \cdot 10^3 (\text{Ом}^{-1})$				
	$c_N=0,01$	$c_N=0,1$	$c_N=0,5$	$c_N=1,0$	$c_N=1,5$
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

Эритмадаги хлорид кислотанинг массасини аниқланг.

25. СПЕКТРОСКОПИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

Электромагнит нурланиш спектри, унинг асосий катталиклари (тўлқин узунлиги, частотаси, тўлқин сони, нурланиш дастаси, интенсивлиги) ва ифодаланиши. Спектрнинг ультрабинафша, кўринадиган ва инфрақизил соҳалари. Атомларнинг спектрлари. Атомларнинг асосий ва қўзғатилган электрон ҳолатлари. Энергетик ўтишлар эҳтимоли ва қўзғатилган ҳолатларнинг яшаш даври. Спектрал чизиқлар, уларнинг спектрдаги ўрни, интенсивлиги, ярим кенлиги. Интенсивликнинг нурланувчи заррачалар сонига боғлиқлиги. Танлаш қоидалари. Молекулаларнинг спектрлари. Молекуланинг электрон, тебраниш ва айланиш энергиялари. Молекуляр спектрларнинг ўзига хослиги. Нур энергиясини монохроматлаш усуллари. Спектрал асбоблар, уларнинг дисперсияси, ажрата олиш қобилияти, ёруғлик кучи. Оптикавий материаллар. Электромагнит нурларни қабул этгичлар: фотопластинкалар, фотоэлементлар, фото кўпайтиргичлар, фотодиодлар, фото ва термоқаршиликлар.

25.1. Электромагнит нурланиш спектри. Спектроскопик анализ усулларига электромагнит нурларнинг текшириладиган модда билан ўзаро таъсирини ўрганишга асосланган усуллар киради. Электромагнит нурларнинг модда билан ўзаро таъсири модданинг хоссаларини ўзгартиради, натижада, у нур чиқариши, ютиши ёки сочиши мумкин. Бу ўзаро таъсир текшириладиган модданинг хоссаларини ифодалайдиган сигналларнинг пайдо бўлиш жараёни, деб қаралиши мумкин. Сигналнинг частотаси модданинг специфик хоссаларини акс эттирса, унинг интенсивлиги модданинг миқдорини ифодалайди.

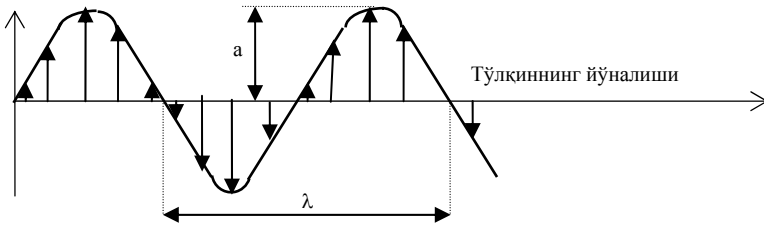
Кимёвий анализ учун ишлатиладиган электромагнит нур спектри кенг частоталар ($10^6 \div 10^{20}$ Гц) ва тўлқин узунликлар ($10^2 \div 10^{-12}$ м) оралигини ўз ичига олади. Унга радиотўлқин ($10^6 \div 10^8$ Гц ва $10^2 \div 1$ м), иссиқликдан нурланиш, ультрабинафша, кўринадиган ёруғлик, инфрақизил, рентген ($3 \cdot 10^{17} \div 10^{20}$ Гц ва $2 \cdot 10^{-9} \div 10^{-12}$ см) нурлари ва бошқалар киради.

Электромагнит нурланишнинг назариясини 1865 йилда Ж.С. Максвелл яратган, 1888 йилда эса бундай нурланиш Г. Герц томонидан тажрибада олинган. Радиотўлқин соҳасидаги электромагнит нурланиш макроскопик объектлардан (антенналар, узатгичлар) тарқатилади ва улар ёрдамида қабул қилинади. Оптикавий (инфрақизил, кўринадиган ва ультрабинафша) ва рентген соҳаларидаги спектрлар модда энергетик ҳолатларидаги ўзгаришлар туфайли ҳосил бўлади. Бундай нурланиш частоталар фарқи кичик бўлган жуда кўп тўлқинларнинг тўпламидан иборат. Шунинг учун улар бир хил фазалар нисбатларига эга эмас. Радиотўлқинли нурларда интерференция кузатилади. Оптик нурланишда эса интерференция ҳодисаси уни бир неча бўлакка бўлгандан сўнг кузатилади. Бу икки соҳа орасидаги қарама-қаршилик лазер нурлари (оптик соҳа) ихтиро (Басов, Прохоров – 1954 й., Шавлав, Таунс – 1958 й., Мейман – 1960 й.) этилгач, бартараф этилди. Микросистемалар лазер таъсиридан оптик оралиқда когерент (туташган) нурлар чиқаради. Бу эса электромагнит нурланишнинг бирлигини кўрсатади.

Электромагнит нурланиш тўлқин ва ёруғлик фотонлари хоссаларига эга. Электромагнит нурланишнинг тарқалишини тўлқин шаклида тасаввур қилиш қулай. Бу ҳолда электромагнит тўлқин тезлик, частота, узунлик ва амплитуда билан тасвирланади. Электромагнит нурларнинг тарқалиши учун (товуш тўлқинларидан фарқли равишда) ўтказиш муҳити талаб этилмайди, яъни у вакуумда ҳам тарқалаверади. Нурланиш энргиясининг ютилиш ва чиқариш ҳодисаларини тушунтириш учун фақат тўлқин модели етарли эмас. Шунинг учун у тўлқин модели билан бир қаторда дискрет заррачалар дастаси – фотонлар шаклида ҳам тасвирланади. Фотонлар энергияси нурланишнинг частотасига мутаносибдир.

25.2. Нурланишнинг тўлқин хоссаси. Электромагнит нурланиш тўлқин тарқалиши шаклида қаралганда, унинг йўналиши электр ва магнит векторлари кўринишида тасвирланади (25.1-чизма). Электр майдон кучланганлигининг вектори муайян пайт кучланганлик қийматига мутаносиб бўлади. 25.1-чизмадан кўринадики, электр майдон кучланганлигининг вақт бўйича ўзгариш эгри чизиги синусоидал

тузилишга эга.



25.1-чизма. Монохроматик нурланиш оқимининг тўлқин узунлиги (λ) ва амплитудаси (a).

Электр майдонининг кучи модданинг ютиш, қайтариш, синдириш ва ўтказиш каби хоссалари билан белгиланади. Тўлқиннинг ҳар бир навбатдаги максимумининг фазода олинган нуқта орқали ўтиши учун зарур бўлган вақт *нурланиш даври* (T) дейилади. Майдоннинг ҳар бир секунддаги тебранишлар сони *частота* (ν) дейилади: $\nu=1/T$, Гц. Шунга таъкидлаш керакки, частота манбага боғлиқ бўлиб, нур тарқалаётган муҳитга боғлиқ эмас. Тўлқиннинг тарқалиш тезлиги (v_i) эса, аксинча, муҳит ва частотага боғлиқ (i индекс тезлиқнинг частотага боғлиқлигини кўрсатади). Тўлқиннинг иккита қўшни максимуми ёки минимуми орасидаги масофа *тўлқин узунлиги* (λ) дейилади. Тўлқин узунлиги, спектрнинг соҳасига кўра, турли birlikларда ифодаланиши мумкин. Масалан, рентген ва узоқ ультрабинафша соҳаларда уни ангстремларда ($1 \text{ \AA}=10^{-10} \text{ м}$), кўринадиган ва ультра бинафша соҳаларда нанометр ($1 \text{ нм}=10^{-9} \text{ м}$), инфрақизил соҳада – микрометр ($1 \text{ мкм}=10^{-6} \text{ м}$) тарзида ифодалаш қулайдир. Тўлқин узунлигининг частотага кўпайтмаси *нурланишнинг тезлигини* ифодалайди $v_i=\nu\lambda_i$. Нурланишнинг вакуумдаги тезлиги ($\sim 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$) частотага боғлиқ эмас. Демак, вакуумда $c=\nu\lambda \approx 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$. Бошқа муҳитларда электромагнит нурланиш майдони муҳитдаги электронлар билан тўқнашади, оқибатда унинг тезлиги камаяди. Нурланишнинг ҳаводаги тезлиги унинг вакуумдаги тезлигидан атиги 0,03 % кам бўлганлиги учун амалда вакуумдаги тезликка тенг, деб олинishi мумкин.

Электромагнит нурланишни изохлаш учун тўлқин сони ($\bar{\nu}$) тушунчаси ҳам ишлатилади: $\bar{\nu}=1/\lambda$. Тўлқин сони см^{-1} birlikда ўлчанади ва у 1 см масофада жойлашадиган тўлқинлар сонини кўрсатади. Ҳар қандай нурланиш қувват ва интенсивлик билан тасвирланади. *Нурланишнинг қуввати* (W) берилган юзага бир секундда тушаётган энергия оқимига тенг. *Нурланишнинг интенсивлиги* (I) жисмининг бурчак birlikига тўғри келадиган қувватдир.

25.3. Нурланишнинг дискрет хоссалари. Нурланишни муайян энергияга эга бўлган дискрет заррачалар дастаси (фотонлар ёки квантлар) сифатида ҳам қараш мумкин. Фотоннинг энергияси нурланиш частотасига боғлиқ: $E=h\nu$, бу ерда h – Планк доимийси ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Ж·с). Энергияни тўлқин узунлиги ёки тўлқин сони орқали қуйидагича ифодалаш мумкин: $E = \frac{hc}{\lambda} = hc\bar{\nu}$.

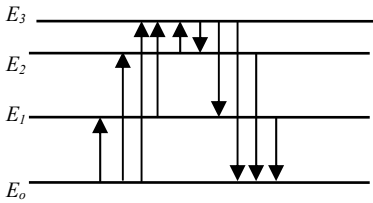
Ушбу тенгламадан кўринадики, тўлқин сони $\bar{\nu}$ ҳам частота сингари энергияга мутаносиб боғланган. Электромагнит нурланишнинг спектри жуда катта тўлқин узунлиги ва соҳасини ўз ичига олади. Масалан, рентген нурланиши ($\lambda \approx 10^{-10}$ м) фотонининг энергияси қизиган вольфрам сими чиқарган нурланиш ($\lambda \approx 10^{-6}$ м) энергиясидан тахминан ўн минг марта каттадир.

25.4. Электромагнит нурланишнинг пайдо бўлиши. Ҳар бир атом ва молекула муайян чекланган сондаги дискрет ёки квантланган энергетик ҳолатларга эга бўлади. Моддаларнинг энергияси энг кичик бўлган турғун ҳолатига *асосий энергетик ҳолат* дейилади, унинг энергияси E_0 деб белгиланади. Агар атом ёки молекула (бундан кейин атом) етарли энергияга эга бўлган бирор заррача билан тўқнашса, у қўзғатилган (ғалаёнланган) энергетик ҳолатга ўтиши мумкин: $A+h\nu \rightarrow A^*$ ёки $A+e \rightarrow A^+$ ва $A+A^+ \rightarrow A^*$, бу ерда A^* – қўзғатилган заррача; e – электрон, A^+ – ионлашган атом, $h\nu$ – частотаси ν бўлган фотоннинг энергияси. Ҳар қандай атомнинг битта асосий ва бир нечта қўзғатилган ҳолатлари – E_1, E_2, E_3, \dots бўлади. 25.2-чизмада атомларнинг энергетик ҳолатларидаги ўтишлар схематик тарзда тасвирланган. Одатда, атомларни қўзғатилган ҳолатга ўтказиш учун энергия манбалари сифатида аланга, электр ёйи, токнинг учкун разряди, элементар заррачалар (электрон, протон, нейтрон ва бошқалар) билан бомбардимон қилиш, лазер нурлари ва бошқалар ишлатилади.

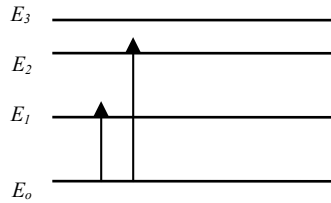
25.5. Атомларнинг спектрлари. Ҳар бир атом муайян квантларнигина ($h\nu$) юта ва чиқара олади. Шунга кўра, ҳар бир атом ўзига хос спектрал чизиқларга эга бўлади. Бундай чизиқлар ушбу атом учун хусусий чизиқлар бўлиб, улар шу атомни топишга имкон беради. Атомнинг ютадиган энергиясини $h\nu_{kn}$ ва чиқарган энергиясини $h\nu_{nk}$ деб белгилаймиз. Одатда, $h\nu_{kn}=h\nu_{nk}$ бўлади.

Атом юқорироқ энергетик ҳолатдан пастроқ энергетик ҳолатга ёки асосий энергетик ҳолатга қайтса, муайян иссиқлик ёки нур энергияси чиқаради. Бу чиқарилган энергия тегишли энергетик ҳолатлар энергиялари фаркига тенг бўлади, яъни $E_3-E_2=h\nu_{32}$; $E_2-E_1=h\nu_{21}$ ва $E_1-E_0=h\nu_{10}$, бу ерда индекслар энергетик ҳолатларни, кўш рақамлар қайси энергетик

ҳолатдан қайсисига ўтишни кўрсатади (масалан, 21 – иккинчи энергетик ҳолатдан биринчи энергетик ҳолатга ўтишдаги ν қийматини ифода қилади.



25.2-чизма. Атомларнинг энергетик ҳолатларидаги ўтишлар: E_0 – кўзғатилма-ган ва E_1, E_2, E_3 – кўзғатилган ҳолатлар.



25.3-чизма. Атомларга бериладиган нур квантларининг ютиш квантларига мос келмаслиги.

Электромагнит нурланишнинг тўлқин узунлиги ва частотаси орасида $c = \lambda \nu$ боғланиш борлиги юқорида кўрсатилган эди. Шуни ҳам айтиш керакки, агар атомга бериладиган энергия унинг ютиш энергиясидан катта ёки кичик бўлса, (25.3-чизма), атом ёруғлик квантларини сочади ва улар атомларга урилиб чиқиб кетади. Осмоннинг қўм қўк эканлигининг сабаби ҳам ана шундан.

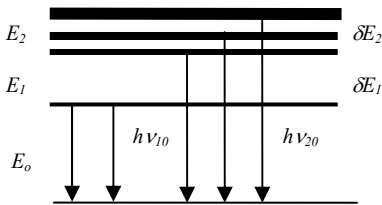
Ёруғликнинг тарқалиш коэффиценти $1/\lambda^4$ га тенг. Энергетик ҳолатлар орасидаги ўтишлар ўз-ўзидан юзага келадиган (спонтан) ўтишлардир, улар тўқнашув туфайли ёки тўқнашувсиз бўлиши мумкин:

$$A + h\nu_{01} \rightarrow A^*$$

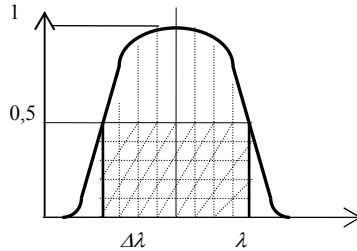
Кўзғатилган ҳолатдаги атомлар спонтан равишда кўп энергия чиқаради. Бу энергия Эйнштейн коэффиценти ёрдамида қуйидагича ифодаланади: $A_{ik} = 1/\tau_i$ ёки $\tau_i = 1/A_{ik}$.

Энергия ўзгариши (δE) билан заррачанинг яшаш даври (τ) орасидаги боғлиқлик Гейзенберг томонидан қуйидагича ифодаланган: $\delta E \tau \approx h$.

Заррача асосий ҳолатда чексиз узок вақт яшагани учун $\delta E \approx h/\tau$ ($\tau \rightarrow \infty$) бу ҳолатнинг энергияси жуда кичик бўлади. Кўзғатилган ҳолатда эса заррача жуда кам вақт (ўртача тахминан 10^{-8} сек) яшайди. Шунинг учун ҳам $\delta E \approx h/\tau$ ифодага кўра заррача энергияси жуда катта бўлади. 25.4-чизмада энергиянинг катталиги йўғонлашган чизиқлар билан тасвирланган.



25.4-чизма. Атомнинг кўзгатилган ва кўзгатилмаган ҳолатлардаги энергияларининг схематик тасвири.



25.5-чизма. Спектр чизиғи ва унинг ярим кенглиги.

Энг йўғон чиғик энергиянинг энг кўплигини, ингичкароғи – камроқлигини кўрсатади.

Атом кўзгатилган ҳолатларнинг турли поғоналаридан ёруғлик чиқаргани учун бу ёруғликнинг тўлқин узунлиги ҳар хил бўлади, яъни у *монохроматик* бўлмайди. Агар атом бир хил тўлқин узунлигига эга бўлган ёруғлик чиқарса, бундай ёруғлик *монохроматик* бўлади. Атом бир хил фотон энергия чиқарса, унинг спектри битта чизикдан иборат бўлади. Аслида эса атом чиқарадиган фотонлар кўп бўлади, шунинг учун спектрдаги чизиклар сони ҳам кўп бўлади. Ярим тўлқин шаклида тасвирланган (25.5-чизма) спектр баландлигининг ярмини ўз ичига олган соҳа *спектрал чизикнинг ярим кенглиги* ($\Delta\lambda$) дейилади. Ҳар бир атом спектр чизиғининг ярим кенглиги ўзгармас бўлганлиги учун унга *спектрал чизикларнинг табиий кенглиги* дейилади. Спектр чизиғининг табиий кенглиги 10^{-5} нм бўлса (у анча тор соҳа бўлганлиги учун), уни монохроматик деб қараш мумкин. Бироқ, табиатда мутлақ монохроматик ёруғлик йўқ.

Энергетик ҳолатларнинг энергиялари орасидаги фарқларни куйидагича $(E_1 \pm \delta E_1) - (E_0 \pm \delta E_0) = h(\nu_{10} \pm \delta \nu_{10})$ ёки $(E_1 - E_0)/h \pm (\delta E_1 - \delta E_0)/h = \nu_{10} \pm \delta \nu_{10}$ шаклда ифодаланади. Бу киймат ҳар бир атом учун муайян $\delta \nu$ га тенг.

Спектрал чизиклар табиий ярим кенгликдан ташқари интенсивлик ва муайян ўринга ҳам эга. *Интенсивлик* тушунчаси аниқ тушунча эмас, у умумий тушунчадир, чунки биз қандай нур сочувчи объектни олмайлик, унинг фақат бир $\delta \beta$ бурчак остидаги қисминигина кузатамиз. Аниқланадиган элементнинг чиқариш спектрининг интенсивлиги (I) билан унинг концентрацияси орасида куйидагича мутаносиб боғлиқлик бор: $I = ac$, бу ерда a – мутаносиблик коэффиценти, c – спектри ўлчанаётган элементнинг концентрацияси.

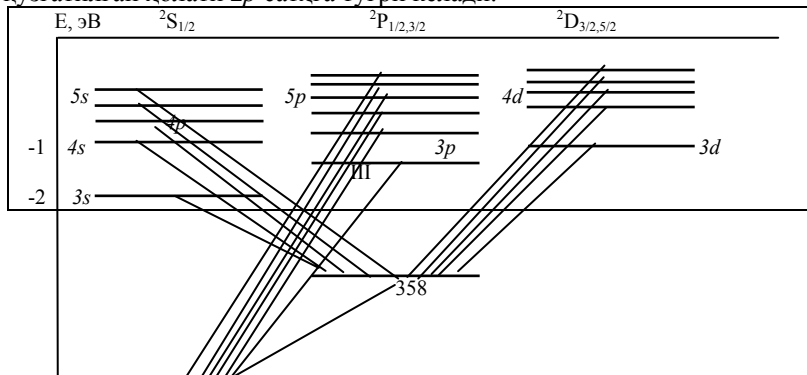
25.5.1. Чизикларнинг спектрдаги ўрни. Валент электронлар атомлар спектрларининг юзага келишида асосий аҳамият касб этади. Иккита энергетик ҳолат орасидаги ўтишларда муайян тўлқин узунли-

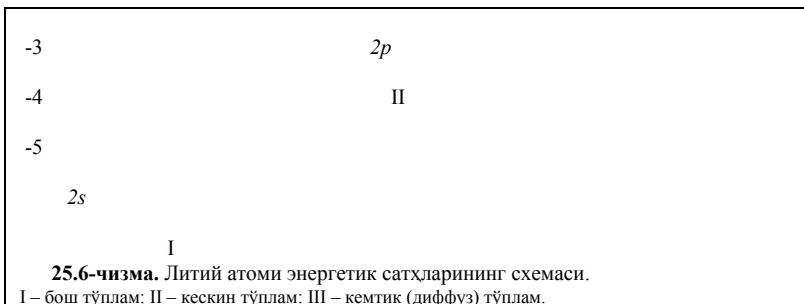
гига эга бўлган спектрал чизик юзага келади. Атом ютган энергиясини чиқараётганда ҳосил бўладиган бу спектрал чизик атомнинг асосий характеристикаси бўлиб, у муайян атомни *сифат* жиҳатдан топишга имкон беради. Ҳар қандай атом муайян ички энергияга эга. У кўзғатилган ҳолатда фақат шунга мос бўлган энергияни ютиши ва, демак, чиқариши мумкин. Шунинг учун ҳам атомларнинг спектрлари чизик шаклида бўлади. Аналитик аҳамиятга молик спектрал чизикларни олиш учун куйидаги *танлаш қоидалари* бажарилиши керак.

- 1) Бош квант сон исталган қийматга ўзгариши (Δn – исталган сон) мумкин.
- 2) Электрон ўтишлари фақат азимутал квант сони бирга тенг бўлган орбиталлар орасида бўлиши керак, яъни $\Delta l = \pm 1$. Бошқача қилиб айтганда, *s* орбиталдан *d* орбиталларга, *p* орбиталлардан *f* орбиталларга ва ҳоказо ўтишлар таъқиқланган, *s* орбиталдан *p* орбиталга, *p* орбиталлардан *d* орбиталларга ва ҳоказо ўтишларга рухсат этилган (25.6-чизма).
- 3) Биттадан ортиқ электрон кўзғатиладиган ўтишлар таъқиқланган.
- 4) Электрон бир поғонадан бошқасига ўтганда унинг спини ўзгармаслиги керак, яъни спин ўзгаришлари билан бўладиган ўтишлар таъқиқланган.

Электрон ўтишларда бош квант сон исталган қийматга ўзгариши мумкинлиги учун исталган *p* ҳолатдан электрон 2 *s* ҳолатга ўтишига рухсат этилади. Мазкур ўтишлар натижасида ҳосил бўладиган чизиклар тўпламига *бош тўплам* дейилади. Унинг частотаси $\omega = 2s - mp$ ($m=2,3,4,\dots$), яъни ω частота электроннинг *mp* ($m=2,3,4,\dots$) ҳолатлардан ўтиши натижасида нурланади. Литий атомининг спектрида, шунингдек, *биринчи қўшимча* ёки *кемтик* (диффуз) чизик бўлиб, унинг частотаси $\omega = 2p - md$ ($m=3,4,5,\dots$).

Иккинчи қўшимча (кескин) тўплам анча кескин ифодаланиб, унинг частотаси $\omega = 2p - ms$ ($m=3,4,5,\dots$). Кўрсатиб ўтилган тўпламлардан ташқари бошқа тўпламлар ҳам мавжуд, бироқ, китобни ортиқча материал билан тўлдиришдан чекланиш мақсадида, мазкур муҳим тўпламни кўриб ўтишнинг ўзи етарлидир. Больцман тақсимотида кўра кўп сонли атомлар энергияси энг кам ҳолатда бўлади. Литий атомида (25.6-чизма) нур сочадиган оптик электрон 2*s* сатҳда жойлашган бўлиб, унинг энг яқин кўзғатилган ҳолати 2*p* сатҳга тўғри келади.





Больцман тақсимотига асосан бу ҳолатда энг кўп қўзғатилган атомлар бўлади. Шунинг учун ҳам $2p$ ҳолатдан $2s$ ҳолатга ўтишда пайдо бўладиган нурланиш чизиғи энг интенсив бўлади. Одатда, атомнинг биринчи қўзғатилган ҳолати билан асосий энергетик ҳолати орасидаги ўтишларда ҳосил бўладиган нурланиш чизиғи энг интенсив бўлади, бу чизикқа *резонанс чизик* дейилади. Литий атоми учун бу чизикнинг частотаси $\omega = 2s - 2p$ бўлиб, $2p$ дан $2s$ га ўтишда ω частота нурланади.

Биринчи қўзғатилган ҳолатдан ўтишдаги ҳамма резонанс чизиклар муҳим аналитик аҳамиятга эга. Бу чизикларнинг интенсивлиги катта бўлганлиги учун улар сезувчанликни оширади. Бу чизиклар элементларни сифат жиҳатдан топиш мақсадида қўлланилади. Ишқорий металлларнинг резонанс чизикларини қўзғатиш учун кам энергия талаб этилгани ҳолда, металлмаслар учун эса талаб этиладиган энергия жуда катта бўлади. Бунинг оқибатида резонанс чизиклар кўринадиган спектр соҳасидан вакуум ультрабинафша соҳага силжийди. Буни куйидаги қатордан кўриш мумкин: Na 589,0–589,6 нм → Si 251,6 нм → P 177,6 нм.

Вакуум ультрабинафша соҳада ҳаво ва бошқа газлар анализга халақит беради, шунинг учун тажриба ўтказиш анча қийин бўлади. Бинобарин, атом спектроскопияси усуллари, асосан, металлларни аниқлаш учун ишлатилади.

Барча электрон ўтишлари сони ва, демак, элемент спектридаги чизиклар сони ташқи электронларнинг сони ва жойлашиши билан белгиланади. Атомларнинг ташқи электронлар сони кам бўлганлиги учун уларнинг спектрларидаги чизиклар сони ҳам кам бўлади. Даврий система ёнаки гуруҳларидаги металлларнинг спектрларида чизиклар сони кўп бўлади. Элементларнинг спектрал чизиклари махсус атласларда келтирилган. Улар асосида ҳар қайси элементнинг спектрал чизиғи топилади ва тегишли аналитик хулосалар қилинади.

25.5.2. Спектрал чизикларнинг интенсивлиги. Ҳарорат юқори

($>3 \cdot 10^3$ °К) бўлганда текшириладиган элемент плазма ҳолида бўлади. Плазма деб, электр ўтказадиган квазинейтрал (қарийб нейтрал бўлган) атом, молекула ва ионлардан иборат нур сочувчи қўзғатилган ва эркин ҳолатдаги электронлардан иборат газга айтилади.

Агар барча асосий жараёнлар (қўзғатиш, ионизация) қайтар бўлса ва система энергия йўқотмаса, бундай система *термодинамик мувозанат*да бўлади. Бу вақтда спектрал чизикларнинг интенсивлиги қуйидаги формула билан ифодаланади: $I = \frac{h\nu}{4\pi} A_{10} N_o \frac{g_1}{N(T)} \exp\left(-\frac{\Delta E}{kT}\right)$, бу ерда

A_{10} – Эйнштейн бўйича ўтиш эҳтимоли; N_o – асосий энергетик ҳолатдаги атомлар сони; g_1 – юқори энергетик ҳолатнинг статистик массаси; $N(T)$ – ҳолатлар тўплами; T – муғлақ ҳарорат. Ушбу тенгламадан кўринишича, асосий ҳолатдаги атомлар сони спектрал чизикнинг интенсивлигига мутаносибдир. Бундан ташқари, чизикларнинг интенсивлиги элементнинг табиати ва энергетик ўтишларнинг турига ҳам боғлиқ. Атомлар спектрларига ҳароратнинг таъсири катталигини юқоридаги тенгламадан кўриш қийин эмас. Ҳароратнинг ошиши ионланишнинг сезиларли ортишига олиб келади: $\alpha = \frac{N^+}{N^+ + N}$, бу ерда N^+ – ионлашган атомлар сони; N – нейтрал (ионлаш-

маган) атомлар сони; α – ионланиш даражаси. Ионланиш даражасининг ҳароратга боғлиқлиги Сах тенгламаси ёрдамида қуйидагича ифодаланиши мумкин: $\log \frac{\alpha^2}{1-\alpha} = -5040 \frac{E_1}{T} + \frac{5}{2} \log Z_A + \log Z_A$, бу ерда E_1 – ионла-
ниш энергияси. Бу тенгламадан кўринишича, ҳароратнинг ошиши интен-
сивликнинг аввал ортишига ва муайян максимумга етгандан кейин
эса камайишига олиб келади. Максимумга мос келадиган ҳарорат бер-
рилган элемент учун оптимал ҳисобланади. Шу боис аниқ натижалар
олиш учун ҳар қандай аниқлаш плазманинг ҳарорати шу кийматга
яқин бўлганда ўтказилиши керак.

Спектрал чизикларнинг интенсивлиги ҳароратдан ташқари бошқа элементларнинг иштирокига ҳам боғлиқ. Айниқса, қийин учувчан ва кам диссоциланувчи фосфат, сульфат, силикат сингари анионлар спектрал чизикларнинг интенсивлигини камайтиради. Енгил ионлашувчи натрий, калий сингари металллар иштирокида спектрал чизикларнинг интенсивлиги ортади. Масалан, натрий моддаси калий иштирокида анализ қилинса, электронларнинг парциал босими ортади ва натрийнинг ионланиш мувозанати силжийди. Буни массалар таъсири қонуни асосидаги қуйидаги ифодадан кўришимиз мумкин: $\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+ + e$; $K = p_{\text{Na}^+} \cdot p_e / p_{\text{Na}}$, бу ерда p_{Na} , p_{Na^+} , p_e – натрий атоми, натрий иони газлари ва электронларининг парциал босимлари. Электронлар парциал босими-

нинг ортиши нейтрал натрий атомларининг кўпайишига олиб келади. Бунинг оқибатида натрийнинг аналитик концентрацияси ўзгармаган бўлса-да, унинг спектрал чизиқларининг интенсивлиги ортади. Бошқа иштирок этувчи элементлар таъсирдан интенсивликнинг бундай ошишига *матрица эффекти* дейилади. Умуман олганда, анионлар буғланиш ва диссоциланиш, катионлар эса ионланиш ва кўзгатиш жараёнларига таъсир этади. Шу боис ҳам текшириш паст ҳароратда ўтказилганда анализга анионлар, юқори ҳароратда ўтказилганда – катионлар ҳалақит беради. Миқдорий анализни амалга оширганда бу ҳол ҳисобга олиниши керак. Кўзгатиш плазманинг фазавий кенгайиши ва унда ҳароратнинг ўзгариши кузатилгани учун плазма тескари спектрал чизиқларни ютади. Бу жараён Кирхгофнинг *чиқариш ва ютилиш инверсияси қонуни* деб юритилади. Бу ҳодиса резонанс чизиқларда кўпроқ учрайди ва заррачалар сони билан интенсивликнинг боғлиқлигини ўзгартиради. Плазманинг ташқи соҳаси совуқроқ бўлади, бу соҳада доплер кенгайиши ундан иссиқроқ бўлган марказий соҳада кам бўлади. Шунинг учун чизиқларнинг марказида ютилиш катта бўлади. Атласларда бундай чизиқлар *R* (reversal – тескари) индекси билан белгиланади.

25.6. Молекулаларнинг спектрлари. Атомларнинг спектрларидан фарқли равишда молекулаларнинг спектрлари анча мураккаб бўлиб, улар электрон, тебраниш ва айланиш энергияларидан ташкил топади. Шунинг учун ҳам молекулаларнинг кўзгатиш ҳолатдаги энергияси шу учала энергия йиғиндисига тенг: $\Delta E = E_e + E_v + E_r$, бу ерда E_e , E_v , E_r – мос равишда электрон, тебраниш ва айланиш энергиялари. Бу энергиялар орасидаги муносабат $E_e > E_v > E_r$ бўлганлиги учун ҳар бир электрон энергиясига бир неча тебраниш ва ҳар бир тебраниш энергиясига бир неча айланиш энергиялари тўғри келади. Шу сабабли ҳам, агар атомларда электрон аниқ частотали фотонни ютиб ягона спектрал чизиқни ҳосил қилса, молекулаларда электрон ўтишларнинг мураккаблиги туфайли *спектрал йўлак* ҳосил бўлади. Спектрал йўлак кўплаб яқин жойлашган спектрал чизиқлардан иборат. Ҳар бир молекула ёки унинг таркибий қисмининг (функционал гуруҳ) йўлаклари фарқли бўлганлиги боис, бир молекула ёки функционал гуруҳни иккинчисидан шу асосда фарқлаш (*сифат анализи*) мумкин.

25.6.1. Айланиш спектрлари. Айланишдаги ўтишлар энергияси кичик бўлганлиги учун айланиш спектрининг энергияси ҳам кичик бўлади ва спектр узоқ инфрақизил ва микротўлқин соҳаларида ($\lambda > 50$ мкм) жойлашади. Енгил молекулаларга хос айланиш спектрлари 0,2÷2 мм соҳада пайдо бўлса, оғир молекулаларга хос спектрлар узун

тўлқинли соҳага силжийди. Масалан, хлороформ молекуласидаги спектр $1\div 3\text{ см}$ тўлқинли соҳага жойлашади, чунки хлороформ молекуласининг айланиши бир бутун жисмнинг айланишидай қаралиши керак.

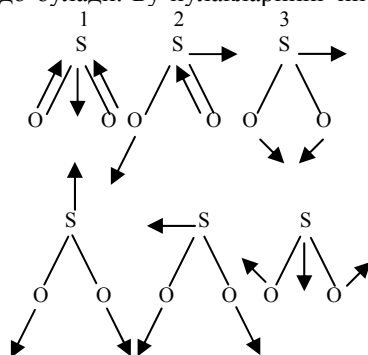
Ҳосил бўладиган спектр айрим атомларни эмас, балки хлороформ молекуласини тўлиқ ифодалайди. Газсимон ҳолатдан суюқ ёки қаттиқ фазага ўтганда молекулаларнинг эркин айланиши чекланади, шунинг учун ҳам ўтишлар сони кам бўлади. Ўтишлар сонининг камлиги айланиш спектрларидан аналитик мақсадларда фойдаланишни ҳам чеклайди.

25.6.2. Тебраниш спектрлари. Тебранишдаги ўтишлар айланишдаги ўтишларга кўра кўпроқ энергия талаб этади. Шунинг учун ҳам тебраниш спектрлари қисқа тўлқинли яқин инфрақизил ($2,5\div 50\text{ мкм}$ ёки $4000\div 200\text{ см}^{-1}$) соҳага жойлашади. Иккита тебраниш ҳолати орасидаги ўтишлар бир неча айланишдаги ўтишларни ўз ичига олганлиги учун спектр чизиқлар шаклида эмас, балки йўлак шаклида бўлади. Бу тебраниш спектрларининг ўз моҳияти билан *тебранма-айланма спектрлар* эканлигини кўрсатади. Муайян хусусиятли молекуланинг алоҳида тебраниш ҳолати энергияси куйидагича ифодаланади:

$$E_v = h\nu_0 \left(v + \frac{1}{2} \right)$$

бу ерда ν_0 – атомларнинг асосий ҳолатдаги ($v=0$) тебранишига мос келадиган частота; v – тебраниш квантларининг сони 0, 1, 2, 3,... ларни қабул қиладиган ҳолатларга мос энергия.

Асосий ва биринчи қўзғатилган тебраниш ҳолатлари орасидаги ўтишлар ($v=1$) натижасида ҳосил бўлган спектрал йўлак *асосий йўлак* деб, унга мос келувчи частота *асосий частота* деб, асосий ҳолатдан юқорироқ ҳолатлар орасидаги ўтишларда ҳосил бўладиган йўлаклар *обертон йўлаклар* деб аталади, Обертон йўлакларнинг частоталари $1:2:3:\dots$, тўлқин узунликлари $1:1/2:1/3:\dots$ нисбатларда бўлади. Тебраниш спектрларида булардан ташқари комбинацион йўлаклар ҳам мавжуд. Агар молекулада x ва y тебраниш марказлари бўлиб, улар бир вақтнинг ўзида қўзғатилса, частоталари $\nu_x + \nu_y$ ва $\nu_x - \nu_y$ бўлган янги йўлаклар пайдо бўлади. Бу йўлакларнинг интенсивлиги ҳам обертон йўлаклари

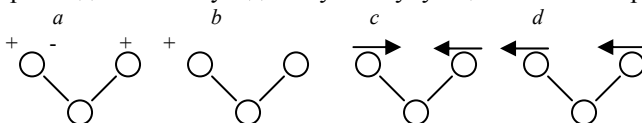


25.7-чизма. SO_2 молекуласидаги тебраниш-

Молекуланинг оғирлик маркази рнинг тебраниши натижасида ага келмайди. Бу вақтда юзага *тебранишлар* дейилади. шлар ҳам бир неча нормал тебўлади. Молекуладаги атомларзалент ва деформацион тебраи атомлар орасидаги боғланиш

узунлиги ўзгарса-ю, валент бурчаклар сезиларли ўзгармаса, бундай тебранишларга *валент тебранишлар* дейилади. Валент бурчаги ўзгариб, боғланиш узунлиги амалда ўзгармаган нормал тебранишларга *деформацион тебранишлар* дейилади. 25.7-чизмада уч атомли – SO₂ молекуласидаги 1) валент–симметрик; 2) валент–асимметрик ва 3) деформацион тебранишлар тасвирланган. Деформацион тебранишларнинг турлари ва кўринишлари 25.8-чизмада келтирилган.

Валент тебранишларнинг кўзғалиш энергияси деформацион тебранишларникидан катта бўлади. Шунинг учун ҳам валент тебранишлар-



25.8-чизма. Деформацион тебранишларнинг турлари: *a* – торзион; *b* – маятниксимон; *c* – қайчи-симон; *d* – елпигичсимон. + атом тебранишининг устки ва – пастки йўналишларини кўрсатади.

нинг йўлаклари инфрақизил спектрнинг қисқа тўлқинли соҳасида пайдо бўлади. Агар валент тебранишлар бир вақтнинг ўзида (синхрон) қисқарса ёки узайса, тебраниш симметрик ёки, аксинча, бир боғланиш қисқариб, иккинчиси узайса, тебраниш асимметрик бўлади. Молекулаларнинг дискрет тебраниш ҳолатлари орасидаги рухсат этилган ўтишлар *танлаш қоидалари* асосида белгиланади.

Уларнинг асосийлари қуйидагилардан иборат: 1) ёруғлик фотонлари ютилиши билан боғлиқ бўлган иккита тебраниш ҳолатлари орасидаги ўтишларда молекуланинг диполь momenti ўзгариши керак. Шунинг учун ҳам Vg₂ туридаги молекулаларда ҳар бир бром атоми учун тебраниш йўлаклари ҳосил бўлмайди. 2) турли тебраниш ҳолатлари орасида тебраниш квант сони бирга тенг ($\Delta v = \pm 1$) бўлган ўтишларга рухсат этилган. Бу қоида обертон йўлақларининг асосий йўлакка нисбатан интенсивлиги кичиклигини белгилайди.

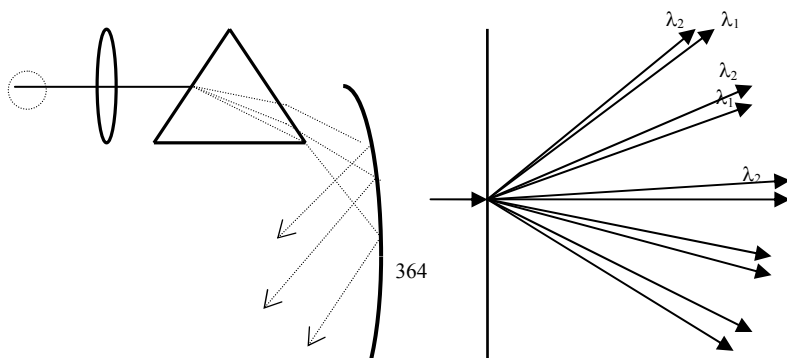
Ҳар бир тебраниш йўлагининг частотаси тегишли тебранишда қатнашаётган атомларнинг массаси, улар орасидаги боғланиш энергияси, молекула ёки унинг тебранишда қатнашувчи муайян қисмининг симметрия хоссаларига боғлиқ. Кўп атомли мураккаб молекулаларда тебраниш молекуланинг фақат муайян қисмларини ўз ичига олиб, қолган қисмига кам таъсир этади. Шу асосда функционал анализ амалга оширилади. Бундай анализ *абсорбцион инфрақизил спектрофотометрия* усули ёрдамида амалга оширилади. Тебраниш спектрлари йўлаклари молекулалараро водород боғланиш, ассоциация, комплексланиш сингари жараёнларни ўрганишда, моддаларнинг структурасини аниқлашда кенг қўлланилади.

25.7. Ёруғликни монохроматлаш. Ёруғликнинг бир хил тўлқин узунлигига эга бўлган соҳаси *монохроматик ёруғлик* бўлиб, уни олишнинг бир неча усуллари бор. Уларнинг негизига ёруғликнинг ютилиш, интерференция, дисперсия каби ҳодисалари қўйилган. Абсорбцион спектроскопия усулларида ёруғликни монохроматлаш учун *ёруғлик филтрлари* ва *призмалардан* фойдаланилади. Ёруғлик филтрларининг бир неча турлари мавжуд. Ёруғликни монохроматлаш учун ишлатиладиган оптиквий ҳодисага боғлиқ равишда ёруғлик филтрлари абсорбцион, интерференцион ёки интерференцион–күтбловчи ёруғлик филтрларига бўлинади.

Абсорбцион ёруғлик филтрларининг ишлаши юпқа қаватдан ёруғликнинг ўтишида ютилиш туфайли нур дастасининг спектрал таркиби ва қиймати ўзгаришига асосланган. Абсорбцион ёруғлик филтрларининг шаффофлиги (T) катта эмас ($T=0,1$), ўтказиш йўли эса анча кенг ($\Delta\lambda \geq 30$ нм). Шунинг учун ҳам ёруғлик филтрлари ёрдамида олинган нурнинг монохроматиклиги анча паст бўлади. Интерференцион ёруғлик филтрлари абсорбцион ёруғлик филтрларидан яхшироқ кўрсаткичларга эга.

Ёруғлик филтри икки жуда юпқа ярим шаффоф кумуш қатламидан иборат бўлиб, улар орасида диэлектрик қатлам жойлашади. Интерференция натижасида ёруғлик филтридан ўтаётганда диэлектрик қатламнинг иккиланган қалинлигига тенг бўлган ёруғликнинг қисми қолади. Интерференцион ёруғлик филтрларининг шаффофлиги $T=0,3 \div 0,8$, ютилишнинг самарали кенглиги $5 \div 10$ нм га тўғри келади. Йўлнинг кенглигини камайтириш учун иккита кетма-кет уланган интерференцион ёруғлик филтрларидан фойдаланилади.

Энг қулай монохроматорлар сифатида кварц, шиша ва бошқа айрим материаллардан тайёрланган призмалар (25.9-чизма) ишлатилади. Инфрақизил спектроскопия учун LiF, NaCl, KBr ва бошқа ишқорий ва ишқорий-ер металлари галогенидлари ишлатилади. Шундай материаллардан кюветалар ҳам тайёрланади. Призмалар ёрдамида монохроматиклиги анча юқори бўлган нур олиш мумкин. Монохроматиклиги янада юқори бўлган нур олиш учун *дифракцион панжара* ишлатилади.



λ_1
 λ_2
 λ_2
 λ_1
 λ_2
 λ_1

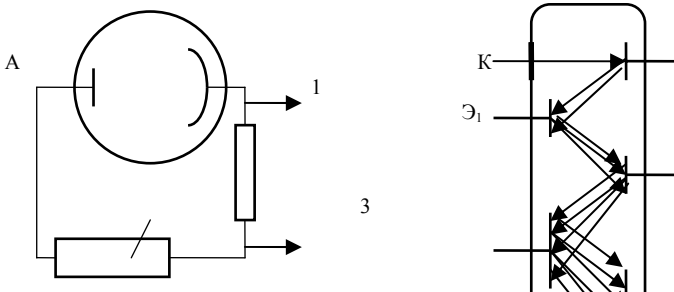
25.9-чизма. Призма ёрдамида монохроматлаш.

25.10-чизма. Дифракцион панжара ёрдамида монохроматлаш.

Дифракцион панжара (25.10-чизма) бир хил кенгликка эга бўлган кўп сонли тор тешикчалардан иборат бўлиб, улар орасидаги масофа бир хил бўлади (панжара доимийси). Ҳар бир тирқишнинг кенглиги спектр ишчи соҳасидаги нурнинг тўлиқ узунлигидан катта бўлади. Шунинг учун ҳам, нур ҳар бир тирқишдан ўтгандан кейин дифракция туфайли исталган бурчак остида тарқалиши мумкин. Нурнинг бурчак дисперсияси панжара доимийсига боғлиқ. Кўшни тирқишлар орасидаги масофа канча кичик бўлса, турли тўлқин узунлигига эга бўлган чизиклар орасидаги масофа шунча катта бўлади.

25.8. Оптик материаллар. Ёруғлик дастаси монохроматордан ўтгандан кейин бошқа нурлардан ажратилади. Сўнгра бу нур бирор электрик сигналга айлантирилади ва сигналнинг интенсивлиги ўлчанади. Ёруғлик дастасини электрик сигналга айлантириш учун нур қабул этгичлардан фойдаланилади. Ёруғлик қабул этгичларнинг ишлаш тартиби турли физикавий ҳодисаларга асосланган. Булар орасида фотоэффектга асосланган *фотоэлементлар* кенг қўлланилади. Ёруғлик қабул этгичга келиб тушаётган нур ундан чиқаётиб, электрик сигналга айланади. Бу сигналнинг интенсивлиги нур дастасининг интенсивлигига боғлиқ. Аналитик ўлчашларда кичик концентрацияли эритмалар билан ишланганлиги учун унинг интенсивлиги кичик бўлади. Шу боис уни кучайтириш талаб этилади. Бундай мақсадда радиотехник кучайтириш усулидан фойдаланиш қулайдир.

25.8.1. Фотоэлементлар. Ёруғликни қабул этгичларнинг электрик турлари орасида *вакуум фотоэлементлар* кенг тарқалган. Бундай фотоэлементлар металлни ёритганда ундан чиқадиغان электронлар эмиссиясига асосланган. Бу фотоэлементлар ташқи ток манбаи билан биргаликда ишлайди. Унинг соддалаштирилган тузилиши 25.11-чизмада келтирилган.





25.11-чизма. Фотоэлемент. А – анод; К – фото-катод; R – каршилик; 1 ва 2 – фотоқўпайтиргичга уланадиган клеммалар.

25.12-чизма. Фотоқўпайтиргичнинг ту-зилиши. К – катод; Э₁, Э₂, – эмиттерлар, А – анод.

Электр майдони таъсирдан фотокатоддан электронлар анодга томон учиб, занжир уланади. Колба ичида газ бўлмаганлиги учун бу ҳаракат қаршиликсиз содир бўлади. Фотоэлементларнинг сезгирлиги, асосан, катоднинг материали ва унинг ишланиш даражасига боғлиқ. Фотоэлемент катодидан чиқадиган электронларни ва фотоэлементнинг сезгирлигини шу асосда бошқариш мумкин. Фотоэлемент танлашда колбанинг шаффофлигига ҳам аҳамият берилади. Ультрабинафша соҳада ишлайдиган колба кварцдан ясалади. Вакуум фотоэлементларда *қоронғилик токи* деб аталадиган ток бўлади. Бу ток нур бўлмаганда ҳам мавжуд бўлади. У жуда кичик бўлса-да, спектрни қайд қилишга халақит беради, чунки у асосий ток билан биргаликда кучаяди. Қоронғилик токининг юзага келиши колбадаги турли йўқотишлар ва катоддан электронларнинг тасодифий чиқиб кетиши билан боғлиқ. Электронларнинг катоддан чиқиб кетиши ҳароратга боғлиқ, ҳароратнинг ортиши электроннинг чиқиб кетиш эҳтимолини анча оширади. Қоронғилик токини йўқотиш учун колбанинг сирти яхшилаб ювилиши ёки электродларнинг пайвандланган жойлари ерга уланиши керак (бунда ток ерга кетади). Газ тўлдирилган фотоэлементларнинг сезувчанлиги вакуум фотоэлементларникидан анча юқори бўлса-да, уларнинг барқарорлиги паст бўлади.

25.8.2. Фотоқўпайтиргичларда (25.12-чизма) фотоэлемент билан кучайтиргич уйғунлаштирилган бўлиб, унинг ишлаши электронларнинг иккиламчи эмиссиясига асосланган. Нур таъсирдан катоддан чиққан бирламчи электронлар электр майдонида тезлаштирилади ва эмиттерга (Э) тушади. Ўз кинетик энергияси туфайли эмиттерга тушган электрон унинг сиртидан иккиламчи электронни уриб чиқаради. Ҳар бир бирламчи электрон бир неча иккиламчи электронни уриб чиқаради. Навбатдаги эмиттер олдингисидан кўра мусбатроқ зарядлангани учун кучайиш эмиттердан эмиттерга ортиб боради ва анодга

бир неча марта кўпайган даста тушади. Агар фотоэлементнинг сезгирлиги 10–100 $\mu\text{кА}$ бўлса, фотоқўпайтиргичнинг сезгирлиги 10, 100 хатто 1000 А ни ташкил этади. Фотоқўпайтиргичда ички қаршилиқ катта бўлганлиги учун унинг чиқиш жойига катта қаршилиқ улаб, фототокни янада кучайтириш мумкин. Фотоқўпайтиргичларда ҳам қоронғилик токи бўлади. Вакуум фотоэлементлар ва фотоқўпайтиргичлар ультрабинафша ва кўринадиган соҳаларда фото-электрик токни қайд қилиш учун ишлатилади.

25.9. Спектроскопия усулларининг синфланиши. Спектроскопия усуллари атом ва молекуляр спектроскопиядан ташқари электромагнит нурланиш билан модданинг таъсири асосида қатор усулларга бўлинади. Бундай бўлинишни 25.1-жадвал шаклида тасвирлаш мумкин.

Бундан ташқари, спектрал асбоблар бўйича спектроскопия усуллари каналлар сони ва тўлқинни фазо ва вақтда ажратиш усулларига бўлиш мумкин. Бу усуллар орасида *классик усуллар* (тўлқинни фазода ажратиш, селектив филтрлаш) кўп тарқалган. Бир каналли усулларда ўлчаш кетма-кет амалга оширилади, кўп каналли усулларда тўлқин узунликлар бир йўла ўлчанади. Кейинги йилларда пайдо бўлган усулларнинг негизини селектив модуллаш ташкил этиб, унда тўлқинни фарқлаш оптик қисмдан спектрал асбобнинг электрик қисмига ўтказилган. Бир каналли асбобларда селектив филтрлаш усулларига понасимон филтрли, монохроматорли ва бошқа спектрометрлар, селектив модуллаш усулларига эса растр оптикали ва сисам спектрометрлари киради. Кўп каналли асбобларда селектив филтрлаш усулларига кўп филтрли ва монохроматорли спектрометрлар, спектрографлар, селектив модуллаш усулларига мультиплекс, Адамар ва Фурье спектрометрлар киради.

25.1-жадвал

Электромагнит нурланиш энергиялари соҳалари, уларга тўғри келадиган анализ усуллари ва уларнинг негизини ташкил этувчи жараёнлар

Нурланиш соҳаси ва усул	Энергия квантларининг тавсифи		Жараён
	Тўлқин узунлиги, $\lambda, \text{м}$	Бошқа катталиқлар	
Радио частотали ЯМР ва ЭПР	$10-10^{-1}$	$\nu=10^6-10^9 \text{ Гц}$	Ядро ва электронлар спинининг ўзгариши
Микротўлқин	$10^{-1}-10^{-3}$	$\bar{\nu}=0,1-10 \text{ см}^{-1}$	Айланиш ҳолатларининг ўзгариши
Оптик УБ Кўринадиган	$10^{-6}-10^{-8}$	$\lambda=400-200 \text{ нм}$ $\lambda=750-400 \text{ нм}$	Валент электронлар ҳолатининг ўзгариши

Инфракизил	$10^{-3}-10^{-6}$	$\bar{\nu} = 10-1,3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-1}$	Тебраниш холатларнинг ўзгариши
Рентген	$10^{-8}-10^{-10}$	$E=0,1-100 \text{ КэВ}$	Ички электронлар хо-латининг ўзгариши
Гамма-нурланиш (ядро физикавий усуллар)	$10^{-10}-10^{-13}$	$E=0,01-10 \text{ МэВ}$	Ядро реакциялари

Барча спектроскопик асбобларда спектрал соҳага мос келадиган нурланиш манбаи (аргон, ксенон, водород, дейтерий, вольфрам лампаси ёки бошқа), монохроматор (кварц, шиша, натрий хлорид, калий бромид призмали, панжара ёки интерференцион, шиша ёруғлик фильтрлари), детектор (фотокўпайтиргич, фотоэлемент, фоторезистор ёки бошқа) ва конструкцион материаллар (литий фторид, кварц, шиша, ва бошқа) бўлади.

Селектив филтрлаш асосида ишлайдиган спектрал асбобларни тасвирлаш учун дисперсия, ўтказишнинг спектрал йўлаги, ажрата олиш ва ёруғлик кучлари қийматлари ишлатилади.

Дисперсия. Монохроматорнинг муҳим хусусиятларидан бири унга тушайётган нурни спектрга ажратиш қобилиятидир. Сочувчи элементнинг *бурчак дисперсияси* икки нур дастасининг сочилиш бурчаклари фарқи (dQ) нинг $d\lambda$ га нисбати билан белгиланади: $dQ/d\lambda$. *Чизикли дисперсия* $dx/d\lambda$ асбоб фокаль юзасининг $d\lambda$ тўлқин узунлигига фарқланадиган спектрал чизиклар орасидаги dx масофади. Бурчакли ва чизикли дисперсиялар ўзаро $\frac{dx}{d\lambda} = f \frac{dQ}{d\lambda}$ (бу ерда f – монохроматор-

нинг фокус масофаси) тарзда боғланган. Спектрометрларнинг йўриқномаларида чизикли дисперсиянинг тескари қиймати кўпроқ ишлатилади, у $E/\text{мм}$ ларда ифодаланади. Кўп асбобларда бу қиймат 6–100 $E/\text{мм}$ га тенг. Спектрометрдан чиқаётган нурланишнинг спектрал частотаси **ўтказишнинг спектрал йўлаги** билан белгиланади. Бу қиймат монохроматорнинг кириш тешигига номонохроматик нур тушиб турганда унинг чиқариш тешигидан чиқаётган нурланиш тўлқин узунликлари оралиғини белгилайди. Спектрометрнинг ўтказиш спектрини аниқ топиш учун унинг *аппарат функцияси* деб аталадиган қийматини билиш зарур. Монохроматорнинг киритиш ва чиқариш тешиклари бир хил бўлганда спектрометрнинг аппарат функцияси назарий жиҳатдан монохроматор чиқараётган нур тўлқин узунлигига симметрик бўлган учбурчакни тасвирлайди. Бу учбурчакнинг баландлиги кенглигидан икки баравар зиёддир. Амалда ўтказишнинг спек-

трал йўлаги $\Delta\lambda_s = \frac{d\lambda}{dx} \omega$ (бу ерда $d\lambda/dx$ – чизикли дисперсиянинг тескари

қиймати; ω – ўзаро тенг бўлган киритиш ва чиқариш тешигининг кенглиги) формула ёрдамида аниқланади. Спектрал асбобнинг муҳим хусусиятларидан бири унинг *ажрата олиш кучидир*. Спектрометрнинг ажрата олиш кучи R иккита яқин жойлашган тўлқин узунликлар ўртача қийматининг улар фарқига нисбати билан белгиланади ва асбобнинг икки яқин спектрал чизикни фарқлай олишини ифодалайди.. У спектрал асбобнинг кириш ва чиқиш тешикларининг кенлигига боғлиқ. Спектрал асбобнинг киритиш ва чиқариш тешиклари қанча кичик бўлса, унинг ажрата билиш кучи шунча катта бўлади. Спектрометрнинг ёруғликни йиғиш ва ўтказиш қобилятини ифодалайдиган катталиқ *ёруғлик кучидир*. Спектрометр оптик системасининг ёруғлик кучи нисбий тирқиш катталиги $-D/f$ (бу ерда D – нурни йиғувчи линзанинг диаметри) билан ифодаланади. Кўп каналли спектрал асбобларда бир вақтнинг ўзида бир неча тўлқин узунликлар турли қабул этгичлар ёрдамида қайд қилинади. Бунда ҳар хил тўлқин узунликли нур полихроматорлардан (бир неча тирқишли монохроматор) ёки интерференцион филтрлардан олинади. Кўп каналли асбоблар квантометрларда ўз аксини топган.

Шовқин. Спектроскопик ўлчашларда фойдали сигнал билан бир қаторда унга халақит берадиган бегона сигнал – шовқинлар ҳам кўп учрайди. Шовқинларнинг фон; флукуацион (коронғилик); иссиқлик (қаршилиқ) ва паст частотали турларини келтириш мумкин. Фотодетекторларда фон ва флукуацион шовқинлар кўп учрайди. Анализнинг аниқлиги шовқиннинг қийматига боғлиқ. Шовқин қанча кам бўлса, натижа шунча аниқ бўлади. Шовқин турли сабабларга кўра пайдо бўлади. Масалан, қўзғатиш манбаи сифатида аланга ишлатилганда, аланганинг барча соҳаларида ҳарорат бир хил бўлмаганлиги учун унга тушадиган ва қўзғатилган атомлар сони (флукуация) ўзгаради. Бунга ёнилғи ва оксидловчи босимининг ўзгариши, электр манбаида кучланишнинг ўзгариши ва бошқалар сабаб бўлиши мумкин. Спектроскопик ўлчашларда сигнал/шовқин нисбатининг сигнал фойдасига ортишига эришиш лозим. Агар сигнал шовқинга нисбатан катта бўлса, шовқин анализга даярли таъсир қилмайди. Биз юқорида асбобнинг киритиш ва чиқариш тешигининг кенлиги қанча кичик бўлса, унинг ажрата олиш кучи шунча катта бўлишини кўрсатган эдик. Бирок, бунда асбобнинг ажрата олиш кучи ортиши билан бир вақтда нурнинг интенсивлиги ва сигнал/шовқин нисбати камаяди. Бу эса анализ натижасининг хатоси ортишига олиб келади. Ушбу камчиликларни селектив модуллаш усулларини қўллаб йўқотиш мумкин. Бундан ташқари

аналитик сигнал шовқиндан кичик бўлганда уни айрим фотонларни санаш орқали аниқлаш мумкин. Ҳозирги вақтда фотонларни санаш учун аниқ электрон курилмалардан фойдаланиш имконияти бор.

Селектив модуллаш асосида ишлайдиган бир каналли спектрометрларда нур дастаси селектив модуляторга юборилади. Модулятор нурнинг тор $\delta\lambda$ тўлқин узунлиги оралигидан частотаси $\omega_0 = \text{const}$ бўлган қисмини модуллайди, нурнинг қолган қисми модулланмайди. Модуляторни частотаси ω_0 бўлган λ ни кетма-кет шундай жойлаштирадиган қилиб ўзгартириш керакки, у спектрнинг интенсивлиги $f(\lambda)$ га мутаносиб бўлган $F(t)$ функцияни берсин. Кўп каналли спектрометрларда $f(\lambda)$ спектр Фурье-ўзгартиргич орқали олинади. Фурье-спектрометрлар классик дисперсион усуллардан ёруғлик кучининг катталиги ва спектрнинг таркибий қисмларини бирданига бир вақтнинг ўзида фарқлаш имконияти билан ажралиб туради. Фурье-спектрометрлар инфракизил ва инфраакустик соҳалардаги кучсиз чўзилган ютилиш спектрларини текширганда самаралидир.

25.10. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Спектроскопик анализ усуллари нимага асосланган?
2. Электромагнит нурланиш спектри қандай катталиклар билан ифодаланади?
3. Спектрнинг ультрабинафша, кўринадиган ва инфракизил соҳалари қандай тўлқин узунликлари ва энергетик қийматлар билан ажралиб туради?
4. Атомлар спектрлари қандай пайдо бўлади ва нима билан фарқланади?
5. Атомларнинг асосий ва кўзгатирилган электрон ҳолатлари қандай тасвирланади?
6. Энергетик ўтишлар нимага боғлиқ ва кўзгатирилган ҳолатларнинг яшаш даври қандай?
7. Спектрал чизиқларнинг қандай характеристикалари бор?
8. Интенсивлик билан нурланувчи заррачалар орасида қандай боғлиқлик бор?
9. Танлаш қодалари нима ва уларнинг спектроскопик усулларда қандай аҳамияти бор?
10. Молекулаларнинг спектрлари ўзаро ва атомларнинг спектрларидан қандай жиҳатлари билан фарқланади?
11. Молекуланинг электрон, тебраниш ва айланиш энергиялари қандай спектрлар билан боғлиқ? Молекуляр спектрларнинг ўзига хослиги нима билан белгиланади?
13. Нур энергиясини монохроматлаш учун қандай асбоб ва усуллардан фойдаланилади?
14. Спектроскопик усуллар қандай тамойиллар асосида синфланади?
15. Спектрал асбоблар қандай асосий таркибий қисмлардан иборат?
16. Спектрал асбобларнинг дисперсияси, ажрата олиш кучи, ёруғлик кучи нима? Улар қандай омилларга боғлиқ?
18. Спектроскопияда қандай оптикавий материаллар ишлатилади? Электромагнит нурларни қабул этгичлар (фотопластинкалар, фотоэлементлар, фотокўпайтиргичлар, фотодиодлар, фото ва термоқаршиликлар) қандай ишлайди?
20. Селектив филтьрлаш ва селектив модуллаш усуллари нимага асосланган ва улар қандай фарқланади?
21. Аналитик сигнал/шовқин нисбатнинг анализ учун қандай аҳамияти бор?
22. Фурье-спектрометрларнинг қандай афзаллиги бор? Уларни қачон қўллаш мумкин?

26. АТОМ СПЕКТРОСКОПИЯСИ

Атом спектроскопияси усуллари. Атомлаш ва қўзғатиш манбалари. Аланга, ёй, учқун, индуктив боғланган плазма. Атомлаш манбаларининг асосий хоссалари. Атомлаш ва қўзғатиш манбаларида бўладиган асосий физикавий ва кимёвий жараёнлар. Атом-эмиссион спектроскопия усули. Спектрографик ва спектрометрик усуллар. Сифатий ва миқдорий спектрал анализ. Аланга фотометрияси. Атом-абсорбцион анализ. Атомларнинг ютадиган қатламини олиш, турли атомизаторларнинг хусусиятлари. Нурланиш манбаси. Атом-флуоресцент анализ. Рентгеноскопик анализ усуллари ҳақида тушунча. Рентгено-эмиссион, рентгено-флуоресцент ва рентгено-абсорбцион анализ. Сифатий ва миқдорий рентгеноспектрал анализ.

26.1. Атом спектроскопияси усуллари ташқи – валент электронлар ва ички электронларнинг бир энергетик ҳолатдан иккинчисига ўтишига асосланган. Электронлар бир энергетик поғонадан иккинчисига ўтиб, дастлабки поғонага қайтганида атом муайян нур чиқаради. Бу вақтдаги нурланиш натижасида ҳосил бўладиган спектрнинг тўлқин узунлиги ва частотасига кўра атом спектроскопияси оптик ва рентген спектроскопия усулларига бўлинади. Оптик спектроскопияда ультрабинафша ва кўринадиган соҳа спектрлари ҳосил бўлишида валент электронлар қатнашса, рентген спектроскопиясида ички электронлар қатнашади. Атомларнинг валент электронлари турли энергияга эга. Оптик соҳа спектрларини олиш мақсадида текшириладиган мураккаб модда бирор манба энергияси ёрдамида атомар ҳолатга ўтказилади. Ички электронлар энергиялари ўзаро яқин бўлганлиги учун рентген спектрларини олишда атомлаш талаб этилмайди. Текшириладиган моддаларни атомар ҳолатга айлантириш учун турли хил атомизаторлардан фойдаланилади. Оптик соҳа усулларига атом–

эмиссион ва атом–абсорбцион усуллар киради. Бу соҳада нурланиш ва модда таъсирлашганда ионизация кузатилмайди. Ташқи, валент электронларни кўзгатиш учун талаб этиладиган энергия ички электронларни кўзгатиш учун талаб этиладиган энергиядан анча кичикдир. Ички электронларни кўзгатиш учун катта энергия талаб этилади. Ички электронларни кўзгатганда ионизация кузатилади. Ионизация натижасида чиқариладиган электронга *фотоэлектрон* ёки *иккиламчи электрон* дейилади. Атомнинг ички электрон поғоналаридаги ўтишлар натижасида яна бир электрон чиқиши мумкин. Бундай электрон *оже–электрон* деб юритилади. Оже–электроннинг чиқиши билан боғлиқ усулга *оже–спектроскопия усули* тўғри келади. Рентген электромагнит спектроскопиясига рентген–эмиссион, рентген–флуоресцент, рентген–абсорбцион усуллар ва рентген электрон спектроскопияси эса рентген фотоэлектрон ва оже–электрон спектроскопия усуллари киради. Аниқланувчи модда билан нурланиш таъсирининг табиатига кўра барча атом спектроскопияси усуллари эмиссион ва абсорбцион усулларга бўлинади. Эмиссион атом спектроскопияси усулларида атом юқори температурага (юқори энергияга) эга бўлган қурилмалар ёрдамида кўзгатилади. Оптик соҳанинг эмиссион усулларида текшириладиган моддани атомар ҳолга айлантирадиган атомизаторлар ва атомни кўзгатиш учун ишлатиладиган кўзгатиш манбаси вазифасини битта қурилма бажаради. Текшириладиган моддани кўзгатиш учун электромагнит нурланиш ишлатилса, бундай усуллар флуоресцент усуллар деб юритилади. Флуоресцент усулларга атом–флуоресценция ва рентген–флуоресценция киради. Абсорбцион усулларда текшириладиган модда таркибидаги атом кўзгатиш ҳолатга ўтказилмайди. Биз куйида атом–эмиссион ва атом–абсорбцион усулларни батафсил ва бошқа атом спектроскопияси усулларини қисқа қараб чиқамиз.

26.2. Атом–эмиссион спектроскопия усули 1860 йилда Кирхгофф ва Бунзенлар томонидан тавсия қилинган. Атом–эмиссион анализ усули аланга, электр ёйи ёки учқунида буғлатилган ва кўзгатишган атомларнинг чиқариш спектрларини ўрганишга асосланган. Кўзгатишган атом ёки ионлар ўз–ўзидан асосий энергетик ҳолатга ўтади, бу вақтда заррача частотаси $\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}$ бўлган нур чиқаради. Бу нур спектрограф-

да спектрга ажратилади. Ҳосил бўлган спектрдаги “*аналитик (охирги) чизиқлар*” деб аталадиган чизиқларнинг (кўпчилик ҳолларда) ўрни бўйича *сифатий* ва унинг интенсивлиги бўйича *миқдорий эмиссион анализ* амалга оширилади. Текшириладиган элементнинг аналитик (охирги) чизиқлари интенсивлиги энг катта бўлган, элементнинг концентрацияси камайганда спектрдан энг кейин йўқоладиган чи-

зиклардир.

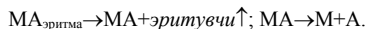
26.2.1. Атомлаш ва кўзгатиш манбалари. Эмиссион спектрал анализ усулларида текшириладиган моддани буғлатиш, атомлаш ва кўзгатиш учун турли манбалар (26.1-жадвал) ишлатилади.

26.1-жадвал

Атом–эмиссион спектроскопия усулларида қўлланиладиган асосий атомлаш ва кўзгатиш манбалари

Атомлаш манбаси	Ҳарорат, °С	Намунанинг ҳолати	Аниқланадиган минимал масса улуш (ω), %	Нисбий стандарт четлашиш, s_r
Аланга	1700–4800	Эритма	10^{-7} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$
Электр ёйи	3000–7000	Қаттиқ	10^{-4} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-1}$ – $2 \cdot 10^{-1}$
Электр учкун	10000–12000	Қаттиқ	10^{-3} – 10^{-1}	$5 \cdot 10^{-2}$ – 10^{-1}
Индуктив боғланган плазма	6000–10000	Эритма	10^{-8} – 10^{-2}	$1 \cdot 10^{-2}$ – $5 \cdot 10^{-2}$

Қўлланиладиган атомлаш ва кўзгатиш манбаларининг турларига кўра атом–эмиссион спектрал анализ қатор усулларга бўлинади. Кўзгатиш манбаси сифатида *аланга* ишлатиладиган усул *аланга фотометрияси* усули деб юритилади. Аланга фотометрияси усулида аланга манбаси сифатида горелка қўлланилади, унга турли ёнилғи берилиши мумкин. Ёнилғининг табиатига кўра алангадан чиқадиган иссиқлик турли ҳароратга (26.2-жадвал) эга бўлади. Аланга фотометрияси усулида анализ қилинадиган намуна эритмаси алангага пуркалади. Аланга қатъий аниқ қайта такрорланувчан ҳарорат бериши керак. Аланга юқори ҳароратли бўлганлиги учун эритманинг эритувчиси буғланиб (ёниб) кетади. Алангада текшириладиган қаттиқ модданинг майда заррачалари қолади. Бу заррачалар олдин термик диссоциланиб, эркин атомлар (атомар газ) ҳосил қилади:



Ҳосил бўлган атомларнинг бир қисми аланга энергиясини ютиб кўзгатиш ҳолатга ўтади.

26.2-жадвал

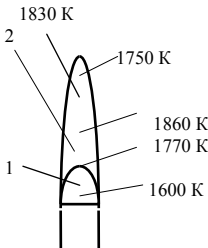
Турли ёнувчи аралашмалар алангасининг максимал ҳарорати

Ёнилғи	Аланга ҳарорати, °С	
	Оксидловчи–ҳаво	Оксидловчи–кислород
Ёритгич газ	1700	2700
Водород	2050	2780
Пропан	1720	2800
Бутан	1900	2900
Ацетилен	2300	3060
Дициан	–	4700
$C_2H_2-N_2O$	2955	2955

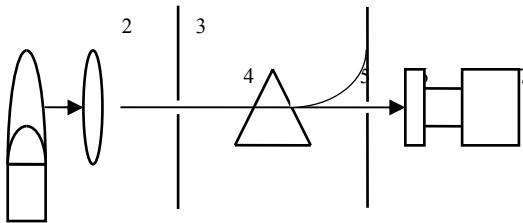
H_2+F_2	4800	4800
-----------	------	------

Кўзгатишган ҳолатдан асосий ҳолатга ўтган атом ўз табиатига хос частотага эга бўлган фотонлар чиқаради. Чиқаётган фотонлар тегишли оптик системадан ўтганда, бу система нурнинг умумий дастасидан частоталари аниқланадиган моддага тўғри келадиган қисминигина ўтказиши мумкин. Ушбу нурланишнинг интенсивлигини ўлчаш асосида текшириладиган модданинг табиати ва миқдори аниқланади..

Шуни таъкидлаш ўринлики, аниқ ва қайта такрорланувчан натижалар олиш учун аланганинг ҳарорати бир хил бўлишини таъминлаш керак. Бунинг учун горелкага ёнилғи ва оксидловчи (ҳаво ёки кислород) қатъий ўзгармас тезлик ва босимда берилиши керак. Аланганинг ҳарорати электр ёйи ёки учқуни ҳароратларидан паст бўлганлиги учун текшириладиган элементнинг спектрдаги чизиқлари сони ҳам анча кам бўлади, чунки бунда фақат жуда кичик энергияли ўтишларгина кузатилади. Аланга ҳарорати юқори бўлса, чизиқларнинг интенсивлиги ва усулнинг сезувчанлиги ортади. 26.2-жадвалда келтирилган маълумотлардан кўринадики, аланганинг ҳарорати фақат ёнилғининг табиатига эмас, балки оксидловчига ҳам боғлиқ. Оксидловчи сифатида кислород ишлатилганда ҳарорат анча юқори бўлади. Ҳар қандай аланганинг ҳарорати унинг структурасига боғлиқ. 26.1-чизмада қалдирак газнинг ҳаво иштирокида ёнишида аланга ҳароратининг тақсимланиши тасвирланган.



26.1-чизма. Қалдтрок газнинг ҳавода ёниш алангасида ҳароратнинг тақсимланиши. 1 – қайтариш соҳаси; 2 – оксидлаш соҳаси.



26.2-чизма. Аланга фотометрининг тузилиши. 1 – Горелка (горелкага ёнувчи газ, оксидловчи ва текшириладиган эритма махсус йўллар орқали берилди); 2 – фокусилаш линзаси; 3 – кириш тешиги; 4 – монохроматор; 5 – чикариш тешиги; 6 – фотозлектрик асбоб; 7 – қайд қилиш қурилмаси.

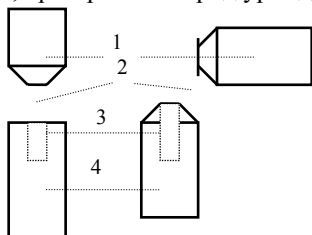
Аланганинг ички қисми қайтариш соҳаси бўлиб, унинг ташқи қисми оксидлаш соҳасидир. Аланганинг ички ва юқори қисмларида ҳарорат паст, ўрта қисмида эса юқоридир. Қайта такрорланувчан натижалар олиш учун эритма аланганинг муайян ҳароратли қисмига бир хил босим билан пуркалиши керак. Ҳозирги горелкаларда текшириладиган эритма ёнилғига аралаштирилиб, аэрозоль ҳолида берилди.

Аланганинг ички – қайтариш соҳасида текшириладиган модда термик диссоциланади ва ёнилғи чала ёнади. Бу соҳада кўп миқдорда қўзғатилган молекула ва эркин радикаллар (C_2 , CO ва бошқа) бўлиб, улар кўринадиган ва ультрабинафша спектрал соҳаларда кучли нурланади. Бу нурланиш чиқариш спектрлари чизиқлари устига тушиб, анализни мураккаблаштиради. Шунинг учун аналитик мақсадларда юқори ҳароратли оксидлаш соҳаси ишлатилади.

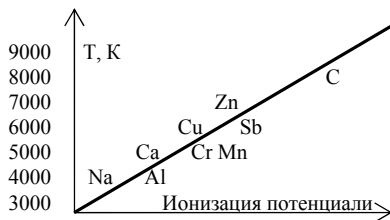
Оксидлаш алангасида ёнилғи тўлиғича ёнади ва у, асосан, инфрақизил соҳага мос келувчи нур чиқаради.

Аланга берадиган ҳарорат нисбатан юқори бўлмаганлиги учун аланга фотометрияси усули (26.2-чизма) паст ҳароратда қўзғатилиши мумкин бўлган ишқорий ва ишқорий-ер металлларини аниқлаш учун ишлатилади. Аланга атомлаш ва қўзғатиш манбаси сифатида ишлатилганда натижаларнинг қайта такрорланувчанлиги анча юқори ($s_r=1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$).

Юқори ҳароратда қўзғатиладиган кўплаб элементларни аниқлаш учун *электр ёйи* ишлатилади. Электр ёйи иккита кўмир ёки бошқа материалдан тайёрланган электроддан иборат бўлиб, улардан бирида текшириладиган моддани жойлаш учун махсус тешик – кратер бўлади (26.3-чизма). Агар текшириладиган модда бирор металл ёки қотишма бўлса, кратерли электрод ўрнида унинг ўзи ишлатилади.



26.3-чизма. Электр ёйи (учкуни) ёрдамида ишлайдиган атомизаторнинг тузилиши. 1,4 – электродлар; 2 – разряд соҳаси; 3 – кратер.



26.4-чизма. Турли ионизация потенциалига эга бўлган моддаларни киритганда ёй ҳароратининг ўзгариши.

Кратерга каттик ҳолдаги намуна жойлаштирилади. Агар текшириладиган модда суяқ ёки эритма бўлса, у коллектор ёрдамида каттик ҳолга келтирилади ва сўнгра кратерга жойланади. Электр ёйи ёрдамида атомлашга асосланган атом-эмиссион усул, асосан, сифат анализи учун ишлатилади. Бу усулнинг қайта такрорланувчанлиги, айниқса, ўзгармас токда ишлайдиган усуллар учун, юқори эмас. Шунинг учун ҳам бу усулдан ярим миқдорий анализни ўтказиш мақсадида фойдаланиш мумкин. Ўзгармас токли усулларда электродларга ток кучи 1–2 А

дан бир неча ўн ампергача бўлган 25–80 В кучланиш берилади. Алангадаги сингари электр ёйи ёрдамида атомлаганда ҳам максимал ҳарорат разряд соҳасининг марказида бўлади. Ёйнинг ҳарорати текшириладиган модданинг ионизацион потенциалига боғлиқ (26.4-чизма).

Электр ёйига ўзгарувчан ток берилганда электродларнинг қизиш ва моддаларнинг буғланиш тезликлари секин бўлади, бу эса плазма ҳароратининг бироз юқорироқ бўлишига олиб келади, чунки плазмада моддаларнинг буғи кам бўлади. Натижада электр ёйи анча барқарор ишлайди. Ҳароратни кўтариш талаб этилса, электродларга бериладиган кучланиш оширилади. *Электр учқунли* атомизатор билан электр ёйли атомизатор бир хил бўлиб, улар орасидаги фарқ фақат электрик схемададир. Учқун токнинг қисқа муддатли уланишларида ҳосил бўлади. Электр учқунли усулда ҳарорат бир неча ўн минг градусни ташкил этиши мумкин. Ҳароратнинг юқорилиги ҳатто галогенлар сингари қўзғатиш қийин бўлган элементларни ҳам қўзғатишга имкон беради. Учқун разрядида ишлайдиган атомизатор ёй разрядида ишлайдиган атомизатордан анча яхши натижа беради. Кейинги йилларда атомлаш ва қўзғатиш манбаи сифатида индуктив боғланган плазма ишлатилмоқда. Индуктив боғланган плазма атомизатори учта ичма-ич жойлаштирилган кварц найдан иборат бўлиб, энг ички найдан текшириладиган эритма пуркалади. Ўрта най плазма ҳосил қилувчи бўлиб, ташқи най плазмани аргон билан совутиш учун хизмат қилади. Бунда минутига 10–20 л аргон сарфланади. Аргонли плазма учқун разрядида ёндирилади. Ташқи найдаги юқори частотали индуктив ўрам алангани турғунлаштиради. Бунда плазма таркибидаги Ag^+ ион ва эркин электронлар кучли айланма ток ҳосил қилади. Бундай атомлаб аниқлаш усули универсал усул бўлиб, унинг сезувчанлиги (10^{-8} – 10^{-2} %) юқоридир. Бироқ шундай бўлишига қарамасдан, асбоблар ва аргоннинг қимматлиги учун бу усул аналитик мақсадларда кам қўлланилади.

26.2.2. Эмиссион усулларда анализга ҳалақит берувчи омиллар спектрал ва физик–кимёвий омилларга бўлинади. Спектрал омиллар модда билан нур ва моддаларнинг ўзаро таъсирлашувлари билан, физик–кимёвий омиллар турли физик–кимёвий ўзгаришлар билан боғлиқ. Эмиссион усулларда модданинг барчасини тўлиқ қўзғатиб бўлмайди, чунки атомизаторнинг четида бироз миқдор қўзғатилмаган атомлар қолади. Қўзғатилган атомлар ҳосил қилган спектрнинг бир қисмини қўзғатилмаган атомлар ютади. Бу эса интенсивликнинг камайиши ва хатонинг юзага келишига олиб келади. Атомар газнинг концентрацияси қанча юқори бўлса, ютилиш ҳам шунча катта бўлади.

Бу ҳолда интенсивлик билан концентрация орасида тўғри чизиқли боғланиш сақланмайди. Буни ҳисобга олиш учун Ломакин–Шайбе тенгламаси таклиф қилинган: $I=ac^b$, бу ерда b – нурнинг ютилишини ҳисобга олиш учун қўлланиладиган катталиқ, у концентрацияга боғлиқ равишда 1 дан 0 гача ўзгаради. Концентрациянинг яқин қийматларида b катталиқни доимий деб олиш мумкин. Шу шарт бажарилса, ушбу формуланинг логарифмик ифодаси: $lgI=lg a+blgc$ $b<1$ бўлганда амалда тўғри чизиқли тасвирлайди. Атомизаторда эркин атомлардан ташқари, атомлашмаган молекулалар, радикаллар ва бошқа заррачалар ҳам бўлади. Буларнинг ҳаммаси фонни ташкил қилади. Ушбу фондаги заррачалар ҳам юқори ҳароратда атомлар сингари нур чиқариши ва ютиши мумкин.

Ҳар бир элемент минглаб чизиқли спектрларга эга бўлиб, бу чизиқларнинг ўзаро устма-уст тушиши анализга халақит беради. Ҳарорат юқори бўлганда атомларнинг эмиссион спектрлари ионларнинг нурланиши натижасида мураккаблашади. Спектрлар устма-уст тушганда, унинг шундай соҳаси танланиши керакки, бу соҳа устма-уст тушишдан ҳолис бўлсин. Ҳозирги вақтда ҳарорати юқори бўлган усулларда, спектрларни идентификация қилиш учун, компьютерли қурилмалардан фойдаланилади.

Биз юқорида аланга фотометрияси усулида текшириладиган модданинг эритмадан қаттиқ ҳолатга, ундан диссоциланиб, атомар газ ҳолатига ўтишини қараб чиққан эдик. Атомар газдаги атомлар кўзғатилган ҳолатга ўтиши ва ионлашиши мумкин. Ионлашган заррачалар ҳам кўзғатилган ҳолатга ўтиб, нурланади. Агар аниқлаш нейтрал атомлар спектрлари асосида олиб борилаётган бўлса, ионлашган атомлар умумий концентрацияни камайтиради. Атомизаторда кўзғатиладиган атомларнинг концентрациясига ҳарорат, намунанинг буғланиши ва атомланишининг тўлалиги, ионлашиш ва бошқа физикимёвий жараёнлар таъсир кўрсатади. Ҳар бир модда муайян оптимал ҳароратда атомлашади ва унинг атомлари кўзғатилган ҳолатга ўтади. Ҳароратнинг оптимал қийматдан юқори ёки паст бўлиши кўзғатилган атомлар улушига бевосита таъсир кўрсатади. Аланга фотометрияси усулида горелка пуркагичининг тузилишига мос равишда эритмани буғлантириш ва атомлаш модданинг алангада қисқа муддат бўлиши ва ҳароратнинг нисбатан пастлиги туфайли тўла бўлмайди. Бу ҳолатни ўзгартириш мақсадида эритмага унинг қовушоқлиги ва сирт таранглигини камайтирадиган сирт актив моддалар қўшилади. Атомлаш ва кўзғатиш манбаси сифатида электр ёйи ишлатилаётган бўлса, текшириладиган модданинг ҳолати, қайси бирикма шаклидалиги катта аҳамиятга эга. Масалан, кальций хлорид ҳолида бўлганда интенсивлик

юкори, фосфат ҳолида бўлганда эса паст бўлади. Бунга сабаб кальций фосфатнинг кальций хлоридга нисбатан термик жиҳатдан анча барқарорлигидир. Шунингдек, интенсивликка бегона металллар аралашмаси ҳам таъсир кўрсатади. Масалан, агар кальцийга алюминий аралашган бўлса, аралаш кальций ва алюминий оксидларининг ҳосил бўлиши интенсивликни пасайтиради. Анализ вақтида бундай ҳоллар ҳисобга олинishi керак. Текшириладиган модданинг концентрацияси унинг диссоциланиши ва ионланиши билан бевосита боғлиқ. Модданинг концентрацияси катта бўлганда, диссоциланмаган модда улуши, концентрация паст бўлганда эса ионлашган атомлар улуши катта бўлади. Табиийки, бу ҳоллар анализга сезиларли хато киритади. Уларнинг таъсирини камайтириш учун атомизаторнинг ҳароратини бошқариш, спектроскопик буферларни ишлатиш, шунингдек, халакит берувчи моддаларни ажратиш сингари амаллардан фойдаланиш керак. Спектроскопик буферлар текшириладиган модда таркибидаги таркибий қисмни бириктириб олиб, унинг атомлашишини осонлаштиради. Осон ионлашадиган металлларни аниқлашда ундан ҳам осонроқ ионлашадиган бирикма қўшилади. Натижада қўшилган модданинг ионлашиши газ фазада электронлар сонининг ортишига олиб келади, бу эса аниқланадиган атомнинг ионлашишини камайтиради. Текшириладиган модда таркибида аниқланадиган моддадан кўра учувчанроқ киришма бўлса, уни электр ёйида куйдириб, ажратиш мумкин. Бу анализнинг аниқлигини оширади.

Метрологик нуктаи-назардан физик-кимёвий таъсирлар мутаносиб таъсирлар бўлиб, улар аналитик сигнални ва усулнинг сезувчанлигини мутаносиб камайтиради. Енгил қўзғатиладиган ва осон ионлашадиган ишқорий ва ишқорий-ер металлари учун энг яхши атомизатор аланга ҳисобланади. Алангада аниқланиши мумкин бўлган минимал концентрация 10^{-7} % (масса) ни ташкил этади. Ҳозирги вақтда сезувчанлиги энг юкори бўлган атомизатор индуктив боғланган плазма эканлигини (10^{-8} %, масса) биз юкорида таъкидлаган эдик. Электр ёйи ва учқуни ишлатилганда сезувчанлик пастроқдир.

26.2.3. Атом–эмиссион сифат анализини амалга ошириш учун энг кулай манба электр ёйидир. Электр ёйининг ҳарорати индуктив боғланган плазманинг ҳароратидан кичик бўлганлиги учун унда спектрал чизиқлар камроқ бўлади, спектрал чизиқларнинг камлиги эса сифат анализи учун анча кулайдир. Атом-эмиссион усул кўп элементли анализ усулидир, бу усул ёрдамида кўплаб элементларни топиш мумкин. Бунинг учун текшириладиган модданинг чиқариш (эмиссион) спектри фотопластинка ёки фотопленкага тушириб олинади (*спектрографик усул*). Ҳар бир элемент кўп сонли спектрал чизиқларга эга

бўлганлиги учун улар орасидан интенсивлиги энг юқори бўлгани (аналитик ёки охириги чизиклар) танланиши керак. Спектрал чизикларни идентификация қилиш учун махсус атласлардан фойдаланилади. Турли хил спектрографлар учун махсус атласлар мавжуд. Атласларда темирнинг 20 марта катталаштирилган спектрал чизиклари бўлиб, уларнинг сони ҳам кўп бўлганлиги учун ҳар чизикнинг тўлқин узунлиги кўрсатилган бўлади. Атласдаги темирнинг спектрлари юқорисида элементларнинг характерли спектрал чизиклари ва белгилари жойлаштирилган. Масалан, Zn^{4}_{1} 275,65 нм тўлқин узунлиги Zn^{4}_{1} 5,65 тарзида ёзилган бўлади. Бу ерда элемент белгисининг ўнг томонида пастдаги рим рақами элементнинг кўзғатилган (I) ёки ионининг бир (II), икки (III) марта кўзғатилганлигини кўрсатади. Элемент белгисининг ўнгдан юқорисидаги рақам (4) эса спектрал чизикнинг шартли сезувчанлигини 10 балли шкалада (26.3-жадвал) тасвирлайди. 26.3-жадвалда келтирилган қийматлар тахминий қийматлар бўлса-да, улар асосида тегишли спектрал чизикнинг киришмага ёки асосий таркибий қисмга тааллуқли эканлигини аниқлаш мумкин.

26.3-жадвал

Спектрал чизикларнинг сезилувчанлик шкаласи

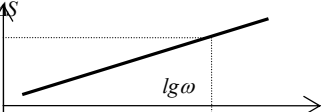
Сезувчанлик шкаласи	1	2-3	3-5	5-7	7-9	10
Спектрал чизикка мос концентрация, %	≥10	10-1	1-0,1	0,1-0,01	0,01-0,001	<0,001

Намуна таркибидаги элементларни топиш учун спектрограмма спектропроекторга ўрнатилади ва унинг проекцияси экранга туширилади. Экранда энг интенсив чизик топилади. Сўнгра атласнинг тегишли соҳаси танланиб, экрандаги ва атласдаги темир спектрларининг энг сезиларлилари устма-уст қўйилади ва тегишли спектр қайси элементга хослиги ва унинг тахминан қандай концентрацияга тўғри келиши топилади.

26.2.4. Атом-эмиссион миқдорий анализ спектрал чизиклар интенсивлиги билан намунадаги аниқланадиган элементнинг концентрациясини ифодалайдиган Ломакин-Шайбе формуласи $I=ac^b$ асосида амалга оширилади. Миқдорий аниқлашлар учун спектрографик ва спектрометрик усуллардан фойдаланилади. Спектрографик усулларда текшириладиган элемент (элементлар)нинг фотопластинкага туширилган спектри олиниб, бу спектр асосида микрофотометрлар ёки денситометрлар ёрдамида спектрал чизикларнинг интенсивлиги топилади. Интенсивлик бўйича, миқдорий усуллардан бири ёрдамида, текшириладиган намунадаги текшириладиган элементнинг миқдори аниқланади. Визуал аниқлашлар спектроскоп, стилоскоп, стилоскоп сингари асбобларда амалга оширилади.

Микдорий аниқлашлар учун даражалаш чизмаси, уч эталон, бир эталон, қўшимчалар ва бошқа усуллардан фойдаланилади. Қайси усулнинг танланиши текшириладиган модданинг табиати, анализ вақтида учраши мумкин бўлган ҳалақит берувчи омилларга боғлиқ. Биз куйидаги мисолларда шундай усуллардан айримларини қараб чиқамиз.

26.1-мисол. Уч эталон усулидан фойдаланиб пўлат таркибидаги хромни аниқлаш учун МФ-2 микрофотометри ёрдамида эталонлар ва текшириладиган намуна спектрларидаги гомолитик жуфтларнинг қорайиши (S) ўлчанди. Куйидаги қийматлар асосида пўлат таркибидаги хромнинг масса улушини (ω_C) топинг:

Эталон	I	II	III	Намуна	
ω_{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	

Ечиш: Эталон усулида $\Delta S - lg \omega_C$ боғланиш тўғри чизикли бўлади. Бунинг учун ΔS ($\Delta S_I = S_{Cr} - S_{Fe}$) ва $lg \omega_C$ қийматларни ҳисоблаймиз. $\Delta S_I = 0,07 - 0,27 = -0,20$; $\Delta S_2 = 0,37 - 0,23 = 0,14$; $\Delta S_3 = 0,86 - 0,27 = 0,59$. $\Delta S_x = 0,61 - 0,25 = 0,36$. Концентрациялар логарифмларини топсак: $lg \omega_1 = -0,30$; $lg \omega_2 = 0,09$; $lg \omega_3 = 0,62$. $lg \omega_x = 0,30$. Бу қийматлар асосида даражалаш чизмасини (чизма) тузамиз ва унинг ёрдамида $lg \omega_C = 0,35$ қийматни топамиз. Бундан $\omega_C = 2,24$ %.

26.2-мисол. Бир эталон усулидан фойдаланиб алюминий қотишмаси таркибидаги кремнийни аниқлашда эталон ($S_{Si} = 1,09$, $S_{Al} = 0,37$, $\omega_{Si} = 0,95$ %) ва текшириладиган намуна ($S_{Si} = 0,86$, $S_{Al} = 0,34$) гомологик жуфтлар спектрларидаги қорайиш (S) аниқланди. Агар $\Delta S = 0$ ва $\omega'_{Si} = 0,45$ % бўлса, намунадаги кремнийнинг масса улушини топинг.

Ечиш: Бир эталон усулида даражалаш чизмаси ($\Delta S - lg \omega$) иккита нуқта асосида тузилади. Бу нуқталардан бири олдиндан маълум ($\Delta S = 0$ ва $lg \omega'_{Si} = lg 0,45 = -0,35$). Иккинчи нуқтани тажрибада олинган қийматлар асосида топамиз: $\Delta S = 1,09 - 0,37 = 0,72$; $lg \omega'_{Si} = 0,02$. Аниқланадиган намуна учун $\Delta S = 0,86 - 0,34 = 0,52$. Чизма ёрдамида $lg \omega'_{Si} = -0,11$ ва $\omega'_{Si} = 0,78$ %.

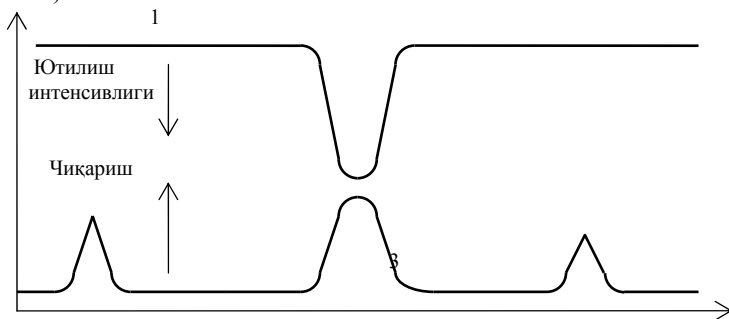
26.3. Атом-абсорбцион анализ (1955, А.Уолш) кўзгатилмаган эркин атомларнинг оптикавий ораликдаги нурланишни ютишига асосланган. Атом-абсорбцион анализ учун текшириладиган модда бирор атомизаторда атомар газ ҳолатига келтирилади ва шу атомар газга аниқланадиган элементга хос бўлган нурланиш махсус лампадан юборилади. Ушбу атомар газ қатламида махсус лампадан тушган нурнинг бир қисми ютилади. Шу ютилиш микдорий аниқлашлар учун асосий катталиқ сифатида қўлланилади: $A = k_a l c_a$, бу ерда k_a – эркин атомларнинг нурни ютиш коэффициенти; l – ютиш қатламининг узунлиги.

Атомлаш шароити ва анализ тартиби бир хил бўлганда атомизатордаги атомлар концентрацияси унинг намунадаги концентрациясига мутаносиб бўлади. Бундай ҳолда юкоридаги формулани $A = k l c$ шаклда тасвирлаш мумкин.

26.3.1. Атом-абсорбцион анализда атомизаторлар текширилади-

ган намунадаги моддани фақат атомар газ ҳолатига ўтказиши керак. Атом-эмиссион усулда эса атом қўзғатилган ҳолатга ҳам ўтказилади. Атом-абсорбцион анализ усулида ҳам атомлаш манбаси сифатида аланга ишлатилади. *Аланга атомизатори* учун қўлланиладиган горелка атом-эмиссион усуликидан фарқли равишда чўзилган шаклли аланга ҳосил қиладиган тузилишга эга. Бу горелка учун ёнилғи сифатида ёритгич газ – ҳаво, ацетилен–ҳаво ва ацетилен– N_2O ишлатилади. Аланга атомизаторлари бир хил режимда ишлайди, лекин уларнинг атомлаш даражаси юқори эмас. Шунинг учун ҳам кўпинча *электро-термик атомизаторлардан* фойдаланилади. Электротермик атомизатор графитдан ясалган кичик найдан иборат бўлиб, у катта кучга эга бўлган ток билан қиздирилади. Унинг юқори қисмидаги тешигидан намуна эритмаси шприц ёрдамида киритилади. Бу атомизатор ёрдамида қаттиқ моддаларни ҳам анализ қилиш мумкин. Графитнинг тез ёниб кетмаслигини таъминлаш учун у аргон атмосферасида жойлаштирилади. Электротермик атомизаторларнинг атомлаш қобилияти ва, демак, сезувчанлиги юқори. Сезувчанликнинг юқорилиги модданинг атомизаторда кўпроқ вақт бўлиши ва графитнинг қайтарувчилик хоссалари билан боғлиқ. Анализ учун олинadиган намунанинг миқдори кўп бўлиши талаб этилмайди. Электротермик атомизаторнинг ҳароратини узлуксиз кенг ораликда (20–2700 °С) ўзгартириш мумкин.

26.3.2. Атом-абсорбцион анализда нурланиш манбаси сифатида чизикли спектрлар чиқарадиган *говак катодли* ва *электродсиз разряд лампалари* ишлатилади. Говак катодли лампа паст босимли инерт газ билан тўлдирилган, катод ва анодли шиша ёки кварц баллондан иборат. Катод пиласимон тузилишга эга бўлган тоза металдан тайёрланади. Электродларга қучланиш берилганда тутунли разряд инерт газни мусбат зарядли ионга айлантиради. Мусбат зарядли газ ионлари катодга зарб билан урилиб, ундан металл атомларини газ фазага уриб чиқаради. Газ фазада металл атомлари қўзғатилган ҳолатга ўтиб, шу металлга хос эмиссион спектр чиқаради. Говак катодли лампанинг афзалликларидан бири шундаки, у чиқарган нурнинг тўлқин узунлиги орасидаги интервал жуда тор (0,01 нм) бўлади. Аниқланадиган элементнинг ютиш чизиғи унинг нурланиш чизиғидан кенгрокдир (26.5-чизма).



26.5-чизма. Атом-абсорбцион спектроскопияда чиқариш ва ютилиш спектрлари.

1 – Намунанинг ютиш спектри; 2 – Ёруғлик манбасининг чиқариш спектри.

Бу эса ютилиш чизиғининг максимумини аниқлашга имкон беради.

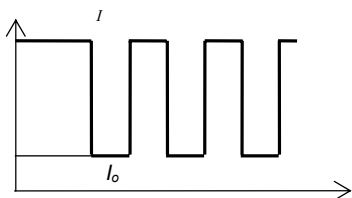
26.5-чизмадан кўринишича ғовак катодли лампанинг бир нечта нурланиш чизиқларидан фақат биттаси (масалан, магний учун 2852 Å) анализ учун ишлатилади. Бу чизиқ бошқа чизиқлар билан қопланмаган, шунинг учун ҳам уни монохроматор ёрдамида ажратиш олиш мумкин. Ушбу спектрнинг мазкур чизиғи монохроматор ёрдамида ажратилгандан сўнг аниқланадиган элементнинг кўзгатилмаган атомар газига тушади ва шу асосда аниқлаш амалга оширилиши мумкин.

Металмасларни аниқлаш учун кўпинча электродсиз лампалардан фойдаланилади. Электродсиз лампага текшириладиган моддани биров миқдори жойлаштирилган бўлиб, у атомар ҳолатга айлантирилгандан сўнг микроўлқинли майдон таъсирдан кўзгатилади. Бу лампаларнинг ҳар бири фақат битта элементни аниқлаш учун мўлжалланган. Бундан қотишмалардан тайёрланган катодли лампалар (аниқлиги юқори эмас) мустасно. Бу камчиликларни бартараф қилиш учун ҳозирги вақтда кенг тўлқин узунлиги соҳасига эга бўлган ксенон лампалари ва лазерлардан фойдаланиш мумкин.

26.3.3. Атом-абсорбцион анализга халақит берувчи омиллар ҳам спектрал ва физик-кимёвий омилларга бўлинади. Спектрал халақит омиллари қаторига фоннинг чиқариш ва ютиш спектрларини киритиш мумкин. Моддани атомар газга айлантириш вақтида унинг бир қисми кўзгатилган ҳолатга ўтиши ва нур чиқариши мумкин. Оқибатда анализ қийинлашади. Бунинг олдини олиш учун фоннинг нурланиши компенсация қилинади. Фон нурланишини компенсациялаш учун механик ёки электрик модуляторлар ишлатилади. Нурланишни модуллаш схемаси 26.6-чизмада тасвирланган. τ_1 вақтда атомизатордаги атомар газ лампадан тушаётган ёруғлик билан нурлантирилади. Бунда жами интенсивлик $-I+I_0$ ўлчанади. τ_2 вақт-да эса лампадан нур тушмайди ва фақат атомизатордаги нурланиш интенсивлиги ўлчанади. Модда қатламида ютилган нурнинг интенсивлиги ушбу кийматлар орасидаги фарқ билан ифодаланади.

Шу тузатилган интенсивлик асосида элементнинг миқдори топилади. Атомизатордаги заррачаларнинг ютиш спектрлари лампадан

чиқётган нурдан кўра кенгрок, эканлигини биз юқорида айтиб ўтган эдик. Чизиклар орасидаги ушбу фарқдан фоннинг ютиш чизикларини компенсациялаш учун фойдаланиш мумкин. Буни амалга ошириш учун атомизаторни дейтерий лампаси нури билан ёритиш керак. Дейтерий лампасининг нури монохроматик бўлмаганлиги учун уни эркин атомлар ютмаса-да, фон ютади. Асбобнинг электрик схемасида уларни фарқлаш асосида оптик зичлик қийматига (0,2 қийматгача) тузатиш киритиш кўзда тутилган.



26.6-чизма. Атом-абсорбцион спектроскопияда нур дастасини модуллаш.

Ҳозирги вақтда бу таъсирини ҳисобга олиш учун нурланиш манбаси ёки атомизатор кучли электромагнит кутблари орасига жойлаштирилади. Кучли магнит майдони таъсиридан эркин атомларнинг чиқариш ва ютилиш чизиклари силжийди, фоннинг ютиш чизиклари эса ўзгаришсиз қолади (*Зееман эф-фекти*).

Магнит майдонини даврий равишда улаш ва узиш оқибатида тузатилган оптик зичлик қийматини аниқлаш мумкин. Зееман эффекти оптик зичликни 1–2 қийматгача компенсациялайди. Бу усулда ҳам физик-кимёвий ҳалақит берувчи омиллар ва уларга қарши кураш воситалари атом-эмиссион усулликдан фарқ қилмайди. Ҳароратни электротермик атомизатор ёрдамида назорат қилиш мумкин бўлганлиги учун ҳалақит берувчи омиллар таъсирининг олдини олиш осонлашади.

Атом-абсорбцион анализ алангада атомлаб 10^{-6} – 10^{-4} , электротермик атомизаторда атомлаб 10^{-9} – 10^{-7} % (масса) сезувчанлик билан аниқлаш имконини беради. Усулнинг алангали кўринишида натижаларнинг қайта такрорланувчанлиги анча юқори. Бу усул атом-эмиссион усулга кўра селектив бўлиб, кўп элементли анализни амалга ошириш анча мураккаб. У миқдорий анализ усули сифатида анча аниқ ва сезувчан усулдир. Кўпинча миқдорий аниқлашлар учун ташқи стандарт ва қўшимчалар усуллари қўлланилади. Атом-абсорбцион анализда ички стандарт усулини қўллаб бўлмайди, бу усул бир элементли усул бўлиб, бир вақтнинг ўзида иккита элементнинг аналитик сигналларини ўлчаш имкони йўқ.

26.4. Атом-флуоресцент спектроскопия усули (АФС) эмиссион усуллар қаторига кириб, унда аналитик сигнал ультрабинафша ёки кўринадиган соҳалардаги атом спектрлардан иборат. Атом-эмиссион усулдан фарқли равишда атом-флуоресцент усулда атомлар юқори

харорат таъсиридан эмас, балки катта энергияли ташқи манба таъсиридан кўзгатилади. Бундай манбалар сифатида атом-абсорбцион усулларда ишлатиладиган ғовак катодли ва электродларсиз лампаларга ўхшаган манбалар ишлатилади. Бирок ҳозирги вақтда кўзгатиш манбаси сифатида, асосан, лазерлар ишлатилмоқда. АФС усулидаги чиқариш спектри люминесцент нурнинг бир кўриниши бўлиб (27.3-банд), унинг интенсивлиги $I = 2,3\varphi I_0 klc$ формула билан ифодаланади (бу ерда I_0 – ташқи нурланиш манбаининг интенсивлиги; φ – люминесценциянинг квант унуми; k – ютилиш коэффициенти; l – оптик йўлнинг узунлиги).

АФС да муҳитнинг харорати юқори бўлганлиги учун φ қиймат кичик бўлади, шунинг учун ҳам катта энергияга эга бўлган лазерлар ишлатилиши усулнинг сезувчанлигини оширади. Барча атом спектроскопик анализ усуллари орасида атом-флуоресцент спектрларининг ниҳоятда соддалиги ва спектрал чизикларнинг устма-уст тушмаслиги учун АФС энг селектив усул ҳисобланади.

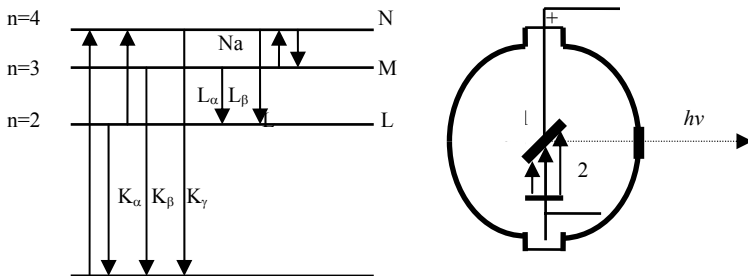
26.5. Рентген спектроскопияси усуллари. Юқори энергияга эга бўлган электронлар билан бомбардимон қилинганда атом ядросига яқин бўлган К, L электрон поғоналардаги электронни уриб чиқариб, унинг бўшаган ўрнига юқорироқ энергетик поғонадаги электроннинг ўтиши натижасида *хос рентген нурлар* деб аталувчи нурлар чиқади (26.7-чизма). Бундан ташқари, узлуксиз спектрга эга бўлган, суствлаштирувчи электрон энергияси туфайли юзага келадиган *суствлаштирувчи рентген нурлари* ҳам ҳосил бўлади. Узлуксиз рентген нурланишининг максимал частотаси (ν_{max}) рентген найидаги кучланиш (U) билан $eU = h\nu_{max}$ тарзда боғланган. Шундай қилиб, эмиссион рентген спектри хос рентген нурлари чизиклари билан қопланган узлуксиз фонни ташкил этади. Хос рентген нурлари фақат электронлар билан бомбардимон қилганда эмас, балки юзани катта энергияли электромагнит нурлар билан нурлантирганда ҳам юзага келади. Бу ҳолда узлуксиз рентген спектри ҳосил бўлмайди. Ҳосил бўлган бундай хос рентген нурлари *флуоресцент* ёки *иккиламчи нурлар* дейилади. Шуни ҳам айтиш керакки, юқори энергетик поғоналардан электронлар ички поғоналарга ўтганда ҳамма вақт ҳам хос рентген нурлари ҳосил бўлавермайди. Бундай ҳолларда, электрон поғоналар қайта қурилади ва ташқи электронлардан бири атомдан узилиб чиқади. Бу жараён, юқорида таъкидланганидай, *оже-эффект*, атомдан ажралган электрон эса *оже-электрон* дейилади. Оже-эффектнинг юзага келиш эҳтимоли катта, шунинг учун ҳам бу ҳол енгил элементларни аниқлашда қийинчиликлар туғдиради.

Рентген спектри текшириладиган намуна чиқарган (рентген эмиссион ва рентген флуоресцент) ёки ундан ўтган (рентген абсорбцион) рентген нурлари интенсивлигининг тақсимланишини ифодалайди. Рентген эмиссион нурларда спектрал чизиқлар сони кам, рентген абсорбцион нурларда ютилишни тасвирлайдиган “сақраш” мавжуд. Рентген нурлари спектрларини ифодалаш учун куйидагича белгилаш қабул қилинган: CaK_{α} , бу ерда Ca – элемент белгиси; K – атомнинг биринчи энергетик поғонасидаги электрон ўтишини кўрсатадиган белги; α – ушбу электрон ўтишида бош квант соннинг ўзгаришини кўрсатадиган белги. α : $\Delta n=1$; β : $\Delta n=2$; γ : $\Delta n=3$; 1, 2, 3 – электрон поғонача рақами.

$\Delta n=1$ бўлган электрон ўтишининг эҳтимоли энг катта бўлганлиги учун α -чизиқнинг интенсивлиги юқори бўлади.

26.5.1. Рентгеноспектрал асбобларнинг асосий қисми унинг нурланиш манбасидир. Рентген нуруни олиш учун рентген найидан фойдаланилади (26.8-чизма). Рентген найи анод (1) ва қизиб турган катоддан (2) иборат бўлиб, уларга бир неча киловольт кучланишли ток берилганда, улар орасида 50–100 мА ток ўтади. Ток билан исиган катод ўзидан электронлар чиқаради. Электронлар тезлатгич ёрдамида анодга томон йўналтирилади. Бомбардимон қилувчи электронлар дастаси анодга киритилган модда атомининг ички электрон қобиғидан электронни уриб чиқаради. Электронлар кинетик энергиясининг қолган қисми секинлаштирувчи нурланишга ва анодни иситишга сарфланади. Чиқариш ойнаси орқали рентген нури тарқатувчи элементга ёки намунага юборилади.

Хос рентген нурлари асосида анализ бажарилганда, текшириладиган намуна бевосита анодга жойлаштирилади. *Тарқатувчи элемент* сифатида дифракцион панжарали кристаллар ишлатилади. Уларга *кристалл-анализаторлар* ҳам дейилади. Рентген нурлари дифракциясини Вульф–Брегг қонунини асосида тасвирлаш мумкин: $n\lambda = 2d \sin \theta$, бу ерда n – спектрнинг тартибидини кўрсатувчи бутун сон; d – кристаллографик юзалар орасидаги масофа; θ – кристаллограф юзаси билан унга тушаётган нур ва ундан қайтаётган нур дастаси орасидаги бурчак.



26.7-чизма. Хос рентген нурланишининг хосил бўлиши.

26.8-чизма. Рентген найининг тузилиши. 1 – анод; 2 – катод.

Кристалл юзасидан θ бурчак остида тўлқин узунлиги λ бўлган, Вульф–Брегг қонунига бўйсунадиган нур қайтади, қолгани сочилади ва қисман кристалл томонидан ютилади. *Нур қабул этгичлар* сифатида фотоматериаллар, рентген квантларини ионизацион ва сцинтиляцион санагичлар ишлатилади.

26.5.2. Рентгеноспектрал сифат анализи спектрал чизикнинг рентген спектридаги ўрнига асосан амалга оширилади. Бу спектрал чизик ҳар бир элемент учун алоҳида жой эгаллайди. Унинг спектридаги ўрни электрон энергияларининг фарқига боғлиқ, бу фарқ Мозли қонуни асосида қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta E = h\nu \cong \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi)^2}{h \left(\frac{1}{n_o^2} - \frac{1}{n_l^2} \right)}$$

бу ерда ν – рентген спектридаги чизикнинг частотаси; m_e – электроннинг массаси; e – электроннинг заряди; h – Планк доимийси; Z – элементнинг тартиб рақами; ξ – экранланиш доимийси; n_o ва n_l – дастлабки ва охири ҳолатларга мос келувчи бош квант сонлар. Бу усулда ҳам спектрал чизикни идентификация қилиш учун бирор стандарт модда қўллаш мақсадга мувофиқ. Рентген чизиклари эмиссион спектр чизикларидан содда бўлса-да, уларни идентификациялаш анча мураккаб, чунки кўп тартибли спектрал чизиклар ўзаро устма-уст тушиши мумкин. Шу боис хатонинг олдини олиш учун бир неча чизиклардан фойданишга тўғри келади. Бироқ шуни таъкидлаш керакки, бу усулда элементнинг атрофидаги кимёвий муҳит анализга деярли ҳалақит бермайди. Рентгено-эмиссион анализ усули ёрдамида галогенлар, олтингугурт ва эмиссион усулда аниқланиши мумкин бўлмаган бошқа элементлар аниқланиши мумкин. Рентгено-флуоресцент усул моддаларни парчаламасдан аниқлашга имкон беради. Унинг топиш чегараси: рентгено-абсорбцион усул учун – 10^{-3} % (масса) ва рентгеноспектрал микроанализ учун – $10^{-1}-1$ мкг/г ни ташкил этади.

26.5.3. Рентгеноспектрал микдорий анализ учун хос (бирламчи) рентген нурлари ҳам, флуоресцент (иккиламчи) рентген нурлари ҳам қўлланилиши мумкин. Бирламчи рентген нурларини қўллаш учун намуна аноднинг сиртига суртилади. Агар металл намуна текширилса, унинг ўзи анод вазифасини бажаради. Иккиламчи рентген нурлари асосида бажариладиган рентгено-флуоресцент таҳлил бирламчи рент-

ген нурлари асосидаги миқдорий таҳлилдан анча афзалликларга эга. Бу усулда узлуксиз рентген спектри фонга эга бўлмаганлиги учун унинг сезувчанлиги юқори. Унда текшириладиган модда рентген найдаги вакуумдан холи жойда бўлганлиги боис тажриба содалашади. Бирок иккиламчи спектрларнинг интенсивлиги бирламчи спектрларнинг интенсивлигидан кичик, шунинг учун ҳам бу усулда спектрларни суратга олиб бўлмайди.

Рентгеноспектрал миқдорий анализ бирламчи спектрлар асосида амалга оширилганда модда миқдори билан рентген нурунинг интенсивлиги ўрганилади. Спектрал чизиқларнинг мутлақ интенсивлиги кўзгатиш шароити, намунанинг кимёвий таркиби сингариларга ҳам боғлиқ. Шунинг учун уларни ҳисобга олишга тўғри келади. Намунадан ўтган рентген нурларининг сусайишини $I = I_0 10^{-\mu \rho l}$ тенглама билан ифодалаш мумкин (бу ерда I_0 ва I – намунага тушган ва ундан ўтган рентген нурунинг интенсивликлари; μ – ютилишнинг масса коэффиценти; ρ – модданинг зичлиги; l – модда қаватининг қалинлиги).

Рентгеноспектрал миқдорий анализда даражалаш чизмаси, ички стандарт усулларида фойдаланиш мумкин. *Ички стандарт усули*да аниқланадиган ва стандарт элементлар спектрларининг интенсивликлари солиштирилади, бунинг учун намунага миқдори маълум бўлган элемент қўшилади. Такқосланадиган спектрал чизиқларнинг тўлқин узунликлари ва интенсивликлари яқин бўлиши керак. Бундай стандарт сифатида аниқланадиган элементга даврий системада қўшни бўлган элементни олиш қулайдир. Агар аниқланадиган ва стандарт элементлар спектрал чизиқларининг интенсивликлари мутаносиб бўлса, концентрацияни қуйидаги боғланишдан аниқлаш мумкин: $\frac{I_x}{I_{cm}} = k \frac{c_x}{c_{cm}}$, бу

ерда k – стандарт намуна чизиқларининг интенсивлиги асосида тажрибада аниқланадиган эмпирик коэффицент.

26.6. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Атом спектроскопияси усуллари нимага асосланган?
2. Атомизатор нима, у қандай мақсадда ишлатилади? Қайси усулларда атомизаторлар талаб этилади?
3. Атом спектроскопияси усулларида қандай атомлаш манбалари ишлатилади? Улар қандай вазифани бажаради?
4. Атом спектроскопияси усулларида қандай кўзгатиш манбалари ишлатилади? Улар қандай вазифани бажаради?
5. Аланга, ёй, учқун, индуктив боғланган плазма ёрдамида атомларни атомлаш ва кўзгатишда қандай ҳодисалар содир бўлади?
6. Қандай моддаларни аниқлаш учун аланга, қандай моддаларни аниқлаш учун эса электр ёйи, электр учқун атомизаторлари ишлатилади?
7. Атомлаш ва кўзгатиш манбаларида қандай асосий физикавий ва кимёвий жараёнлар содир бўлади?

8. Атом–эмиссион спектроскопияси усулининг моҳияти нимада?
9. Атом-эмиссион усулда атомларни қўзғатиш манбаси нима?
10. Охирги (аналитик) спектрал чизиклар нима ва улар қандай танланади?
11. Спектрал атласлар қандай тузилган?
12. Эмиссион спектрлар интенсивлиги билан атомлар сони орасида қандай боғлиқлик бор?
13. Ломакин–Шайбе тенгламасининг моҳияти нимада? У қандай мақсадларда қўлланилади?
14. Спектроскопик буферлар нима ва улар қандай мақсадларда қўлланилади?
15. Сифатий эмиссион спектрал анализ қандай амалга оширилади? Спектрал чизиклар қандай идентификация қилинади?
16. Микдорий эмиссион анализни амалга ошириш усулларининг моҳияти нимада?
17. Аланга фотометрияси усулининг моҳияти, қўлланилиши ва имкониятларини айтиб беринг.
18. Аланга фотометрияси усули қандай элементларни аниқлашда қулай ҳисобланади? Бу усулда қандай ёнилгилар ишлатилади ва улар қандай ҳароратгача қиздира олади?
19. Аланганинг тузилиши қандай ва унинг қайси қисми асосий аҳамиятга эга? Нима учун?
20. Электр ёйи ва электр учқуни асосидаги атомизаторларлар қандай элементларни аниқлаш учун ишлатилади?
21. Атом-эмиссион анализда аниқлашларга ҳалакит берадиган қандай омиллар мавжуд, бериладиган ҳалакит нималарга олиб келади ва уларнинг олди қандай олиниши мумкин?
22. Спектрал ҳалакит омиллари нималарга боғлиқ?
23. Физик-кимёвий ҳалакит омиллари қандай намоён бўлади ва уларни йўқотишнинг қандай чоралари бор?
24. Сезувчанлик шкаласи нима ва у қандай маълумот беради?
25. Атом–абсорбцион анализ усули нимага асосланган?
26. Атом-эмиссион ва атом-абсорбцион усуллар нима билан фарқланади?
27. Атом-абсорбцион усулнинг атомлаш манбасида қандай физикавий ва кимёвий ҳодисалар содир бўлади?
28. Атом-абсорбцион усулда ютиш қатламини қандай қилиб олиш мумкин? Бу қатламдаги заррачаларга қандай талаблар қўйилади?
29. Атом-абсорбцион усулда аланга ва электротермик атомизаторлар нима билан фарқ килади? Уларнинг қандай афзаллик ва камчиликлари бор?
30. Атом-абсорбцион усулда қандай нурланиш манбаси ишлатилади? Унинг қандай хусусиятлари бор?
31. Атом-абсорбцион усулнинг сезувчанлиги, селективлиги ва аниқлигини атом-эмиссион усул билан таққосланг.
32. Атом-абсорбцион усулда фоннинг нурланиши ва ютиши нима? Улар анализга қандай таъсир кўрсатади? Бу таъсир қандай ҳисобга олинади?
33. Сифатий спектрал анализни қайси усул билан ўтказиш маъқул? Атом-эмиссион усул биланми ёки атом-абсорбцион усул биланми? Нима учун?
34. Атом–флуоресцент анализ нимага асосланган?
35. Рентгеноскопик анализ усуллари нимага асосланган? Ҳос рентген нурлари сустлаштирувчи нурлардан нимаси билан фарқланади? Уларнинг қандай имкониятлари бор?
36. Рентгено-эмиссион, рентгено-флуоресцент ва рентгено-абсорбцион анализ усуллари ўзаро нима билан фарқланади.
37. Оже-электронлар нима? Улар қандай усулнинг негизини ташкил этади?
38. Сифатий ва микдорий рентгеноспектрал анализ қандай бажарилади?
39. Гомологик жуфт чизиклари қорайишининг қуйидаги кийматлари (S) асосида уч эта-

лон усулидан фойдаланиб, қотишма таркибидаги марганец миқдорини аниқланг:

Вариант	Қийматлар				Текширила- диган намуна
		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

40. Бронзадаги қалайни аниқлабда $\Delta S=0$ бўлганда $\omega_{Sn}^p=10,2 \%$. Масса улуши $0,83 \%$ бўлган эталон учун $\Delta S=-0,52$ бўлса, бир эталонли усул даражалаш чизмасини тузинг ва агар $\Delta S_x=-0,28$ бўлса, намунадаги қалайнинг масса улушини топинг..

41. Алюминий қотишмасидаги магнийни аниқлашда $\Delta S=0$ бўлганда $\omega_{mg}^p=0,57 \%$. Масса улуши $0,97 \%$ бўлган эталон учун $\Delta S=0,27$.

Бир эталонли усул даражалаш чизмасини тузинг ва $\Delta S_x=-0,28$ бўлган ҳол учун намунадаги магнийнинг масса улушини топинг..

42. Алюминий қотишмасидаги марганецни аниқлашда $\Delta S=0$ масса улушнинг ω_{Mn}^p қиймати га мос келади. Эталоннинг ω_I масса улуши ΔS_I га тўғри келиши маълум бўлса, бир эталонли усул даражалаш чизмасини тузинг ва ΔS_x нинг қийматлари учун намунадаги марганецнинг масса улушларини топинг:

Намуна- лар	I	II	III	IV	V
ω_{Mn}^p	0,14	0,37	0,42	0,56	1,40
ω_{mg}	0,22	0,19	0,66	0,29	2,20
ΔS_I	0,26	-0,44	0,39	-0,66	0,52
ΔS_x	0,14	-0,25	0,25	-0,34	0,27

43. Алюминий қотишмасидаги кремнийни аниқлашда $\Delta S=0$ кремнийнинг $c_o=1,79\%$ концентрациясига, $\Delta S_I=-0,48$ эталоннинг $c_I=0,72 \%$ концентрациясига тўғри келади. Бир стандарт бўйича даражалаш чизмасини тузинг ва $\Delta S=-0,24$ қиймати учун намунадаги кремнийнинг миқдорини топинг.

44. Массаси $1,2479 \text{ г}$ бўлган шиша намунаси тортими сульфат ва плавик кислоталар аралашмасида эритилди. Эритма буглатилгандан сўнг қолдиқ хлорид кислотада эритилиб, 250 мл ҳажмли ўлчов қолбасига ўтказилди. Стандарт ва текшириладиган эритмалар алангага пуркалиб, нурланишнинг нисбий интенсивлиги ўлчанди.

Қийматлар	Стандарт эритмалар			Текшириладиган эритмалар		
	1	2	3	I	II	III
$c(\text{Na}^+), \text{мг/л}$	10	20	30	-	-	-
$I_{\text{нисб}}$	18	29	41	21	32	45

$I_{\text{нисб}}$ — c координатларида даражалаш чизмасини тузинг ва олинган шиша намунасидаги натрийнинг масса улушини топинг.

27. МОЛЕКУЛЯР СПЕКТРОСКОПИЯ

Молекуляр спектроскопия. Спектрофотометрия, колориметрия, нефелометрия, турбидиметрия. Бугер–Ламберт–Бер қонуни, унинг бажарилиш чегаралари. Тебраниш (инфрақизил – ИҚ), электрон (ультрабинафша – УБ, кўринадиган) спектрлар асосида структур, функционал ва миқдорий анализ. Фотометрик усулларда қўлланиладиган реакциялар. Аниқлашнинг оптимал шароитини танлаш. Ютадиган қатламнинг ҳосил бўлишига таъсир этадиган омиллар. Оптик зичликни ўлчашнинг оптимал орилиги. Люминесцент анализ. Фосфориценция ва флуоресценция. Люминесценция турлари. Люминесцент шувъланинг ҳосил бўлиши. Стокс–Ломмель, Левшин қоидалари. Люминесценциянинг энергетик ва квант унумлари, улар орасидаги боғланиш. Вавилов қонуни. Сифатий ва миқдорий люминесцент анализ. Флуориметрия. Хемилюминесценция.

Молекуляр спектроскопия усулларининг синфланиши. Текшириладиган модда эритмасидан ўтганда электромагнит нурлар интенсивлигининг ўзгаришини ўлчашга асосланган усулларга молекуляр абсорбцион усуллар киради. Электромагнит нурларни ютиб молекулалар паст энергетик ҳолатдан юқори энергетик ҳолатга ўтади. Молекула ютган ортикча энергия унинг тебраниш, айланиш ёки илгарилама энергияларини оширишга сарфланади, айрим ҳолларда эса иккиламчи нурлар ҳосил бўлади ёки фотохимёвий жараён содир бўлади.

Модда ютадиган нурнинг турига ва ютилган ортикча энергияни ўзгартириш усулига кўра молекуляр абсорбцион усуллар қуйидагиларга бўлинади:

1. *Фотометрия* усуллари текшириладиган модданинг ютилиш эгри чизиғи максимумига тўғри келадиган қатъий тўлқин узунлиги соҳасидаги ютилиш спектрлари ёки нурнинг ютилишини ўлчашга асосланган.

2. *Нефелометрия* ва *турбидиметрия* усуллари текшириладиган модда эритмасидаги муаллақ заррачалар томонидан сочилган ва ютилган нурни ўлчашга асосланган.

3. *Люминесцент (флуориметрик) анализ* текшириладиган модда ютган ортикча энергияни ажратиш вақтида чиқаётган нурланиш интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Фотометрик анализ усулларига спектрофотометрик ва колориметрик усуллар киради. Фотометрик усуллар ёрдамида аниқлашни амалга ошириш учун модда электромагнит нурларни ютадиган бирор бирикмага айлантирилади. Сўнгра шу модда эритмасидан ўтган нурнинг интенсивлиги ўлчанади. Фотометрик усуллар нурнинг ультрабинафша, кўринадиган ва яқин инфракизил спектр соҳаларига тўғри келади. Деярли барча элементлар учун фотометрик аниқлаш усуллари мавжуд. Бирок айрим моддаларнинг ионлари учун фотометрик реакциялар маълум эмас.

Спектрнинг ультрабинафша, кўринадиган ва яқин инфракизил соҳаларида нурни ютадиган бирикмалар ҳосил қилиш реакцияларига *фотометрик реакциялар* дейилади. Барча фотометрик усуллар бевосита ва билвосита усулларга бўлинади. Буни қуйидаги реакциялар миқсолида кўриш мумкин:

1. Аниқланадиган модда X эритмасига бирор реагент R қўшилганда электромагнит нурларни ютадиган XR модда ҳосил бўлиши мумкин. Бу усул бевосита усул бўлиб $X+R \leftrightarrow XR$ реакцияга асосланган.

2. Аниқланадиган модда X эритмасига бирор MR электромагнит нурни ютадиган модда қўшилганда электромагнит нурни ютмайдиган янги MX модда ҳосил бўлади, бу усул билвосита усул бўлиб $MR+X \leftrightarrow MX+R$ реакцияга асосланган.

3. Аниқланадиган модда X эритмасига бирор R реагентни қўшганда у чўкмага тушишига асосланган бу усул ҳам билвосита усул ҳисобланади: $X+R \leftrightarrow \downarrow XR$.

Бунда ҳосил бўлган чўкма ажратилади ва бирор эритувчида эритилади. Сўнгра унинг таркибидаги текшириладиган таркибий қисм фотометрик аниқланади. Агар бевосита усуллар модданинг электромагнит нурларни бевосита ютишига асосланган бўлса, билвосита усуллар шундай нурларни ютадиган моддаларни парчалашга асосланган. Бевосита усуллар энг аниқ усуллар бўлиб, иккинчи гуруҳга кирадиган усуллар ҳам уларга яқин туради. Учинчи гуруҳ усуллари моддаларни аниқлаш учун бошқа имконият бўлмаган ҳоллардагина қўлланилади.

Электромагнит нурларнинг ютилиши қонунлари каторига Бугер–Ламберт–Бер қонуни ва оптик зичликларнинг аддитивлик (*additio* – қўшиш, мустақиллик) қонунлари киради.

Бугер–Ламберт–Бер қонуни модданинг концентрацияси билан ютилган нур интенсивлиги орасидаги миқдорий боғланишни ифодалайди. 1729 йилда Бугер модда эритмаси қатламидан ўтган нурнинг ютилиши билан қатламнинг қалинлиги орасидаги боғлиқни ўрганди. 1760 йилда уни Ламберт математик ифодалади. Бер эса қонунни конкрет эритмаларда синаб кўриб, унинг тўғрилигини текширган.

Интенсивлиги I_0 бўлган монохроматик нур қалинлиги dl бўлган қатлам орқали ўтганда, унинг интенсивлиги dI қийматга камаяди. Буни $dI = \alpha dl I$ тарзда ифодалаш мумкин. Бу ифодани ўзгартириб $\frac{dI}{I} = -\alpha dl$ ва интеграллаб $\ln \frac{I}{I_0} = -\alpha l$ ифодани ҳосил қилиш мумкин. Бундан $I = I_0 e^{-\alpha l}$ ҳосил бўлади. Натурал логарифмдан ўнли логарифмга ўтиб, $\lg \frac{I}{I_0} = -\alpha' l$

олиш мумкин. Бу ерда α' – ютилиш коэффициентини, I/I_0 – ўтказиш, T ҳарфи билан белгиланади. $\lg(I_0/I)$ қиймат *оптик зичлик* деб юритилади ва A ҳарфи билан белгиланади. Оптик зичлик: $A = \lg \frac{I_0}{I} = -\lg T$.

Бундан $T=1$ бўлганда $A=0$ ва $T=0$ бўлганда $A=+\infty$ бўлиши келиб чиқади.

$\alpha' = \varepsilon c$, бу ерда ε – моляр ютиш (сўндириш) коэффициентини; c – концентрация. Агар $c=1$ моль/дм³ бўлса, $\alpha' = \varepsilon$.

Шундай қилиб, Бугер–Ламберт–Бер қонуни $A = \varepsilon c l$ шаклида ёзилиши мумкин. Ушбу боғланиш тўғри чизиқли кўринишга эга. Қонун $I = I_0 10^{-\varepsilon c l}$ шаклида ҳам ифодаланиши мумкин. Бугер–Ламберт–Бер қонуни универсал бўлиб, фақат спектрофотометрияда эмас, балки атом–абсорбцион, рентген ва ИҚ спектроскопия усулларида ҳам қўлланилади.

Оптик зичликларнинг аддитивлик қонуни текшириладиган эритмада бир неча ютадиган модда бўлса, улар оптик зичликларининг йиғиндиси эритманинг умумий оптик зичлигига тенг бўлишини тасвирлайди: Фараз қилайлик, эритмада М, N, P ва Q моддалар бўлса, уларнинг ҳар бирининг оптик зичлиги мос равишда $A_M = \varepsilon_M c_M l$, $A_N = \varepsilon_N c_N l$; $A_P = \varepsilon_P c_P l$; $A_Q = \varepsilon_Q c_Q l$

бўлади. Ушбу оптик зичликларнинг йиғиндиси эритманинг умумий оптик зичлигини $A = A_M + A_N + A_P + A_Q = \varepsilon_M c_M l + \varepsilon_N c_N l + \varepsilon_P c_P l + \varepsilon_Q c_Q l$ ташкил этади.

Ютилишнинг асосий қонунидан четлаиши. Бугер–Ламберт–Бер қонуни концентрациянинг муайян чегараларидагина тўғри чизиқлидир. Шу чегаралардан четга чиққанда қонуннинг тўғри чизиқли боғланишдан четлашади. Бунинг бир неча сабаблари бор. Шу сабаблардан бири *нурнинг монохроматик бўлмаслигидир*, чунки қонунни келтириб чиқарганда асосий шарт сифатида нурнинг монохроматиклиги қўйилган эди. Аслини олганда, аниқ монохроматик нурни ҳосил қилиш жуда қийин, чунки ҳар қандай нур бошқа тўлқин узунлигига эга бўлган нур билан бирга бўлади. Тўлқин узунлиги бир хил нурни аниқ ажратиш масаласи ниҳоятда қийин масаладир. Нурнинг монохроматик эмаслиги оқибатида ютилиш қонунидан четга

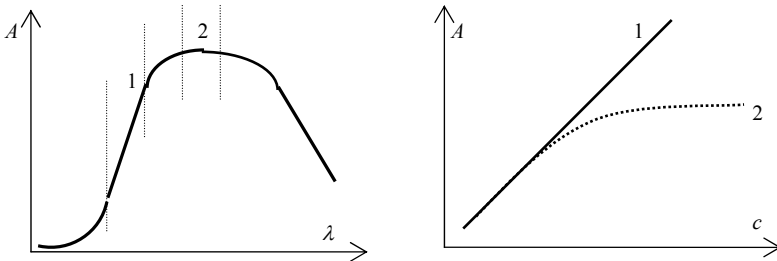
чиқишни тушуниб олиш учун тўлқин узунликлари λ_1 ва λ_2 , интенсивликлари I_{01} ва I_{02} бўлган нурлар текшириладиган модда эритмасига тушаяпти, деб фараз қилайлик (27.1-чизма).

Агар модданинг моляр ютиш коэффициентлари ε_1 ва ε_2 бўлса, тушаётган нур интенсивлиги: $I_0 = I_{01} + I_{02}$ ва эритмадан ўтган нурнинг интенсивлиги: $I = I_1 + I_2 = I_{01}10^{-\varepsilon_1 c l} + I_{02}10^{-\varepsilon_2 c l}$ ва

$$A = \lg \frac{I_0}{I} = \lg \frac{I_{01} + I_{02}}{I} = I_1 + I_2 = I_{01}10^{-\varepsilon_1 c l} + I_{02}10^{-\varepsilon_2 c l}$$

бўлиб, $\varepsilon_1 \neq \varepsilon_2$ бўлганлиги учун A ва c орасидаги боғланиш тўғри чиқиқли эмас.

$\varepsilon = A/cl$ ифодадан кўринишича концентрациянинг ортиши моляр ютилиш коэффициентининг камайишига олиб келади. Демак, нурнинг монохроматик бўлмаслиги оқибатида манфий қийматли катталиклар олиш мумкин. Шу сабабдан, нурнинг монохроматиклиги мумкин қадар юқори бўлиши керак.



27.1-чизма. Номонохроматик нурнинг Бугер–Ламберт–Бер қонунига таъсири. 1 – ютиш максимумига мос келмайдиган соҳа; 2 – ютишнинг максимумига мос соҳа.

Монохроматикликдан ташқари нурнинг модда эритмасига тушганда сочилиши ҳам қонундан четга чиқишга олиб келади. Линза, кўзгу ва бошқа оптик материаллардан қайтган ва *сочилган бегона нурлар* (I_c) манбадаги барча тўлқин узунликларга эга бўлган нурлардир. Шунинг учун ҳам текшириладиган моддага I_0 нургина эмас, балки $I_0 + I_c$ нур ҳам тушади ва унинг оптик зичлиги A' бўлса, бу қиймат A дан кичик бўлади, чунки $A' = \lg \frac{I_0 + I_c}{I_1 + I_c}$ ва $A = \lg \frac{I_0}{I}$.

Эритмага тушаётган сочилган нурнинг интенсивлиги тешикнинг катталигига бевосита боғлиқ. Эритмага тушишидан олдин нурни махсус светофилтрлардан ўтказиш унинг сочилиш таъсирини камайтиради. Ютилиш қонунларидан четга чиқишга, булардан ташқари, *кимёвий жараёнлар* ҳам таъсир кўрсатади. Диссоциация, ассоциация, гидролиз, сольволиз, комплексланиш, оралиқ моддалар ҳосил бўлиши, золлар, таутомер ўзгаришлар, ўзаро таъсир (эритмадаги моддалар, эритувчи ва

бошқалар) ёки бошқа кимёвий ўзгаришлар натижасида текшириладиган модданинг концентрацияси ўзгаради, бу эса оптик зичликнинг эгри чизикли ўзгаришига олиб келади. Мисол тариқасида дихромат ионнинг мувозанатини қараб чиқсак: $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow 2\text{HCrO}_4^- \leftrightarrow 2\text{CrO}_4^{2-} + 2\text{H}^+$.

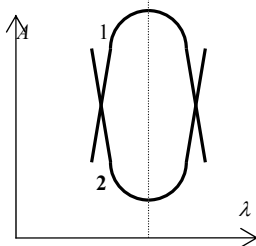
Қатор тўлқин узунликлари соҳасида дихромат, гидрохромат ва хромат ионларининг моляр ютиш коэффицентлари турлича. Бундан ташқари, инструментал сабаблар ва системанинг синдириш кўрсаткичи таъсири ва бошқалар оқибатида ҳам қонундан четга чиқишлар кузатилади. Шуларнинг барчасини ҳисобга олиб, текширишлар муайян оптимал шароитда, концентрациянинг тегишли оралиги ва кюветанинг муайян қалинлигида ўтказилади.

Спектрофотометрик аниқлашларнинг метрологик катталиклари. Ҳисоблашлар натижасида моляр ютиш коэффицентининг 10^5 (амалда 10^3 – 10^4) бўлиши, оптик зичликнинг минимал қиймати 10^{-2} ва ўтказиш қатламининг қалинлиги кўпчилик аналитик ўлчашлар учун 1 см бўлиши аниқланган. Шундан келиб чиқсак, спектрофотометрик ўлчашларнинг сезувчанлиги 10^{-7} М (кўпчилик ҳолларда, 10^{-4} – 10^{-6} М) бўлади. Фотометрик аниқлашларда кузатиладиган тасодифий хатолар эритма тайёрлаш, аниқланадиган моддани ютадиган кўринишга айлантириш, бегона моддалар таъсири ва бошқалар асосида юзага келади. Бунга кювета ва эталон эритма танлаш хатолари ҳам қиради. Нур манбасига берилаётган кучланишнинг ўзгариб туриши ҳам нурга таъсир қилмай қолмайди. Буларнинг ҳаммаси аниқлашларнинг қайта такрорланувчанлигига катта таъсир кўрсатади. Тажрибаларнинг кўрсатишича A ва T ни ўлчаш хатолари ҳам сезиларлидир. Шунинг учун ҳам, оптик зичликни ўлчаш хатоси, унинг минимал қиймати иккиланганидан катта бўлмаслиги керак: $\frac{s_A}{A} \leq 2 \left(\frac{s_A}{A} \right)_{\min}$ (s – стандарт четлашиш). Спектрофо-

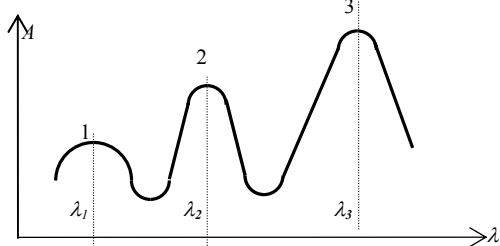
тометрия усулининг ўзи селектив усул бўлмаса-да, аниқлашнинг селективлигини намунани анализга тайёрлаш жараёнида таъминлаш мумкин.

Фотометрик ўлчашларнинг оптимал шароитини танлаш. Бугер–Ламберт–Бер қонунига асосан оптик зичлик текшириладиган модда эритмасининг моляр ютиш коэффиценти, эритманинг концентрацияси ва ютиш қатламининг қалинлигига боғлиқ. Назарий ҳисоблашлар ва тажрибалар фотометрик аниқлашларда хатонинг минимал қиймати оптик зичликнинг 0,2–1 қийматларига тўғри келишини кўрсатади. Шундан келиб чиқиб, аниқлашларнинг оптимал шароити танланиши керак. Кўпчилик моддаларнинг моляр ютиш коэффиценти бирнинг улушларидан 10^5 гача бўлган ораликда ўзгаради. Биз юқорида ютиш қатламининг 1 см қалинлигини танлашни айтиб ўтган эдик.

Агар $l=1$ см бўлса, оптимал ҳисобланадиган оптик зичлик қийматини 0,5 деб олсак, моляр ютиш коэффициенти 100 бўлган эритма учун концентрация $c_x \approx 0,5/100 \approx 0,005$ бўлишини кўрамиз. Агар модданинг моляр ютиш коэффициенти 1000 бўлса, оптик зичликнинг 0,5 бўлган қиймати учун концентрация $c_x \approx 0,5/1000 \approx 0,0005$ бўлади. Текшириш учун олинган модда эритмасининг оптик зичлиги катта бўлса, оптимал шароит танлаш учун эритманинг концентрациясини ёки ютиш қатламининг қалинлигини камайтириш керак. Оптик зичлик жуда кичик бўлганда ютиш қатламининг қалинлигини ошириш орқали оптимал шароит танланиши мумкин. Шундай ўлчашлар эритмадан ўтаётган нурнинг тўлқин узунлиги оптик зичликнинг энг катта қийматига мос келадиган соҳасида амалга оширилиши керак. Бу соҳада ютиш энг катта қийматга эга бўлади (27.2-чизма).



27.2-чизма. Светофильтр (1) ва эритманинг (2) ютиш эгри чизиклари.



27.3-чизма. Бир неча ютиш йўлагига эга бўлган модданинг спектри.

Агар текшириладиган модда бир неча ютиш йўлакларига эга бўлса, ютиш коэффициенти энг катта бўлган йўлак (оптик зичликнинг энг катта қийматига тўғри келадиган 3-соҳа) танланади (27.3-чизма).

27.2-мисол. Нурни ўтказиш чегаралари 5–90 % бўлган эритмалар учун оптик зичликнинг оптимал қийматлари оралигини топинг.

Ечилиш: $A = \lg[100/(100-5)] = 0,02$; $A = \lg[100/(100-90)] = 1$.

Спектрофотометрик миқдорий анализ. Эталон ва текшириладиган моддалар оптик зичларини солиштириш асосида аниқланадиган модданинг концентрацияси топилиши мумкин. Бунинг учун эталон ва текшириладиган эритмаларнинг оптик зичликлари оптимал шароитда, бир хил тўлқин узунлигида ўлчанади. Аниқроқ натижалар олиш учун эталоннинг концентрациясини текшириладиган модданикига яқин қилиб тайёрлаш тавсия қилинади. Агар $A_{эм} = \epsilon c_{эм} l$ ва $A_x = \epsilon c_x l$ қийматлар берилган бўлса, $c_x = \frac{A_x}{A_{эм}} c_{эм}$ формула бўйича текшириладиган модданинг

концентрацияси топилади.

Модданинг концентрациясини ютишнинг моляр коэффициенти асосида ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун аниқланадиган модданинг

муайян тўлқин узунликдаги (λ) оптик зичлиги ўлчанади, Модданинг моляр ютиш коэффициентини билган ҳолда унинг концентрациясини топиш қийин эмас, яъни: $c_x = \frac{A_x}{\varepsilon_\lambda l}$.

Моляр ютиш коэффициенти эса аниқланадиган модда эталон эритмасининг оптик зичлигини ўлчаш асосида аниқланади: $\varepsilon_\lambda = \frac{A_{эм}}{c_{эм} l}$.

Агар аниқланадиган модданинг тоза нусхасини олиш имкони бўлмаса, ε_λ ни жадвалдан олиш мумкин. Шунини таъкидлаш керакки, моляр ютиш коэффициентининг аниқ қийматини ўлчаб топиш анча мураккабдир. У асбобнинг тури, тешикнинг кенглиги, сочилган нур, кювета ойналарининг нурни қайтариши, сочиши ва ютиши сингари омилларга боғлиқ. Шунинг учун ҳам, аниқлаш давомида ўлчаш бир асбобдан фойдаланиб ўтказилиши керак.

Модданинг концентрациясини даражалаш чизмаси асосида ҳам топиш мумкин. Фотометрик асбобларда иккита кювета бўлиб, улардан бирига текшириладиган эритма, иккинчисига эса эритувчи (нуль эритма – нуль ютишга тенг) солинади. Бу текшириладиган ёки эталон эритманинг оптик зичлигини эритувчига нисбатан ўлчаш имконини беради. Ҳар иккала кюветага бир хил ҳажмли эритмалар солинади. Ҳозирги вақтда асбобларнинг янги авлодлари аниқланадиган концентрациялар оралиғини кенгайтиришга имкон беради. Бунинг учун *дифференциал спектрофотометрия* усулларини қўллаш мумкин. Бу усуллар концентрацияси катта бўлган эритмаларни текшириш учун ишлатилади. Дифференциал спектрофотометрия усулида эритувчи ўрнига кюветага аниқланадиган модданинг стандарт эритмаси солинади. Бунда ўлчанадиган оптик зичлик текшириладиган модда мутлақ оптик зичлиги A_m билан стандартнинг (нуль эритма) оптик зичлиги A_o орасидаги фарқдан иборат бўлади. $A_m > A_o$ ($c_m > c_o$) бўлганда: $A = A_m - A_o = \varepsilon c_m l - \varepsilon c_o l = \varepsilon l (c_m - c_o)$. $A_m < A_o$ ($c_m < c_o$) бўлганда: $A = A_o - A_m = \varepsilon c_o l - \varepsilon c_m l = \varepsilon l (c_o - c_m)$, бу ерда c_m ва c_o – нур ютадиган модданинг текшириладиган ва стандарт эритма-лардаги концентрациялари.

Дифференциал спектрофотометрия усулининг бир томонлама ва икки томонлама дифференциал усуллари мавжуд бўлиб, унинг икки томонлама кўринишида текшириладиган эритманинг концентрацияси стандарт эритманикidan катта ёки кичик бўлган ҳолларида ҳам аниқлаш мумкин. Икки томонлама дифференциал фотометрия усулида стандарт эритманинг оптик зичлиги текшириладиган эритмага нисбатан ўлчанади, бунда оптик зичлик манфий қийматли қилиб олинади. Бу усулда хато озгина орғанда аниқланадиган концентрациялар

оралиғи тахминан икки марта кенгайди. Масалан, таркибида кам миқдорли текшириладиган модда бўлган стандарт эритмадан ўтган электромагнит нур интенсивлиги I_{cm} бўлса, текшириладиган эритмадан ўтган нурнинг интенсивлиги эса I_x бўлганда:

$$\frac{I_{cm}}{I_x} = \frac{10^{-\epsilon'x}}{10^{-\epsilon''x}} = 10^{\epsilon'(c_1 - c_2)x} = 10^{-\epsilon'x} \text{ ёки } \lg \frac{I_{cm}}{I_x} = A' = \epsilon'(c_1 - c_2) \text{ бўлади.}$$

Бу тенгламадан текшириладиган эритма билан оптик зичлик орасида функционал тўғри чизикли боғланиш борлиғи равшан. Бу боғлиқликни даражалаш чизмаси ёрдамида тасвирлаш мумкин. Агар эритмада *бир неча таркибий қисм* бўлса, оптик зичлик уларнинг ҳар бирига мос келадиган тўлқин узунликларда ўлчанади. Таркибида иккита модда бўлган ҳол учун эритманинг оптик зичликлари A_1 ва A_2 λ_1 ва λ_2 тўлқин узунликларида ўлчанади ва қуйидаги тенгламалар тузилади:

$$A_1 = \epsilon'_1 c_1 l + \epsilon''_1 c_2 l \text{ ва } A_2 = \epsilon'_2 c_1 l + \epsilon''_2 c_2 l,$$

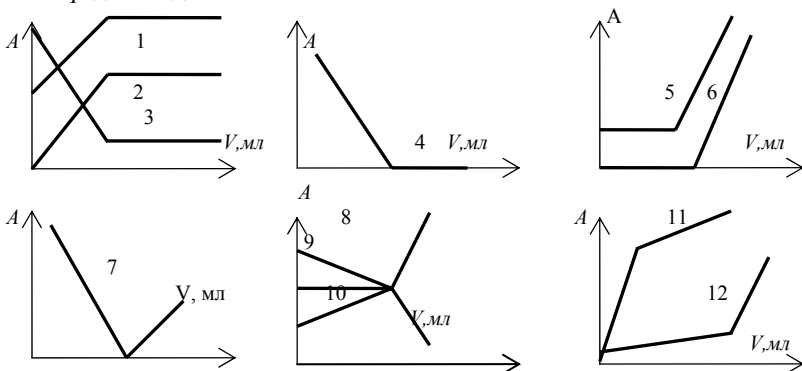
бу ерда ϵ'_1 ва ϵ'_2 – биринчи модданинг λ_1 ва λ_2 тўлқин узунликларидаги моляр ютиш коэффициентлари; ϵ''_1 ва ϵ''_2 – иккинчи модданинг λ_1 ва λ_2 тўлқин узунликларидаги моляр ютиш коэффициентлари; c_1 ва c_2 – моддаларнинг концентрациялари. Бу тенгламалар c_1 ва c_2 га нисбатан ечилса, ҳар бир таркибий қисмнинг концентрацияси топилади. Уч, тўрт ёки ундан кўпроқ таркибий қисмли эритмалар учун уч, тўрт ёки кўпроқ тенгламалар олинади ва шу тарздаги ўлчашлардан кейин тегишли концентрациялар топилади.

Фотометрик ўлчашлар бўйича миқдорий анализ, шунингдек, *фотометрик титрлаш* асосида ҳам амалга оширилади. Фотометрик титрлашда ҳам юқорида қараб чиқилган реакцияларга ўхшаш реакциялар ишлатилади. Бу усул нур ютадиган моддаларни аниқлаш давомида титрлашнинг охириги нуқтасини топишга асосланган. Фотометрик титрлашда бошқа фотометрик аниқлашларда қўлланиладиган барча реакцияларни ҳам ишлатиб бўлмайди. Бу, энг аввало, нур ютадиган модданинг барқарорлиғи билан боғлиқ. Масалан, комплексланиш реакцияларидан фойдаланилаётган бўлса, темирни натрий салицилат ёки ксиленол сариғи билан титрлаш мумкин бўлгани ҳолда, роданид ёки хлорид билан титрлаб бўлмайди, чунки роданидли ва хлоридли комплекслар беқарордир. Фотометрик титрлаш 1) текшириладиган бирикма рангли бўлганда; 2) реакция давомида рангли бирикма ҳосил бўлганда; 3) индикаторнинг ранги секин ўзгарганда амалга оширилиши мумкин.

Фотометрик титрлаш индикатор иштирокида ёки индикаторсиз амалга оширилиши мумкин. Рангсиз эритмаларни аниқлашда рангли

ёки ранг ҳосил қилувчи индикатордан фойдаланилади. Бунда эквивалентлик нуктасигача оптик зичлик ўзгармайди, ундан кейин ё ортади, ё камаяди. Индикаторсиз титрлашни амалга ошириш учун текшириладиган модда ёки реакция маҳсулоти ўз характеристик йўлагига эга бўлиши керак. 27.4-чизмада спектрофотометрик титрлашнинг айрим эгри чизиклари келтирилган.

Спектрофотометрик сифатий анализ. *Ультрабинафша спектр* икки–уч, айрим ҳолларда, беш ва ундан ортиқ ютилиш йўлакларига эга. Бунда текшириладиган моддани идентификация қилиш учун (сифат анализи) турли эритувчиларда унинг спектри туширилади ва спектрлар аниқ таркибли моддалар спектрлари билан таққосланади. Текшириладиган ва таққосланадиган спектрлар мос келса, таркибларнинг бир хиллиги ҳақида хулоса қилинади. Номаялум таркибли эритмаларни идентификация қилиш учун турли спектрал атласлардан фойдаланилади. *Кўринадиган спектр* соҳасидаги сифат анализи ҳам ультрабинафша соҳадагига кўп жиҳатдан ўхшайди. *Инфрақизил спектрлар*нинг ҳосил бўлиши молекуладаги атомларнинг тебраниши билан боғлиқ. Молекуладаги атомларнинг тебраниши валент боғланишлар бўйлаб амалга ошса, бундай тебранишларга *валент тебранишлар* дейилади. Улар симметрик (бир йўналишдаги) ва асимметрик (қарама–қарши йўналишдаги) тебранишларга бўлинади. Боғланишлар орасидаги бурчакнинг ўзгариши билан боғлиқ тебранишларга *деформацион тебранишлар* дейилади.



27.4-чизма. Нурнинг ютилишига кўра спектрофотометрик титрлаш эгри чизиклари. 1,2 – реакция маҳсулоти аниқланадиган моддани кучлироқ ютади, титрант эса ютмайди; 3 – аниқланадиган модда реакция маҳсулотидан кучлироқ ютади, титрант эса ютмайди; 4 – аниқланадиган модда ютади, титрант ва реакция маҳсулоти ютмайди; 5 – аниқланадиган модда, титрант ва реакция маҳсулоти ютади; 6 – фақат титрант ютади; 7 – аниқланадиган модда ва титрант ютади, реакция маҳсулоти ютмайди; 8 – аниқланадиган модда реакция маҳсулотидан кўпроқ ютади; 9 – аниқланадиган модда ва реакция маҳсулоти бир хил, титрант кўпроқ ёки камроқ ютади; 10 – аниқланадиган модда реакция маҳсулотидан камроқ ютади; 11 – реакция маҳсулоти титрантдан кўпроқ ютади, аниқланадиган модда ютмайди; 12 – титрант реакция маҳсулотидан кўпроқ ютади, аниқланадиган модда ютмайди.

Бундай бўлиниш кўп жиҳатдан шартли бўлиб, бир тур тебраниш вақтида, албатта, иккинчиси ҳам намоён бўлади. Деформацион тебранишларнинг энергияси кичик бўлиб, уларга хос спектрлар тўлқин узунлигининг каттароқ қийматлари соҳасида жойлашади. Молекуладаги барча атомлар тегишли йўлақлар ҳосил қилиб, улар модда таркибидаги барча атомларни акс эттиради. Бирок, бу тебранишлар орасида молекуланинг айрим қисмларини акс эттирадиган йўлақлар ҳосил бўлишини ҳам кўраимиз. Бундай тебранишларга мос келадиган ютилиш йўлақлари *характеристик йўлақлар* деб юритилади. Барча тўйинган углеводородлар молекулалари спектрларида CH_3 гуруҳга хос бўлган 2960 ва 2870 см^{-1} спектрал йўлақлар мавжуд. Шундай қилиб, моддалар таркибидаги ҳар бир функционал гуруҳга хос бўлган спектрал йўлақларни кузатишимиз мумкин. Ушбу спектрал йўлақлар асосида ИҚ спектроскопия усулида сифат анализи икки хил амалга оширилади. Биринчи усулда текшириладиган модданинг $5000\text{--}500 \text{ см}^{-1}$ соҳаларида ИҚ спектри туширилади ва у тегишли атласлар билан таққосланиб, идентификация қилинади. Иккинчи усулда текшириладиган модданинг спектридаги характеристик йўлақлар топилади ва шулар асосида идентификация амалга оширилади. 27.2-жадвалда айрим атомлар гуруҳларига мос келадиган характеристик частоталар келтирилган.

27.2-жадвал

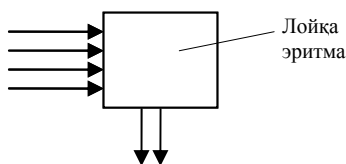
Тебраниш спектрларидаги айрим характеристик частоталар

Функционал гуруҳ	Частота, см^{-1}	Функционал гуруҳ	Частота, см^{-1}
C–H	2992, 2872, 1460, 1380, 1135	–C≡C–	2230
–CH ₃	2926, 2853, 1467, 1307, 720	–C=N=	1160
=CH ₂	3080 900	=C=N–	1670
–CH=CH ₂	3300	–CN	2040
–CH=CH–	3100	C–OH	1180
–OH	3600	C–O–C	1100
=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

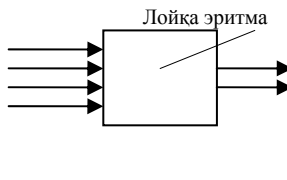
Спектрдан топилган характеристик частота жадвалдаги қиймат билан таққосланади ва спектрал йўлақ идентификация қилинади. Масалан, спектрдан 1720 см^{-1} га мос келадиган частота топилган бўлса, уни жадвалдаги қиймат билан таққослаб, бу частотанинг карбонил гуруҳга хослигини аниқлаш қийин эмас. Шуни унутмаслик керакки, айрим функционал гуруҳлар бир неча частотада ютади. Уни аралаштириб юборишдан эҳтиёт бўлиш тавсия қилинади.

Нефелометрия ва турбидиметрия. Нефелометрик ва турбидиметрик анализ усулларини амалга ошириш учун текшириладиган модда муаллақ ҳолдаги кам эрийдиган бирикмага айлантирилади. Шу муаллақ заррачалардан сочилган нур интенсивлигини ўлчашга асосланган усулга *нефелометрия*, муаллақ заррачалардан ўтган нур дастаси интенсивлигининг камайишини ўлчашга асосланган усул *турбидиметрия* деб юритилади. Бу усулларда нур дастасининг интенсивлиги ўзгариб, унинг спектрал характеристикалари ўзгаришсиз қолади. Бу усуллар фақат кам эрийдиган муаллақ заррачалар (чўкма эмас) ҳосил бўлгандагина қўлланилади. Рэлей қонунига кўра сочилган нур интенсивлиги куйидагича тасвирланиши мумкин:
$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} \frac{NV^2}{\lambda^4 r^2 (1 + \cos^2 \beta)}$$
, бу

ерда I_s – сочилган нур дастаси интенсивлиги; I_o – лойқа эритмага тушган нур дастасининг интенсивлиги; n_1 – муаллақ заррачаларнинг синдириш коэффициенти; n – муҳитнинг синдириш коэффициенти; N – берилган ҳажмдаги заррачалар сони; V – ёруғликни сочаётган шарсимон заррачанинг ҳажми; λ – тўлқин узунлиги; r – кузатувчигача ёки фотоэлементгача бўлган масофа; β – тушаётган ва сочилган нур дасталари орасидаги бурчак.



27.5-чизма. Нефелометрик аниқлашда нур дастасининг ўтиши.

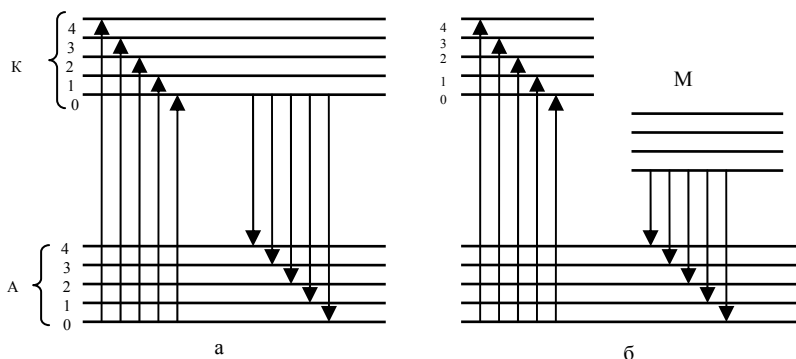


27.6-чизма. Турбидиметрик аниқлашда нур дастасининг ўтиши.

Тенгламадан кўринишича, нурни сочадиган заррачаларнинг ҳажми катта аҳамиятга эга. Шунинг учун ҳам аниқланадиган модда ва стандартнинг муаллақ заррачаларини ҳосил қилиш шароити бир хил бўлиши керак. Бу усуллар чўкмайдиган муаллақ заррачалар ҳосил қиладиган моддаларнинг кам миқдорларини аниқлаш учун қўлланилади. Масалан, сульфатни барий сульфатнинг, хлоридни кумуш хлориднинг муаллақ заррачалари ҳолида аниқлашни келтириш мумкин. Шунини айтиш керакки, бир хил ўлчамли заррачаларни ҳосил қилиш жуда қийин. Кристалларнинг шакли ҳам ҳамма вақт бир хил бўлмайди. Бу ҳолатлар хатоларни келтириб чиқаради. Шу боис, бу усуллар ҳозирги вақтда жуда кам қўлланилади.

Люминесцент анализ. Моддалар, атомлар, молекулалар ёки ионларнинг турли хил кўзгатувчи омиллар таъсирдан шуълаланиш хосасига *люминесценция* дейилади. Бундай шуълаланиш 10^{-10} сек ва ун-

дан зиёд бўлиши керак. Люминесценциянинг икки тури: дискрет (айрим) заррачаларнинг шуълаланиши ва рекомбинацион шуълаланиш мавжуд. Дискрет заррачаларнинг шуълаланишида нурланиш марказини ташкил этадиган фақат битта заррача қатнашади. Шу заррача энергия ютувчи ва шуълаланувчи вазифасини бажаради. Рекомбинацион шуълаланишда нур ютувчи заррачалар шуълаланмасдан бошқа заррачалар шуълаланади. Люминесценцияни юзага келтирувчи омилларга кўра люминесценция куйидаги турларга бўлинади. Агар шуълаланиш ультрабинафша ва кўринадиган спектр соҳаларига тўғри келадиган нурлар таъсиридан юзага келса, бундай люминесценцияга *фотолюминесценция* ёки *флуоресценция* дейилади. Шуълаланиш катод нурлари таъсиридан юзага келса, бундай люминесценцияга *катодолюминесценция* дейилади. Рентген нурлари таъсиридан шуълаланишга *рентгенолюминесценция*, механик таъсир натижасидаги шуълаланишга *триболюминесценция*, иситиш натижасида юзага келадиган шуълаланишга *каидолюминесценция*, кимёвий реакция энергияси туфайли юзага келадиган шуълаланишга *хемилюминесценция* дейилади. Люминесценциянинг булардан ташқари бошқа турлари ҳам мавжуд. Жумладан, шуълаланишнинг давомийлигига (давом этиш вақтига) кўра фосфориценция ва флуоресценциялар фаркланади. *Фосфориценция* кўзгатиш манбаси олингандан кейин ҳам модданинг муайян вақт шуълаланиб туриши билан, *флуоресценция* кўзгатиш манбаси олингандан сўнг модда шуълаланишининг тўхташи билан боғлиқ. Люминесценциянинг юзага келиши соддалаштирилган ҳолда 27.7-чизмада тасвирланган.



27.7-чизма. Люминесцент шуълаланиш юзага келишининг соддалаштирилган схемаси.

27.7-чизмадаги А – кўзгатилмаган асосий (0,1,2,3,4 тебраниш поғоначалари билан) ҳолат; Қ – кўзгатилган (0,1,2,3,4 тебраниш поғоначалари билан) ҳолат; М – барқарорлиги камрок (метастабил) ҳолат. Вертикал стрелкалар ташқаридан нур ютгандаги (юкорига

қараган) ва шуълалангандаги (пастга қараган) электрон ўтишлар; стрелкаларнинг узунлиги нур частотасига мутаносиб. A_0 поғонадан K_0 , K_1 , K_2 , K_3 , K_4 поғоначаларга ўтишдаги нурни ютиш билан боғлиқ. Нур энергияси ютилгандан сўнг 10^{-9} – 10^{-8} сек давомида электронлар тебраниш поғоначаларида қайта тақсимланади ва K_0 , K_1 , K_2 , K_3 , K_4 поғоначаларнинг энг эҳтимоллисидан A_0 , A_1 , A_2 , A_3 , A_4 поғоналарга ўтишда нур чиқаради (а). 27.7 -чизмада (б) дискрет заррачаларнинг мустақил равишда узоқ шуълаланиш механизми тасвирланган. Бу электроннинг метастабил ҳолатдан қўзғатилган Қ ҳолатга ўтиши мумкин бўлмаган ҳолларда содир бўлади. Бу ҳолда спектрнинг тўлқин узунлиги узунроқ соҳага силжийди, чунки ҳосил бўлувчи шуъланинг квантлари 27.7-чизмадагидан (а) камдир...

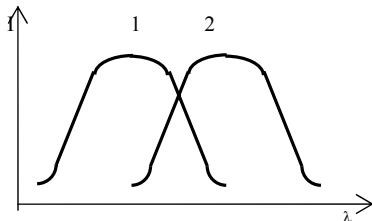
Аналитик кимёда кўпинча фотолюминесценция ва хемилюминесценция қўлланилади. Биз куйида, асосан, шу усулларни қараб чиқамиз.

Фотолюминесценцияда модданинг бевосита шуълаланиши ва уни шуълаланадиган ҳолатга ўтказиш билан боғлиқ бўлган икки усул қўлланилади. Люминесценциянинг иккинчи гуруҳ усуллари фотометрик анализга анча яқин. Битта элементни аниқлаш учун бир реакциянинг ўзи фотометрияда ҳам, люминесценцияда ҳам қўлланилиши мумкин. Ҳар иккала ҳолда ҳам ҳосил бўладиган бирикма нурни кўп ютадиган бўлиши керак. Агар фотометрик усулларда, биз юқорида кўриб ўтганмиздай, ўтган нур интенсивлиги камайса, люминесценцияда шу ютилган нурнинг талайгина қисми ёруғлик шаклида ажралиши керак. Бундай ҳоллар анча кам учрайди, шу боис люминесцент реакциялар фотометрик реакциялардан кам сонлидир. Люминесцент усулларнинг сезувчанлиги фотометрик усулларникидан юқори бўлганлиги учун бу усулларни қўллаш кенг ривожланиб бормоқда. Люминесценцияда қўзғатиш энергиясининг бир қисми иссиқлик шаклида йўқолади. Шунинг учун ҳам унинг квантлари энергияси ютилган қўзғатувчи энергиядан кам бўлади. Демак, ютилган нурнинг тўлқин узунлигидан чиқарилаётган нурнинг тўлқин узунлиги ҳамisha катта бўлади.

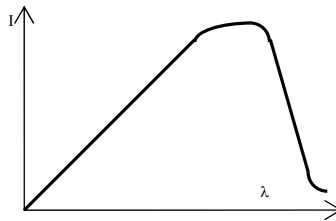
27.8-чизмада тасвирланган боғлиқлик *Стокс–Ломмель қоида*си билан куйидагича таърифланади: люминесценция спектри доимо ютилиш спектрларидан ўнроққа силжиган бўлиб, кўпчилик моддалар учун бу спектрлар кўзгу симметрияси шаклида бўлади (*Левшин қоида*си). Ютилиш ва шуълаланиш спектрлари максимумлари орасидаги масофага *стокс силжиши* дейилади. Стокс силжиши қанча катта бўлса, қўзғатиш спектрини ажратиш ва, бинобарин, люминесцент шуълаланишга унинг таъсирини (“фон”) йўқотиш шунча осон бўлади. Люминесценция қўзғатувчи нур дастасига перпендикуляр йўналишда бўлса-да, қўзғатувчи нур суюқликнинг сирти, кюветанинг деворлари

ва эритмадаги турли заррачалар томонидан сочиб юборилади.

Люминесценциянинг квант ва энергетик унумлари. Люминесценциянинг энг муҳим қонунияти қўзғатувчи электромагнит нурлар интенсивлиги билан люминесцент шуълаланиш интенсивлигининг боғлиқлигидир.



27.8-чизма. Ютилиш (1) ва люминесценция (2) спектрларининг тўлқин узунликлари.



27.9-чизма. Люминесценция энергетик унумининг қўзғатувчи нур тўлқин узунлигига боғлиқлиги.

Люминесцент нур энергиясининг (E_l) ютилган нур энергиясига (E_k) нисбати люминесценциянинг *энергетик унуми*: $B_e = \frac{E_l}{E_k}$, шуълаланувчи квантлар сонининг (N_l) ютилган квантлар (N_k) сонига нисбати люминесценциянинг *квант унуми*: $B_{kv} = \frac{N_l}{N_k}$ ташкил этади. Люминес-

ценциянинг энергетик ва квант унумлари ютилган нурнинг қанча қисми люминесцент энергияга айланганлигини кўрсатади. Бу қийматлар ўзаро қуйидагича боғланган: $B_e = \frac{E_l}{E_k} = \frac{h\nu_l N_l}{h\nu_k N_k} = \frac{\nu_l}{\nu_k} B_{kv} = \frac{\lambda_k}{\lambda_l}$.

С.И.Вавилов люминесценция энергетик унуми билан уни ҳосил қилувчи қўзғатувчи нурнинг тўлқин узунликлари орасидаги боғланишни ўрганиб, қуйидаги қонунни таърифлади: «Ютилиш спектрининг қиска тўлқинли қисми таъсирдан люминесценция қўзғатганда, унинг энергетик унуми қўзғатувчи нурнинг тўлқин узунлигига мутаносиб равишда ўсади, сўнгра ютилиш спектри тўлқин узунлигининг ўсишига қарамасдан, муайян спектрал ораликда люминесценция унуми ўзгармайди, кейин ютилиш ва чиқариш спектрларининг устма-уст тушиш соҳасида кескин камаяди» (27.9-чизма). Шундай қилиб, спектрнинг муайян соҳасида люминесценциянинг квант унуми тўлқин узунлигига боғлиқ эмас. Бошқача қилиб айтганда, люминесценция молекуланинг энергетик поғоналари тўпламига боғлиқ бўлиб, молекулани қўзғатишда айнан қайси ёруғлик квантлари қатнашганига боғлиқ эмас. Шунинг учун ҳам, кўпинча, спектрнинг катта энергияга эга бўлган ультрабинафша соҳаси ишлатилади. Бу та-

бийки, энергиянинг ёруғликка эмас, иссиқликка айланадиган улушини кўпайтиради. Аналитик мақсадларда бу ахамиятга эга эмаслиги учун анализга амалда таъсир кўрсатмайди. Люминесценциянинг квант унуми усулнинг сезувчанлигини ифодалайди. Квант унум қанча катта бўлса, усулнинг сезувчанлиги шунча юқори бўлади.

Люминесценциянинг интенсивлиги шуълаланувчи заррачалар сонига мутаносибдир: $I_l = xN_l = xB_{kl}N_k$, бу ерда x – мутаносиблик коэффициенти. Ютилган квантлар сони ютилган нур интенсивлигига мутаносиб:

$$N_k = x'(I_o - I),$$

бу ерда x' – мутаносиблик коэффициенти. Ушбу тенгламага интенсивликнинг Бугер-Ламберт-Бер қонунидаги ифодасини қўйиб: $N_k = x'I_o(1 - 10^{-\epsilon cl})$ тенгламани олиш мумкин. Бу тенгламадаги қийматни юқоридаги $I_l = xB_{kl}N_k$ тенгламага қўйсак: $I_l = xx'B_{kl}I_o(1 - 10^{-\epsilon cl})$ ҳосил бўлади. Тегишли ўзгартишлардан кейин $\epsilon cl \leq 10^{-2}$ бўлганда: $I_l = 2,3xx'B_{kl}I_o \epsilon cl$ тенгламани олиш мумкин. Бу тенгламадаги барча ўзгармас қийматларни K билан белгиласак: $I_l = Kc$ ҳосил бўлади. Бундан, люминесценциянинг квант унуми, кўзгатувчи нурнинг интенсивлиги, ютиш қатлами ва бошқалар доимий бўлганда, люминесценциянинг интенсивлиги модданинг концентрациясига мутаносиб бўлиши равшан. Бу тенглама кичик концентрациялар учун ҳақлидир.

Люминесценциянинг сўниши. Турли омиллар таъсиридан модда чиқарадиган шуъланинг интенсивлиги камаяди. Бундай ҳодисага *люминесценциянинг сўниши* дейилади. Эритмалар концентрациялари ошганда люминесценция олдин ошади, муайян қийматдан сўнг тўғри чизикли ошиш кузатилмайди, катта концентрацияларда эса у кескин камаяди. Бундай ҳол *люминесценциянинг концентрацион сўниши* дейилади. С.И.Вавилов люминесценциянинг сўнишини икки турга ажратди. Люминесценция сўнишининг биринчи турига ҳатто молекулалар кўзгатилмаган ҳолатда бўлганда ҳам унинг ички қайта гуруҳланиши киради. Бундай ҳолда люминесценциянинг сўниши шуълаланишнинг давомийлиги билан боғлиқ бўлмасдан, у кимёвий реакциялар натижасида шуълаланувчи модданинг шуълаланмайдиган моддага айланиши билан боғлиқ. Бунда ютилиш ва люминесценция спектрларининг ўзгаришини кўраимиз. Люминесценциянинг иккинчи тур сўнишида ютилиш ва люминесценция спектрлари ўзгармайди. Иккинчи тур сўниш ташқи таъсирлар оқибатида янги модда ҳосил бўлиши билан юзага келади. Кўпчилик ҳолларда, люминесценция сўнишининг сабаблари маълум эмас. Люминесценциянинг сўнишига концентрациядан ташқари, ҳарорат, рН ва бошқалар таъсир қилиши мумкин.

Сифатий ва миқдорий люминесцент анализ. Айрим анорганик (самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, таллий (I), калай

(II), сурьма (III), қўрғошин (II), висмут (III), индий (III) ва органик (вазелин мойи, парафин, канифоль, тозаланган асфальт ва бошқа) моддалар шуълаланиш хоссасига эга. Бундай моддаларни ўз люминесценцияси асосида топиш мумкин. Шуълаланмайдиган моддаларни турли хил реакциялар ёрдамида шуълаланадиган бирикмаларга айлантириб аниқлайдиладар. Сифатий люминесцент анализ учун люминесценциянинг сўнишидан фойдаланиш ҳам мумкин. Масалан, аниқланадиган модда бирор модданинг люминесценциясини сўндирса, бу сифатий кўрсаткич сифатида ишлатилиши мумкин. Шуълаланмайдиган моддаларни шуълалантириш учун уларга *активаторлар* (*кристаллофосфорлар*) қўшилади. Кристаллофосфорлар шуъласининг интенсивлиги бўйича киришмаларни топиш мумкин. Кўпчилик ҳолларда моддаларни топиш учун уларнинг шуъласини визуал кузатиш етарли. Агар арашмалар текширилаётган бўлса, шуъла светофилтрдан ўтказилади.

Микдорий люминесцент анализда $I_l = Kc$ боғланишдан фойдаланилади. Текшириладиган моддани шуълаланувчи моддага айлантирганда, унинг тўлиғича шу шаклга ўтказилишига эътибор берилиши керак. Люминесценциянинг интенсивлигини визуал ёки флуориметрлар ёрдамида ўлчаш мумкин.

Хемилюминесценция. Кимёвий реакция энергияси натижасида молекула ва атомларнинг шуълаланиш ҳодисасига *хемилюминесценция* дейилади. Кўпгина экзотермик реакцияларда иссиқлик энергияси билан бир қаторда ёруғлик энергияси ҳам ажралади. Бу ҳодиса хемилюминесцент аниқлашларнинг негизига қўйилган. Ажраладиган энергия 170 кЖ/мол дан зиёд бўлганда хемилюминесценция кузатилади. Хемилюминесцент реакцияни схематик тарзда қуйидагича тасвирлаш мумкин: $A+B \rightarrow C^* + D, C^* \rightarrow C + hv$.

Ушбу реакция билан бир вақтда нурланишсиз $C^* \rightarrow C$ жараён ҳам кузатилади. Хемилюминесценциянинг интенсивлиги хемилюминесцент реакциянинг тезлигига (ν) боғлиқ: $I = \eta \nu$, ёки $\frac{d\Sigma(h\nu)}{d\tau} = 6,02 \cdot 10^{23} \eta \frac{dc}{d\tau}$.

Бу тенгламадаги мутаносиблик коэффициенти η хемилюминесценциянинг квант унумини ташкил этади: $\eta = \frac{N_l}{N_o}$, бу ерда N_o – шуълаланув-

чининг умумий молекулалари сони. η нинг максимал қиймати айрим биокимёвий реакциялар учун 1 га яқинлашса-да, кўпчилик бошқа ҳолларда, у бир неча ўн фойиздан ошмайди. Хемилюминесцент реакцияларнинг механизми жуда мураккаб, уларда комплексланиш, каталитик ва радикал реакцияларнинг аҳамияти катта. Хемилюминесцент реакциялардан оксидланиш–қайтарилиш, комплексланиш реакциялари ва қўзғатилган молекулаларни ўрганишда фойдаланилади. Бу усул $10^$

$10^{-10}-10^{-4}$ г/мл миқдордаги моддаларни 5 мл эритмадан аниқлаш имкони беради. Бу усулнинг аниқлиги юқори, у тезкор ва содда усулдир.

27.Мавзуну мустаҳкамлаш учун саволлар.

1. Молекуляр спектроскопия усуллари қандай спектрларни текширишга асосланган?
2. Спектрофотометрия ва фотокolorиметрия усулларининг ўхшашлиги ва фарқлари нималарда кўринади?
3. Бугер–Ламберт–Бер қонунининг моҳияти нимадан иборат ва қандай ифодаланади?
4. Эритмаларнинг ўтказиш коэффициентини ва оптик зичлик нима? Улар қандай оралиқда ўзгаради?
5. Бугер-Ламберт-Бер қонунининг бажарилиш чегаралари нима билан белгиланади?
6. Оптик зичликнинг аддитивлик хоссаи нимани билдиради?
7. Моляр ютиш коэффициентининг маъноси нимада? Унга қандай омиллар таъсир кўрсатади?
8. Ютилиш спектридаги йўлақларнинг сони ва ўрни нима билан белгиланади?
9. Тебраниш (ИК) спектроскопияси усулнинг моҳиятини тушунтиринг.
10. Электрон (УВ, кўринадиган) спектрлар асосида структур, функционал ва миқдорий анализ қандай амалга оширилади?
11. Фотометрик усулларда қандай реакциялар қўлланилади?
12. Фотометрик аниқлашнинг оптимал шароити қандай танланади?
13. Ютадиган қатламнинг ҳосил бўлишига таъсир этадиган қандай омиллар бор?
14. Агар текшириладиган модда эритмасининг ютилиш спектрида бир нечта максимумлар бўлса, ишчи тўлқин узунлигини танлашда қандай омиллар ҳисобга олиниши керак?
15. Даражалаш чизмаси усули ёрдамида концентрация қандай аниқланади?
16. Битта стандартли усул ёрдамида модданинг концентрациясини аниқлаш қандай амалга оширилади?
17. Моляр ютилиш коэффициентидан фойдаланиб, модданинг концентрациясини қандай аниқлаш мумкин?
18. Дифференциал фотометрия усули қачон ва қандай вақтларда қўлланилади?
19. Рангли моддалар аралашмасини ажратмасдан аниқлаш нимага асосланган?
20. Ютилиш спектрлари бўйича сифат анализи қандай амалга оширилади?
21. Фотометрик титрлашнинг моҳияти нимада? Титрлаш эгри чизикларининг кўриниши нима билан белгиланади?
22. Нефелометрия усулнинг моҳияти, аналитик имкониятлари қандай?
23. Турбидиметрия усулнинг моҳияти, аналитик имкониятлари қандай?
24. Люминесцент анализ нимага асосланган?
25. Фосфорисценция ва флуоресценция нима?
26. Люминесценциянинг қандай турларини биласиз?
27. Фотолюминесценция нимага асосланган? Люминесцент шуъланинг ҳосил бўлишини тушунтиринг.
28. Люминесценциянинг энергетик ва квант унумлари нима ва улар орасида қандай боғланиш мавжуд?
29. Стокс-Ломмель ва Левшин қоидаларининг моҳияти нима?
30. Вавилов қонунининг моҳиятини тушунтиринг.
31. Сифатий ва миқдорий люминесцент анализни ўтказиш нималарга асосланган?
32. Флуориметрия усули қандай усул?
33. Хемиллюминесценциянинг моҳияти нимада, у қаерларда қўлланилади? Хемиллюминесцент шуълаланиш қандай пайдо бўлади?
34. Ҳажмлари 100 мл бўлган иккита ўлчов колбасига таркибида мис бўлган V мл оқава сув солинди. Уларга зарур миқдорли аммиак, водород рубенид кислота кўшилди. Колбалардан бирига мис сульфатнинг стандарт ($T_{CuSO_4/Cu}=0,0012$) эритмасидан 10 мл солинди

ва колбалардаги эритмалар ҳажми 100 мл гача етказилди. Эритмаларни филтрлагандан сўнг уларнинг оптик зичликлари ўлчанди. Оқава сувдаги миснинг концентрациясини куйидаги қийматлар асосида аниқланг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI
$V, \text{мл}$	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+cm}	0,38	0,43	0,47	0,56	0,60	0,68

35. 0,2134 г массали пўлат намунаси сульфат ва нитрат кислоталарда эритилди. Эритманинг ҳажми 100 мл га етказилди. Шу эритмадан 25 мл олиниб, унга водород пероксид ва фосфат кислота қўшилди. Сўнгра эритманинг ҳажми 50 мл га етказилди ва оптик зичлиги ўлчанганда у 0,24 га тенг бўлди. Шу эритманинг иккинчи 25 мл улушига таркибида 0,1932 мг титан бўлган эритма, водород пероксид ва фосфат кислоталар (етарли микдорларда) қўшилди. Эритманинг ҳажмини 50 мл га етказгандан сўнг унинг оптик зичлиги ўлчанганда, у 0,52 эканлиги маълум бўлди. Пўлатдаги титаннинг масса улушини топинг.

36. Темир (III) ни Na-ЭДТА нинг 0,1 N эритмаси билан pH=2,4 бўлганда фотометрик титрлаш натижасида куйидагилар олинган бўлса, эритмадаги темирни аниқланг:

$V, \text{мл}$	0	2	4	6	8
A_{525}	0,71	0,45	0,19	0	0

28. АНАЛИЗНИНГ БОШҚА ФИЗИКАВИЙ ВА ФИЗИК-КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИ

Масс-спектрометрик анализ усуллари. Молекуляр ион. Масс-спектр. Масс-спектрометр. Масс-анализатор. Ионлаштиригич. Масс-спектрометриянинг аналитик қўлланилиши. Ядро магнит резонанси усули. Радиометрик анализ усуллари. Радиоактив парчаланиш ва ундан анализда фойдаланиш. Активацион анализ. Изотоп суюлтириши усули. Радиометрик титрлаш.

28.1. Масс-спектрометрия усулида текшириладиган модда буғ холига ўтказилади ва ундан ионлар ҳосил қилинади. Ҳосил бўладиган ионлар кўпинча мусбат зарядли бўлади. Ионларни улар массасининг (m) зарядига (z) нисбати бўйича бир-бирдан ажратиш мумкин. Ионнинг заряди бирга тенг бўлса, m/z қиймати унинг массасига тенг бўлади. Ушбу қиймат массанинг углерод бирлигидаги *масса сони* деб юритилади. Ажратилган ионлар m/z қийматларига кўра ион қабул этгич ёрдамида қайд қилинади, натижада тегишли спектр ҳосил бўлади. Спектрдаги сигналларнинг ўрни m/z қийматга, уларнинг интенсивлиги эса ионнинг частотасига тўғри келади. Бу сигналлар *чўққилар* деб аталади.

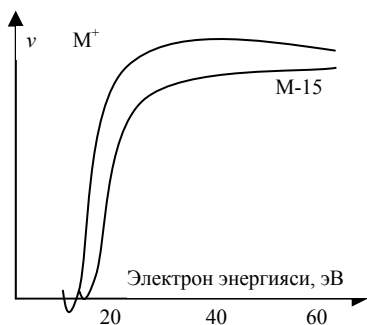
Масс-спектрометрия усули буғсимон ҳолатга ўтадиган барча элемент ва моддаларни анализ қилиш учун ишлатилади. Аноорганик бирикмалар ва элементлар анализи, кўпинча, моддалар таркибидаги изотопларни аниқлашга, органик моддалар анализи эса моддаларни идентификациялаш ва уларнинг структурасини аниқлашга қаратилади.

28.1.1. Масс-спектрометрик анализ асослари. Текшириладиган модда молекулалари (ёки атомлари) тезлаштирилган электронлар дастаси билан бомбардимон қилинганда, улардан битта ёки иккита электрон уриб чиқарилади: $M+e \rightarrow M^+ + 2e$; $M+e \rightarrow M^{2+} + 3e$ ёки уларга электрон бирикади: $M+e \rightarrow M^+$.

Бунинг натижасида *молекуляр ионлар* деб аталадиган ионлар ҳосил бўлади. Кўпинча, бомбардимон натижасида битта электрон уриб чиқарилади. Иккита электроннинг уриб чиқарилиш ҳоллари ҳам, оз бўлса-да, учрайди, лекин манфий зарядланган ионларнинг ҳосил бўлиши жуда кам ($\sim 0,1\%$) кузатилади. Кейинги йилларда манфий зарядланган ионларни аниқлаш учун *электронни ушлаш масс-спектрометрия усули* яратилди.

Шуни ҳам айтиш керакки, анализ қилинадиган модда молекуласидан электрон уриб чиқаришга мўлжалланган электроннинг кинетик

энергияси ҳеч бўлмаганда тегишли молекуланинг ионизация потенциалига тенг бўлиши керак. Бу қиймат кўпинча 8–15 эВ ни танкил этади. Аммо ароматик бирикмаларни ионлаштириш учун улардаги π электронларни камроқ энергияли электрон ёрдамида ҳам уриб чиқариш мумкин, бироқ алифатик бирикмалардаги σ боғларнинг электронларини уриб чиқариш учун катта энергия талаб этилади. Тўқнашадиган электронларнинг энергияси қанча катта бўлса, молекуляр ионлар ҳосил бўлиш унуми шунча юқори бўлади. Бироқ жуда катта энергияли электронлар билан бомбардимон қилишнинг хавфли жиҳатлари ҳам бор. Тўқнашадиган электронларнинг энергияси жуда катта бўлса, улар молекулани кўплаб парчаларга бўлиб юбориши мумкин. Молекуляр ва парчаланган ионлар ҳосил бўлиши учун сарфланган энергиянинг энг кам миқдорига *пайдо бўлиш потенциали* дейилади. Бу потенциал ионизация потенциалидан узилаётган боғланишнинг диссоциация энергияси қийматига тенг миқдор катта бўлиши керак (28.1-чизма). Чизмада ацетон молекуласи ва парчаланган ионлар ҳосил бўлиш частотасининг электронлар энергиясига боғлиқлиги келтирилган. Чизмадан кўринишича, ацетоннинг молекуляр ионлари ўзининг энг катта частотаси қийматига 30 эВ энергияда эришади. Ацетон молекуласи кучли бомбардимон натижасида $\text{CH}_3\text{-CO-}$ ва $\text{CH}_3\text{-}$ парчаларига бўлинади.

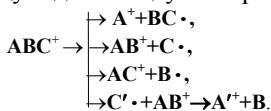


28.1-чизма. Ацетон молекуласи нисбий частотасининг (ν) электрон энергиясига боғлиқлиги.

Агар ионизация потенциали 10 эВ бўлса, метил радикали ($M=15$) узиб чиқарилгандан кейин парчаланган ионнинг $(M-15)^+$ пайдо бўлиш потенциали ионизация потенциалидан тахминан 2 эВ катта бўлади. Бомбардимон натижасида молекуляр ионнинг бир неча парчалари ёки уларнинг турли хил кўринишлари ҳосил бўлиши, шу жумладан, парчалардан бири ра-

дикал бўлиши ҳам мумкин. Агар ABC^+ – молекуляр ионнинг парчаланишини қараб чиқсак, парчала

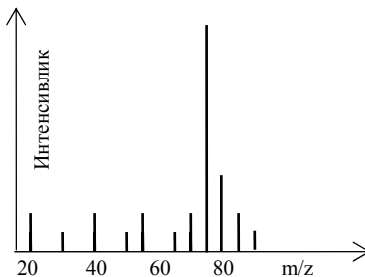
ниш натижасида қуйидаги маҳсулотлар ҳосил бўлиши мумкин:



Бу мисолдан кўринишича, парчаланиш натижасида бир ион (A^+ , AB^+ , AC^+) ва бир радикал ($BC\cdot$, $C\cdot$, $B\cdot$), енгил ион (A'^+), енгил радикал ($C'\cdot$) ва нейтрал молекула (B) ҳосил бўлиши мумкин.

Масс-спектрлар, одатда, тўғри чизикли спектрлардан иборат бўлиб, спектрдаги чўққиларнинг интенсивлиги ҳосил бўлувчи ионларнинг частотасига, ўз навбатида, бу частота текшириладиган моддаларнинг парциал босимига мутаносибдир.

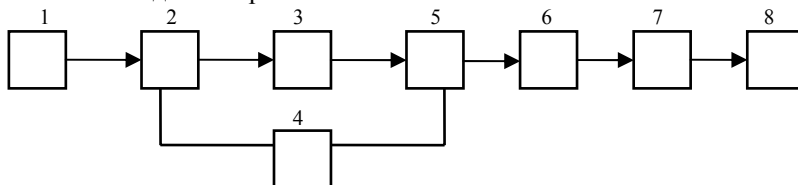
Частота ионларнинг ҳосил бўлиши ва парчаланиши натижасидаги энергетик нисбатлар билан белгиланади. Шунинг учун ҳам чўққиларнинг интенсивлиги структур анализни ўтказишда муҳим катталик бўлиб ҳисобланади. Ион ҳосил бўлиши учун талаб қилинган энергия қанча кичик бўлса, унинг нисбий частотаси ва масс-спектридаги чўққининг интенсивлиги шунча катта бўлади.



28.2-чизма. Бензолнинг масс-спектрн.

Иккинчи томондан, ион қанчалик барқарор бўлса, яъни уни парчалаш учун қанча кўп энергия талаб этилса, чўққининг интенсивлиги шунча катта бўлади. Масс-спектрнинг кўриниши 28.2-чизмада келтирилган. 28.2-чизмадан кўринишича, масса сони 78 бўлган бензол молекуляр ионининг интенсивлиги энг катта бўлиб, унинг ҳосил бўлиши учун кам миқдор энергия талаб этилади. Бензолнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган парчаларнинг ҳиссаси жуда кам бўлади, чунки уларни ҳосил қилиш учун катта энергия талаб этилади. Спектрдаги энг катта чўққи бензолнинг молекуляр массасига тенг бўлган қийматга мос келади. Спектрдаги энг катта чўққи текшириладиган модда ёки модда парчасининг молекуляр массасини аниқлаш учун хизмат қилиши мумкин.

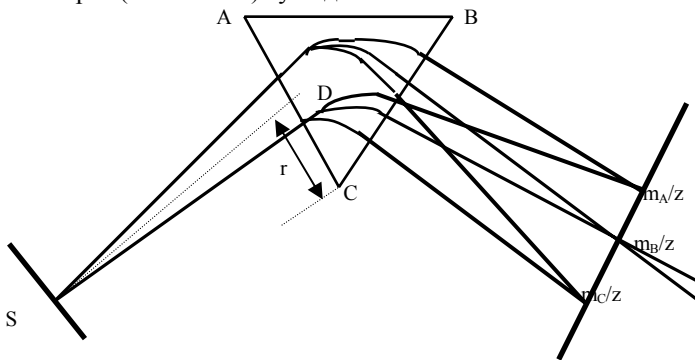
27.1.2. Масс-спектрометр. Масс-спектрометрнинг тузилиш схемаси 28.3-чизмада келтирилган.



28.3-чизма. Масс-спектрометрнинг тузилиш схемаси. 1 – намуна киритиш қурилмаси; 2 – ионлаштириш қурилмаси; 3 – тезлаштириш ва ионларни фокусилаш қурилмаси; 4 – вакуум тизими; 5 – масс-

анализатор; 6 – детектор; 7 – кучайтиргич; 8 – ЭХМ.

Текшириладиган модда газ ҳолида бўлса, у (1) камерага бевосита киритилади. Бу қурилмага шунча миқдор намуна киритиш керакки, ионлаштиргичда унинг босими $2 \cdot 10^{-4}$ – $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па атрофида бўлсин. Юқори босим ҳосил қиладиган моддалар (суюқликлар, енгил учадиган қаттиқ моддалар), аввало, киритиш баллонидида буғлатилади ва, сўнгра, зарурий босимда ионлаштиргичга (2) юборилади. Баллондаги босим ҳарорат ва намуна миқдорини ўзгартириш асосида бошқарилади. Қийин учадиган моддаларнинг зарурий босими 10^{-4} – 1 Па га тўғри келгани учун уларни бевосита ионлаштиргичга юбориш мумкин. Ионлаштиргичда буғланиш тезлиги ва босим намуна киритиш найини иситиш ёки совутиш ҳисобига бошқарилиши мумкин. Ҳозирги вақтда масс-спектрометрга намуна хроматографдан юбориладиган гибрид: *хромато-масс-спектрометрия* усули мавжуд. Ионлаштиргичда (2) қаттиқ киздирилган катоддан чиққан электронлар дастаси анодга томон ҳаракат қилади, бу ҳаракат давомида у текшириладиган модда молекулаларига урилиб, уларни ионлаштиради. Кўпинча, масс-спектрометр 70 эВ энергияда (оптимал қиймат) ишлайди. Электронлар дастаси билан бомбардимон қилиш асосида ишлайдиган ионлаштиргичдан ташқари фотоионлаштиргич, учқунли, лазерли, кимёвий, ионли ва бошқа ионлаштиргичлар ҳам мавжуд. Ионлашган модда ионлаштиргичдан чиқиб, манфий зарядли электр майдонида эга бўлган диафрагмадан (3) ўтишда тезлаштирилади. Фокусловчи қурилма ионлар дастаси йўналишини масс-анализаторнинг киритиш диафрагмасига (S) тўғрилайди, нейтрал молекулалар эса вакуум–насос ёрдамида чиқариб юборилади. Асбобнинг барча қисмлари зарурий вакуум остида бўлиб, уни вакуум насос таъминлаб туради. Тезлаштирилган ионлар масс-анализаторга (28.4-чизма) тушади.



28.4-чизма. Магнит майдонли масс-анализаторнинг схемаси.

Масс–анализаторда моддалар молекуляр массаларига кўра ажратилади. Кўпчилик масс-анализаторларда молекуляр ионларни ажратиш учун магнит майдонидан (28.4-чизма, ABC) фойдаланилади. Магнит куч майдони ионлар дастаси траекториясига перпендикуляр қилиб ўрнатилади. Ионларнинг траекторияси масс-анализаторнинг тузилишига боғлиқ. D диафрагмадан берилган магнит майдони индукцияси (B) ва тезлаштириш кучланиши (U) қийматларида $r = \frac{1}{B} \sqrt{\frac{2Um}{z}}$ формула-

га жавоб берган m/z қийматга эга ионларгина (m_B/z) ўтади (r – масс-анализатор ёйининг радиуси). Магнит майдони индукцияси (B) қийматини ўзгартириб, исталган ион учун зарурий траекторияни ҳосил қилиш мумкин. Шунингдек, U қийматни ҳам кетма-кет ўзгартириб, ҳамма ионларни детекторга тушириш мумкин. Детекторда ионлар дастасига мос электр токи ҳосил бўлади, у (7) да кучайтирилади, сўнгра қайд қилинади. Анализ натижаси ЭХМ ёрдамида ишланиб, тақдим этилиши учун унга ЭХМ уланиши мумкин.

28.1.3. Масс-спектрометриянинг қўлланилиши. Усул органик ва анорганик учувчан моддаларни анализ қилиш учун ишлатилади. Кўпчилик органик моддалар $2 \cdot 10^{-4}$ – $1,33 \cdot 10^{-2}$ Па босимда буғ ҳолатига ўтади. Юқори молекуляр полимер моддалар ва қутбланган гуруҳларга эга бўлган бирикмалар термик парчаланаяди. Шу боис, полимерларни текширганда пиролиз реакцияси маҳсулотлари билан чекланишга тўғри келади.

Анализ учун, одатда, 1 мг атрофидаги модда етарли. Агар анализ қилинадиган модда анализаторга бевосита киритилса, унинг микрограмм миқдорлари ҳам етарли бўлади. Анализ учун олиннадиган моддаларнинг тозалик даражаси ҳам катта аҳамиятга эга. Агар таркибида кам миқдорда бегона моддалар бўлган намунанинг сифат таркиби текшириляётган бўлса, бегона модда бундай анализга халақит бермайди. Агар намунанинг ифлосланиш даражаси юқори бўлса, бундай моддани анализ қилишда спектрларни талқин қилиш қийинлашади. Текшириладиган намунанинг тозалик даражасини ҳам масс-спектрометрик усулда баҳолаш мумкин. Бунинг учун моддани анализаторга киритишнинг боши ва охиридаги спектрлари солиштирилади. Спектрларнинг фарқ қилиши модданинг кўп таркиблизини кўрсатади. Масс-анализатордаги турли газлар (кислород, азот, аргон ва бошқа), олдинги анализдан қолган моддалар намуна киритилмаган вақтда ҳам тегишли спектрларни ҳосил қилиши мумкин. Шунинг учун ҳам, аввало, фоннинг спектри туширилади. Текшириладиган модда таркибидаги ифлосликларнинг ва фоннинг таъсирини йўқотиш учун эритувчи ва текшириладиган намунадан кўпроқ олиш, айрим ҳолларда анализни

бошлашдан олдин бир неча соат давомида ишлаб турган насос билан масс-анализаторни юқори хароратда сақлаб туриш зарур бўлади.

Спектрал чизикларнинг масса сонларига тўғри келишини аниқлаш учун тегишли стандарт моддаларнинг спектрларидан фойдаланилади. Масс-спектрометрия усули изотопларни, углеводородлар гомологларини, моддаларнинг молекуляр массаларини, уларнинг структур формулаларини аниқлаш учун ишлатилади.

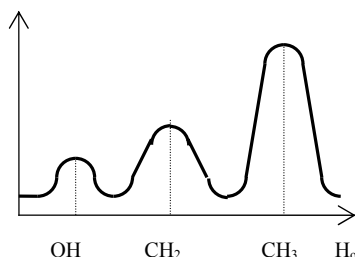
28.2. Радиоспектроскопик усулларга радиочастотали соҳада модда таъсирлашадиган нурларни ўрганишга асосланган ядро магнит резонанси (ЯМР) ва электрон парамагнит резонанси (ЭПР) усуллари киради. Электрон парамагнит ҳодисаси (Е.К.Завойский, Э.Перселл, Ф.Блох, 1944-45 йй.) ядро магнит резонанси усулларининг (ЯМР) негизига қўйилган. ЭПР ва ЯМР усуллари жуда ўхшаш усуллар бўлиб, ЭПР усули электроннинг, ЯМР усули эса ядронинг магнит хоссаларига асосланган. Классик тасаввурларга кўра, муайян спинга эга бўлган зарядланган заррача ўз ҳаракати давомида магнит майдон ҳосил қилади. Унинг магнит майдони $\vec{\mu}$ вектор катталиқ бўлиб, у электрон учун $\vec{\mu}_s = -g_s \beta_s \vec{s}$, ядро учун $\vec{\mu} = g_I \beta_I \vec{I}$ шаклларда ёзилади. Бу ерда \vec{s} – электроннинг спини; \vec{I} – ядронинг спини; g_s – электрон ва g_I – ядро узилишининг спектроскопик омили; $\beta_s = \frac{eh}{2m_e c}$ – электроннинг магнит моменти (*Бор магнетони*); m_e – электроннинг массаси; $\beta_I = \frac{eh}{2m_p c}$ – ядро-

нинг магнит моменти; m_p – протоннинг массаси. Протон электрондан тахминан $1,8 \cdot 10^3$ марта оғир бўлганлиги учун унинг магнит моменти электроннинг магнит моментидан шунча марта кичик бўлади. Зарядланган заррача магнит майдонида майдон билан таъсирлашади. Бундай таъсирлашув натижасида ҳосил бўладиган спектрни текшириш турли аналитик ва физик-кимёвий масалаларни ечишга имкон беради.

28.2.1. Ядро магнит резонанси усули. Ядро парамагнит хоссасига ядросида нулдан фарқли спини бўлган молекула ва атомлар эга. Масса сони ва атом рақами жуфт бўлган атомлар нуль спинга, масса сони жуфт ва атом рақами тоқ бўлган ядролар бутун спин квант сонига эга бўлади. Масалан, дейтерий ^2H ва азот ^{14}N учун $I=1$ бунга мисол бўла олади. Текширишлар, кўпинча, ^1H , ^{11}B , ^{13}C , ^{15}N , ^{17}O , ^{19}F ва ^{31}P ядроларида олиб борилади. Ташқи магнит майдони таъсиридан молекула магнит майдони қиймати катта бўлмаган кўшимча магнит майдон ҳосил қилади. Бу магнит майдонининг ҳосил бўлиши диполь-диполь, спин-спин ва электронлар таъсирлашувлари билан боғлиқ. Юзага ке-

ладиган бундай магнит майдони ядрога бўлган H_0 майдон таъсирини камайтиради. Унинг қиймати майдоннинг кучланганлигига мутаносиб бўлиб, ядро атрофини қуршаб олган электронларга ҳам боғлиқ. Шунинг учун ҳам ҳар хил бирикмалардаги бир хил ядролар учун сигналлар турлича бўлади. Масалан, 28.5-чизмада келтирилган этанол молекуласидаги олтига водород атоми уч хил чизиқ ҳосил қилади. Булар орасида кислород билан боғланган протон энг кам таъсир остида (кам экранланган) бўлганлиги учун унинг резонанси майдон кучланганлигининг кичик қийматларига тўғри келади.

Метилен гуруҳидаги протонлар ОН гуруҳ протонидан кўра кучлироқ, метил гуруҳи янада кучли таъсир остида бўлганлиги учун уларнинг резонанс йўлаги шу соҳаларга мос жойлашади. Спектрал йўлақлар билан чегараланган майдонларнинг юзалари протонлар сонига мутаносиб бўлиб, спектри келтирилган этанол молекуласи учун бу 3:2:1 га тўғри келади.



28.5-чизма. Этанолнинг ЯМР спектри.

Турли хил экранланган ядролар сигналлари орасидаги масофага *кимёвий силжиш* дейилади. У амалда эталон сифатида ишлатиладиган тетраметилсиланга (эталон) нисбатан ўлчанади. Тетраметилсилан протонларининг кучланганлик сигналлари анча катта магнит майдони таъсирида бўлади. Протонлар иштирокида бажариладиган

ўлчашлар протон магнит резонанси (ПМР) деб юритилади.

ПМР усулида эритувчилар сифатида таркибида протони бўлмаган, айрим ҳолларда, бензол, хлороформ, циклогексанларга ўхшаш ПМР спектрида фақат битта сигнал бўлган суюқликлар ишлатилади. Кимёвий силжишга протоннинг атрофини қуршаб олган электрон зичлиги таъсир кўрсатиши мумкин. Бу эса кўп жиҳатдан протонга яқин жойлашган атомнинг электр манфийлигига боғлиқ. Буларнинг барчаси органик моддаларни идентификациялаш ва мураккаб аралашмаларнинг сифат таркибини топишга имкон беради. ПМР усули, шунингдек, микдорий аниқлашлар учун, айниқса, бир оилага мансуб моддаларни текшириш учун жуда қулайдир. ЯМР спектроскопияси усуллари комплекс бирикмаларни текшириш ва структур анализда катта иштиқболларга эга. Бироқ шуни ҳам таъкидлаш керакки, бу усулнинг сезувчанлиги паст. Бу ҳол унинг таркибий аналитик кимёда қўлланилишини бироз чеклаб туради.

28.3. Радиометрик анализ усуллари. Радиоактив моддаларнинг изотоплари аналитик кимёда кенг қўлланилади. Радиоактив реагентлар ёрдамида радиоактив изотопларни ва радиоактив бўлмаган моддаларни аниқлаш мумкин. Бу усуллар кўп сонли ва кўп қиррали бўлиб, уларни, асосан, тўрт гуруҳга ажратиш мумкин: радиоактивацион анализ; изотоп суюлтириш ва бошқа радиоактив индикаторлар ишлатиладиган усуллар; радиоактив нурларни ютиш ва сочишга асосланган усуллар; радиометрик усуллар. Булар орасида радиоактивацион анализ энг кўп қўлланилади. Биз қуйида шу усулларнинг айримларини қисқача қараб чиқамиз.

28.3.1. Радиоактивацион анализ. Моддалар таркибидаги аралашмаларнинг энг кам миқдорларини аниқлаш учун радиоактивацион (активацион) анализни қўллаш яхши натижалар беради. Активацион анализ аниқланадиган аралашмаларни ядро реакциялари ёрдамида радиоактив нуклидларга айлантириш ва уларнинг активлигини ўлчашга асосланган. Ядро реакцияларининг кўпчилигида активацион анализ мақсадлари учун нейтронлар, протонлар, дейтронлар, тритонлар, α -заррачалар, фотонлар кўп ишлатилади. Агар бир жинсли, ядро реакциясига мойил модда муайян вақт (τ) давомида нейтронлар ёки зарядланган заррачалар дастаси таъсири остида сақланса, бу модда радиоактив нуклидга айланади. Ҳосил бўлган радиоактив нуклиднинг сони (N^*) нейтронлар дастаси (Φ), реакцияга мойил ядролар сони (N) ва текшириладиган атомларнинг радиоактив изотопга айланиш эҳтимоллари (σ) ўзаро мутаносибдир: $\frac{dN^*}{dt} = \Phi N \sigma$.

Юқоридаги таъсир натижасида ҳосил бўлган радиоактив нуклидларнинг бир қисми парчаланганлигини ҳисобга олиб, қуйидагини ёзиш мумкин: $\frac{dN^*}{dt} = \Phi N \sigma - \lambda N^*$, бу ерда λ – парчаланиш доимийси,

$\lambda = 0,693/T_{1/2}$, $T_{1/2}$ – изотопнинг ярим емирилиш даври. Ушбу тенгламани вақт (τ) бўйича интеграллаб, қуйидагини олиш мумкин: $N^* = \Phi \sigma N \frac{1 - e^{-\lambda \tau}}{\lambda}$.

Радиоактив нуклиднинг муайян вақт нурланишидан кейинги активлиги: $A = N^* \lambda = \Phi \sigma N (1 - e^{-\lambda \tau})$ ёзилиши мумкин. Нурланиш тугагандан T вақт ўтганидан кейинги активлик эса $A_T = \Phi \sigma N e^{-\lambda T} (1 - e^{-\lambda \tau})$ бўлади. Узоқ вақт нурлатилганда $e^{-\lambda T}$ қиймат шунчалик кичик бўладики, уни ташлаб юбориш ҳам мумкин, бунда: $N^* = \frac{\Phi \sigma N}{\lambda}$ ҳосил бўлади. Ўн ярим емирилиш давридаги тўйиниш активлиги амалда $A_e = \Phi \sigma N$ га етади. Бу ерда σ ядро реакциясининг имкониятини тасвирлайдиган катталик

бўлиб, унинг ўлчов бирлиги сифатида барн ($1 \text{ барн} = 10^{-24} \text{ см}^2$) қабул қилинган.

Амалда нисбий активацион анализ қўлланилади, унда таркибида аниқланадиган элементнинг аниқ миқдори бўлган эталон ва анализ қилинадиган намуна бир вақтда бир хил шароитда нурлантирилади. Сўнгра эталон ва анализ қилинадиган намунанинг активликлари солиштирилади. Номасълум модданинг миқдори қуйидагича аниқланиши мумкин: $G_x = G_e \frac{z_x}{z_e}$, бу ерда G_x ва G_e – аниқланадиган ва эталон модда-

ларнинг миқдорлари; z_x ва z_e – аниқланадиган ва эталон моддаларнинг сигналлари (санаш тезликлари).

Активацион анализда аниқланадиган элемент ядроси нейтронни камраб олади, масалан, $^{151}\text{Eu} + n \rightarrow ^{152}\text{Eu}$ ҳосил бўлган янги изотоп радиоактив бўлганлиги учун, унинг радиоактивлиги бўйича текширилаётган элемент аниқланади. Нейтронлар манбаси сифатида кўпинча радий–бериллийли ёки полоний–бериллийли манбалар ишлатилади. Бунда манбада $^9\text{Be} + ^4\text{He} \rightarrow ^{12}\text{C} + n$ реакция содир бўлади. Шуни унутмаслик керакки, асосий, зарурий реакция, масалан, $^{35}\text{Cl} + n \rightarrow ^{36}\text{Cl} + \gamma$ реакция билан бир қаторда унга халақит берувчи $^{35}\text{Cl} + n \rightarrow ^{32}\text{P} + ^4\alpha$ реакция ҳам содир бўлиши мумкин.

Радиоактивацион анализ усулининг сезувчанлиги ниҳоят юқори ($10^{-11} \%$), селективлиги катта, у бир вақтнинг ўзида намунадаги 30–35 элементни аниқлашга имкон беради, анализ учун кўп намуна талаб этилмайди, текшириладиган намуна бузилмасдан, асл ҳолича, анализ қилинади, анализдан кейин намуна (буюм) яна илгаригидай ишлатилиши мумкин. Бу усул тозаллиги юқори бўлган моддалар, биологик, геологик, экологик объектлар анализда кўп қўлланилади. Унинг сезувчанлиги юқори бўлганлиги учун криминалистикада қўллаш яхши натижалар беради. Усулнинг камчиликлари қаторига манбаларнинг қулай эмаслиги, радиоактив нурланишдан сақланиш зарурати сингарилар киради.

28.3.2. Изотоп суюлтириш усулини хоссалари яқин бўлган, қийин ажратиладиган моддаларни текшириш учун қўллаш мақсадга мувофиқдир. Бу усул ёрдамида анализни бажариш текшириладиган моддаларнинг тури ва таркибига боғлиқ. Текшириладиган модда радиоактив бўлиши ёки бўлмаслиги мумкин. Агар текшириладиган модда радиоактив бўлмаса, у олдин радиоактив изотоп билан суюлтирилади, сўнгра модданинг миқдори қуйидагича аниқланади:

$$m_x = \left(\frac{A_e}{A_x} - 1 \right) m_e,$$

бу ерда m_x ва m_e – аниқланадиган ва қўшилган радиоактив модда мас-

салари (ε); A_x ва A_e – аниқланадиган модда ва қўшилган радиоактив модданинг солиштирма активликлари. Агар текшириладиган модда таркибидаги радиоактив моддани аниқлаш зарур бўлса, юқоридагига тескари бўлган амал бажарилади, яъни радиоактив аралашмага шу элементнинг радиоактив бўлмаган изотопи қўшилади. Аралашмага радиоактив бўлмаган модда қўшилгандан олдин ва кейин унинг солиштирма активликлари ўлчаниб, радиоактив модданинг миқдори куйидагича аниқланади:

$$m_x = \frac{m_e}{\left(\frac{A}{A_x} - 1\right)}$$

бу ерда m_x ва m_e – аниқланадиган радиоактив модда ва киритилган норадиоактив модданинг массалари; A_x ва A – аниқланадиган радиоактив модданинг дастлабки ва норадиоактив модда киритилган кейинги солиштирма активликлари. Формулардаги солиштирма активликларни санаш тезликлари билан алмаштириш мумкин. Изотоп суюлтириш усулларида радионуклидлар бирор усул ёрдамида ажратилиши зарур.

28.1-мисол. Аминокислоталар аралашмасидаги глицинни изотоп суюлтириш усули ёрдамида аниқлаш учун аминокислоталар аралашмасига 0,1050 г таркибида ^{14}C бўлган глицин қўшилди. Сўнгра шу эритмадан муайян миқдори ажратиб олинди ва унинг активлиги радиометрик қурилма ёрдамида ўлчанди. Ўлчанган қиймат (A_x) 802 имп/мин ни (1 г модда учун) ташкил этди. Агар киритилган глициннинг 1 г моддага тўғри келадиган активлиги 20000 имп/мин бўлса, аралашмадаги глициннинг миқдори топилинсин.

Ечилиш: Таркибида нишонланган ^{14}C бўлган глициннинг 1 г активлиги 20000 имп/мин бўлса, 0,1050 г глициннинг активлиги: $0,1050 \cdot 20000 = 2100$ имп/мин бўлади. Эритмадаги глициннинг қолган қисмининг ($0,1050 + x$, x – радиоактив изотоп қўшилгунга қадар аралашмада бўлган глициннинг массаси) активлиги ҳам шунга мос бўлиши керак. Кимёвий хоссалари бўйича таркибида нишонланган ^{14}C бўлган глицин аралашмада бўлганидан фарқ қилмайди. Шунинг учун ҳам бироз глицин эритмадан ажратиб олингандан сўнг ҳам радиоактив глициннинг нисбий миқдори (улуши) ўзгармайди. Бундан фойдаланиб, про-

порция тузсак: $\frac{1,0000\text{г}}{800\text{имп/мин}} = \frac{(0,1050+x)\text{г}}{20000\text{имп/мин}}$ $x = \frac{2100-80,2}{802} = 2,52\text{г}$.

Эслатма. Агар текшириладиган аралашмага қўшилган радиоактив модданинг миқдори жуда кам бўлса, уни ташлаб юбориш ҳам мумкин. Бу ҳолда ҳисоблаш анча соддалашади ва $x = m_x \frac{A}{A_x}$ формула (m_x – эритмадан ажратилган модда массаси; A –

текшириладиган аралашмага радиоактив модда қўшилган кейинги умумий активлик, имп/мин; A_x – эритмадан ажратилган чўкманинг активлиги, имп/мин) бўйича бажарилади.

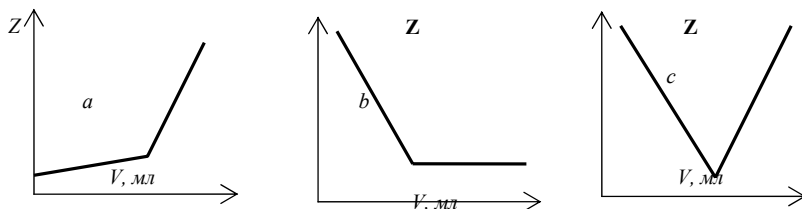
28.3.3. Радиометрик титрлаш. Радиометрик титрлашда радиоактив модда титрлаш индикатори вазифасини бажаради. Радиометрик титрлашнинг уч кўриниши мавжуд.

Радиоактив бўлмаган моддани радиоактив (*) изотоп (титрант) эритмаси билан титрлаш: $\text{AC} + \text{*BD} \leftrightarrow \text{A*B} + \text{CD}$. Бунда эквивалентлик

нуктасигача титрланадиган эритманинг радиоактивлиги жуда кам ўзгаради, ундан кейин эса радиоактивлик кескин ортади (28.6-чизма, *a*).

Радиоактив модда эритмасини радиоактив бўлмаган модда эритмаси билан титрлаш: $*AC+BD \leftrightarrow *AB+CD$.

Агар титрлаш давомида эквивалентлик нуктасигача чўкма тушса, радиоактивлик камаяди. Эквивалентлик нуктасидан кейин эса радиоактивлик ўзгармайди (28.6-чизма, *b*).



28.6-чизма. Радиометрик титрлаш эгри чизиклари. *a* – радиоактив бўлмаган моддани радиоактив изотопли титрант билан; *b* – радиоактив моддани радиоактив бўлмаган модда билан; *c* – радиоактив изотопли моддани радиоактив изотопли модда билан титрлаш.

Радиоактив изотоп эритмасини радиоактив изотоп эритмаси билан $*AC+*BD \leftrightarrow *A*B+CD$ титрлаганда, эквивалентлик нуктасигача радиоактивлик камаяди, сўнгра ортади (28.6-чизма, *c*).

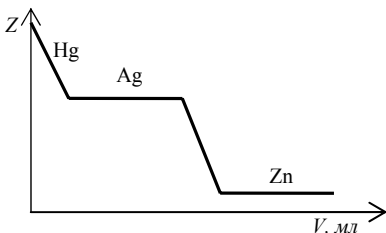
Радиометрик титрлашни экстракцион ажратиш билан боғлаган ҳолда ўтказиш кўпроқ қўлланилади. Бунда фазаларни ажратиш зарурати бўлмайди, чунки титрлаш давомида сувли фазанинг солиштирма активлигини ўлчаб бориш етарлидир.

Масалан, кумушни дитизон ёрдамида радиометрик аниқлашни олиб қарасак, эквивалентлик нуктаси ^{110}Ag ёрдамида топилади. Бундан ташқари кумушни аниқлашда изотопсиз индикатор сифатида ^{65}Zn ишлатилиши ҳам мумкин.

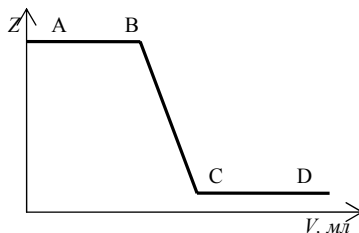
Муайян *pH* кийматида титрлаш вақтида кумуш ва рухнинг турли барқарорликка эга бўлган комплекслари ҳосил бўлади. Олдин кумушнинг, кейин рухнинг комплекслари экстракцияланади. Бу усул табақалаб титрлаш учун ҳам ишлатилиши мумкин. 28.7-чизмада $\text{Hg}^{2+} - \text{Ag}^+ - \text{Zn}^{2+}$ ионлари аралашмасини нишонланган ^{203}Hg ва ^{65}Zn изотоплари билан титрлаш эгри чизиғи келтирилган.

28.8-чизмада алюминийни ЭДТА эритмаси билан изотопсиз қийин эрийдиган радиоактив индикатор иштирокида титрлаш эгри чизиғи келтирилган. Алюминийни аниқлаш учун текширилаётган эритмага мўл миқдор ЭДТА эритмаси қўшилади. ЭДТА нинг ортиқчаси у билан комплекс ҳосил қилувчи $^{110}\text{AgNO}_3$ индикатори иштирокида Ca^{2+} иони

билан титрланади. Ортиқча ЭДТА Ca^{2+} билан титрлангандан кейин кумуш иони комплекс бирикмадан сиқиб чиқарилади.



28.7-чизма. Символ, кумуш ва рух ионлари аралашмасини табақалаб титрлаш.



28.8-чизма. Алюминийни ЭДТА эритмаси билан изотопсиз радиоактив индикатор иштирокида титрлаш.

Бунда AgJO_3 чўкмага тушади, бу эса солиштирма активликнинг камайишига олиб келади.

28.4. Мавзунини мустахкамлаш учун саволлар ва масалалар:

1. Масс-спектрометрик анализ усулларининг моҳиятини тушунтириб беринг.
2. Масс-спектрометрия усули аналитик кимёнинг қандай соҳаларида ишлатилади?
3. Атом ва молекулаларни ионлаштиришнинг қандай усуллари бор?
4. Молекулалар ионларнинг қандай турлари бор? Улар қандай олинади?
5. Масс-спектрлар ёрдамида қандай катталиклар аниқланиши мумкин?
6. Масс-спектрларнинг қандай аналитик аҳамияти бор?
7. Масс-спектрометр қандай тузилган?
8. Масс-анализатор қандай вазифани бажаради?
9. Ионлаштиргичда қандай жараён содир бўлади? Унинг моҳияти нимада?
10. Масс-спектрометриянинг аналитик қўлланилишини тушунтиринг. Бир хил m/z қийматга эга бўлган ионларни ажратиш мумкинми?
11. Ядро магнит резонанси усули нимага асосланган? ЭПР, ЯМР ва ПМР усуллари орасида қандай ўхшашлик ва фарқлар бор?
12. Кимёвий силжиш нима? Унинг қандай аҳамияти бор?
13. ЯМР усулини аналитик кимёнинг қандай масалаларини ечиш учун қўллаш истқобли йўналиш ҳисобланади?
14. ЯМР усулида қандай стандартлар ва эритувчилар ишлатилади?
15. Нима учун ЯМР усуллари мураккаб аралашмаларни аниқлаш учун энг қулай усуллардан ҳисобланади?
16. Радиометрик анализ усуллари негизига қандай жараёнлар қўйилган?
17. Радиоактив емирилишдан анализда қандай фойдаланиш мумкин?
18. Радиоактивацион анализнинг моҳияти нимада?
19. Радиоактивацион анализда моддани нурлантириш учун қандай майда заррачалар ишлатилади?
20. Нурлантириш учун нейтронларни ишлатишнинг қандай афзаллиги бор?
21. Нейтронлар манбалари сифатида қандай моддалар ишлатилади?
22. Изотоп суюлтириш усулининг моҳияти нимада?
23. Изотоп суюлтириш усулида радиоактив моддалар қандай аниқланади?
24. Изотоп суюлтириш усулида радиоактив бўлмаган моддалар қандай аниқланади?
25. Радиометрик титрлашнинг қандай кўринишлари бор? Уларнинг эгри чизикларини талқин қилинг.

26. Радиометрик титрлаш нимага асосланган? Унинг қандай кўринишлари бор?
27. Радиоактив бўлмаган моддани радиометрик титрлаш усули ёрдамида қандай аниқлаш мумкин?
28. Радиоактив модда радиометрик титрлаш усули ёрдамида қандай аниқлаш мумкин?
29. Радиометрик титрлашда титрлашнинг охириги нуқтаси қандай топилади?
30. Ҳажми 1 л бўлган текшириладиган эритмага таркибида радиоактив қўرғошин бўлган, активлиги $432 \text{ имп/мин}\cdot\text{мг}$ а массали қўрғошин (II) нитрат қўшилди. Сўнгра эритмадан нисбий активлиги A_x бўлган қўрғошин (II) сульфат ажратилди. Қуйидагилар бўйича қўрғошиннинг эритмадаги миқдорини (мг/л) аниқланг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI
$A_x, \text{ мг}$	10	20	30	40	50	60
$A_x, \text{ имп/мин}$	14	27	37	49	58	66

29. БИОЛОГИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

Биологик анализ усуллари. Сезги органлари. Биологик катализаторлар. Биокимёвий ва иммунокимёвий анализ усуллари. Радиоиммунологик ва иммунофермент анализ усуллари. Биологик турларнинг яшаш шароити ва уларнинг ўзгаришига мослашуви. Биологик мослашувдаги аналитик сигнал. Биологик индикаторлар. Микроорганизмлар. Умуртқасизлар. Умуртқалилар. Тўқималар, органлар, мембраналар – индикаторлар.

Замонавий аналитик кимёда биологик анализ усуллари муҳим аҳамиятга эга. Биологик анализ усуллари инсон, ҳайвонлар, микроорганизмлар, бактериялар ва бошқаларнинг атроф муҳит ўзгаришларига бўлган реакциясига асосланган. Биологик анализ усуллари биокимёвий, иммунокимёвий, ферментатив ва бошқа усулларга бўлинади.

29.1. Биокимёвий усуллар ферментлар ва бошқа биологик тизимлар иштирокида содир бўладиган ўзгаришларни текширишга асосланган. Ҳар қандай биологик турнинг ўсиши, яшаши ва кўпайиши учун муайян табиий шароит зарур. Ушбу зарурий шароитнинг озгина ўзгариши ҳам тирик организмларга тегишли таъсир кўрсатади. Биологик турнинг одатдаги яшаш шароитига бирор янги модданинг киритилиши ҳам унинг яшаш шароитини ўзгартиради. Биологик тур бу ўзгаришларга мослашишга ҳаракат қилади. Бундай мослашиш давомида биологик турда тегишли ўзгаришлар содир бўлиб, улардан *аналитик сигнал* сифатида фойдаланиш мумкин. Юзага келадиган бу аналитик сигнал тегишли жараённинг боши ёки охиридаги концентрацияга мос келиши мумкин.

Биокимёвий анализ усуллари (ферментатив, иммунокимёвий, РНК ва ДНК зондли ва ҳ.к.) орасида, ҳозирги вақтда, энг кенг тарқалгани ферментатив ва иммунокимёвий усуллардир.

29.1.1. Ферментатив анализ усуллари ферментларнинг каталитик таъсирига асосланган усуллар бўлиб, ферментлар (*биологик катализаторлар*) турли реакцияларни селектив ва катта активлик билан тезлаштиради. Кўпчилик ферментлар оксил молекулаларининг комплексларидир. Ферментлар оксил ва оксил бўлмаган қисмлардан ташкил топган бўлиб, уларнинг оксил қисми *апофермент*, оксил бўлмаган қисми *кофермент* деб юритилади. Ферментнинг актив қисмида тегишли модда ўзгаришларга учрайди. Ферментларда улар активлигини таъминлайдиган *активаторлар* ва бу таъсирни камайтирадиган *ингибиторлар* бўлади. Ферментларга хос бўлган энг муҳим хусусият, уларнинг жуда катта активликка ва селективликка эгалигидир. Ниҳоятда оз миқдорда (10^{-9} – 10^{-7} М) қўшилган фермент ҳам реакцияни

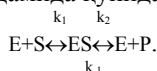
10^8 – 10^{12} марта тезлаштириши маълум. Шуниси эътиборлики, фермент фақат биттагина реакцияни тезлаштиради, у фақат шу реакциягагина хос бўлади. Бундай ўзига хослик ферментнинг тегишли субстрат билан гидрофоблик, кутбланиш ва ионли таъсири орқали тушунтирилади. Бундай таъсир фермент ва субстратнинг ўзаро таъсирлашувчи гуруҳларини яқинлаштиради, уларни ўзаро мослаштиради ва специфик реакциясини таъминлайди. Ферментлар ўз каталитик активлигини узоқ вақт сақлай оладиган барқарор катализаторлардир. Ферментларни сақлаганда, улар ўз активлигини ўзгартириши мумкин. Бундай ўзгариш реакциялар давомида ҳам бўлади.

Ферментлар таъсирининг барқарорлигини ошириш учун уларни *ҳаракатсизлантириши (иммобилизациялаш)* зарур бўлади. Бунинг учун улар бирор модда билан сувда эримайдиган ҳолатда чўктирилиши ёки сувда эрийдиган полимерлар билан тўлиқ ёки қисман модификацияланиши керак. Ҳозирги вақтда физикавий ва кимёвий усуллар ёрдамида ферментларни ҳаракатсизлантириш усуллари ишлаб чиқилган.

Физикавий ҳаракатсизлантириш усулларига ферментни бирор моддага адсорбилаш, гель ёки полимернинг ғовак тиркишларига яшириш, ярим ўтказгич мембрана ёрдамида таъсирлашувчи моддалардан ажратиш ва бошқалар киради. Ҳаракатсизлантиришнинг кимёвий усуллари уларни бирор модда билан кимёвий боғланиш орқали “тикиш” сингари амаллар киради.

Ферментатив усуллар ёрдамида турли субстратлар, активаторлар, ингибиторлар ва бошқаларни аниқлаш мумкин.

Ферментнинг битта субстрат билан таъсирлашув реакциясини Михаэлис–Ментен схемаси ёрдамида қуйидагича тасвирлаш мумкин:



$[E] \ll [S]$ бўлганда маҳсулотнинг дастлабки стационар ҳосил бўлиш тезлиги:

$$v_o = k_2 \frac{[E][S]_o}{K_m + [S]_o} \text{ бўлади. Бу ерда } E - \text{ фермент; } S - \text{ субстрат; } ES -$$

оралиқ маҳсулот (*Михаэлис комплекси*); P – маҳсулот; $K_m = (k_{-1} + k_2)/k_1$ – Михаэлис константаси.

Бу тенгламадан $[S]_o \ll K_m$ бўлганда $[S]_o = \frac{v_o K_m}{k_2 [E]}$ ҳосил бўлади. Суб-

стратнинг юқориги аниқланиш концентрацияси чегараси Михаэлис константаси билан, пастки чегараси эса ҳосил бўлиш тезлиги v_o билан чекланган. 29.1-жадвалда айрим ферментлар ёрдамида аниқланадиган моддалар ва аниқлашнинг пастки чегаралари (c_m) келтирилган.

29.1-жадвал

Ферментларнинг аналитик имкониятлари

Фермент	Индикатор реакцияси	Аниклана- диган модда	c_{cr} , М
Пероксидаза	Гомованилин кислота– H_2O_2 о-Дианизидин– H_2O_2	H_2O_2 Симоб (II)	$5 \cdot 10^{-9}$ $1 \cdot 10^{-13}$
Алкоголоксидаза	Этанол–никотинамидаденин- динуклеотид (НАД)	Этанол	$1 \cdot 10^{-5}$
Алкоголдегидрогеназа	Этанол–НАД	Кумуш	$1 \cdot 10^{-11}$
Уреаза	Мочевина гидролизи	Мочевина	$1 \cdot 10^{-6}$
Фосфатаза, ишкорий	п-Нитрофенилфосфат гидролизи	Кўргошин	$2 \cdot 10^{-12}$
Фосфатаза, кислотали	п-Нитрофенилфосфат гидролизи	Фторид	$3 \cdot 10^{-10}$
Холинэстераза	Бутирилтиохолин йодид гидролизи	Фосфорли пестицидлар	$\sim 10^{-11}$

Ферментатив усуллар медицина, озик–овқат моддалар, фармацевтик препаратлар, экологик объектлар анализида кенг қўлланилади.

29.1.2. Иммунокимёвий анализ усуллари аникланадиган моддани турли антизаррачалар (коннинг махсус оксиллари) томонидан боғлашга асосланган. Бундай боғланиш реакцияси мураккаб жараён бўлиб, унинг классик усуллари антизаррачалар билан аникланадиган моддани чўкмага туширишга асосланган. Бу жараёнлар секин содир бўлганлиги, кўз билан кузатиш орқали аниқлаш амалга оширилгани учун анча кўп вақт ва меҳнат талаб қилади. Шунинг учун ҳам ҳозирги вақтда радиоиммунологик ва иммуноферментатив усуллар кенг қўлланилмоқда. *Радиоиммунологик усуллар* ўтган асрнинг 50 йилларида Р.Йалоу ва С.Берсонлар (1977 йилда уларга шу усул учун Нобель мукофоти берилган) томонидан таклиф қилинган. Бу усулда ^{125}I изотоп қўлланилиб, унинг ёрдамида жуда кичик ($пкг/мл$) концентрацияли моддаларни ҳам ниҳоятда тез аниқлаш мумкин. Атроф муҳитнинг радиоактив изотоп билан ифлосланиши, изотопнинг тез емирилиши, қимматбаҳо асбобларнинг талаб этилиши усулнинг камчиликларини ташкил этади. *Иммунофермент анализ* усулида 10^{-12} М миқдордаги моддани ниҳоятда юқори селективлик билан аниқлаш мумкин. Усулнинг қаттиқ фазали кўринишида аникланадиган модда қаттиқ антизаррачалар томонидан специфик бириктириб олинади. Бу усуллар биологик актив моддаларни аниқлашда, медицина, қишлоқ хўжалиги, микробиология, озик–овқат саноати ва бошқа соҳаларда кенг қўлланилади.

29.2. Биологик аналитик индикаторлар вазифасини тирик организмлар, уларнинг турли органлари, тўқималари ва бошқалар бажаради. Индикатор организмлар қаторига микроорганизмлар, умуртқасиз ва умуртқали ҳайвонлар, ўсимликлар киради. Барча моддаларни тирик организмларга таъсири жиҳатидан ҳаётий зарур, заҳарли ва физиоло-

гик аҳамиятли бўлмаган моддаларга ажратиш мумкин. Ҳаётӣ зарур ва заҳарли моддалар тирик организмларнинг шиддатли реакцияларига сабабчи бўла олади. Физиологик аҳамиятли бўлмаган моддаларнинг таъсири жуда секин бўлади. Шунинг учун уларга боғлиқ бўлган аналитик сигнал ҳам секин пайдо бўлади ва унинг интенсивлиги пастдир. Бундай моддаларни аниқлаш учун улар актив ҳолатга айлантирилиши керак. Турли моддалар тирик организмларга турлича таъсир кўрсатади. Бир модда бир организмга, унинг қайсидир органи ёки тўқимасига кескин таъсир кўрсатса, бошқаси учун таъсир кўрсатмаслиги мумкин. Шунга қараб, тирик организм, унинг органи ёки тўқимаси танланади. Тирик организмнинг нормал ҳаётӣ шароити учун мўлжалланган вазият ва ундаги моддаларнинг кимёвий таркиби ўзгарса, шу организмнинг ўсиши, ривожланиши, кўпайиши, нафас олиши, овқат ҳазм қилиши, қонининг таркиби, умуман, ҳатти-ҳаракати ўзгаради. Ўзгарган шароитга у мослашиши ва яшаб кетиши ёки нобуд бўлиши мумкин. Шу даврдаги барча ўзгаришларни аналитик сигнал деб қабул қилиш ва шу сигнал асосида аналитик хулосалар қилиш мумкин. Айрим олинган битта моддага нисбатан тирик организмнинг берадиган сигнали шу модданинг концентрациясига боғлиқ. Олинадиган аналитик сигнал бир турдаги тирик организмларга ҳам ҳар хил таъсир этиши мумкин, бу таъсир шу биологик турнинг индивидуал хусусиятларига боғлиқ бўлади. Масалан, инсонларни олсак, айрим кишилар қайсидир ҳидни жуда яхши сезгани ҳолда, бошқа бировлар уни сезмайди. Таъм билиш органлари (*органолептик анализ*) ҳам турлича ривожланган. Моддалар ўзгаришига бўлган организм реакцияси биологик турнинг соғломлиги, боқилиш даражаси ва бошқаларга боғлиқ. Анализда ишлатиладиган микроорганизмларга моғор замбуруғлари, ачитқилар, шуълаланувчи бактериялар ва бошқалар, умуртқасиз организмларга инфузорийлар (мукаммаллашган энг оддий организмлар), умуртқалиларга амфибиялар (бақалар ва бошқалар) киради. Ҳозирги вақтда замбуруғлар тупроқ таркибидаги рух, мис, марганец, темир, молибден, фосфор, углерод, олтингугурт, азот, мишьяк, симоб, кадмий, хром ва бошқаларни аниқлаш учун ишлатилмоқда. Уларнинг сезувчанлиги кенг ораликда ўзгаради. Агар замбуруғлар хроматнинг 10 мкг/мл концентрациясини аниқлашга имкон берса, марганецнинг $2 \cdot 10^{-4} \text{ мкг/мл}$ концентрациясини аниқлаш имконини беради. Микроорганизмлар ёрдамида ҳаётӣ муҳим моддалар микдорини аниқлаш мумкин. Аденозинтрифосфат (АТФ) тўқималарнинг энергетик ҳолатини белгилайди, унинг камайиши микроорганизмлар реакциясини ўзгартиради. Айрим микроорганизмлар моддаларни концентрлаш учун ҳам ишлатилади. Масалан, моғор

замбуруғлари хлоридли эритмалардаги олтинни ўз организмида тўплайди. Инфузорийлар ёрдамида оғир металлларни аниқлаш мумкин. Инфузорийларнинг яшаш муҳитига этанол, сирка кислота, сахароза, кальций ва аммоний хлоридлари киритилса, уларнинг ҳаракатланиши кучаяди, барий хлорид киритилса, аксинча ҳаракати камаяди. Элементорганик моддалар инфузорийларнинг кўпайишини кучайтиради. Қисқичбақалар сувнинг санитария ҳолатини аниқлашда кенг қўлланилмоқда. Бунда улар ҳаракатланишининг нормалга нисбатан ўзгариши аналитик сигнал вазифасини бажаради. Пестицидлар ва бошқа захарли моддалар билан ишланган жойларда пашшалар ва бошқа учувчан организмлар учмай қўяди. Бу шу жойлардаги захарли моддаларнинг бор-йўқлиги, улар миқдорини (қисман) аниқлаш имконини беради. Арилар шира ва гўшт ҳидини жуда олисдан сезади. Буларнинг барчаси анализ мақсадларида қўлланилиши мумкин. Бақалар оғир металлларни, ишқор, кислота ва бошқаларни аниқлашда ишлатилади.

29.3. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Биологик анализ усуллари нимага асосланган?
2. Сизги органлари қандай қилиб биологик индикаторлар вазифасини бажаради?
3. Биологик катализаторлар нима ва улар тирик организмларда қандай вазифаларни бажаради?
4. Биокимёвий ва иммунокимёвий анализ усуллари нимага асосланган?
5. Биокимёвий анализ усулларида аналитик сигнал қандай пайдо бўлади?
6. Биокимёвий анализда моддаларни аниқлашнинг юқори ва пастки чегаралари нима билан чекланган?
7. Радиоиммунологик ва иммунофермент анализ усуллари негизига қандай тамойиллар қўйилган?
8. Антizarрача ва иммунокомплекс нима? Уларнинг қандай аналитик аҳамияти бор?
9. Биологик турларнинг яшаш шароити ва унинг ўзгаришига мослашуви қандай кечади?
10. Биологик мослашувдаги аналитик сигнал қандай юзага келади?
11. Биологик индикаторларнинг қандай турлари бор ва улар қандай хулосалар қилишга имкон беради?
12. Микроорганизмларнинг қандай турлари қайси моддаларни аниқлашда қўлланилмоқда?
13. Умurtқасизлар ва умurtқалиларнинг анализда ишлатилишига мисоллар келтиринг.
14. Тўқималар, органлар, мембраналарнинг индикаторлар сифатида ишлатилишини асосланг.

30. АНАЛИЗНИ АВТОМАТЛАШТИРИШ

Анализни автоматлаштириш аналитик амалларнинг барчасини механизмлар ва электрон жиҳозлар зиммасига юклаш билан боғлиқ. Намуна олишдан то анализни бажариб, унинг натижасини тегишли асбоб ёрдамида қайд қилишгача ва аналитик амалларни оптималлашгача бўлган барча ишларни инсон иштирокисиз бажариш автоматик анализ тушунчаси доирасига киради. Анализни бажаришда қайсидир амалнинг инсон томонидан бажарилиши бу тушунча доирасидан четга чиқишга, яъни қисман автоматлашган анализ ҳақида фикр юритишга олиб келади. Ҳозирги вақтда автоматлаштириш ва компьютерлаштириш биргаликда қаралиши керак. Замонавий анализни компьютерлаштирмасдан туриб, автоматлаштириб бўлмайди. Ҳозирги анализаторлар тўлиқ ёки қисман автоматлаштирилган ҳолда ишлаб чиқарилаётганлиги бу соҳадаги ишларнинг анча изчил олиб борилаётганлигидан дарак беради. Хромато-масс-спектрометрия, кўп каналли суюқлик хроматографияси, фурье спектроскопияси ва айрим бошқа усулларни компьютерларсиз умуман тасаввур қилиб бўлмайди. Аналитик асбобларда компьютер олинган натижани таққослаш, сақлаш, ишлаш, умумлаштириш ва шулар асосида охириги хулосани чиқариш вазифасини бажаради.

Ҳозирги вақтда анализни автоматлаштиришга турли хил ёндошишлар мавжуд: анализни механизациялаш, уни автоматлаштириш ва автоматик анализни амалга ошириш.

Механизациялашган анализда қўл билан қилинадиган барча амаллар машина ва механизмлар зиммасига юкланади. Бунинг учун анализнинг турли босқичларида турли механик ва электрон қурилмалар қўлланилади. Анализни автоматлаштириш деганда, анализнинг барча жараёнларини назорат қилиш ва бошқаришнинг машина-механизмлар, компьютерлар томонидан амалга оширилиши тушунилади. Автоматик анализ тушунчаси кенг маънода бўлиб, инсонни умуман бу доирадан чиқаришни назарда тутаяди. Ҳозирги вақтда автоматик анализ усуллари ишлаб чиқиш ва жорий этиш соҳасида мунтазам ишлар олиб борилмоқда. Бироқ уни амалга ошириш энгил масала эмас. Бугунги кунда кўп сонли лаборатория роботлари мавжуд. Робот – инсон бажарадиган амалларни қисман ёки тўлиқ бажара оладиган машинадир. Роботларда ҳаракатланадиган механик “қўл” бўлиб, у барча амалларни бажара олиши керак. Лаборатория роботларида асосий ўрин роботга берилиб, у ўртага жойлаштирилади, унинг атрофида турли асбоблар, механизмлар жойлашади. Робот ўз хотирасига киритилган амалларни босқичма–босқич, кетма-кет бехато бажаради. Бироқ, у ўзгараётган

вазиятни ҳисобга ололмайди. Роботнинг компьютерлаштирилиши ўзгариб турган вазиятни ҳисобга олиш имконини беради. Бир-бирига ўхшаш аналитик амалларни бажаришда роботлар жуда қулай. Ҳозирги вақтда бундай анализаторлар кўплаб клиник анализларни бажаришда қўлланилмоқда.

Адабиётлар

1. Основы аналитической химии. В 2 кн. /Под ред.Ю.А.Золотова. –М.: Высшая школа, 1999.
2. **В.П.Васильев**. Аналитик кимё. /Русчадан А.Тошхўжаев таржимаси. –Тошкент: Ўзбекистон, 1999.
3. **А.П.Крешков**. Основы аналитической химии. В 3 кн. –М.: Химия, 1977.
4. **В.Н.Алексеев**. Яриммикрометод билан килинадиган химиявий сифат анализи курси. –Тошкент: Ўқитувчи, 1975.
5. **А.Т.Пилипенко, И.В.Пятницкий**. Аналитическая химия. В 2 кн. – М.: Химия, 1990.
6. **Н.Б.Бобоев, Н.Т.Турабов, Ч.И.Ибраимов**. Титриметрик анализ методлари. –Тошкент: Университет, 1994.
7. **М.Миркомилова**. Аналитик кимё. –Тошкент: Ўзбекистон, 2002.
8. **М.Миркомилова**. Аналитик кимё. –Тошкент: Ўзбекистон, 1996.
9. **О.Файзуллаев**. Электрокимёвий текшириш усуллари. –Тошкент: Ўқитувчи, 1995.
10. **Д.Скуг, Д.Уэст**. Основы аналитической химии. В 2 кн. Пер. с англ. /Под ред. Ю.А.Золотова. –М.: Мир, 1979.
11. **П.Р.Бончев**. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. /Под ред. В.И.Лобова. –Л.: Химия, 1978.
12. **Г.А.Лайтинен, В.Е.Харрис**. Химический анализ. Пер. с англ. /Под ред.Ю.А.Клячко. –М.: Химия, 1979
13. **О.Файзуллаев**. Аналитик кимё. I қисм. –Самарқанд: СамДУ наشري, 2000.
14. **Дж.Фритц, Г.Шенк**. Количественный анализ. Пер. с англ. /Под ред. Ю.А.Золотова. –М.: Мир, 1978.
15. Руководство по аналитической химии. Пер. с немецкого. /Под ред.Ю.А.Клячко. –М.: Мир, 1975.
16. Титриметрические методы анализа неводных растворов. /Под ред. В.Д.Безуглого. –М.: Химия, 1986.
17. **А.П.Крешков**. Аналитическая химия неводных растворов. –М.: Химия, 1982.
18. **Ю.А.Золотов**. Аналитическая химия: проблемы и достижения. – М.: Наука, 1992.
19. **К.Данцер, Э.Тан, Д.Мольх**. Аналитика. Систематический обзор. Пер. с нем./Под ред. Ю.А.Клячко. М.: Химия, 1981.
20. **К.Доерфель**. Статистика в аналитической химии. Пер. с англ. /Под ред. В.В.Налимова. –М.: Мир, 1994.

- 21. Ш.Т.Толипов, Х.Ш.Хусаинов.** Аналитик химиядан масалалар тўплами. –Тошкент: ўқитувчи. 1984.
- 22. Сборник вопросов и задач по аналитической химии.** /Под ред. В.П.Васильева. –М.: Высшая школа, 1976.