

**O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY VA O'RTA MAXSUS
TALIM VAZIRLIGI**

SAMARQAND DAVLAT UNIVERSITETI

BIOLOGIYA VA KIMYO FAKULTETI KIMYO BO'LIMI

ORGANIK VA NOORGANIK KIMYO KAFEDRASI

**“ZOL GEL TEXNOLOGIYASI BILAN KUCHSIZ KISLOTALI MUHITNI ANIQLOVCHI
VIZUAL SENSOR ISHLAB CHIQISH” mavzusidagi**

BITIRUV MALAKAVIY ISH

Bajardi: kimyo yo'nalishi

bitiruvchisi M.A. Aduhalimova

Ilmiy rahbar: Organik va noorganik kimyo

kafedrası professori A.M. Nasimov

Bitiruv malakanviy ishi kafedradan dastlabki himoyadan o'tdi.

_____ -sonli bayonnomasi “_____” _____ 2018 yil

SAMARQAND – 2018

MUNDARIJA

	KIRISH.....	2
I BOB	ADABIYOTLAR TAHLILI.....	5
1.1.	Zol-gel jarayoni haqida tushuncha	5
1.2.	Eritma muhiti va uni aniqlash usullari.....	11

1.3.	Optik pH sensorlarining ahamiyati	22
II BOB	TAJRIBAVIY QISM.....	35
2.1.	Reaktivlar, asboblari va idishlar.....	35
2.2.	TEOS asosida kislotali muhitda zol-gel sintezini amalga oshirish.....	37
2.3.	Zol-gel qatlamiga indikator biriktirish.....	42
2.4	Turli pH ga ega eritmalar tayyorlash.....	44
III BOB	NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI.....	46
3.1.	Tayyorlangan zol-gel qatlamlarining xossalari	46
3.2.	Kislotali muhitni aniqlovchi vizual sensorning spektral xossalarini o'rganish.....	50
	XULOSALAR.....	57
	FOYDALANGAN ADABIYOTLAR	58
	RO'YXATI.....	

KIRISH

Ishning dolzarbligi.

Keyingi vaqtlarda zol-gel texnologiyasi ham ko'pchilik tadqiqotchilarni o'ziga jalb qilmoqda va keyingi yillarda jadal suratlarda rivojlanib borayotgan istiqbolli yo'nalish hisoblanadi.

Zol-gel jarayoni anorganik alkoksidlari suyuq fazadan qattiq fazaga o'tishni aniqlaydi. Bu anorganik boshlang'ich moddalardan yuqori temperaturada olinadigan odatdagi shishaga qaraganda yaxshi va toza shisha hamda keramikani past temperaturada hosil qilishni bildiradi. Zol-gel jarayoning eng e'tiborli jihatida odatdagi usullar bilan molekulyar masshtabdagi kompozitsion materiallarni olib bo'lmazligidir.

Mahsulot shakliga e'tibor berilsada, kukun va tolalar ishlab chiqish zol-gel jarayonining muhim yo'nalishidir. Yupqa qatlam va qoplamalar esa uzoq tarixga ega. Botirib va sachratib (*spin coating*) qoplash usullari tanish usul bo'lsada, amaliy va sanoat miqyosida materiallar tayyorlashda hali ko'p ilmiy izlanishlar olib borilishi kerak. Yotqizish texnikalaridan aerazol va elektroforetik ultrosonik kukun hosil qilish texnikalari ham allaqachon keng tarqalib bo'ldi. Shuningdek suvsiz zol-gel texnikasi kabi maxsus usullar yordamida UB nurlanishi natijasida organik va anorganik bog'larni aktivlashtiradigan yangi materiallar hosil qilish mumkin.

Hozirgi vaqtdagi universal indikatorlar laboratoriya va real sharoitlarda eritma pH ni taxminiy aniqlash uchun keng qo'llanilsada, bunday indikatorlar bir martagina ishlatish va atrof muhitni ifloslanishi kabi muammolarga ega. Bu esa ularni qayta ishlatilmasligi va natijada eritmalarining isrof bo'lib, qimmatli reaktivlar yo'qolishiga, shuningdek atrof-muhit ifloslanishiga sabab bo'lmoqda. Buni oldini olish uchun turli indikatorlarni, ayniqsa kislotali muhitni aniqlash uchun ishlatiladigan indikatorlarni optik shaffof materialga indikatorning fotokimyoviy xossalarini saqlab qolgan holda biriktirish muhim hisoblanadi.

Ishning o'rganilganlik darajasi. Kimyoviy sensorlar ilmiy yo'nalishi zamonoviy analitik kimyoning eng rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biri hisoblanadi. Bu yo'nalishning turli muammolari bilan shug'illanuvchi olimlar ko'pchilikni tashkil qiladi.

Optik kimyoviy sensorlarni yaratish ustida O.Vofbeis (Germaniya), Mallins (Angliya), Lakovich (AQSh) va boshqalarni sanash mumkin. O'zbekistonda kimyoviy sensorlarning turli masalalari bilan Abdurahmonov E., Gevorkyan A.M., Kabulov B.J., Nasimov A.M., Normuradov Z.N. kabi qator olimlar ishlarini keltirish mumkin. Bajarilgan ishlar tahlili ko'rsatadiki, bu ishlarda turli obyektlar uchun sensorlar yaratilgan bo'lib ular asosan termokimyoviy va elektrokimyoviy usullarga asoslangan.

Ishning maqsadi. “Zol-gel texnologiyasi bilan kuchsiz kislotali muhitni aniqlovchi vizual sensor ishlab chiqish” va uning xossalarini o'rganishdan iborat. Shuningdek bunda tayyorlangan sensorning xossalarini optimallashtirish ham ko'zda tutilgan.

Ishning vazifalari. Maqsadga erishish uchun quyidagi vazifalarni hal qilish rejalashtirilgan:

1. “Zol-gel texnologiyasi bilan kuchsiz kislotali muhitni aniqlovchi vizual sensor ishlab chiqish” va tafsiyalar birish.
2. Olingan visual sensorlarning xossalarini optimallashtirish.

Tadqiqotning ob'ekti va predmeti. Tadqiqotning ob'ekti kislotali eritmalar pH, tadqiqot predmeti zol-gel usulida material tayyorlash tanlangan.

Tadqiqot usullari. Ishda asosiy tadqiqot usuli sifatida zol-gel va optik usul.

Ilmiy tadqiqot ishining yangiligi quyidagilardan iborat:

Bitiruv malakaviy ishi davomida TEOS asosidagi sensorga bromtimol ko'ki indikatorini muvaffaqiyatli biriktirilgan. Shuningdek tayyorlangan zol-gel qatlamning xossalari optimallashtirilgan.

Ishning tuzilishi va hajmi:

Ushbu BMI 64 ta raqamlangan betlardan iborat va tarkibida 3 ta bob, 19 ta rasmlar, 4 ta jadvallar va 56 ta adabiyotlar ro'yxati keltirilgan.

I BOB ADABIYOTLAR TAHLILI

1.1. Zol-gel jarayoni haqida tushuncha

Zol va gel materialning ikki ko'rinishi bo'lib, tabiiy holda uzoq vaqtdan buyon ma'lum. Ular bo'yoq, loy, qon, sut kabi ko'inishlarda mavjud.

Zol va Gellar uzoq vaqt davomida tadqiqotchilarni qiziqtirib keladi. Eng birinchi tayyorlangan zol bu Maykl Faradey tomonidan 1853 yilda tayyorlangan. Ular haligacha ma'lum[1]. 1861 yil Graham kolloid kimyo faniga asos solindi. Shundan keyin keramik kolloid zollarni o'rganishga kirishildi va unga ta'sir qiluvchi turli omillar o'rganila boshlandi. Yaqin vaqtlardagina zarrachalarning o'lchamini boshqarish imkoniyati tug'ildi [2]. Shu bilan birga hosil bo'layotgan materialning xossalarini bilish uchun zolning tabiatini yaxshi tushunish lozim bo'ladi. Zol kimyosini tushunish elektrostatik nazariya orqali yuzaga keldi. Bu nazariya barqaror kolloid eritmani cho'kmadan farq qilish imkonini bergan birinchi urinish bo'ldi.

Gellarga to'xtaladigan bo'lsak, ba'zi tabiiy mavjud silikat gellardan boshqasini sintezi faqat XIX asrga kelibgina mumkin bo'ldi. Ebelmen 1846 yil birinchi silikat gelni sintez qildi[3] va Kossa 1870 yil birinchi aluminat gelini sintez qildi[4]. Shundan so'ng turli anorganik tarkibli Gellar sintez qilindi va Kistler tomonidan superkritik quritish kashf etildi. Bu esa birinchi marta silikat, zirkonat va stannat aerogellari olish imkonini berdi. Stok va Somieski birinchi marta Si_3N_4 prekursorini sintez qilishdi. Keyinchalik ochilgan yuza aktiv moddalar (surfaktantlar) yordamida geksagonal, silindr ko'rinishdagi g'ovaklikka ega va boshqa gibrid organik-anorganik materiallar sintez qilindi [5]. Ba'zi Gellar keyinchalik sintez qilindi. Birinchi borat gel 1984 yil Toxge guruhi tomonidan sintez qilindi. "Gellanish" va "kolloid" keramikalar haqidagi maqolalar keyingi paytlarda gellarning tuzilishi va xossalari haqida ma'lumot bermoqda. Masalan, birinchi marta umumlashgan maqola Hyer tomonidan silikat uchun va Gitsen[6] uchun aluminat uchun yozildi. Flori to'rsimon tuzilishli gellar tuzilishining nazariy asoslari va gellanishning kinetikasini o'rgandi. Uning ishida asosan organik gellarga to'xtalgan bo'lsada, keyinchalik anorganik materiallarga ham bag'ishlangan ishlar qilidi. Shundan keyin Xammerzlining sochilish nazariyasi gellanishni maxsus fizikaviy hodisa sifatida tushuntirdi. Mandelbrut esa to'rsimon tuzilishli gelning fraktal geometriyasi va zichlashishi ustida ishlar olib bordi [7].

Zol va Gellar uzoq vaqt davomida faqatgina ilmiy qiziqish bo'lib qoldi. Ammo ularning o'ta yuqori yuza sirti katalizatorlar sohasida qiziqishga sabab bo'ldi. 1960 yillar boshida Angliyada Matyevich [8] nazorat qilsa bo'ladigan shaklli kolloid eritmalar ishlab chiqarishni yo'lga qo'yadi.

1970 yildan beri gellar va anorganik kolloidlar haqidagi maqolalar keskin ko'paydi. Ularning ba'zilarini sanoat miqyosida ishlab chiqarish boshlandi. Hozirgi vaqtda zol-gellar ko'pchilik materiallar o'rniga ishlatilmoqda. Juda toza submikron zarrachalar, atom yoqilg'isi, elektron va ion o'tkazuvchilar, magnit materiallar zol-gel usulida ishlab chiqarilmoqda. Zol-gel usuli gomogen materiallar sintez qilishda muhim ahamiyatga ega. Bu usul ko'pincha "kimyo yordamida yaxshi keramika" deb yuritiladi. Lekin usulning fundamental asosi muhim va e'tibordan chetda qolmaslik kerak. Bu aspektlarga DLVO nazariyasi, gellanishning sochilish yondashuvi, ultratuzilish dizayni, magnit va mexanik xossalari kiradi.

Zol – bu suyuqlikdagi barqaror kolloid suspenziyasi hisoblanadi [9]. Zol hosil bo'lishi uchun qattiq modda zarrachasi atrofdagi suyuqlikka nisbatan zichroq bo'lishi, shuningdek, dispersiya gravitatsiyaga nisbatan katta bo'lishi uchun yetarlicha kichik o'lchamli bo'lishi kerak. Bundan tashqari zarrachalar makroskopik ahamiyatga ega sondagi atomlarga ega bo'lishi lozim. Agar bu zarrachalar juda kichik bo'lsa, eritma bo'lib qoladi. Odatda "kolloid" deb dializ membranadan o'tmaydigan makroskopik zarrachalarga aytiladi. Ammo bu ta'rif yetarlicha aniq emas. Amalda kolloid zarrachalar o'lchami 2-200 nm orasida bo'ladi va bu har bir zarrachada $10^3 - 10^6$ atom bo'ladi.

Kolloid zarrachalarni uchta kategoriyaga bo'lish mumkin. Ular katta materiyaning bir bo'laki (masalan kichik alfa-alumina) yoki kolloid bo'lishi uchun yetarlicha katta o'lchamdagi molekula (masalan oqsil) yoki makroskopik zarracha bilan makromolekula bo'lishi mumkin. Agar bu zarracha katta materialning bir bo'laki bo'lsa, unda ikkita termodinamik faza bo'ladi va biz lipofil yoki gidrofob eritma haqida gapiramiz. Kolloid zarrachalarni stabil

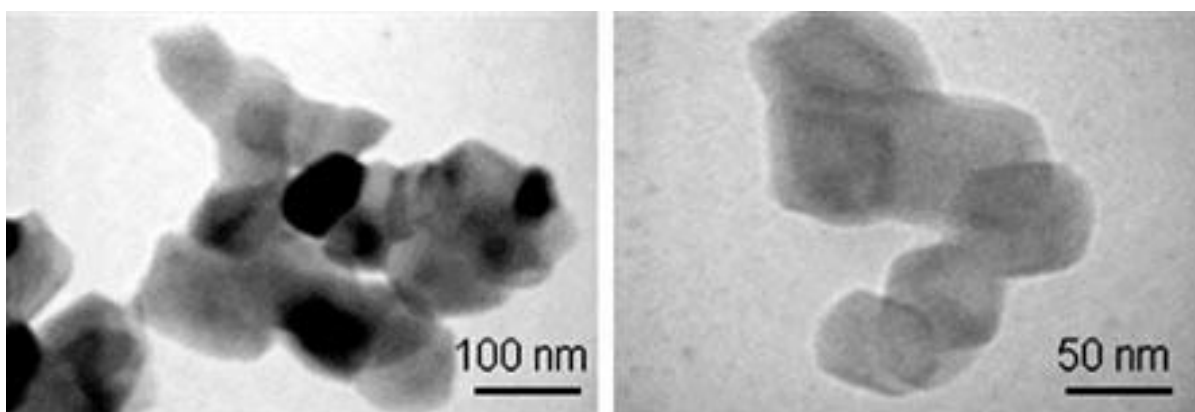
tutuvchi erituvchi odatda suv yoki suvli eritma hisoblanadi. Shuningdek bunda spirt ham ishlatilishi mumkin.

Gel bu – 3 o‘lchamli o‘zaro bog‘langan g‘ovak qattiq material bo‘lib, u suyuqlik muhitida idish chegarasigacha tarqaladi. Agar qattiq to‘r kolloid zol zarrachalaridan iborat bo‘lsa, unga kolloid deyiladi. Agar qattiq to‘r sub-kolloid zarrachalardan tuzilgan bo‘lsa, bunday gel polimer deyiladi. Polimer Flori bo‘yicha [10] molekulalar guruhi bo‘lib, bu tuzilishni “bir qancha elementar birlik takrorlanishidan” hosil bo‘ladi. Anorganik zol va gellarning juda ko‘p turlari bo‘lib, ularning eng asosiy klassifikatsiyasi Flori tomonidan berilgan.

Zol – gel zarrachalari o‘lchamlari bir – biridan farq qiladi. Buni 1.1– rasmdan ham ko‘rish mumkin:

5 nm

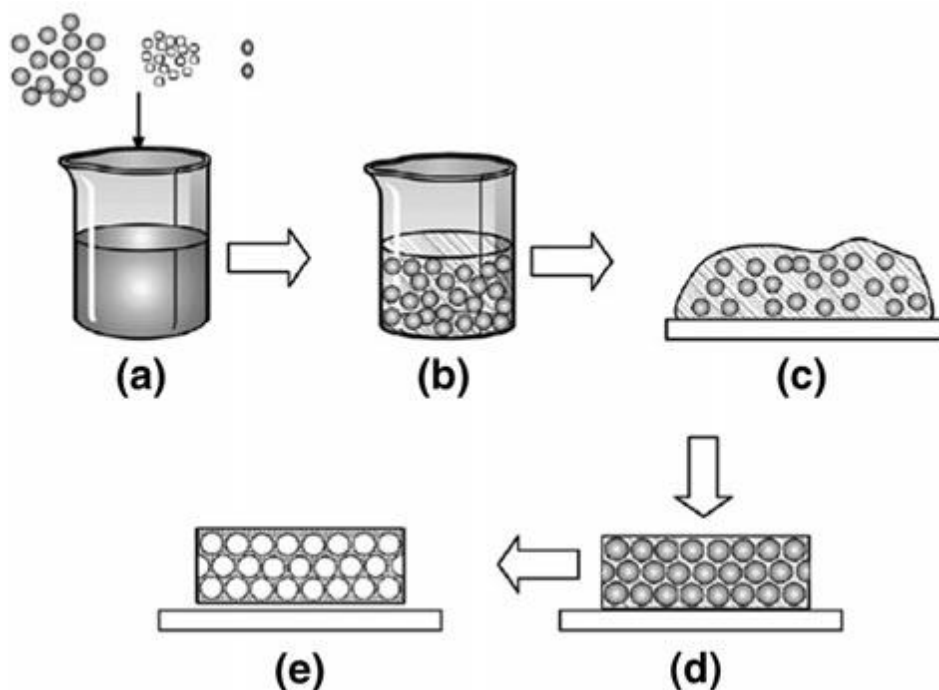
10 nm



1.1- rasm. Zol – gel zarrachalarining o‘lchamlari

Zolning tabiati qattiq to‘r va suyuq muhitning birgalikda mavjud bo‘lishiga bog‘liq. Bu muvozanatga bir qancha ta’riflar berish kerak. Suyuqlik qattiq to‘r yacheykasida bo‘lib, u o‘z-o‘zidan oqmaydi va qattiq to‘r bilan termodinamik muvozanatda bo‘ladi. Agar suyuqlik asosan suvdan iborat bo‘lsa, unga mos gel akvagel (yoki gifdrogel) deyiladi. Agar suyuqlik spirt molekulalaridan iborat bo‘lsa, bunday gelga alkogel deyiladi. Agar ko‘pchilik suyuqlik olib tashlansa kserogel yoki aerogel deyiladi.

Gel dastlabki zol qotib gomogen dispersiya yuz berganda hosil bo' ladi. Bu jarayon gellanish deyiladi va materialda gomogen tuzilish buzilishi oldini oladi. Zol yoki eritma kolloid (yoki polimer) gelga gellanish nuqtasida aylanishi mumkin [11]. Amalda bu nuqtada zol qovushqoq suyuqlikdan birdaniga gel qattiq holatga o' tadi. Gellanish nuqtasi, zol va gelning bu nuqta yaqinidagi xossalari "yangi kritikal hodisa nazariyasi" tuzilishida xarakterlanadi (1.2-rasm).

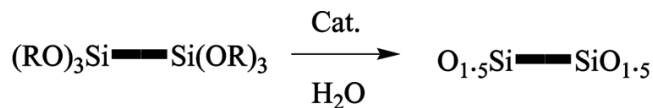


1.2-rasm. Gellanish jarayoni.

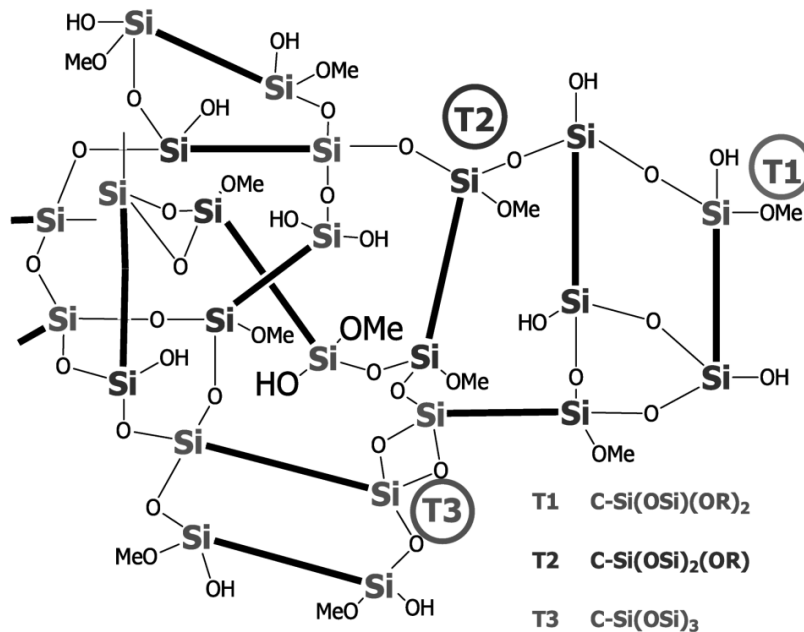
G'ovak materialni quritish bir qancha bosqichlarni o' z ichiga oladi. Dastlab bunda material undagi suyuqlik hajmiga teng hajmda kichrayadi va suyuq-gaz faza faqat materialning sirt yuzasida qoladi. Ikkinchi bosqich material kichrayish uchun qattqlik qilganda boshlanadi. Bunda suyuqlik g' ovaklikning ichiga so' rilib, yuza sirt yaqinida g' ovakliklar qoldiradi. Hatto havo g' ovakliklarni egallasa ham, suyuqlik oqimi tashqariga kam miqdorda oqib turadi. Oxir-oqibatda suyuqlik g' ovakliklarga qamalib qoladi va bug' latish faqat suyuqlikni material ichida u tomondan bu tomonga harakatiga sabab bo' ladi.

Quritishning bosqichlarini biz quyida qisqacha bayon qilamiz:

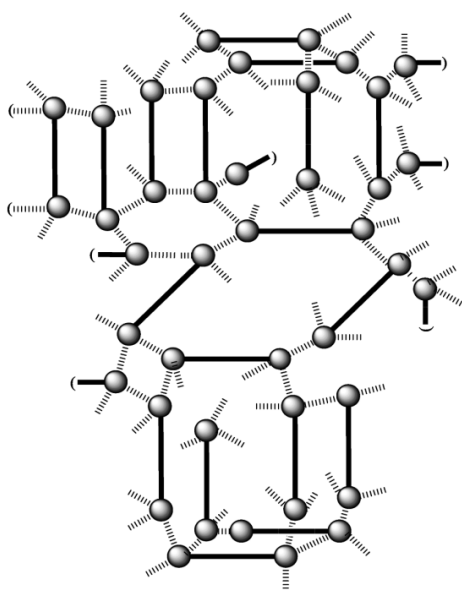
1. O' zgarma tezlik davri.



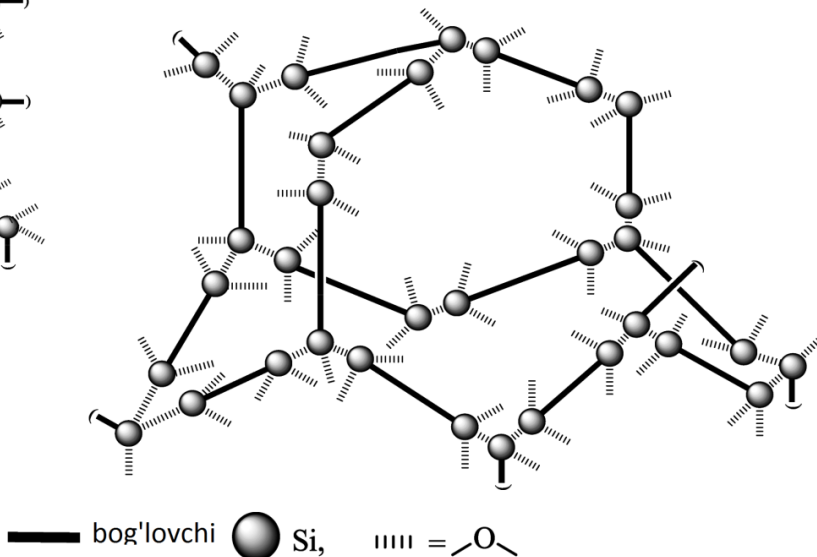
Molekula qismlarining notekis joylashishi



Parallel qismlarning joylashishi



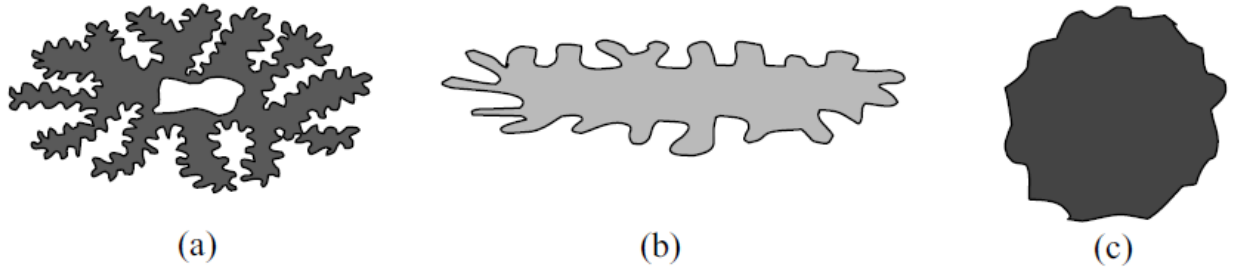
Adamantine tipida joylashish



1.3-rasm. Taxlanishning uch xil ko' rinishi

Bug' latishning bu bosqichi o' zgarma tezlik davri deyiladi. Chunki bu davrda bug' lanish tezligi vaqtga bog' liq emas. Bug' lanish tezligi bunda ochiq idishdan suyuqlik bug' lanishiniki bilan teng va u 1.3-rasmda keltirilgan. Bug' lanish yezligi yuza tuzilishiga qarab ozgina farq

qilishi mumkin. Masalan, qum tepaliklar quriganda, ho' llangan yuza tekis yuzaga qaraganda tezroq quriydi. Bunda suyuqlikning taqsimlanishi 1.4- rasmda keltirilgan.



1.4-rasm. G' ovakligi turlicha bo' lgan gellar.

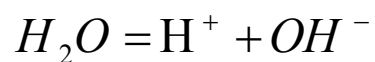
a) ichki va tashqi g' ovak, b) tashqi g' ovak va c) zich.

Bu yerda kimyoviy potensial μ botiq menisknikiga teng.

Bo' lmasa, quyuqlik bir potesialdan ikkinchisiga oqib ketadi.

1.2. Eritma muhiti va uni aniqlash usullari

Toza suv kuchsiz elektrolit sifatida oz bo' lsada ionlarga dissosilanadi:



Bir molekula suvdan bitta H^+ va bitta OH^- ionlari hosil bo'lsa, 1 l suvda 10^{-7} mol H_2O dissosilanganda 10^{-7} g-ion H^+ va 10^{-7} g-ion OH^- hosil bo' ladi.

Massalar ta'siri qonuniga muvofiq suvning dissosilanish konstantasi:

$$k = \frac{[H^+][OH^-]}{[H_2O]} = 1,8 \cdot 10^{-16}$$

Suvda dissotsialanmagan molekular soni $[H^+]$ va $[OH^-]$ ga nisbatan g'oyat ko' p bo' lgani uchun $[H_2O]$ ni o' zgarmas miqdor deyish mumkin, 1 l suvda $\frac{1000}{18} = 55,56 \text{ mol}$ suv bor.

$$[H^+][OH^-] = k \cdot [H_2O] = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56$$

Shuning uchun bu konstanta *suvning ion ko' paytmasi* deyiladi va K_{H_2O} holida yoziladi.

$$[H^+][OH^-] = k_{H_2O} = 1,8 \cdot 10^{-16} \cdot 55,56 = 10^{-14}$$

$$[H^+] = [OH^-] = \sqrt{1 \cdot 10^{-14}} = 10^{-7}$$

Shunday qilib, 1l suvda $[H^+]$ ham $[OH^-]$ ham 10^{-7} ga teng bo' ladi. Demak $22^\circ C$ da suvning ion ko' paytmasi 10^{-14} ga teng bo' lib, shu haroratda o' zgarmas miqdordir.[12]

Toza suvda $[H^+][OH^-] = 10^{-14}$ va $[H^+]$ ionlarning konsentrasiyalari esa teng shuning uchun suv neytral moddadir. Suvdagi har qanday eritmalarida $[H^+]$ va $[OH^-]$ konsentrasiyasi o' zgarishi mumkin, shuning uchun suv neytral moddadir. Suvdagi har qanday eritmalarida $[H^+]$ va $[OH^-]$ konsentrasiyasi o' zgarishi mumkin, lekin ularning ko' paytmasi o' zgarmaydi.

Agar suvda biror modda eritilganda $[H^+]$ va $[OH^-]$ ionlarning konsentrasiyasi teng bo' lsa eritma neytral bo' ladi. Suvga kislota qo' yilsa,

unda $[H^+]$ konsentrasiyasi oshib ketadi. Lekin $[H^+]$ va $[OH^-]$ konsentrasiyalarining ko' paytmasi o' zgarmas bo' lgani uchun $[H^+]$ konsentrasiyasi ko' payganda $[OH^-]$ konsentrasiyasi kamayadi.[13] Bunda $[H^+]$ ning konsentrasiyasi 10^{-7} dan katta bo' ladi. Bunday eritmaning muhiti kislotali bo' ladi.

$[H^+] = [OH^-]$ – Neytral muhit

$[H^+] > [OH^-]$ – Kislotali muhit

$[H^+] < [OH^-]$ – Ishqoriy muhit

Har qanday eritmada $[H^+][OH^-]=10^{-14}$ bo' lganidan, uning muhitini aniqlash uchun $[H^+]$ ning yoki $[OH^-]$ konsentrasiyasini bilish kifoya. Eritma muhitini odatda $[H^+]$ ning konsentrasiyasi bilan ifodalash qabul qilingan.

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

$[H^+] > 10^{-7}$ - ishqoriy muhit

$[H^+] < 10^{-7}$ - kislotali muhit

Agar eritma $[H^+] = 10^{-5}$ bo' lsa, $[OH^-]$ ni hisoblash mumkin: $[OH^-] = 10^{-9}$, bunda muhit kislotali bo' ladi.

Agar eritmada $[H^+] = 10^{-9}$ bo' lsa $[OH^-] = 10^{-5}$ bo' ladi, bunda muhit ishqoriy bo' ladi.

Vodorod ko' rsatkich (pH). Yuqoridagi kichiq sonlarni ishlatish noqulay bo' lganligi uchun, $[H^+]$ ionlar konsentrasiyalari o' nlik logarifmining teskari manfiy qiymati ishlatiladi va *pH* bilan belgilanadi, pH ko' pincha *vodorod ko' rsatkich* deb ataladi[14].

$$pH = -\lg[H^+]$$

Masalan: $[H^+] = 10^{-7}$ bo' lsa, u holda $pH = -\lg[10^{-7}] = -(-7) = 7$ bo' ladi, bu muhit ishqoriy bo' ladi. Neytral muhit $[H^+] = 10^{-3}$ bo' lsa $pH = -\lg[10^{-3}] = -(-3)$

=3 bo' ladi, bu eritmaning muhiti kislotalidir. $[H^+]=10^{-9}$ bo'lsa $pH = -\lg[10^{-9}] = -(-9) = 9$ bo' ladi, bu muhit ishqoriy bo' ladi.

Biror eritmada $pH=5$ bo'lsa $pOH=9$ bo' ladi.

Eritmalarni umuman kimyoviy reaksiyalarni o'rganishda reaksiya muhiti, ya'ni pH katta ahamiyatga ega.

Eruvchanlik ko'paytmasi. Ma'lumki, qattik moddalarning erish jarayonida to'yingan eritma hosil bo'lishida eruvchi modda bilan uning eritmada molekulalari o'rtasida muvozanat vujudga keladi. Elektrolitlar eriganda eritmaga molekulalar emas, balki ionlar o'tadi. Masalan, tuzning to'yingan eritmasida tuz kristallari bilan eritmaga o'tgan ionlar o'rtasida muvozanat vujudga keladi. Kam eriydigan bariy sulfat $BaSO_4$ ning to'yingan eritmasida quyidagi muvozanat holati vujudga keladi:



Bu jarayonning muvozanat konstantasi quyidagi ko'rinishga ega bo' ladi:

$$K_{\text{muv.}} = \frac{[Ba^{2+}][SO_4^{2-}]}{[BaSO_4]}$$

yoki

$$K_{\text{muv.}}[BaSO_4] = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}]$$

To'yingan eritmada $[BaSO_4]$ ayni haroratda o'zgarmas qiymatga egaligini e'tiborga olinsa, $K_{\text{muv.}} \cdot [BaSO_4]$ ifodani eruvchanlik ko'paytmasi (EK) deb ataladi[16].

$BaSO_4$ ning to'yingan eritmasi uchun EK quyidagicha yoziladi:

$$EK(BaSO_4) = [Ba^{2+}][SO_4^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-10} (t=25^\circ C)$$

Yomon eriydigan elektrolitning to'yingan eritmasidagi ionlar konsentratsiyalari ko'paytmasiga eruvchanlik ko'paytmasi deyiladi.

Eruvchanlik ko' paytmasi qiymatidan foydalanib, ayni elektrolitning umumiy eruvchanligini hisoblab topish mumkin[17].

$$C \text{ (mol/l)} = EK$$

Kimyoviy reaksiyada ishtirok etuvchi ionlar konsentratsiyalari ko' paytmasi eruvchanlik ko' paytmasi qiymatidan kata bo'lsa, yomon eruvchi modda cho'kmasi hosil bo'ladi[18].

Toza suvda vodorod va gidroksid ionlarining konsentratsiyalari teng bo'lib, pH=7 ga teng. Agar suvda tuz eritilsa, suvning dissotsilanish muvozanati vodorod va gidroksid ionlarining konsentratsiyalari o'zgarishi hisobiga buzilishi mumkin va pH=7 dan o'zgaradi. pH ning o'zgarishi tuz molekularining gidrolizga uchraganligini bildiradi[19].

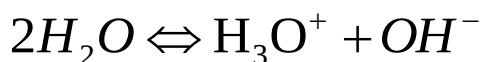
Eritmalarning vodorod ko'rsatkichi (pH) odatda indikator yordami bilan aniqlanadi. Agar erituvchi suv bo'lsa, erigan moddalar bilan suv orasida almashinuv reaksiyalari sodir bo'ladi va moddalar parchalanadi.

Bu jarayon *gidroliz* deb ataladi. Bunda erigan modda molekulasini parchalanib, suv ionlari bilan, ya'ni $[H^+]$ va $[OH^-]$ bilan yoki ham H^+ bilan, ham OH^- bilan reaksiyaga kirishadi, buning natijasida molekular bilan suv ionlari orasidagi muvozanat buzilib, suvning dissotsialanishi ancha davom etadi.

Tuzning ionlari suvning H^+ ionlari bilan biriksa, eritma suvning $[OH^-]$ ionlari konsentratsiyasidan oshib ketadi. Eritma ishqoriy muhitga ega bo'ladi.

Agar, aksincha bo'lsa, eritmaning muhiti kislotali bo'lib qoladi. Ba'zi tuzlar borki, umuman gidrolizlanmaydi va suv bilan reaksiyaga kirishmaydi[20].

Tuz ionlari bilan suv orasida bo'ladigan, odatda kuchsiz elektrolit (kuchsiz kislota, kuchsiz asos va asosli yoki kislotali tuz) hosil bo'lishiga olib keladigan o'zaro ta'sir *tuzlar gidrolizi* deb ataladi. Gidroliz natijasida suvning dissosilanish muvozanati o'ng tomonga siljiydi:

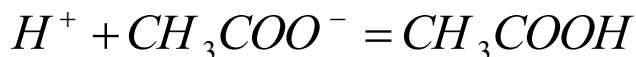


Tuzlarning qanday tipda gidrolizlanishi ularni hosil qilgan kislota bilan asosning kuchiga bog'liq bo' ladi.

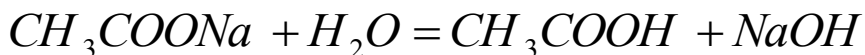
1. Kuchsiz kislota va kuchli asosdan hosil bo' lgan tuz suvda gidrolizlanadi, eritma ishqoriy xossaga ega bo' ladi



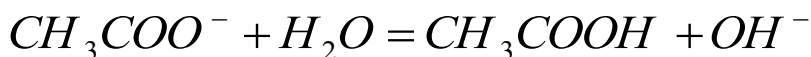
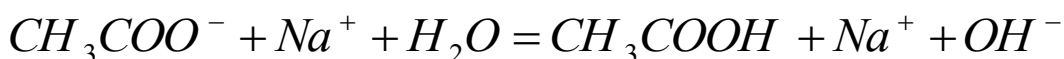
$H_2O = H^+ + OH^-$ bu yerda Na^+ suvning $[OH^-]$ ionlari bilan birikmaydi. NaOH kuchli elektrolit hosil bo' lishi kerak edi, lekin u eritmada hamisha ionlar holida bo' ladi. Ammo tuzning asetat CH_3COO^- ioni suvning $[H^+]$ ionlari bilan birikadi.



bu kuchsiz kislotadir u oz dissotsialanadi. Natijada eritmadagi $[OH^-]$ ionlari $[H^+]$ ionlaridan ortiq bo' lgani uchun eritma muhiti ishqoriy bo' ladi: CH_3COOH gidrolizining molekulyar tenglamasi:

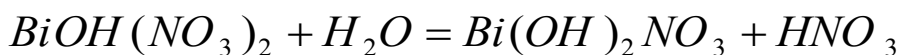


ionli tenglamasi

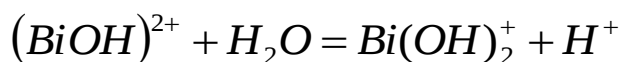
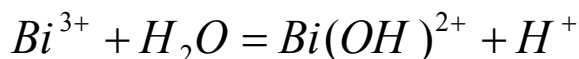


bu tenglamalardan ortiqcha $[OH^-]$ borligi, muhitning esa ishqoriy bo' lishi ko' rinib turibdi.

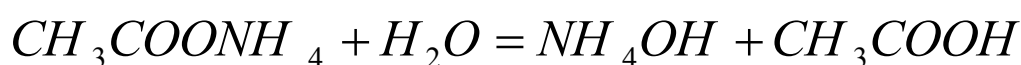
2. Kuchli kislota va kuchsiz asos dan hosil bo' lgan tuz gidrolizlanadi, eritma muhiti kislotali bo' ladi.



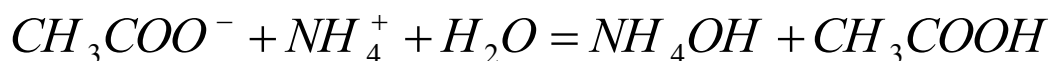
ionli tenglamasi



1. Kuchsiz kislota va kuchsiz asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizlanadi. Bunda eritma muhiti kislotaning yoki asosning bir oz kuchliligiga qarab kuchsiz kislotali yoki kuchsiz ishqoriy bo' ladi. Agar kislota va asosli dissotsialanish darajasi teng bo'lsa eritma muhiti neytral bo' ladi.



ionli tenglamasi



4. Kuchli kislota va kuchli asosdan hosil bo'lgan tuzlar gidrolizga uchramaydi.

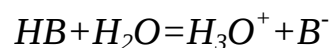
Gidrolizlanish darajasi. Gidroliz qaytar jarayon bo'lganligi sababli uni massalar ta'siri qonuni asosida talqin qilish mumkin. Uni miqdoriy jihatdan Harakterlash uchun gidrolizlanish darajasi degan tushuncha kiritilgan. Gidrolizlangan tuz molekulalari sonining eritilgan tuz molekulalar soniga bo'lgan nisbati, tuzning *gidrolizlanish darajasi* deb ataladi va h bilan belgilanadi.

$$h = \frac{\text{gidrolizlangan tuz molekulalari soni}}{\text{eritilgan tuz molekulalari soni}}$$

Tuzlarning gidroliz darajasi tuzning tabiatiga, eritma konsentrasiyasiga va haroratga bog'liq. Kuchsiz asos va kuchsiz kislotadan hosil bo'lgan tuzlarning gidrolizlanish darajasi ayniqsa katta bo' ladi[21]. Harorat ko' tarilganda gidroliz darajasi ortadi, chunki suvning $H_2O = H^+ + OH^-$ muvozanati o' ngga siljiydi.

Ba'zan tuzlarning odatdagi sharoitda bormaydigan gidroliz bosqichlari yuqori haroratda sodir bo' ladi.

Umumiy holda, kuchsiz bir asosli kislota Brensted-Louri nazariyasiga muvofiq tenglama bo'yicha dissotsilanadi:



Bu tenglikning haqiqiy termodinamik doimiysi

$$K = \frac{a(H_3O^+)a(B^-)}{a(HB)a(H_2O)}$$

Bu yerda faolliklar muvozanatdagi holat uchun yozilgan. Yuqorida ko'rilganidek, bu ifodani ham quyidagicha yozamiz:

$$K_{a(H_2O)} = \frac{a(H_3O^+)a(B^-)}{a(HB)}$$

Avvalgidek, ikkita doimiy son K va $a(H_2O)$ ko'paytmasini $T = \text{const}$ uchun $K_a = K \cdot a(H_2O) = \text{const}$ deb belgilab,

$$K_a = \frac{a(H_3O^+)a(B^-)}{a(HB)}$$

yoki taqriban

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]}$$

Bu yerda barcha konsentratsiyalar muvozanat holatga tegishli. K_a – kattaligini kislota dissotsiatsiya (ionlanish) doimiysi yoki oddiyroq qilib kislotalik doimiysi deb ataladi.

Aksariyat kuchsiz kislotalarning K_a qiymatlari juda kichik bo'lgani uchun ular ko'rsatkichlarda ifodalanadi:

$$pK_a = -\lg K_a$$

K_a qiymati qanchalik katta bo'lsa, ya'ni pK_a ko'rsatkichi qanchalik kichik bo'lsa, kislotalning kuchi shunchalik katta bo'ladi.

Bir negizli HB kislotalning dastlabki konsentratsiyasi C_a , dissotsiatsiya darajasi α ga teng bo'lsin. Unda $[H_3O^+] = [B^-] = \alpha C_a$ HB ning muvozanat konsentratsiyasi $[HB] = C_a - \alpha C_a = C_a(1 - \alpha)$ bo'lib, muvozanatdagi konsentratsiyalarni yuqoridagi ifodaga qo'ygacha ko'rinishda ega bo'ladi.

$$K_a = \frac{[H_3O^+][B^-]}{[HB]} = \frac{\alpha^2 C_a^2}{C_a(1 - \alpha)} = \frac{\alpha^2 C_a}{1 - \alpha}$$

Agar konsentratsiya C_a o'rniga uning teskari qiymati, ya'ni $1/\text{mol}$ da ifodalangan suyultirish V , $V = 1/C_a$ qo'yilsa, K_a quyidagi ko'rinishga keladi:

$$K_a = \frac{\alpha^2}{V(1 - \alpha)}$$

Bu nisbat va quyidagicha formulaga ega bo'ladi

$$K_a = \frac{\alpha^2 C_a}{1 - \alpha}$$

kuchsiz binar elektrolitlar uchun Ostvaldning suyultirish qonunini ifodalaydi. $\alpha \ll 1$ bo'lganda (aksariyat analitik tizimlarga xos):

$$K_a \approx \alpha^2 C_a, \alpha = (K_a/C_a)^{1/2}.$$

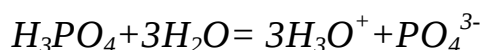
Shu kabi aytish mumkinki, umumiy holda istalgan tarkibli $K_n A_m$ kuchsiz elektrolit uchun

$$K_n A_m = nK^{m+} + mA^{n-}$$

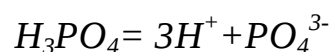
Ostvaldning suyultirish qonuni quyidagi ko‘rinishda ifodalandi:

$$K = n^n \cdot m^m C^{m+n-1} \frac{\alpha^{m+n}}{1-\alpha}$$

Bu yerda C – kuchsiz elektrolitning dastlabki konsentratsiyasi. Masalan, 3+1 ionlarga ajraluvchi



ortofosfat kislota uchun (n=3, m=1), sodda holda



Quyidagini yozish mumkin

$$K = 3^3 \cdot 1^1 C^{1+3-1} \frac{\alpha^{1+3}}{1-\alpha} = \frac{27c^3 \alpha^4}{1-\alpha}$$

Binar elektrolitlar uchun yuqoridagi ifoda soddalashib quyidagi holiga keladi. $\alpha \ll 1$ bo‘lganda

$$K \approx n^n \cdot m^m C^{m+n-1} \alpha^{m+n}$$

Bir negizli HB kislota eritmasining pH qiymatini hisoblaydigan formulani keltirib chiqaramiz.

Vodorod ionlarining muvozanatdagi konsentratsiyasi:

$$[H_3O^+] = \alpha Ca = (Ka/Ca)^{1/2}.$$

Bundan

$$pH = -\lg[H_3O^+] = -\lg(KaCa)^{1/2} = -0,5(\lg Ka + -\lg Ca) = -0,5(pKa - pCa) \text{ va } -\lg Ca = pCa$$

belgilashlarni qo‘llab

$$pH = 0,5(pKa + pCa)$$

ixcham ko‘rinishdagi ifodani hosil qilamiz.

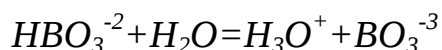
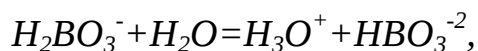
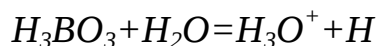
Demak, kuchsiz bir asosli kislota eritmasining pH muvozanat qiymatini hisoblash uchun mazkur kislotalik doimiysi K_a va dastlabki konsentratsiyasi C_a larni bilish kifoya. Dastlabki konsentratsiyasi 0,01 mol/l bo‘lgan sirka kislotasi eritmasining pH qiymatini xisoblaymiz. Xona xaroratida sirka kislotasining $K_a=1,75 \cdot 10^{-5}$ va $pK_a=4,76$.

Oxirgi formulaga asoslanib,

$$pH=0,5(pK_a+pC_a)=0,5(4,76-\lg 0,01)=0,5(4,76+2)=3,38$$

ana shunday mulohazalarni istalgan kuchsiz ko‘p asosli kislotalarni eritmadagi muvozanatlariga tatbiq etish mumkin.

Ko‘p negizli kislotalar bir necha bosqichda dissotsilanadi va har bir bosqich o‘zining muvozanat doimiysi – kislotali bosqichli dissotsiatsiya doimiysi bilan tavsiflanadi. Masalan, ortoborat kislota H_3BO_3 eritmasida uch bosqichli muvozanat qaror topadi. Har bir bosqichni $25^\circ C$ dagi muvozanat doimiysi quyidagicha:



Keyingi bosqichning dissotsiatsiya doimiysi avvalgi bosqichning dissotsiatsiya doimiysidan bir necha tartibga kichik.

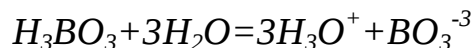
Barcha bosqichlar dissotsiatsiya doimiylarining ko‘paytmasi kislotalaning to‘liq dissotsiatsiya doimiysi deyiladi.

$$K_1 \cdot K_2 \cdots K_n = K$$

Ortoborat kislotasi uchun bu qiymat

$$K_1 \cdot K_2 \cdot K_3 = K = \frac{[H_3O^+]^3 [BO_3^{3-}]}{[H_3BO_3]} = 2,04 \cdot 10^{-36}$$

Bo‘lib, quyidagi muvozanatning umumiy tavsifi bo‘ladi:



Eritma muhitini o‘lchash bir qancha usullarda amalga oshiriladi. Bulardan eng keng qo‘llaniladiganlari sifatida elektrokimyoviy va optik usullarni keltirish mumkin. pH metrlarning ishlashi eritmada vodород va gidroksil ionlarining konsentratsiyasining o‘zgarishi potensial o‘zgarishiga olib kelishiga asoslangan. Bunday sensorlar o‘zining yuqori aniqligi va tezligi bilan ajralib turadi.

1.5-rasmda shunday pH-metrlardan birining rasmi keltirilgan.



1.5-rasm. pH-metr.

1.3. Optik pH sensorlarining ahamiyati

Hozirgi ko'pchilik zamonaviy zol-gelga asoslangan sensorlar pH ni aniqlashga bag'ishlangan bo'lib, bu ko'pchilik pH indikator bo'yoqlarning xilma-xilligidan va g'ovak zol-gel shishadan protonlarning oson diffuziyalanishidan kelib chiqadi. Optik pH sensorlar mavjud pH elektrodligiga nisbatan elektromagnit xalaqit beruvchilarning osongina oldini olish va bundandan shovqin-signal nisbatining juda ustunligiga erishish orqali ta'minlanadi. Tipik optik pH sensorlar qisqa pH intervalini aniqlasada, uzoq yashash vaqtiga ega. Shuning uchun qaytarlik va tez javob vaqti, chidamlilik, arzonlik va havfsizlik, oson miniaturalashtira olish mumkinligi va mexanik bardoshlilik kabi xususiyatlarga ega. Bunday sezuvchi asboblari pH indikatorni zol-gel matritsaga oson biriktirib chiziqli harakterga erishish mumkin[22].

Erituvchi tarkibi, pH, qutbliligi va qovushqoqlik zol-gel barqarorligi va dopant (biriktirilayotgan molekula)-matritsa ta'siri kabi xossalarga kuchli ta'sir qiladi. G'ovakliklar o'zaro erituvchi bilan to'lgan kanalchalar orqali bog'langan. G'ovaklik va kanalchalar zol-gel jarayoning keyingi bosqichlarida ham o'zgarishga uchrashi mumkin. Bu o'zgarishlar ferment kabi dopant biomolekulalarning reaksiya qobiliyatiga kuchli ta'sir qiladi. Zol-gel kimyoviy va biokimyoviy sensorlar ishlab chiqish uchun uzoq vaqtda chidamlilikni ta'minlash juda muhim hisoblanadi.

Odatdagi to'liqin uzatgichsiz optik sensorlar zol-gel matritsaga pH sezuvchi bo'yoq biriktirilgan bo'lib, fluoressensiya yoki absorbsiyani o'lchashga asoslangan.

Odatdagi pH indikator zol-gel yupqa qatlamga biriktirilgan optik pH sensorlar.

<i>pH indikator</i>	<i>Zol-gel tarkibi</i>	<i>pH oralig'i</i>	<i>Javob vaqti</i>	<i>Aniqlash qoidasi</i>
Aminofloressen	TMOS	4,0-9,0	90s	Fluoressensiya
10-(4-amino fenil)- 5,15demizitilkorrol	TEOS	2,7- 10,3	<120s	Fluoressensiya
Bromkrezol yashili	TEOS-MTES	7,0- 10,0	106s	Absorbsiya
Bromkrezol yashili	TEOS- MTMS/BTMS/PTMS	5,0-8,0	<60s	Absorbsiya
Karbosifluoressen	TMOS	6,0-7,5	<1s	Absorbsiya
Krezol qizili	TEOS- MTMS/BTMS/PTMS	7,0- 11,0	<60s	Absorbsiya
Dimetil sarig'i	TEOS-MTES	2,9-4,0	200s	Absorbsiya
DPO	TEOS	3,0-7,0	4,5min	Fluoressensiya
Erioxrom sianin	TMOS	6,0-8,0; 10-12	-	Lyuminessensiya
Eu-Tb kompleksi	TMOS	6,0-8,0	100s	Lyuminessensiya
Eu-kompleksi BTB	TMOS	5,0-9,0	100s	Fluoressensiya
Fenol qizili	TEOS-PTES	6-12	<20s	Absorbsiya
Ru-(II)polipiridil	TEOS	3,0-9,0	-	Fluoressensiya
TRH-Bromtimol ko' ki	TEOS	-	-	Fluoressensiya

Bu yerda BTMS-izobutiltrimetoksisilan DPO-4-(p-N,N-dimetilaminofenilmetinil)-2-5- oksazon; MTES-metiltrioksisilan; MTMS-metiltrimetoksisilan; PTES-feniltrioksisilan; PTMS-feniltrimetoksisilan; TRH-texas qizil gidrazid.

Zol-gel plenkalarning osonligi ularning optik tolalar va plastinkalar yordamida ko'plab pH sensorlar yaratilgan bo'lib, ular 1.1-jadvalda umumlashtirilgan. Kelayotgan yorug'lik yo' naltirib qolinib, ma'lum miniaturalashtirishga erishiladi va biologik namunalar yoki *in situ* boshqarib nazorat qilinganda namunalarning shaffofligi zol-gel qo'llanganda unchalik muhim emas. Jadvalda tasvirlangandek ko'pchilik optik pH sensorlar boshqa sensorlarga qaraganda kengroq pH chegarasiga va kamroq javob vaqtiga ega. Masalan Suah va boshqalar tomonidan taklif qilingan optik tolali sensor bromfenol ko'ki zol-gel materialga biriktirilgan bo'lib, pH 2,0-12,0 gacha o'lchash imkonini beradi[23]. Zol-gel qatlamlarni optik tolaga biriktirib *in vivo* aniqlashlarda qo'llashdan oldin sterillanishi kerak. Miniaturalashgan pH sensorlar Mak Kuloch va Uttamchandani tomonidan yaratilgan bo'lib, fluoressin bo'yog'ining submikrometr optik tola yuzasiga zol-gel plenkaga biriktirilgan va biologik namunalardagi pH ni monitor qilishda qo'llangan[23]. Grant va Glas tomonidan taklif qilingan optik pH sensor SNARF-1C zol-gelga biriktirilgan va qonning pH qiymatini aniqlashga ishlatiladi[24]. Boshqa bir sensor keng pH chegarasida chiziqli javob berishi bilan birgalikda bitta zol-gel materialga bir qancha pH indikatorlari biriktirilgan[25]. Ko'pchilik qatlamli sensor orqali sezgirlikni 70% gacha oshishi ham bayon qilingan.

Jadval -1.2

Zol-gel plenkaga biriktirilgan pH sensorlar

<i>pH indikator</i>	<i>Zol-gel tarkibi</i>	<i>pH chegarasi</i>	<i>Yashash vaqti/ Barqarorlik</i>	<i>Aniqlash qoidasi</i>	<i>Adabi-yot</i>
Bromkrezol	MTES	4,5-8,2	2 kun	Absorbsiya	[30]

qizili					
Bromfenol ko' ki	TEOS	3,0-6,0	12 kun	Absorbsiya	[31]
Bromfenol ko' ki	TEOS+MTES	7,0- 10,0	-	Absorbsiya	[32]
Bromfenol ko' ki	TEOS	3,0-8,0	-	Absorbsiya	[33]
Bromfenol ko' ki	TEOS+Triton X-100	4,0-7,5	-	Absorbsiya	[35]
Bromfenol ko' ki	TEOS	2,0- 12,0	-	O' tkazish	[36]
Krezol qizili	TEOS	6,5- 11,0	-	Absorbsiya	[37]
Fluoressin	TEOS	3,0- 10,0	-	Fluoressensi ya	[38]
Fluoressin	TEOS	7,0- 11,0	<1 hafta	Fluoressensi ya	[39]
Fluoressin	TEOS+APT ES+PDMS	4,5-8,0	2 hafta	Fluoressensi ya	[41]
HPTS	TEOS+APT ES+PDMS	6,0-8,5	12 oy	Fluoressensi ya	[43]
Fenol qizili	TEOS	7,5- 11,5	-	Absorbsiya	[50]

Bu yerda APTES–3-aminopropiltretoksisilan; CTAB – setiltrimetilammoniybromid; HPTS – piranin; PDMS – polidimetilsiloksan; SNARF-1C – seminaftorodamin-1 karboksilat.

Kislota-asosli indikatorlarning silikat zol-gel yupqa qatlamga biriktirilgan holda qo' llash ayniqsa yuqori kislotalik darajasini o' lchashda kuzatish mumkin. Bunday sensorlar kuchli kislotalar, yuqori zaharli va korroziyali va

arzon mavjud titrlashda ishlatiladigan sanoat sohalorida ishlatiladi. Allain va boshqalar bromkrezol qizilini Pyrex shisha qatlamlariga biriktirib HCl konsentratsiyasini keng chegarada (1-11M) va kichik javob vaqti (1s) bilan aniqlashda ishlatishdi[26]. Noir va boshqalar HNO₃ ni atom obektlarida qayta ishlash jarayonida keng konsentratsiyada aniqlashda ishlatish uchun xromoksan sianin R bilan zol-gelga biriktirib qo' llashdi[27-28]. Shamsipur va Azimi rodamin B va safranin T ni g'ovak zol-gel plenkaga biriktirib HCl va HNO₃ in the range of 1 to 9M[26]. Fenol qizilini ORMOSIL plenka (TEOS+PTES) ga biriktirib HCl ni gaz/eritmada aniqlovchi optik sensor tayyorlashgani Vang va boshqalar tomonidan e'lon qilindi[29]. Bu asbob nam HCl gazini 12 ppm gacha, eritmada 0,1-6M gacha oraliqda aniqlash imkonini berishi bilan birgalikda 40 s javob vaqti va 1 yildan ziyod ishlatish vaqtiga ega. Yaqinginda Karmona va boshqalar bu asboblarni tarixiy obidalarni saqlashda muhim bo' lgan atrof-muhit kislotalik monitoringiga ishlatishni taklif qilishdi[30]. Xlorfenol qizili zol-gel plenkaga biriktirilib atmosfera gazlarining pH qiymati, shu bilan birga SO₂ konsentratsiyasini 10 ppm konsentratsiyagacha aniqlash imkonini beruvchi sensor bayon qilingan[31]. Garsia-Heras va boshqalar 2-[4-(dimetilamino)fenilazo]benzoy kislota g'ovak sol-gelga biriktirib tayyorlangan sensor Krakovda (Polsha) havoning kislotalik darajasini aniqlashda ishlatilgan. Sensorning aniqlash chegarasi SO₂ gazi uchun 10 g/m³ va pH aniqlik darajasi 0,05 ga teng. Bu natija bir kundan keyingi o' lchashlarda olingan.

Bir qancha zol-gel plenkali pH sensorlar ammiak monitoringi uchun qo' llangan. Lobnik va Volfbes erigan ammiakni uzluksiz aniqlovchi optik sensor yaratish uchun aminofluoressinni ORMOSIL, TMOS va difenildimetoksisilan sopolimeriga biriktirishdi[32]. Dinamik soha 1-20 ppmgacha bo' lib, distillangan suvda 6 oydan uzoq saqlash mumkin bo' lgan. Malins va boshqalar yassi tuzilishli ammiak sensorini atrof-muhit monitoringi uchun syanin bo' yog'ini zol-gel plenkaga biriktirib to' la qaytar va aniqlash chegarasi 5 ppm bo' lganini e'lon qilishdi[33]. Mak Kreiz va boshqalar,

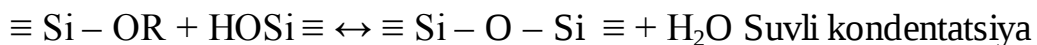
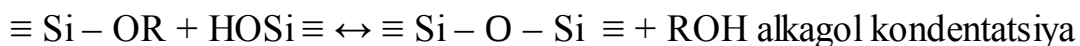
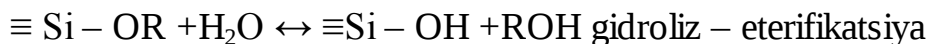
shuningdek Kao va Duan zol-gelga bromkrezol ko'kni biriktirib ammiak gazini aniqlovchi optik sensor yaratishdi[34].

Shuning uchun so'nggi yillarda juda ko'p moddalar uchun optik usulda ishlaydigan sensorlar ishlab chiqishga qiziqish kuchaymoqda[35]. Bunday sensorlar odatda sezgir, qulay, tez javob beruvchi, arzon, oson miniaturalashtirib bo'ladigan va almashtirsa bo'ladigan datchiklarga ega. Shuningdek, optik tolalar va sensorlar masofadan boshqarilish, davomiy, ko'p moddani bir vaqtda aniqlay olish kabi xususiyatlarga ega. Optik sensorlar kolrimetrik – ya'ni rang o'zgarishi bilan ishlaydigan, lumoforik – ya'ni luminessent intensivligini o'lchashga asoslangan, yoki yashash vaqtini o'lchashga asoslangan sensorlarga bo'linadi.

Fluoresensiya spektroskopiyasi geterogen muhitni o'rganish uchun kuchli vosita hisoblanadi. Zol-gel membrananing fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish uchun dopant biriktirilgan membranalar fluoresensiya spektroskopiyasi yordamida tadqiq qilinadi va shunga mos ravishda kimyoviy sensorlar ishlab chiqishda foydali axborot bera oladi. Bu esa turli kompozitsiyali zol-gel jarayonlarini va ularning saqlash jarayonlarini yaxshi tushunishni talab qiladi.

Zol-gel jarayoni juda harakatchan bo'lib, tegishli suyuq zol (ko'proq kolloid) fazadan, qattiq gel fazaga o'tishini anglatadi. Bu jarayon metal alkoksidlarning gidrolizidan boshlanib, kondensatsiya va polimerlanish bilan davom etadi va zol-gel jarayoniga olib keladi.

Bunda boradigan reaksiyalarni umumiy holda quyidagicha tasvirlash mumkin:



Metall alkoksidlari suv bilan oson reaksiyaga kirishganligi uchun eng ko'p qo'llaniladiganlari alkoksilanlar -tetrametilortosilan (TMOS) va tetraetilortosilikat (TEOS) dir. Zol-gel jarayoni da aluminatlar, titanat va boratlar ham TEOS bilan birgalikda ishlatilishi mumkin. Bu jarayon ancha murakkab, chunki bog'lanmagan zanjir oraliqlarlarga ega shisha hosil bo'lishiga olib keladigan boshqa zol-gel o'tishlar mavjud.

Kislota-asosli indikatorlarning silikat zol-gel yupqa qatlamga biriktirilgan holda qo'llash ayniqsa yuqori kislotalik darajasini o'lchashda kuzatish mumkin. Bunday sensorlar kuchli kislotalar, yuqori zaharli va korroziyalı va arzon mavjud titrlashda ishlatiladigan sanoat sohalarida ishlatiladi. Allain va boshqalar bromkrezol qizilini Pyrex shisha qatlamlariga biriktirib HCl konsentratsiyasini keng chegarada (1-11M) va kichik javob vaqti (1s) bilan aniqlashda ishlatishdi[12]. Noir va boshqalar HNO₃ ni atom obektlarida qayta ishlash jarayonida keng konsentratsiyada aniqlashda ishlatish uchun xromoksan sianin R bilan zol-gelga biriktirib qo'llashdi[36]. Shamsipur va Azimi rodamin B va safranin T ni g'ovak zol-gel plenkaga biriktirib HCl va HNO₃. Fenol qizilini ORMOSIL plenka (TEOS+PTES) ga biriktirib HCl ni gaz eritmada aniqlovchi optik sensor tayyorlashgani Vang va boshqalar tomonidan e'lon qilindi[37]. Bu asbob nam HCl gazini 12 ppm gacha, eritmada 0,1-6M gacha oraliqda aniqlash imkonini berishi bilan birgalikda 40 s javob vaqti va 1 yildan ziyod ishlatish vaqtiga ega. Yaqinida Karmona va boshqalar bu asboblarni tarixiy obidalarni saqlashda muhim bo'lgan atrof-muhit kislotalik monitoringiga ishlatishni taklif qilishdi[38]. Xlorfenol qizili zol-gel plenkaga biriktirilib atmosfera gazlarining pH qiymati, shu bilan birga SO₂ konsentratsiyasini 10 ppm konsentratsiyagacha aniqlash imkonini beruvchi sensor bayon qilingan[39]. Garsia-Heras va boshqalar 2-[4-(dimetilamino)fenilazo]benzoy kislota g'ovak sol-gelga biriktirib tayyorlangan sensor Krakovda (Polsha) havoning kislotalik darajasini aniqlashda ishlatilgan. Sensorning aniqlash chegarasi SO₂ gazi uchun 10 g/m³ va pH aniqlik darajasi 0,05 ga teng. Bu natija bir kundan keyingi o'lchashlarda olingan.

Bir qancha zol-gel plenkali pH sensorlar ammiak monitoringi uchun qoʻllangan. Lobnik va Volfbes erigan ammiakni uzluksiz aniqlovchi optik sensor yaratish uchun aminofluoressinni ORMOSIL, TMOS va difenildimetoksisilan sopolimeriga biriktirishdi[40]. Dinamik soha 1-20 ppm gacha boʻlib, distillangan suvda 6 oydan uzoq saqlash mumkin boʻlgan. Malins va boshqalar yassi tuzilishli ammiak sensorini atrof-muhit monitoringi uchun syanin boʻyogʻini zol-gel plenkaga biriktirib toʻla qaytar va aniqlash chegarasi 5 ppm boʻlganini eʼlon qilishdi. Mak Kreiz va boshqalar, shuningdek Kao va Duan zol-gelga bromkrezol koʻkini biriktirib ammiak gazini aniqlovchi optik sensor yaratishdi[41]. Eʼlon qilingan natijalar arzon, sezgir va tez javob bera olishi bilan ajralib turadi.

Kislorod va boshqa gazlarni aniqlovchi optik sensorlar mavjud amperometrik asboblarga qaraganda oʻzining tezligi, arzonligi va oson zaharlanmasligi bilan ajralib turadi. Zol-gel plenkalarni optik gaz sensorlar uchun muhim boʻlib kelmoqda va nashrlarda eʼtiborga molik sezish sxemalari keltirilgan.

Soʻnggi paytlarda sensor funksiyaga ega nanokompozitlar optik gaz sensorlar sohasida qiziqarli soha sifatida qaralyapti. Bu materiallarning elektr qarshiligi yoki optik oʻtkazuvchanligi erkin elektron zichligi turlichaligi natijasida fizik sorbsiya, kimyoviy sorbsiya va tahlil qilinayotgan gazlarning katalitik reaksiyalari va material sirti (turli gazlarning yuza sirti elektr javob reaksiyasi turliligidan zol-gel plenkalarning yuza sirti juda kattaligi sensor javobini oshirishi kerak) oʻzgarishiga sabab boʻladi. Matruchi va boshqalar $\text{SiO}_2\text{-NiO}$ va $\text{SiO}_2\text{-Co}_3\text{O}_4$ nanokompozitni zol-gel usulida sintez qilishdi[42]. Zol-gel matritsaning gʻovakligi biriktirilgan funksional zarrachalarga gaz molekulalarining yetib borishini taʼminlab CO va H_2 kabi turli gazlar qarshiligining qaytar oʻzgarishini, shu bilan birga koʻrinadigan-yaqin IQ sohada CO gazining taxminan 10 ppm darajada aniqlashga imkon beradi[43].

Azot (IV) oksidni quyi konsentratsiyasini turli sanoat jarayonlarida, atrof-muhit va zaharlanishni boshqarish, biotexnologiya va bioinjeneriyada aniqlashda

gaz sensorlari qoʻllaniladi. Zol-gel qoplamalar bunday sensorlar uchun yaxshi natijalar va quyi aniqlash chegarasiga erishish ichun ishlatilmoqda. Vorsfold va boshqalar azobenzol xromoforini zol-gelga biriktirib NO₂ gazini qaytar javobga ega va ishlash jihatidan Langmyur-Blodjet filmi ayni oʻsha xromoforning polisiloksan asosiga biriktirilgan sensorga tenglashgan sensor yasashdi[44]. Grant va boshqalar NO₂ gazi uchun ikki xil zol-gelga asoslangan turli kimyoviy moddalarga: birinchisi Soltzman reagent va akridin sarigʻi fluoressent boʻyogʻiga asoslangan aniqlash chegarasi ppm ammo qaytmas, ikkinchisi ruteniy komoleksi [Ru(bpy)₃]Cl₂ tutgan va sezgirliги ppm chegarada (0,5-2%) qaytar va tez javob reaksiyali sensor ixtiro qilishdi[45]. Tetraalmashgan porfirin boʻyogʻi zol-gel plenkaga biriktirilgan va xona temperaturasida NO₂ konsentratsiyasini 176 ppb chegaragacha aniqlay oladigan asbob Vorsfold va boshqalar tomonidan eʼlon qilindi[46]. Keyinroq Mecheri va Sing havoda NO₂ ni selektiv aniqlaydigan optik sensor sistemasini yaratishdi. Soltzman reagenti (p-aminobensolsulfo kislota va 1-naftolamin) zol-gel plenkaga qoplanib optik tola uchiga biriktirilib ichki sensor sistemasiga erishishdi. Bu asbob qattiq sharoitdagi atrof-muhitni masofadan aniqlashda notekis taqsimlangan katta gʻovakliklar sensor sezgirligiga taʼsir qilganday tuyulsada ishlatishga joriy qilingan.

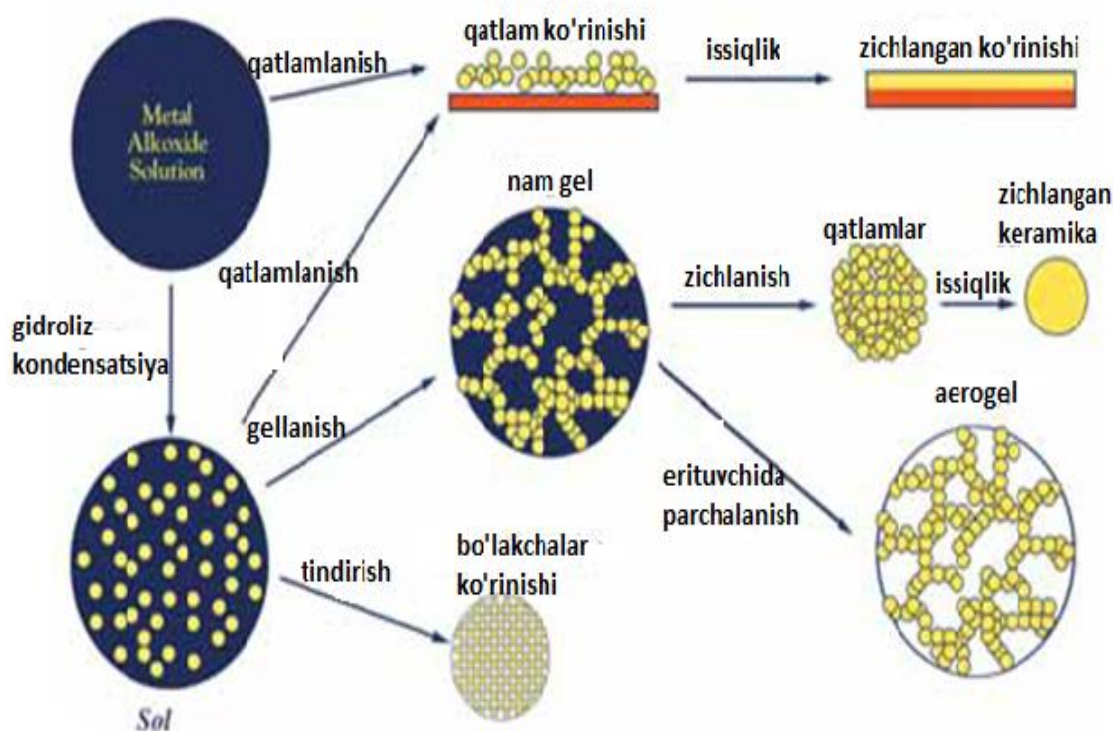
Funksional guruh darajasida bu uchta reaksiya, yaʼni gidroliz, alkagol kondensatsiya va suvli kondensatsiya zol-gel jarayonini tasvirlashda foydalaniladi. Lekin ayni zol-gel anorganik zanjirning bu xususiyat va xossalari bir qancha omillarga bogʻliq. Bu omillarga gidroliz va kondensatsiya reaksiyalari tezligi, suv-alkosid molyar nisbati (R), erituvchi turi, katalizator tabiati va konsentratsiyasi, pH, harorat, quritish vaqti va sharoitlari kiradi. Omillarning taʼsirini boshqargan holda esa zol-geldan tayyorlangan anorganik zanjirning xossalari keng koʻlamda oʻzgartirish mumkin. Gidroliz reaksiyasi (5) da suv qoʻshilishi bilan alkosid guruh (OR) gidroksil guruhga (OH) almashinadi.

Keyingi reaksiyalar (2), (3) silanol guruhlarining (Si-OH) o'zaro ishtirokida siloksan bog' lari (Si-O-Si) hosil qilishi va suv yoki spirt ajralib chiqishi bilan davom etadi. Ko'pchilik hollarda kondensatsiya gidroliz tugamasdan boshlanadi. Lekin pH, H_2O/Si m o'lyar nisbati (R) va katalizator gidroliz tugamasdan kondensatsiya boshlanishiga yo'l bermasligi mumkin. Shu bilan birga gomogenlovchi agentlar, ya'ni spirt ta'sirida gidroliz alkoksid va suvning o'zaro aralashuviga sabab bo'ladi. Siloksan bog' larining soni oshib borishi bilan birga individual molekulalar zolda ko'orik hosil qiladi va birikadi. Zol zarrachalari birikkanda yoki zanjir hosil qilib bog' langanda gel hosil bo'ladi. Qurish jarayonida uchuvchan birikmalar (spirt, suv va h.k) ajralib, zanjir kichrayadi va keyin kondensatsiya yuz beradi. Erituvchi qo'shish va aniq reaksiya sharoitlari (1), (2) va (3) qaytar reaksiyalar hisoblanganeterifikatsiya va depolimerizatsiya reaksiyalariga olib kelishi mumkin[47]. Ho'l gelning mustahkamligi vaqt o'tishi bilan oshib boradi va qotish jarayonida yorilishni olodini oladi. Organik-shakl o'zgargan silanlarning (organically-modified silanes – ORMOSILS) zol-gel hosilali materiallarga qo'llanilishi keyingi yillarda jadal rivojlanmoqda. Bunday organik-anorganik materiallar anorganik shisha va organik polimerning xossalarini o'zida mujassam etadi. Bu esa yuqori potik xususiyatli nanokompozitlarni istalgan xossalini qilib tayyorlash imkonini beradi.

Zol-gel jarayoni turli nanokompozit materiallar tayyorlash uchun juda ishonchli bo'lib bormoqda. Chunki zol-gel jarayoni natijasida olinadigan membrananing xossalarini bu reaksiya yordamida boshqarish mumkin. Bu jarayonning yana bir ustun tomoni membranalar yuqori haroratda emas, balki yumshoq sharoitda tayyorlanadi. Bu esa immobilizatsiya qilinayotgan moddaning xossalarini saqlabgina qolmasdan, biomolekulalarni va hatto tirik bakteriya hujayralarini membranaga biriktirish imkonini beradi [48]

Zol-gel jarayoni bir necha o'n yildan buyon yaxshi ma'lum bo'lsada, bu usulning yangi o'ziga xos qiralarini ochishga qiziqish so'ngi o'n yilda

keskin oshdi. Zol-gel haqida umumiy ma'lumotlarni quyidagi rasmdan ham bilib olish mumkin.



1.6-rasm. Zol-gel hosil bo'lish jarayoni.

Zol-gel hosilali materiallar tabiatan gomogen emas. Bunday geterogenlik g' ovalar hajmi va shakli, yuza sirti, qalinlikning bir xilligi, uning ayniqsa plenkalarning yuza xususiyatlari, erituvchi tarkibi, molekulyar masshtabdagi o' ziga xos kimyoviy va fizikaviy muhitga ega turli tumanlikka sabab bo' ladi. Zol-gel jarayonining sentetikligi, tayyorlanish vaqti va qurish sharoitlari yakuniy materialning o' rtacha fizik –kimyoviy xossalarini belgilaydi. Bunday fazoviy materialning o' zgarishlar mexanik, optik va boshqa xususiyatlariga ta'sir qiladi.

Kompozitsiyalarni har tomonlama yaxshi tushinish bu materiallarning ichki xossalarini va gomogenlikni boshqarishni ta'minlaydi. Zol-gel materiallarni xarakterlash uchun turli usullardan foydalaniladi. Bularga yadro magnit rezonansi (YaMR), infra qizil (IQ), Roman, fluoressens

spektroskopiyalari, kreogen gaz adsorbsion analiz, termogravimetriya, viskozimetriya, kichik burchak, rentgen sochilish (small angle neutron scattering-SANS) usullari kiradi . So' ngi vaqtlarda mikroskopik usullar ,ya'ni atom kuchi mikroskopiyasi (atomic force mikrocopy-AFM),elektron qo' zg' alish mikroskopiyasi (scanning electron mikrocopy-SEM) zol-gel materialning xossalarini o' rganishda juda qulay deb hisoblanmoqda. Tasvir ellipsometriyasi (Imaging ellepsometry) zol-gel plenkalarning qalinligi va refraktiv indeksini aniqlashda juda foydalidir. Bunday texnikalar ayni muhitning fizik va kimyoviy tarkibi, fazalararo tuzilishi, gel qattiqligi alohida molekula diffuziyasi va material geterogenligi haqida keng ma'lumot bera oladi, shuning uchun individual mikro masshtabdagi muhit zol-gel fani tadqiqotid muhimdir. Bu esa zol-gel tadqiqotining eng qiziqarli sohalaridan biridir[49].

Boshlang' ich molekula va molyar nisbatiga (R) qarab zol xona temperaturasida gelga aylanadi va shundan so' ng sistematik qizdirish jarayonlari olib boriladi. Natijada turli shisha va kompozit materiallar olinadi[50]. Qo' lda yoki spin aapparatida tayyorlangan zol-gel hosilali tola bir qancha tadqiqotchilar guruhi tominidan taklif qilingan. Hatto 1m uzunlikdagi tola ham tayyorlangan[51]. Bu tolalar fluoressent molekulalar masalan, fluoressin va rodamin 6G bilan biriktirilib, pH va lazer bo' yog' i sifatida ishlatilgan. Yarimo' tkazgich yoki metallarning nanozarrachalari chiziqsiz optikada keng qo' llanilib kelmoqda[52]. Zol-gel va nanotexnologiyalarning qo' shilishi yangi qo' llanilish sohalarini ochishi mumkin. A'lo darajada issiqlik izolyator xossali nisbatan past dielektrik qoymatli mezoporik silikat plenka elektron va magnit asboblarda[53], g' ovaklik o' lchami 5 nm dan 50 nm gacha bo' lganlari fotonikada, optoelektronikada, yengil vaznli qurilish materiallari, termik izolyatorlar va optik qoplamalarda keng qiziqish uyg' otmoqda.

Maxsus zanjirli tuzilish ovoz detektori sifatida ishlatilishi bayon qilingan[54]. G'ovak silikat plenka adsorbent, kompozit materiallar sintezi uchun havoda ajratish texnologiyasida, molekulyar va biologik injeneriyada

ishlatilishi mumkin[55]. Hozirgi vaqtda qo' llanilayotgan yuqori refraktiv indeksli silikat plenklar g' ovak silikat plenklar bilan almashtirilishi mumkin. Chunki bunda kam sochilish yo' qotishlari tufayli ko' proq yorug'ik nuri yetib keladi va quyosh batereyasining foydali ish koeffitsienti ortadi. G'ovaklik o' lchami 50-300 nm bo' lgan nano- va mezoporik silikat plenklar bu soha xodimlarining e'tiborini jalb qilishdi. Zol-gel texnologiyalar asosida olingan g' ovak dielektrik plenklar kelajak mikroelektronika texnologiyalari uchun muhim ahamiyat kasb etmoqda[56].

Zol-gel materiallarning yutugi uning barcha kamchiliklaridan ustun keladi. Zol-gel materiallarning asosiy ustunliklari quyidagilardir:

- Ko' pchilik organik va anorganik reagentlar bilan birga qo' llab bo' lishi
- Organik polimerlarga qaraganda kimyoviy, fotokimyoviy va termik chidamlilik
- Optik shaffob, bu esa turli spektroskopik usullar uchun muhim
- Mannolit, yupqa qoplama plenka va tola ko' rinishida quyish
- Boshqarsa bo' ladigan yuza sirt, g' ovaklik darajasi va ularning tarqalishi, fraktal o' lchamlarini mikron va submikron (nano) darajada miniaturalashtirilishi.
- O' tkazuvchanlikni metall va metall alkoksidlarini tanlash orqali boshqarish

Biriktirilgan molekulalarning barqarorligini panjara qattiqligi, ayniqsa oqsillarning oqishini effektiv oldini olib bo' lish kiradi.

II. TAJRIBAVIY QISM

2.1. Reaktivlar, asboblari va idishlar

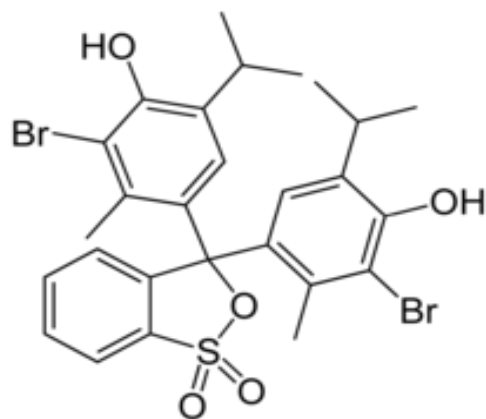
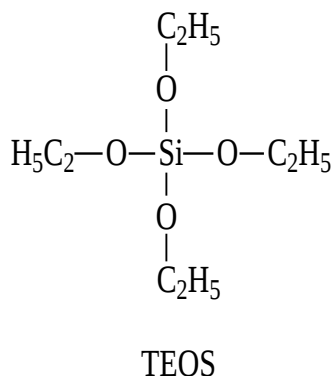
1. Magnitli aralashtirgich
2. Stakanlar
3. Tubi yumaloq kolba
4. Shlifli idishlar
5. Avtomatik pipetkalar
6. Mikroskop oynalari
7. Quritish pechi (termostat TC-80M-2)
8. Yorug'lik mikroskopi
9. Petri idishlari
10. O' lchov kolbalari
11. Spektrofotometr
12. Byuks
13. Analitik tarozi

Reaktivlar

- 1 Bromtimol ko' ki (BTK)
- 2 Tetraetilortosilikat –(TEOS)
- 3 Xlorid kislota – HCl
- 4 Distillangan suv – H₂O
- 5 Metanol – CH₃OH
- 6 Etanol- C₂H₅OH
- 7 Nitrat kislota – HNO₃

Bitiruv ishida foydalanilgan ba'zi reaktivlarning tuzilishi formulalari quyida keltirilgan bo' lib ularning barcha qiymatlari adabiyotlardan

foydalanilgan holda tuzilish formulalari va ularga tegishli kattliklarning barchasi ma'lum bo'lib shu reaktivlardan foydalanilgan holda tajribalarni omalga oshirdik.



Bromtimol ko'ki (BTK)

Moddalarning molyar massalari 0,00 aniqlikda hisob topilgan.

$$\text{Mr}(\text{TEOS}) = 12,01 \cdot 8 + 1 \cdot 20 + 15,99 \cdot 4 + 28,08 = 208,29 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr}((\text{C}_8\text{H}_{17})_4\text{NBr}) = 12,01 \cdot 32 + 1 \cdot 68 + 14 + 79,90 = 532,22 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr}(\text{HCl}) = 1 + 35,45 = 36,45 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr}(\text{H}_2\text{O}) = 1 \cdot 2 + 15,99 = 17,99 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr}(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 12,01 \cdot 2 + 1 \cdot 6 + 15,99 = 46,07 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr}(\text{CH}_3\text{OH}) = 12,01 + 1 \cdot 4 + 15,99 = 32,04 \text{ g/mol}$$

$$\text{Mr}(\text{i-C}_3\text{H}_7\text{OH}) = 12,01 \cdot 3 + 1 \cdot 8 + 15,99 = 60,95 \text{ g/mol}$$

Bu jarayonni bajarish uchun quyidagi moddalarning molyar massalarini bilgan holda moddalarning mol nisbatlarini topish mumkin. Shu asosida zol-gel reaksiyasini mol nisbatlarini har xil qilib olib borish imkoni beradi, shuning uchun moddalarning molyar massalaridan tashqari ularning zichligi, qaynash va suyuqlanish temperaturasi, suvdagi eruvchanligi keltirilgan.

2.2. TEOS asosida kislotali muhitda zol-gel sintezini amalga oshirish

Tadqiqot davomida dastlab hech qanday dopantlarsiz zol-gel eritmaları tayyorlandi. Tadqiqotlarimizda tetraetoksisilanni etanol muhitida zol-gel reaksiyasini amalga oshirish dastlabki qadam bo'lganligi uchun, zol-gel sintezni quydagi ko'rinishlarda TEOS : C₂H₅OH (96%) : H₂O (dis) larning mol nisbatlarini turli xil ko'rinishlarda olib zol-gel jarayonlarini amalga oshirdik.

- a) Dastlab TEOS : C₂H₅OH : H₂O mol nisbatini 1 : 2 : 2 mol nisbatda oldik. Hisoblashlar natijasida yuqoridagi mol nisbat uchun TEOS dan 4 ml, C₂H₅OH 2,05 ml hamda H₂O dan 0,65 ml hajmda maxsus o'lchov pipetkalarda olib aralashtirildi. Hidroliz reaksiyasini boshlash uchun 0,01 M HCl eritmasidan 30 daqiqadan so'ng qo'shildi. Bunda jarayon boshlanishini eritmaga HCl eritmasidan qo'shilgandan so'ng biroz loyqalanish jarayoni sodir bo'lishidan bilish mumkin. Aralashma 4 soat davomida xona temperaturasida og'zi berk holatda magnitli aylantirgichda 600 aylanish/daqiqa tezlikda aralashtirildi.
- b) Keyingi tajribalarda dastlabki modallarning erituvchi va suvning mol nisbatlarini oshirgan holda tajribani davom ettirdik. Unga ko'ra TEOS : C₂H₅OH : H₂O mol nisbatini 1 : 4 : 4 mol nisbatda olindi. Hisoblashlar natijasida yuqoridagi mol nisbat uchun TEOS dan 4 ml, C₂H₅OH 4,1 ml hamda H₂O dan 1,3 ml hajmda maxsus o'lchov pipetkalarda olib aralashtirildi. Lekin qo'shiladigan kislotalarning konsentratsiyasini oshirdik, sabab reaksiya sekin ketganligi uchun 0,1 M HCl eritmasidan foydalandik, shunda reaksiya jaroyoni yaxshi amalga oshdi. Aralashma 4 soat davomida xona temperaturasida og'zi berk holatda magnitli aylantirgichda 600 aylanish/daqiqa tezlikda aralashtirildi.
- c) Keyingi bosqichlarda TEOS asosidagi etanol muhitidagi zol-gel sintezida erituvchi mol nisbati kamaytirilib, suv miqdori oshirib borildi. Bunda ham eritmaning pH ko'rsatkichi doimo nazorat qilib turildi. Buning

uchun eritmaga tomchilatib 0,1 M HCl eritmasidan quyilib, eritma pH rostlandi. Bunda suv miqdori oshirilgani bilan barchasi reaksiyalar aynan 4 soatdan keyin to'xtatildi. Bundan maqsad jarayonning xossalarini o'rganish hisoblanadi.

Barcha hosil bo'lgan turli xil mol nisbatlarda olingan zol-gel aralashmalarni avval tekshirish uchun o'lchamlari 2x10 sm bo'lgan oddiy mikroskop shishalariga yotqizildi. Buning uchun mikroskop shishalari avval HNO₃ ning 0.1 N eritmasida 1 kun davomida qoldirildi. Keyin shishalar avval etanolda bir necha marta yuvilib, keyin distillangan suvda yuvildi. Shishalar bir soat davomida quritildi. Yuqoridagi reaksiyalardan hosil bo'lgan zol-gel aralashmalaridan avtomatik pipetkalarda kerakli miqdorda olinib, mikroskop shishasi ustiga yotqizildi. So'ngra 12 soat davomida 70°C da quritildi. Shishalar tekshirish uchun 1 haftaga salqinroq joyda qoldirildi.

Qurilgan zol-gel aralashmasi yotqizilgan shishalarning xossalarini o'rganish natijasida biz uchun eng optimal tarkibli zol-gel aralashmasi bu TEOS : C₂H₅OH : H₂O mol nisbatini 1 : 4 : 4 qilib olib borilgan jarayondagi hosila ekanligi ma'lum bo'ldi.

Zol-gel reakseyasi uchun eng optimal sharoitlar quydagi jadvalda keltirilgan.

Jadval 2.1

Zol-gel usulida tayyorlangan "kokteyl" larning tarkibi.

№	Alkoksid 2	Erituvchi	R nisbat	Katalizator
1	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:1	HCl
2	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:1,5	HCl
3	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:2	HCl
4	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:2,5	HCl
5	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:3	HCl
6	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:3,5	HCl
7	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:4	HCl
8	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:4,5	HCl
9	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:5	HCl

10	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:6	HCl
11	TEOS	CH ₃ OH	1:1	HCl
12	TEOS	CH ₃ OH	1:1,5	HCl
13	TEOS	CH ₃ OH	1:2	HCl
14	TEOS	CH ₃ OH	1:2,5	HCl
15	TEOS	CH ₃ OH	1:3	HCl
16	TEOS	CH ₃ OH	1:3,5	HCl
17	TEOS	CH ₃ OH	1:4	HCl
18	TEOS	CH ₃ OH	1:4,5	HCl
19	TEOS	CH ₃ OH	1:5	HCl
20	TEOS	CH ₃ OH	1:6	HCl

Hosil bo' layotgan yakuniy materialning xossalariga suvning mol nisbatini o'rganish uchun tajribalar olib borildi. Buning uchun yuqoridagi «kokteyl» lar *R* qiymati 1, 2, 3 va 4 qilib olindi. Ularning umumiy tarkibi 2.2-jadvalda keltirilgan. Ammoniyli katalizator yordamida olingan qatlamlarning shaffofligi kislotali katalizator ishtirokidagiga qaraganda kamroq bo'lganligi uchun qolgan tajribalar faqat kislotali katalizator ishtirokida olib borildi.

Shuningdek ilmiy tadqiqot davomida erituvchi sifatida ikki xil organik erituvchi: metanol va etanoldan foydalanib ko'rildi. Ularning ta'sirini o'rganish yuzasidan tadqiqotlar davom ettirilmoqda.

Jadval 2.2

Zol-gel usulida tayyorlangan «kokteyl» larning tarkibi.

№	Alkoksid 2	Erituvchi	R nisbat	Eritma pH
1	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:1	1
2	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:2	1
3	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:3	1
4	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:4	1
5	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:5	1
6	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:1	2
7	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:2	2
8	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:3	2
9	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:4	2
10	TEOS	C ₂ H ₅ OH	1:5	2
11	TEOS	CH ₃ OH	1:1	1
12	TEOS	CH ₃ OH	1:2	1

13	TEOS	CH ₃ OH	1:3	1
14	TEOS	CH ₃ OH	1:4	1
15	TEOS	CH ₃ OH	1:5	1
16	TEOS	CH ₃ OH	1:1	2
17	TEOS	CH ₃ OH	1:2	2
18	TEOS	CH ₃ OH	1:3	2
19	TEOS	CH ₃ OH	1:4	2
20	TEOS	CH ₃ OH	1:5	2

Barcha mikroskop shishalari botirib qoplash orqali amalga oshirildi. Chunki bunday usulda qatlam substratga bir xil, gomogen yopishish imkoniyatiga ega

Tadqiqotlarimizda tetraetoksisilanni etanol muhitida zol-gel reaksiyasini o'rganish dastlabki qadam bo'lganligidan, biz zol-gel sintezni amalga oshirdik.

Dastlab TEOS : C₂H₅OH : H₂O mol nisbatini 1 : 3 : 3 mol nisbatda oldik. Hidroliz reaksiyasini boshlash uchun 0,01N HCl eritmasidan 30 min so'ng qo'shildi. Aralashma 4 soat davomida xona temperaturasida 600 aylanish/daqiqa tezlikda aralashtiriladi. Bunda reaksiya boshlanishini eritma biroz loyqalanganligidan bilish mumkin. Shunisi muhimki, kislotali zol-gel reaksiyasini amalga oshirishda ko'pgina kattaliklar kabi eritma pH ham muhim hisoblanadi. Optimal sharoitlar uchun pH=2 atrofidagi muhit tanlandi.

TEOS asosidagi etanol muhitidagi zol gel sintezida eirtuvchi mol nisbati kamaytirilib, suv miqdori oshirib borildi. Bunda ham eritmaning pH ko'rsatkichi doimo nazorat qilib turildi. Buning uchun eritmaga tomchilatib 0,1N HCl eritmasidan quyilib, eritma pH rostlandi.

Bunda suv miqdori oshirilgani bilan barchasi reaksiyalar aynan 4 soatdan keyin to'xtatildi. Bundan maqsad jarayonning xossalarini o'rganish hisoblanadi.

Aralashtirish 3 soat davom ettirilgandan so'ng eritmaga metil qizilining spirtidagi eritmasi qo'shildi va ya'na 1 soat davomida aralashtirildi.

Aralashtirish davomida eritma qovushqoqligi o'zgarishi doimiy nazorat qilib borildi.

Hosil bo'lgan zol-gel avval tekshirish uchun o'lchamlari 2x10 sm bo'lgan oddiy mikroskop shishalariga yotqizish kerak. Buning uchun mikroskop shishalari avval HNO_3 ning 30 % eritmasida 1 kun davomida aktivlashtirish uchun qoldiriladi. Keyin aktivlashgan shishalar avval etanolda bir necha marta yuvilib, keyin distillangan suvda yuvildi, so'ngra bir soat davomida shishalar quritiladi.

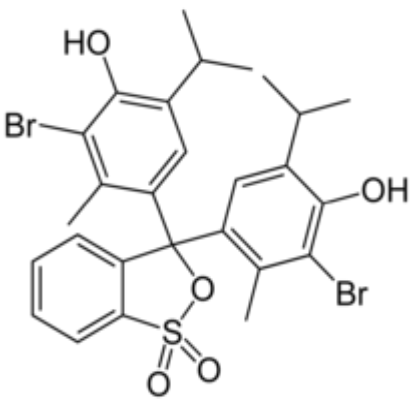
Yuqoridagi reaksiyalardan hosil bo'lgan zol-gel indikator aralashmalaridan avtomatik pipetkalarda kerakli miqdorda olinib, mikroskop shishasi ustiga yotqizildi. Bundan tashqari mikroskop shishasiga yotqizishning bir necha xil, usullarini amalda sinab ko'rildi.

Ishda indikatorni monolit sifatida olish maqsad qilinganligidan ular 20 ml o'lchov stakanida 1 hafta gellanish uchun qoldirildi.

Shuningdek, zol-gel eritmasini tayyorlash uchun dastlab bizga kerak bo'ladigan mikroskop oynalarini tayyor holga keltirdik. Buning uchun mikroskop oynalarini 24 soat davomida 30%li HNO_3 eritmasiga solib qo'ydik. Bundan maqsad oynadagi $-\text{OH}$ guruhlarini faollashtirish edi. Keyin bu oynalarni 96%li $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ eritmasida yuvib quritdik.

2.3. Zol-gel qatlamiga indkator biriktirish

Kislotali muhitni aniqlovchi indikator sifatida Bromtimol ko'ki (BTK) dan foydalandik. Zol-gel qatlamiga BTK ni birkirish uchun dastlab indikatorni etil spirit (96 %) da eritib oldik va 0,1; 0,05; 0,01; 0,005; 0,001 M li optimal tarkibli eritmalar tayyorladik. BTK ning 0,1 M li eritmasini tayyorlash uchun hisoblashlar natijasida 5,285 ml (96 %) li etil spirtga 0,33 g BTK qo' shish kerakligi aniqlandi. Dastlab elektron tarozida indikatoridan 0,33 g o' lchab olindi. O' lchov slindirlarida etil spirt(96 %) dan 5,285 ml aniqlikda olindi va indikator bilan aralashtirildi.

Bromtimol ko'ki (BTK)	
Kimyoviy formulasi va strukturasi	 $C_{27}H_{28}Br_2O_5S$
Molyar massasi	$624,38 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$
Zichligi	$1,25 \text{ g/sm}^3$

Rejaga ko'ra, BTKning ishqoriy, neytral hamda kislotali muhitdagi xususiyatlarini o'rganish maqsadida turli muhitli eritmalar tayyorlab, kuzatish ishlarini olib bordik. Dastlab NaOH ning 0,1 N li eritmasiga 1 tomchi BTK ning spirtidagi eritmasidan aralashtirib jarayonni kuzatdik. Kuzatish davomida eritma rangi ko'k rangga o'zgarganligi ma'lum bo'ldi.

Tayyorlangan BTK ning spirtidagi eritmasidan dastlab 1 ml hajmda optimal tarkibli zol-gel eritmasiga qo'shib 1 soat davomida magnitli aralashtirgichda 600 aylanish/daqqa tezlikda aralashtirildi. So'ngra BTK ning spirtidagi eritmasi qo'shilgan optimal tarkibli zol-gel eritmasini 24 soat davomida og'zi berk holatda olib qo'yildi.



2.2-rasm BTK biriktirilgan optimal tarkibli zol-gel aralashmasi.

Neytral muhit uchun distillangan suvdan foydalandik va indikator qo'shganimizdan so'ng yashil rangga o'zgarganligi kuzatildi. Xuddi shu tartibda kislotali muhit uchun HCl 0,1 N eritmasidan foydalandik va eritma rangi sariq rangga o'zgarganligini kuzatdik.

2.4. Turli pH ga ega eritmalar tayyorlash

Zol-gel texnologiyasi bo' yicha kuchsiz kislotali muhitda pH ni aniqlovchi vizual sensor tayyorlash uchun, turli konsentratsiyali standart eritmalar tayyorlash lozim. Standart eritmalar tayyorlashda juda aniqlik bilan ishlash kerak. Zol-gel usuli bo' yicha vizual sensor tayyorlash uchun TEOS eritmasi, etanol, metanol, izopropil spirit, metil qizilining spirtidagi eritmasi, distillangan suv va katalizator sifatida xlorid kislota kerak. Biz katalizator sifatida qo' shiladigan xlorid kislota turli konsentratsiyali eritmalarini tayyorladik. Buning uchun biz 0,1N li xlorid kislota fiksanalidan foydalanib kislota pH qiymati turlicha:

pH=1, pH=2, pH=3, pH=4, pH=5, pH=6

bo' lgan standart eritmalarini tayyorlab oldik. Buning uchun HCl ning 0,1N fiksanalidan bittasini olib o' lchov (1ltir) kolbasiga solib ustidan to o' lchov belgisigacha distirlangan suv qo' shdi natijada xlorid kislota pH=1 bo' lgan eritmasi hosil bo' ldi. Shu eritmaga nisbatan turli xil pH qiymatiga ega bo' lgan eritmalar tayyorladik.

Tayyorlash tartibi quydagicha amalga oshirildi.

1. Xlorid kislota pH=2 bo' lgan eritmasidan 10 ml tayyorlash uchun xlorid kislota 0,1N li eritmasidan 0,1ml va distirlangan suvdan 9,9 ml olib aralashtirdim natijada kislota 0,01N eritmasi hosil bo' ldi.

2. Xlorid kislotaning $\text{pH}=3$ bo'lgan eritmasidan 10 ml tayyorlash uchun xlorid kislotaning 0,01 N li eritmasidan 1 ml va distirlangan suvdan esa ml olinadi.
3. Xlorid kislotaning $\text{pH}=4$ bo'lgan eritmasidan 10 ml tayyorlash uchun xlorid kislotaning 0,01 N eritmasidan 0,1 ml va distillangan suvdan esa 9,9 ml olib aralashtirdim natijada kislotaning 0,0001 N eritmasi hosil bo'ldi.
4. Xlorid kislotaning $\text{pH}=5$ bo'lgan eritmasidan 10 ml tayyorlash uchun xlorid kislotaning 0,001 N eritmasidan 0,1 ml va distillangan suvdan esa 9,9 ml olib aralashtirdim natijada kislotaning 0,00001 N eritmasi hosil bo'ldi.
5. Xlorid kislotaning $\text{pH}=6$ bo'lgan eritmasidan 10 ml tayyorlash uchun xlorid kislotaning 0,0001 N eritmasidan 0,1 ml va distillangan suvdan esa 9,9 ml olib aralashtirdim natijada kislotaning 0,000001 N eritmasi hosil bo'ldi.



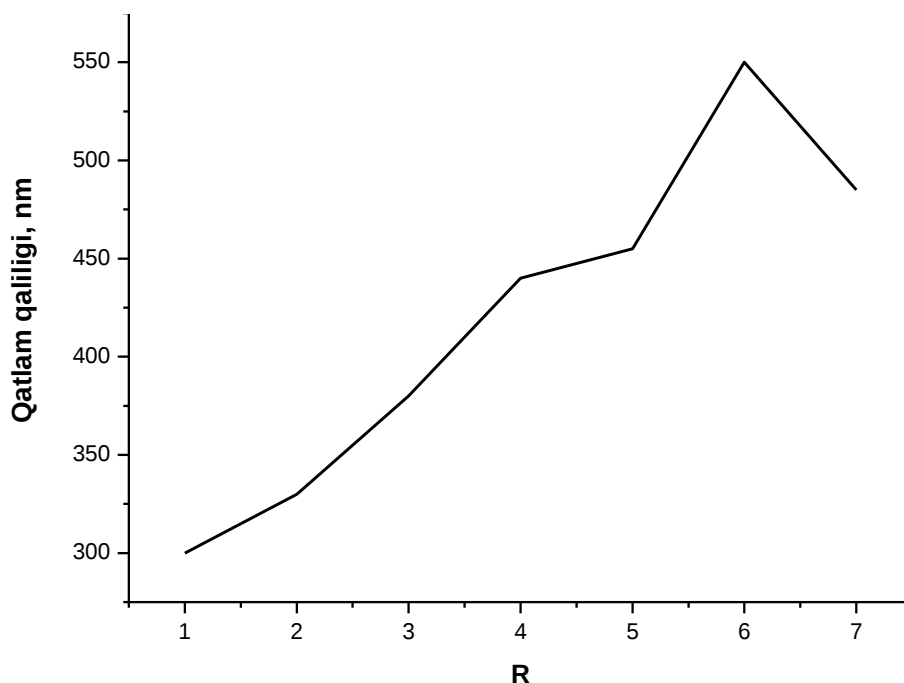
2.2-rasm. Tayyorlangan standart eritmalar.

Tayyorlangan bunday standart eritmalaridan biz zol-gel usuli bo'yicha kislotali muhitda pH aniqlovchi vizual sensor tayyorlashda katalizator hamda eritmaning pH qiymatini normallashtirib turishda qo'llab ko'rdik.

III BOB NATIJALAR VA ULARNING TAHLILI

3.1. Tayorlangan zol-gel qatlamlarining xossalari

Tajribalarda ba'zi zollar xona haroratida, boshqalari 70°C da quritildi. Shuningdek tajribalarda suv va alkoksid mol nisbati $R=2, 4$ va 6 qilib olindi. Zol-gel eritmasi qancha uzoq vaqt yetilishga (aging) qoldirilsa, qatlam shuncha qalin bo'lar ekan. Chunki qalinlik qovushqoqlikka proporsional ravishda ortadi va qovushqoqlik yetilish davriga bog'liq ortib boradi. $R = 2$ va $R = 4$ bo'lganda qoplansa bo'ladigan qatlamlar zol-gel reaksiyasi tugallanishi bilan olindi. Lekin $R = 6$ bo'lganda 8 soatdan 12 soatgacha bo'lgan vaqt o'tgandagina kerakli natijaga erishildi. $R = 2$ bo'lgan holda gomogen qatlamlar hosil bo'lishi uchun bir sutka vaqt talab qilindi.



3.1 –rasm. Qatlam qalinligi bilan R qiymatning bog'liqligi.

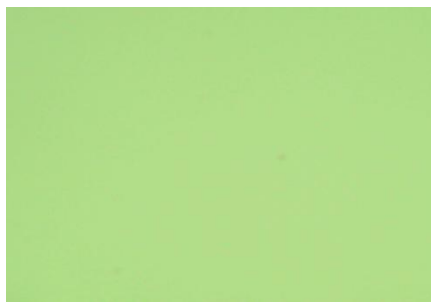
Yuqorida ta'kidlanganidek, suv va alkoksid molyar nisbati oxirgi matrealning xossalriga kuchli ta'sir qiladi. Shuningdek, qatlam qalinligiga eritma pH ham sezalarli ta'sir ko'rsatadi. Umuman olganda kislotali katalizator sifatida xlorid kislota qo'llanilganda, eritmaları 1-2 orasida bo'lishi maqsadga muvofiqdir. Katta R qiymati va quyi pH ancha qalin qatlam hosil bo'lishiga olib keladi. Buni 3.1 – rasmda ko'rish mumkin.

Agar R qiymat stexiometrik talab qilinganga qaraganda kichik bo'lsa (masalan $R_w < 4$), alkoksid va suv orasidagi gidroliz reaksiyasi to'liq oxirigacha bormaydi. Natijada $(OH)_x-Si(OC_2H_5)_{4-x}$ (bu yerda $0 < x \leq 2$) monomerlari orasida kondensatsiya reaksiyasi sodir bo'ladi va zanjirli tuzilishli polimer hosil bo'ladi. Kondensatsiya reaksiyasi davom ettirilsa, $Si(OC_2H_5)_{4-x}$ guruhlar orasidagi reaksiya tez bo'lganligi uchun, hosil bo'layotgan gel mustahkamligi ortadi. Agar gelga qizdirish bilan ishlov berilsa, o'zaro ko'priqli bog'langan gel tuzilishi buzilib noto'g'ri tuzilishli zarrachaga xos material hosil bo'lib, uning yuza sirti katta bo'lmaydi. R qiymatning ortishi suv va alkoksid molekulalari orasidagi nukleofil reaksiya kuchli borishiga sabab bo'ladi va alkoksi guruhlar suvning gidroksi qoldig'iga almashinadi. Agar $(OH)_x-Si(OC_2H_5)_{4-x}$ (bu yerda $2 < x \leq 4$) bo'lganda, uch o'lchamli shakl hosil bo'ladi. Qizdirish bu fragmentlarni sfera shakliga kirishiga sabab bo'lsada, hosil qilingan yakuniy mahsulot katta yuza sirtiga ega. Agar R qiymat stexiometrik miqdordan ham katta bo'lsa, gidroliz yanada to'laroq sodir bo'ladi. Natijada $Si(OH)_4$ monomerlari o'zaro kondensatsiya reaksiyasiga kirishib, zarracha shaklli polimerni hosil qiladi. Bunday materialning yuza sirti qizdirilganda kichiklashadi, chunki zarrachalar orasidagi vodorod bog'i ularni zichroq joylashishiga sabab bo'ladi.

Taklif qilinayotgan mexanizm yakuniy materialdagi g'ovaklik hajmining R qiymatga bog'liqligini yaxshi tushuntiradi. 3D tuzilishli materialda bo'shliqlar zanjirli tuzilishga qaraganda kattaroqdir. Boshqa tomondan to'la gidrolizdan hosil bo'ladigan materialning zichlashganligi uchun bo'shliqlar ancha kichik hajmga ega.

Yuqorida ta'kidlaganimizdek, biz zol-gel qatlamini molekulalarni tanlab o' tkazishiga erisha olsak, organik va biororganik molekulalarni biriktirish uchun muhim bir material bo' lishi mumkin. Zol-gel jarayoni boshqariladigan g'ovaklik va morfologiyasi yuzasidan qator afzalliklarga ega. Bular termik, mexanik va kimyoviy barqarorlik, sodda kimyoviy reaksiyalar asosida olinish, yakuniy materialni turli shaklda (qatlam, tola va monolit) olish imkoniyati va h.k. Navbatdagi masala esa unga turli dopantlarni biriktirish hisoblanadi. Botirib qoplash, o' tqazish va kovalent bog'lanish kabi biriktirish turlari mavjud va biz tadqiqotlarimizda ancha sodda bo' lganligi uchun dastlabkisidan foydalandik. Biriktirilayotgan dopantning tabiatiga qarab zol-gel eritmasini ham tanlash lozim bo' ladi. Agar biriktirilayotgan modda qutbli bo' lsa, iloji boricha TEOSdan foydalanish maqsadga muvofiqdir. Chunki qatlam g'ovakliklari ichidagi muhit ham gidrofil tabiatli bo' lishi lozim (3.1-rasm). Masalaning ikkinchi tarafi esa, agar bizga gidrofob qatlam lozim bo' lsa qanday yo' l tutishga borib taqaladi. Bunda esa yuza aktiv moddalar yordam berishi mumkin. Ular yordamida qutbli indikator iloji boricha qutbsiz tabiatga keltiriladi.

Tadqiqotlar davomida zolning polimerlanishi gidroliz va kondensatsiya reaksiyasi hisobiga sodir bo' ladi. Natijada uning qovushqoqligi ortib boradi. Tajribalar davomida silikat sifatida bunday tajribalarda keng qo' llaniladigan tetraetoksiilan (TEOS) ishlatildi. Chunki bu modda bilan olingan shishalar yuqori sifatlilik bilan ajralib turadi. Shuningdek tadqiqotlar davomida erituvchi sifatida ikki xil spirt – etanol va metanoldan foydalanildi. Bundan yuqori molekulyar massaga ega spirtlar ishlatilganda zol eritmaning kondensatsiyasi juda uzoq vaqt davom etganligidan tadqiqotlarimizdan chiqarildi. Shuningdek adabiyotlarda bunday tarkibli shishalar shaffofligi yaxshi bo' lmasligi ham qayd etilgan.

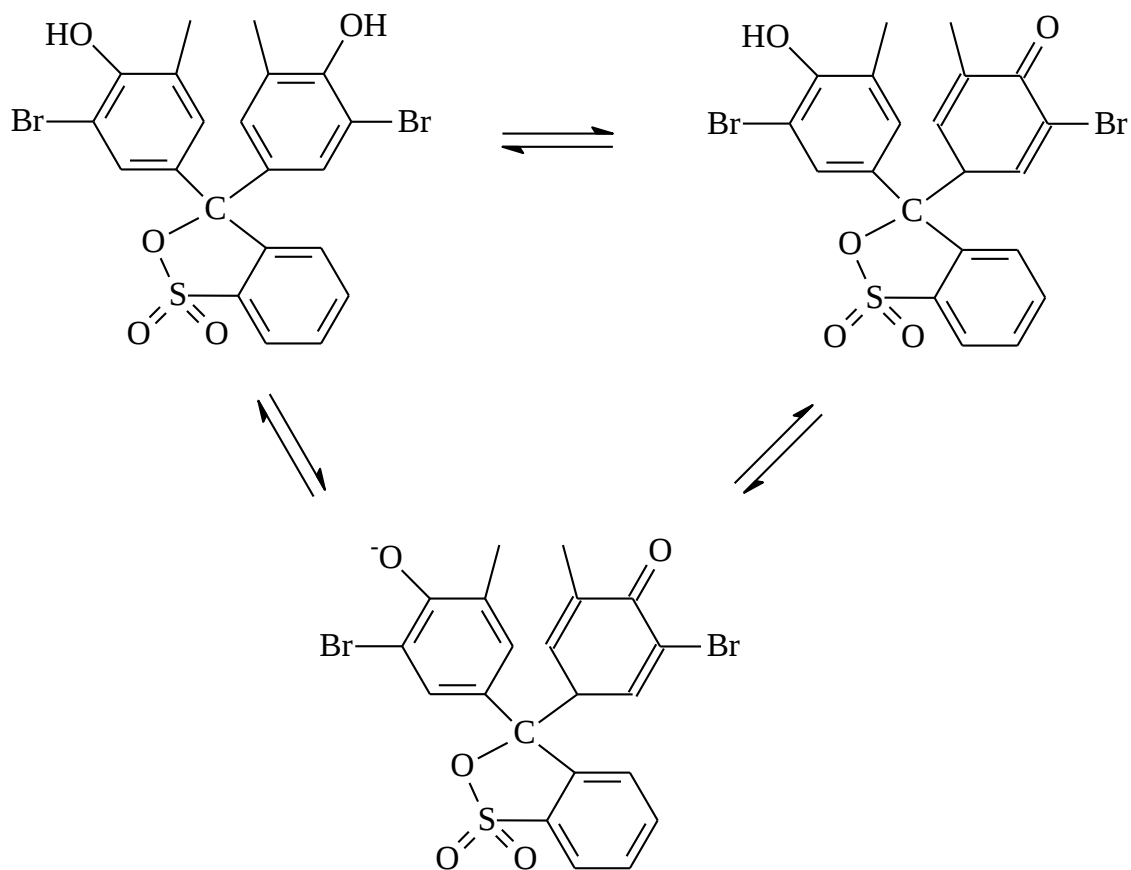


3.2-rasm. BTK biriktirilgan zol-gel qatlamining yorug'lik mikroskopida x100 marta kattalashtirilgandagi tasviri.

Tadqiqotlar davomida BTK dopantga ega shishalar tayyorlanib, ularning gomogenligi tekshirildi. BTK zol-gel qatlama gomogen birikishi, bu birikish $\text{pH}=2$, R nisbat esa 4 bo'lganda eng optimal bo'lganligi tasdiqlandi. Buni tayyorlangan qatlamlarning yuza sirtini yorug'lik mikroskopida kuzatish ham tasdiqladi (3.2-rasm).

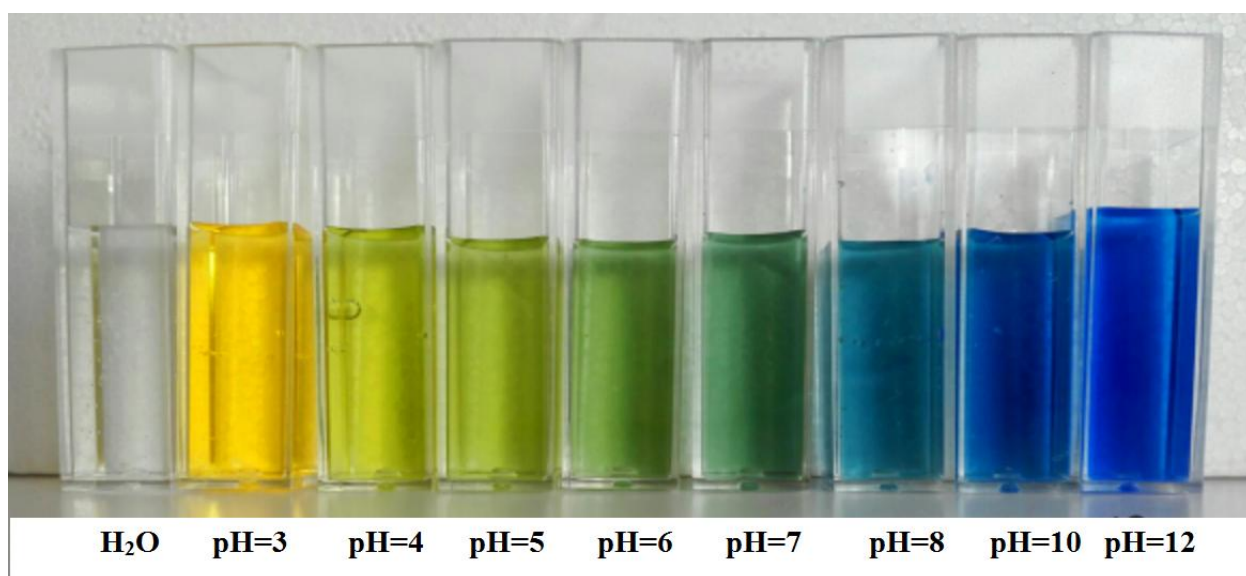
3.2. Kislotali muhitni aniqlovchi vizual sensorning spektral xossalarini o'rganish

Bromtimol ko'ki eritma muhitini aniqlash uchun keng qo'llanilib keladi va uning turli muhitlardagi shakl o'zgarishlarini quyidagi qaytar reaksiyalar bilan ifodalash mumkin (3.3-rasm). Ayni molekulada ikkita OH guruhi mavjud bo'lib, neytral muhitda birinchi OH deprotonlashsa, ishqoriy muhitda ikkinchisi deprotonlashadi.



3.3-rasm. Bromtimol ko' ki molekulasining kislotali (*yuqorida chapda*), neytral (*yuqorida o' ngda*) va ishqoriy (*pastda*) muhitdagi shakli.

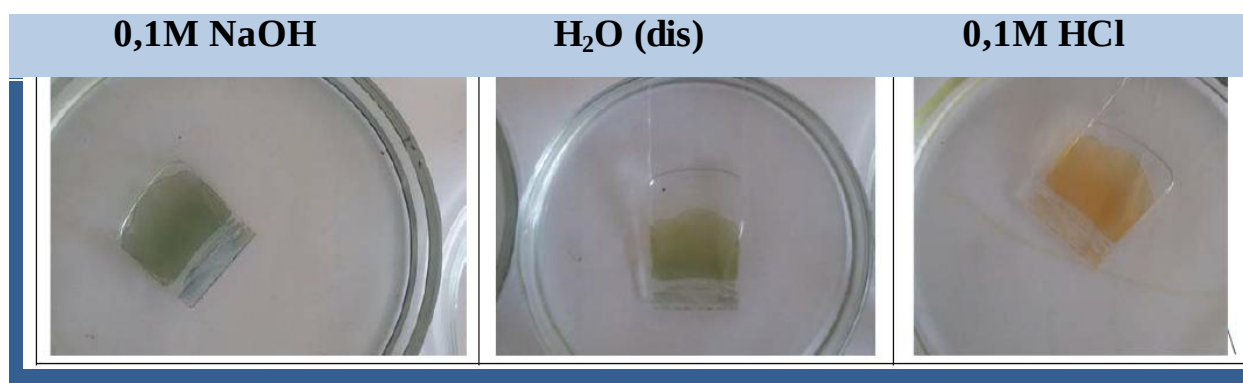
Yaratilgan optik sensorlarni tekshirish maqsadida dastlab ishqoriy, neytral hamda kislotali muhitdagi eritmalarida sinab ko' rildi. Bromtimol ko' ki turli pH ga ega eritmalarida yorqin farq qiluvchi ranglarga ega bo' ladi (3.4-rasm).



3.4-rasm. BTK ning turli pH li eritmalaridagi rangi.

Xuddi shu optik sensorni ishqoriy muhitdan neytral muhitga o' tkazganimizda sensorning rangi 5-10 sekund oralig'ida yashil tusga o' tganligi ma'lum bo' ldi.

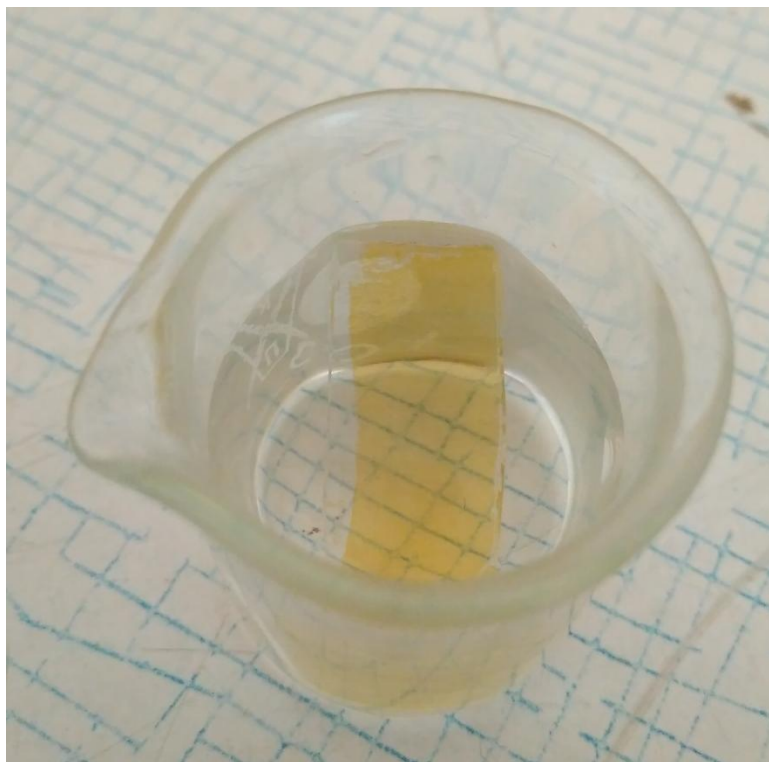
Kislotali muhitli eritmaga botirganimizda esa sensorning rangi 2-3 sekund oralig'ida to' liq sariq rangga o' tganligini kuzatdik. Tajribadan ma'lum bo' ldiki BTK tarkibli optik sensorning kislotali muhit uchun javob reaksiyasi yuqori va juda tez amalga oshdi.



3.5-rasm. BTK tutgan vizual sensorning turli pH li eritmalarida javob reaksiyasi.

Xuddi shu tartibdagi amallarni Bromkrezol biriktirilgan optik sensorda tekshirdik. Kuzatishlar natijasida BK tarkibli optik sensor ishqoriy muhitda tekshirilganda sensorning rangi 1-2 sekund oralig'ida to' liq binafsha rangga o' tdi. Neytral muhitda sensorning ranggi o' zgarmaganligini ko' rishimiz mumkin. Kislotali muhitda sensorning ranggi 1-2 sekund oralig'ida to' q sariq rangga o' zgarganligi ma'lum bo' ldi.

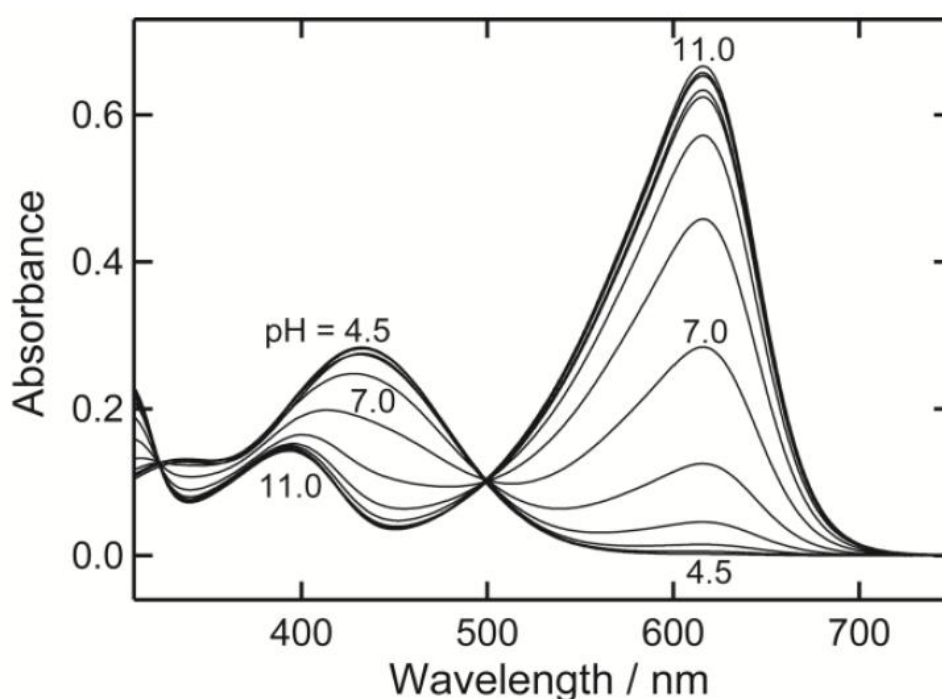
Bromkrezol tarkibli optik sensor ikkala muhit uchun ham ya'ni ishqoriy va kislotali muhitga javob reaksiyasi yuqori ekanligi tajribalar natijasida ma'lum bo' ldi.



3.6-rasm. Tayyorlangan sensorning 0,001M HCl dagi rang o' zgarishii.

Tadqiqotlarimizda shuningdek, eritmaning muhitini keng sohada aniqlash uchun bromtimol ko' kini turli qatlamlarga biriktirib ko' rildi. Qo' llanilgan indikator bromtimol ko' ki (BTK), o' ziga xos yutilish va lyuminessent spektriga ega. BTK uchun suvli eritmalarida $pK_a=7,3$. Bunday qiymat optik pH va gaz sensorlar uchun juda mos keladi. BTKning yutilish spektri xuddi

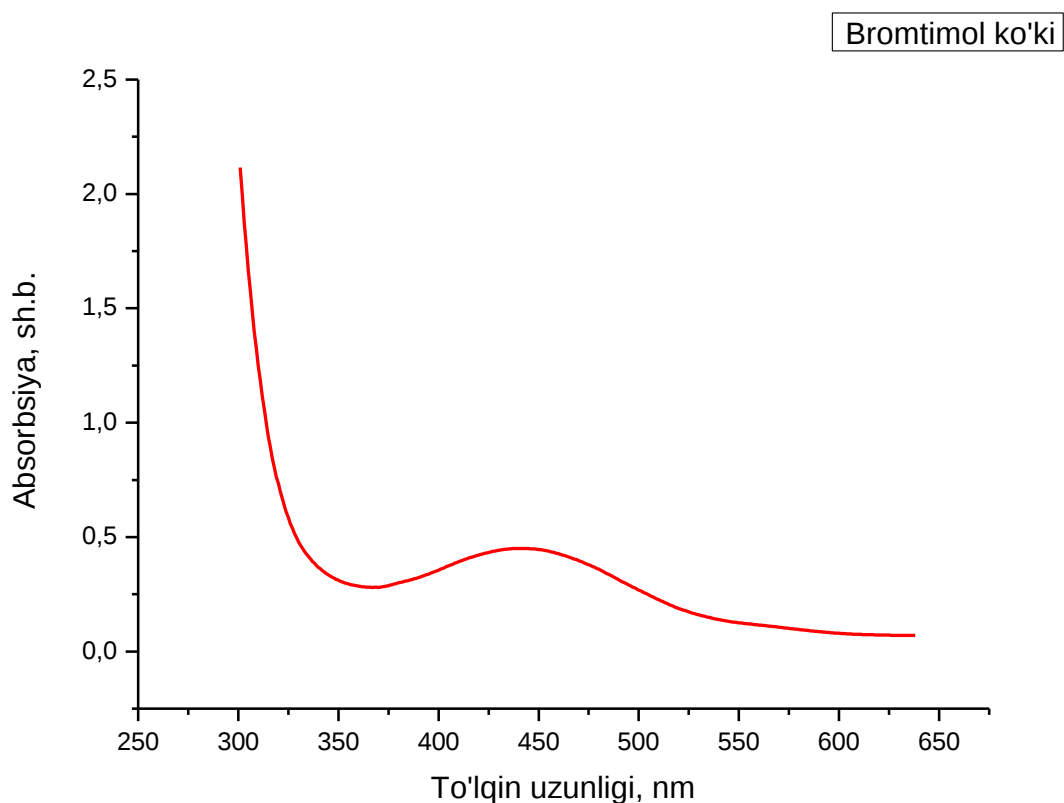
lyuminessent chiqarish spektri kabi miqdoriy tahlil uchun qoʻllash imkonini beradi. Uning yutilish va lyuminessent chiqarish spektri 3.7-rasmda keltirilgan. Kislotali eritmada BTK toʻq qizil rangga ega boʻlib, u TEOS tutgan zol-gel membranada ham rangini saqlab qoladi. BTK asosli muhitda koʻk rangda boʻlib, kuchsiz kislotali muhitda sariq rangga kiradi. Uning bunday katta sohada rang oʻzgarishi pH sensorlar uchun juda mosligini tasdiqladi. Ayniqsa uning javob reaksiyasining tezligi tadqiqotlarimizni u bilan davom ettirishga turtki berdi.



3.7-rasm. Bromtimol koʻkining turli eritmada pH ga bogʻliq yutilish spektri.

Maʼlumki, turli lyuminessent indikatorlar kabi BTKning ham fotokimyoviy xossalari suvli eritmalariga qaraganda farq qiladi. Chunki hosil boʻladigan membranadagi boʻshliqlarning tabiatiga qarab, indikator turli muhitga tushib qoladi. Bundan tashqari erituvchi sifatida olinayotgan metanol va etanol turli haroratda qizdirilganda ham boʻshliqlarda qoladi. Bu esa indikatorning ham yutilish, ham lyuminessent spektriga taʼsir koʻrsatadi.

3.8-rasm. Eritma kuchsiz kislotali muhitini aniqlovchi vizual sensor sxemasi



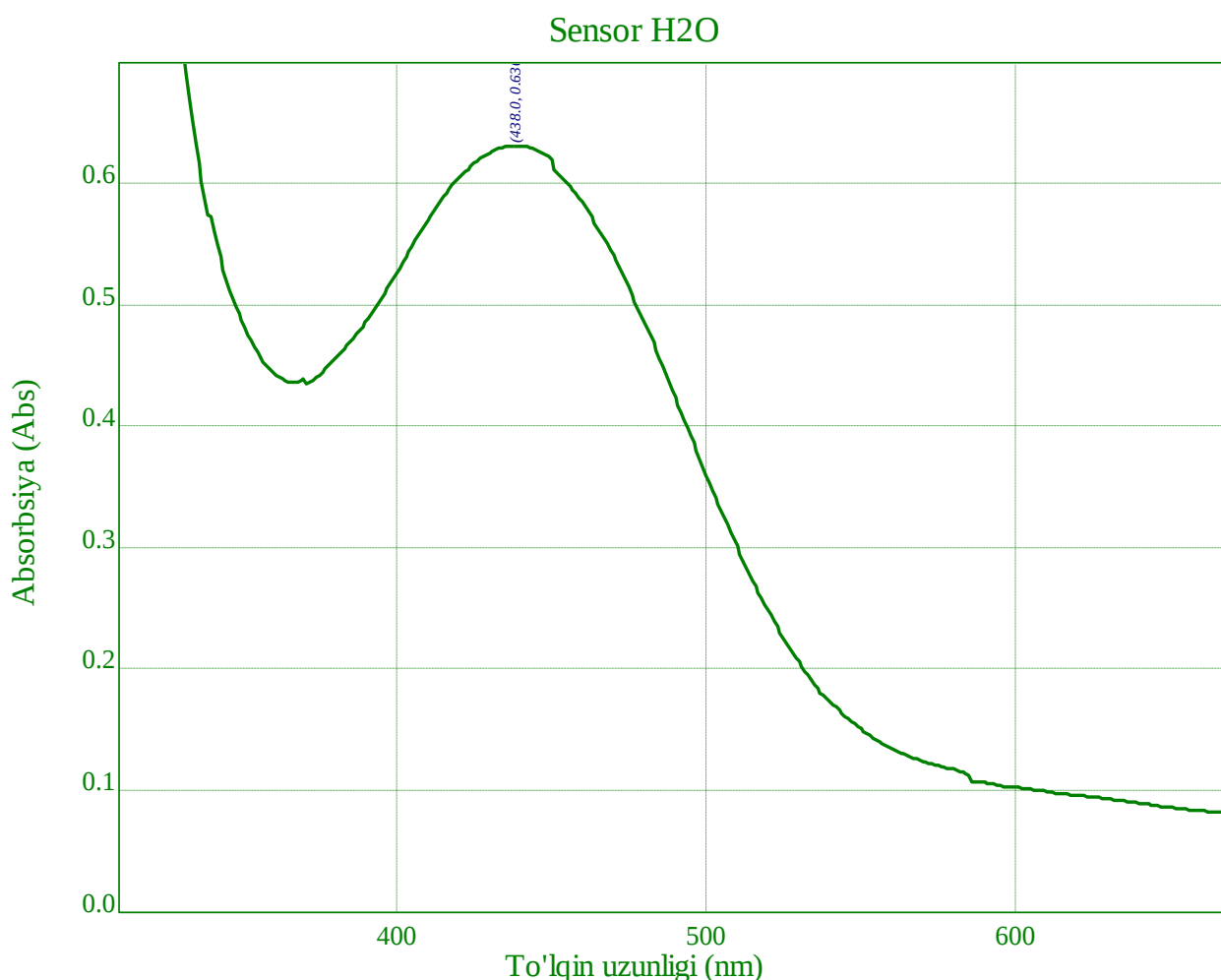
3.9-rasm. Bromtimol ko' kining turli zol-gel qatlamga birkandagi yutilish spektri.

Spektrdan ko'rinib turibdiki, 450 nm dagi yutilish maksimumi tayyorlangan sensorda BTK o'zining neytral ko'rinishida aks etgan bo'lib, TEOS asosidagi g'ovaklikda yaxshi joylashgan.

Tayyorlangan BTK li sensor 1 haftadan keyin to'la gellanish sodir bo'ldi deb hisoblanib, turli pH eritmalarida yutilish spektri o'rganildi. Bunda pH ortishi bilan 434 nm dagi yutilish maksimumining intensivligi pasayadi. Buni BTK ning eritmadagi H^+ va OH^- ionlari bilan reaksiyasi natijasida tuzilishdagi o'zgarish sababchi bo'ladi.

Quyidagi rasmda (3.9-rasm) bromtimol ko'ki dopant sifatida biriktirilgandagi vizual indikatorning pH=7 bo'lgandagi spektri keltirilgan.

Spektrdan ko'rinib turibdiki, unda bitta yutilish maksimumi 438 nm da joylashgan. Bu spektr yuqoridagi formuladagi II shaklga mos keladi, ya'ni bitta deprotonlashgan shaklga.

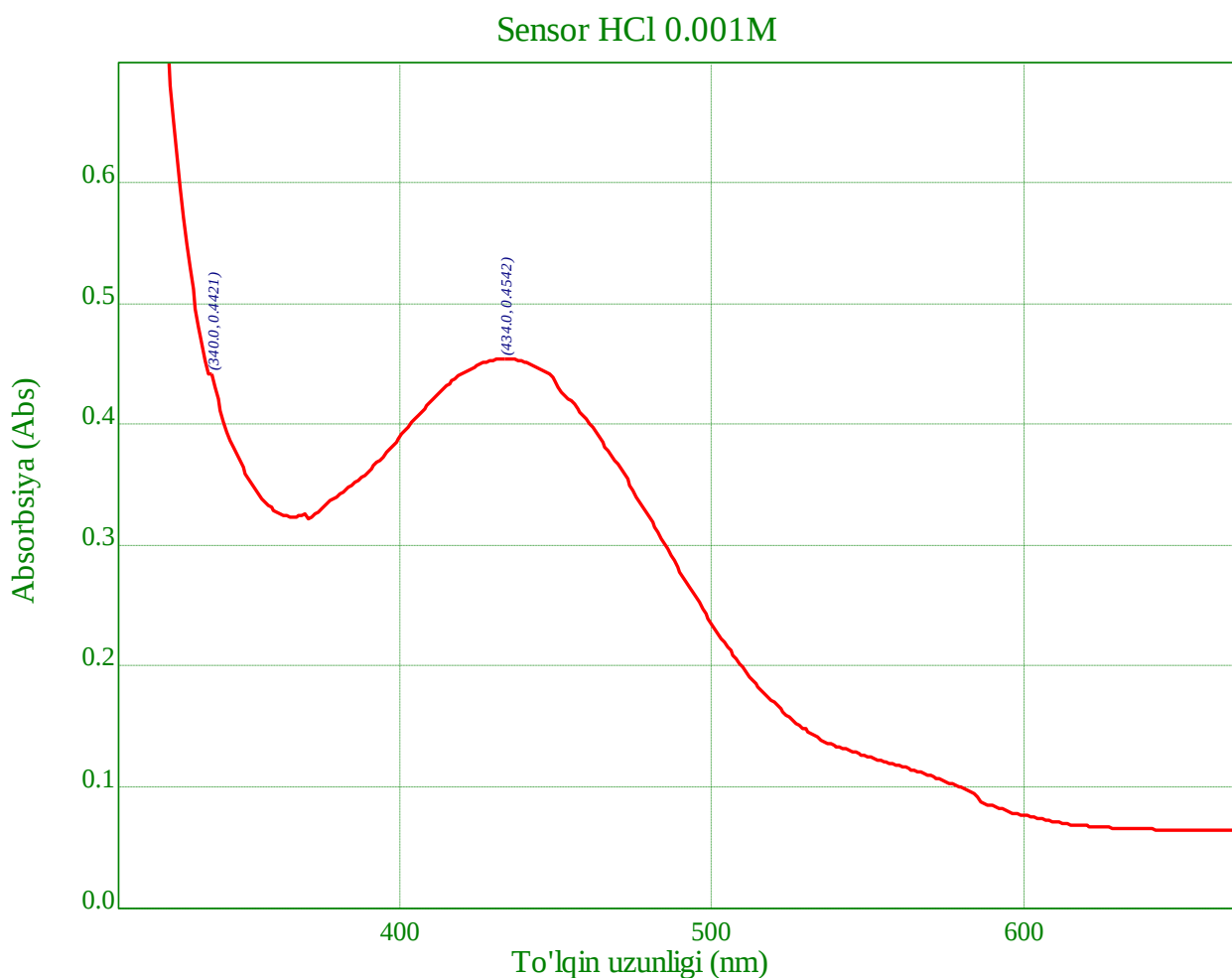


3.10-rasm. BTK li sensorning neytral muhitdagi yutilish spektri.

Sensor kislotali muhita tushirilganda, o' zining neytral shakli I ga qaytadi. Bu shaklning spektri 4.0-rasmda keltirilgan. Spektrda 434 nm da yutilish maksimumi mavjud bo' lib, pH qiymati ortishi bilan ko' k sohaga siljish (*gipsoxrom*) kuzatiladi.

Yuqoridagi siljish tabiati bunday molekulaning rang hosil qilishishda $n \rightarrow \pi^*$ o' tishlar mavjudligini tasdiqlaydi. Lekin bromtimol ko' kida $\pi \rightarrow \pi^*$ o' tishlar ham mavjud bo' lisada, ularning intensivligi unchalik katta emas.

Tayyorlangan sensorning spectral xossalarini o'rganganimizda, TEOS asosidagi zol-gel qatlamda BTK o'zining spektral xossalarini to'la saqlab qolishini va bunday muhit indikator uchun mos kelishini tasdiqlaydi.



3.11-rasm. BTK li sensorning neytral muhitdagi yutilish spektri.

Tadqiqotlar davomida tayyorlangan vizual sensorlar turli pH ga ega indikatorlarda sinab ko'rilidi va tayyorlangan sensorlar eritma muhitini keng sohada aniqlashga imkon beradi. Quyidagi jadvalda tayyorlangan vizual sensorning ko'rsatkichlari keltirilgan.

Indikator	O' Ichami (sm)	Javob vaqti pH=7→pH>7	Ishlash muddati*
BTK	1x4	18 s	> 3 oy

*tajribalar bundan keying vaqtda ham ularning barqarorligini baholash uchun davom etmoqda.

XULOSALAR

Zol-gel texnologiyasi yordamida kuchsiz kislotali muhitni vizual aniqlovchi sensor tayyorlash ustida olib borilgan tajribalar quyidagi xulosalarni chiqarishga olib keladi:

- Indikatorni biriktirishda yakuniy materialning xossalarini stexiometrik qonuniyatlar orqali oson boshqarish mumkin. Bularga eritma muhiti, erituvchi tabiati, harorat va katalizatir kiradi.

- Bromtimol ko'ki eritma kuchsiz kislotali muhitini tez va ishonchli aniqlash imkonini beradi.

- Bromtimol ko'ki asosida tayyorlangan vizual sensorlarda indikator o'z fotokimyoviy xossalarini to'liq saqlab qoladi.

- Bromtimol ko'ki biriktirib tayyorlangan vizual sensorda indikator butun material bo'ylab bir tekisda taqsimlanadi.

- Tayyorlangan vizual sensorlar kimyoviy, fizik va mexanik ta'sirlarga chidamli. Ular 3 oy davomida o'z xossalarini saqlab qolishi aniqlandi.

- Tayyorlangan vizual sensorlardan laboratoriya va boshqa obyektlarda eritma muhiti ekspress aniqlashda foydalanish mumkin.

ADABIYOTLAR RO' YXATI:

1. Lev, O.; Tsionsky, L.; Rabinovich, L.; Glezer, V.; Sampath, S.; Pankratov, I. & Gun, J. Organically modified sol-gel sensors. // *Analytical Chemistry*, 1995, 67/1, pp. 22A-30A.
2. Zhang Z., Seitz W.R., A carbon dioxide sensor based on fluorescence.// *Anal. Chim. Acta*; 1984,160, pp. 205-208.
3. Brinker, C.J. & Scherer, G.W. *Sol-gel science: The physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, New York, 1990.
4. Prassas M. & Hench, L.L. *In Ultrastructure processing of ceramics, glasses, and composites* edited by L.L. Hench and D.R. Ulrich. // John Wiley & Sons, New York, 1984, pp. 100-125.
5. Brinker, C.J. Hydrolysis and condensation of silicates: Effects on structure.// *J. Non-Cryst. Solids*, 1988, 100, pp. 31-50.
6. Klein, L.C. *Sol-gel technology for thin films, fibres, performs, electronics and specialty shapes*.- Noyes Publications, Park Ridge, New York, 1988.
7. Livage, J.; Henry, M. & Sanchez, C. Sol-gel chemistry of transition metal oxides. // *Prog. Solid-State Chem.*, 1988, 18, pp. 259-341.
8. Hench, L.L. *In Science of ceramic chemical processing*, edited by L.L. Hench & D.R. Ulrich. - John Wiley and Sons, New York, 1986.
9. Pope, E.J.A.; Asami, M. & Mackenzie, J.D. Transparent silica gel-PMMA composites. // *J. Mater. Res.*, 1989, 4, pp. 1018-1026.

10. Tucker, T.K. & Brennan, J.D. Fluorescent probes as reporters on the local structure and dynamics in sol-gel-derived nanocomposite materials. // *Chemistry of Materials*, 2001, 13, pp. 3331-3500.
11. Jordan, J.D.; Dunbar, R.A.; Hook, D.J.; Zhuang, H.; Gardella, J.A.; Colon, L.A. Jr. & Bright, F.V. Production, characterisation and utilization of aerosol-deposited sol-gel-derived films. // *Chemistry of Materials*, 1998, 10 pp. 1041-1051.
12. Klotz, M.; Ayrat, A.; Guizard, C. & Cot, L. Tailoring of the porosity in sol-gel derived silica thin layers.// *Bull. Korean Chem. Soc.*, 1999, 20/8, pp. 879-884.
13. Yin, M.; Yao, X. & Zhang, L. A novel fabrication of mesoporous silica film by sol-gel of TEOS. // *J. Zhejiang Univ. Sci.*, 2004, 5/4, pp. 422-427.
14. Wang, G.; Xu, J.J.; Chen, H.Y. & Lu, Z.H. Amperometric hydrogen peroxide biosensor with sol-gel/chitosan network-like film as immobilization matrix. // *Biosensors Bioelectronics*, 2003, 18, pp. 335-443.
15. Hurd, A.J. & Brinker, C.J. Optical sol-gel coatings: Ellipsometry of film formation. // *Journal of Physics*, 1988, 49, pp. 1017-1025.
16. Chaudhury, N.K.; Bhardwaj, R. & Murari, B.M. Fluorescence spectroscopic study to characterize and monitor TEOS-based sol-gel process for development of optical biosensors. // *Curr. Appl. Phys.*, 2003, pp. 3177-3184.
17. Gupta, R.; Mozumdar, S. & Chaudhury, N.K. Fluorescence spectroscopic studies to characterize the internal environment of tetraethyl-orthosilicate derived sol-gel bulk and thin films with aging.// *Biosensors Bioelectronics*, 2005) 20/7, pp. 1358- 1365.

18. Gupta, R.; Mozumdar, S. & Chaudhury, N.K. Effect of ethanol variation on the internal environment of sol-gel bulk and thin films with aging. // *Biosensors Bioelectronics*, 2005, 21/4, pp. 549-560.
19. Gupta, R.; Mozumdar, S. & Chaudhury, N.K. Characterisation of the internal environment of Sol-gel bulk and thin films under different aging conditions: A comparative study using multiple fluorescent probes. // *Analytical Chemistry*, 2004, 2, pp. 334-338.
20. Murari, B.M.; Anand, S.; Gohil, N.K. & Chaudhury, N.K. Fluorescence spectroscopic study of dip coated sol-gel thin film internal environment using fluorescent probes Hoechst 33258 and Pyranine. // *J. Sol-gel Sci. Technol.*, 2006, pp. 121-125.
21. Baklanov, M.R.; Mogilnikov, K.P.; Polovinkin, V.G. & Dultsev, F.N. Determination of pore size distribution in films by ellipsometric porosimetry. // *J. Vac. Sci. Technol.*, B, 2000, 18/3, pp. 1385-1391.
22. C. Rottman, M. Ottolenghi, R. Zusman, O. Lev, M. Smith, G. Cong, M.L. Kagan, D. Avnir, Doped sol-gel glasses as pH sensors, // *Mat. Lett.* 1992, 13, pp. 293-298.
23. A. Lobnik, I. Oehme, I. Murkovic, O.S. Wolfbeis, pH optical sensors based on sol-gels: chemical doping versus covalent immobilization.// *Anal. Chim. Acta* 1998, 367, pp. 159-164.
24. C. Li, X. Zhang, Z. Han, B. Akerman, L. Sun, G. Shen, R. Yu, A wide pH range optical sensing system based on a sol-gel encapsulated amino-functionalised corrole. *Analyst*, 2006, 131, pp. 388-394.
25. F. Ismail, C. Malins, N.J. Goddard, Alkali treatment of dye-doped sol-gel glass films for rapid optical pH sensing.// *Analyst* , 2002, 127, pp. 253-258.
26. R. Makote, M.M. Collinson, Organically modified silicate films for stable pH sensors.// *Anal. Chim. Acta*, 1999, 394, pp. 195-201.

27. Nguyen, K.P. McNamara, Z. Rosenzweig, Optochemical sensing by immobilizing fluorophore-encapsulating liposomes in sol-gel thin films.// *Anal. Chim. Acta*, 1999, 400, pp. 45-51.
28. M.A. Villegas, M.A. Garc'ia, S.E.Paje, J.Llopis, Incorporation and optical behaviour of 4-dimethy-laminazobenzene in sol-gel silica thin coatings.// *J.Eur.Ceram.Soc.* 2002, 22, pp. 1475-1482.
29. K.Ertekin, C.Karapire, S.Alp, B.Yenig'ul, S. Icli, Photophysical and photochemical characteristics of an azlactone dye in sol-gel matrix; a new fluorescent pH indicator, *Dyes Pigments*, 2003, 56, pp. 125-130.
30. M.A.Villegas, L. Pascual, S.E. Paje, M.A. Garc'ia, J. Llopis, Sensitive glasslike sol-gel materials suitable for environmental light sensors. // *J.Eur.Ceram.Soc.* 2000, 20, pp. 1621-1628.
31. S.Blair, M.P.Lowe, C.E.Mathieu, D.Parker, P.K.Senanayake, R.Kataky, Narrow-range optical pH sensors based on luminescent europium and terbium complexes immobilized in a sol gel glass. // *Inorg. Chem.* 2001, 40 pp. 5860-5866.
32. A. Lobnik, N. Majcen, K. Niederreiter, G. Uray, Optical pH sensor based on the absorption of antenna generated europium luminescence by bromothymolblue in a sol-gel membrane.// *Sens. Actuators B*, 2001, 74, pp. 200-204.
33. M.A.Villegas, L.Pascual, Sol-gel silica coatings doped with a pH-sensitive chromophore.// *Thin Solid Films*, 1999, 351, pp. 103-108.
34. M.Garc'ia-Heras, C.Gil, N.Carmona, J.Faber, K.Kromka, M.A.Villegas, Optical behaviour of pH detectors based on sol-gel technology,. // *Anal. Chim. Acta*, 2005. 540, pp. 147-153.
35. E.Wang, K.Chow, V.Kwan, T.Chin, C.Wong, A.Bocarsly, Fast and long term optical sensors for pH based on sol-gels.// *Anal. Chim. Act*, 2003, 495 pp. 45-50.

36. C.Malins, H.G.Glever, T.E.Keyes, J.G.Vos, W.J.Dressick, B.D.Mac-Craith, Sol-gel immobilised ruthenium (II) polypyridyl complexes as chemical transducers for optical pH sensing.// *Sens. Actuators, B*, 2000, pp. 6789-94.
37. B.D. Gupta, D.K. Sharma, Evanescent wave absorption based fiber optic pH sensor prepared by dye doped sol-gel immobilization technique.// *Opt. Commun.* 1997, 140, pp. 32-37.
38. S.McCulloch, D.Uttamchandani, Fibre optic micro-optrode for dissolved oxygen measurements, *IEEE Proc. Sci. Meas. Technol.* 1997, 144, pp. 241-244.
39. S.A.Grant, R.S.Glass, In vitro and in vivo measurements of fiber optic and electrochemical sensors to monitor brain tissue pH. *Sens. Actuators B*, 1997, 45, pp. 35-40.
40. J.Y. Ding, M.R. Shahriari, G.H. Sigel Jr., Fibre optic pH sensors prepared by sol gel immobilisation technique. // *Electron. Lett.* 1991, 27, pp. 1560-1566.
41. B.D. Gupta, S. Sharma, Fabrication and characterization of pH sensor based on side polished single mode optical fiber. // *Opt. Commun.* 1998, 154, pp. 282-285.
42. S.T. Lee, B. Aneeshkumar, P. Radhakrishnan, C.P.G. Vallabhan, V.P.N. Nampoori, A microbent fiber optic pH sensor. // *Opt. Commun.* 2002, 205, pp. 253-258.
43. J. Lin, D. Liu, An optical pH sensor with a linear response over a broad range.// *Anal. Chim. Acta*, 2000, 408, pp. 49-53.
44. S.T. Lee, J. Gin, V.P.N. Nampoori, C.P.G. Vallabhan, N.V. Unnikrishnan, P. Radhakrishnan, A sensitive fibre optic pH sensor using multiple sol-gel coatings.// *J. Opt. A: Pure Appl. Opt.* 2001, 3, pp. 355-359.

45. L.Yang, S.S.Saavedra, Chemical sensing using sol-gel derived planar waveguides and indicator phases.// *Anal. Chem.* 1995, 67, pp. 1307-1311.
46. J.E. Lee, S.S. Saavedra, *Anal. Chim. Acta*, 285 (1994), 265-270.
47. B.D.MacCraith, C.M.McDonagh, G.O' Keefe, A.K.McEvoy, T.Butler, F.R.Sheridan, Sol-gel glass as a matrix for chemical and biochemical sensing. // *Sens.Actuators B*, 1995, 29, pp. 51-57.
48. T.M.Butler, B.D.MacCraith, C.McDonagh, Leaching in sol-gel-derived silica films for optical pH sensing.// *J. Non-Cryst. Solids*, 1998, 224, pp. 249-253.
49. F.B.M. Suah, M. Ahmad, M.N. Taib, Applications of artificial neural network on signal processing of optical fibre pH sensor based on bromophenol blue doped with sol-gel film.// *Sens. Actuators B*, 2003, 90, pp. 182-186.
50. H.M.Nasimov, M.Isoqulova, S.E.Adinayev, M.Toshboyev, Kompozitsion materiallarning xossalarni stexiometrik boshqarish, Samarqand davlat universiteti axborotnomasi, 2017 yil, 3 son,
51. K.A.Askarov, H.X.Musulmanov D.Sh.Kiyamova, C.C.Yusupova Новый источник получения БАВ применяемых в народном хозяйстве и медицине Самарканд давлат университети axborotnomasi, 2017 yil, 3 son, 43-47 betlar
52. A.O. Buronov, A.M. Nasimov, R.Sh. Zaripova Zol-gel texnologiyasi yordamida ammiakni aniqlovchi optik sensor uchun qatlam tayyorlash Ўзбекистоннинг иқтисодий ривожланишида кимёнинг ўрни|| мавзусидаги республика илмий-амалий анжумани МАТЕРИАЛЛАРИ (2018 йил 24-25 май), Самарканд.

53. Насимов А.М. Anorganik-organik gibrid membranalarining fizik-kimyoviy xossalarini o'rganish Samarqand davlat universiteti axborotnomasi, 2015 йил, 5 сон, 122-126 бетлар
54. A.M.Nasimov, Sh.Mirzayev, D.T.Tashpulatov Zol-gel texnologiyasi asosida «smart» nanogibrid materiallar Tayyorlash Samarqand davlat universiteti axborotnomasi, 2017 йил, 3 сон, 72-76 бетлар
55. P.A. Wallace, M. Campbell, Y. Yang, A.S. Holmes-Smith, M. Uttamlal, A distributed optical fibre fluorosensor for pH measurement. *J. Luminescence*, 1997, 1017, pp. 72-74.
56. D.A. Nivens, M.V. Schiza, S. Michael Angel, Multilayer sol-gel membranes for optical sensing applications: single layer pH and dual layer CO₂ and NH₃ sensors.// *Talanta*, 2002, 58, pp. 543-548.