

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ ОЛИЙ ВА ЎРТА

МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

З.М.Бобур номидаги Андижон Давлат

Университети

УМУМИЙ КИМЁ КАФЕДРАСИ

АНАЛИТИК КИМЁ

(Маруза матнлари)

III-ҚИСМ

Инструментал анализ методлари

Андижон - 2000

Ушбу маърузалар матни З.М.Бобур номидаги Андижон Давлат Университетининг умумий кимё кафедраси ўқитувчи ва профессорлари томонидан тузилиб, кимё факультети илмий кенгаши ва университет методик кенгаши томонидан (2000 йил 4 сентябрь № баённома) қўлланилиш учун қилинган.

Тузувчи Доцент Ш.Х.Абдуллаев

Тақризчи Доцент М.Ж.Хожиматов

3 СЎЗ БОШИ

Охирги йилларда аналитик кимё фан сифатида катта ўзгаришларга юз тутди. Халк хўжалиги материаллари ва маҳсулотлари сифатига қўйилган талабларни ортиши, фан ва техниканинг ривожланиши, атроф муҳит муҳофазасининг кучайишига зарурат, одам ва хайвонлар хасталиклари диагностикасининг яхшилашга бўлган эҳтиёж амалий кимёвий анализнинг қатор турларини пайдо булишига ва такомиллашишига сабаб бўлди. Ҳар бир кимёгар аналитик кимёнинг ҳозирги замон ютуқларини мукамал билиши шарт.

Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги томонидан тасдиқланган В-440400-Кимё йўналиши бўйича "Аналитик кимё" фани 3- ва 4-семестрларда ўқитилади. Бу фан учун ажратилган маъруза дарслари 78 соатни ташкил қилади.

Ушбу маъруза матнлари олий ўқув юртлараро илмий методик кегаш тавсиясига асосан Олий ва ўрта махсус таълим Вазирлиги томонидан 1997 йилда тасдиқланган намунавий дастурга мос ҳолда шакллантирилган АДУ услубий кенгашида тасдиқланган ишчи дастур асосида тузилди.

Маъруза матнлари уч қисмга ажратилиб, 1-қисмнинг негизини сифатий анализга оид мавзулар ташкил қилади. Иккинчи қисмида миқдорий анализнинг кимёвий усуллари бағишланган мавзулар ўрин олган. Учинчи қисмида эса миқдорий анализнинг инструментал усуллари баён қилинган.

4 IX. ФИЗИК-КИМЁВИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ Маъруза №1

9.1. Кириш. Физик-кимёвий анализ методларининг синфланиши.

Режа

1. Физик-кимёвий анализ методларининг аҳамияти, сезгирлиги, экспрессивлиги, синфланиши.
2. Оптик анализ методлари моҳияти, синфланиши.
3. Микроразрачаларнинг ички энергияси.
4. Электронлар ҳаракат энергияси, энергетик сатҳлари.
5. Нур энергиясининг ютилиши, унинг ютилиши интенсивлиги асосий ҳолатдаги молекулалар сонига боғлиқлиги.
6. Фотон энергияси.

Кимёвий модда тоза бўлса, ўзига хос хусусиятларни намоён қилади. Унинг таркибига жуда оз миқдорда бўлса ҳам ($\sim 10^{-5}\%$) бегона моддаларнинг ёки элементнинг аралашган ҳолда "ифлосланган" бўлиши модда хусусиятини кескин ўзгартириб юбориши мумкин. Шунинг учун ҳозирги вақтда элементларнинг таркибига аралашиб қолган микро миқдордаги бегона моддаларни аниқлашга тўғри келади. Кимёвий методлар бунчалик кичик миқдорда бўлган элементларни ёки моддаларни аниқлаш имкониятига эга эмас.

Бу вазифани фақатгина физик-кимёвий методлар ёрдамида бажариш мумкин.

Физик-кимёвий методлар тез бажарилади, бу эса ўз вақтида технологик жараённи назорат қилиш учун катта аҳамиятга эга.

5

Физик-кимёвий методлар бир неча афзалликларга эга:

1. Анализни узоқ масофадан туриб бошқариш. Масалан, рентген-флуоресцент метод билан ойдаги тупроқни анализ қилиш бунга яққол мисол бўла олади.
2. Бу методларда ишлатиладиган асбоблар жараённи системалаштиришга имкон беради.

3. Намунани бузмасдан туриб анализ қилиш бу криминалистика ва медицинада катта аҳамиятга эга.

Физик-кимёвий методларнинг камчилиги шундаки, уларни бажариш учун стандарт эритмалар, эталонлар ва даражаланган графиклар тайёрлаш керак бўлади.

Физик-кимёвий анализ методларининг турлари жуда кўп. Лекин энг асосийлари:

1. Оптик анализ методлари;
2. Электрокимёвий анализ методлари;
3. Хроматографик анализ методлари;

9.2.Оптик анализ методлари.

Нурнинг ютилиши ёки чиқарилишига асосланган анализ методлари оптик анализ методлари дейилади.

Анализнинг оптик методлари, физик-кимёвий методларнинг бир қисми бўлиб, нур энергиясининг анализ қилинадиган модда билан ўзаро таъсирини ўрганишга асосланган. Анализнинг оптик методлари асосан қуйидаги ларга бўлинади:

1. Нурнинг ютилишига асосланган методлар
2. Нурнинг чиқазилишига асосланган методлар.

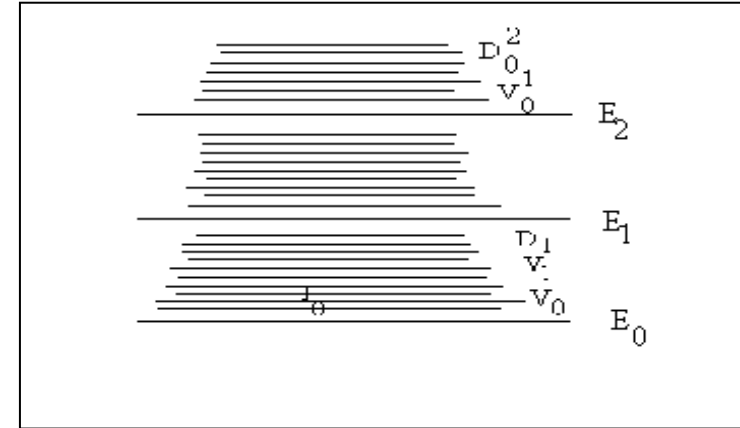
Маълумки микроразрачаларнинг ички энергияси асосан уларнинг (атом, молекула) яхлит бутун ҳолдаги айланма энергияси, ядроларнинг тебранма энергияси ва электронларнинг атом ядролари ва бошқа электронлар таъсирида яратилган электростатик майдондаги ҳаракат энергияси йиғиндисидан иборат.

6

Шунинг учун маълум бир энергетик сатҳда молекуланинг умумий энергияси,

$E_{\text{к}} = E_{\text{эл}} + E_{\text{тебр}} + E_{\text{айл}}$ дан иборат бўлади

Миқдор жиҳатдан бу энергетик сатҳлар қуйидагича жойлашган бўлади.



4-расм. Молекуланинг энергетик сатҳлари.

$E_{\text{эл}} \gg E_{\text{тебр}} > E_{\text{айл}}$

Молекуланинг энергетик сатҳларининг 4-расмдагидек ифодалаш мумкин. Молекуланинг энг пастки E_0 электрон ҳолати-асосий ҳолат дейилади. E_1 , E_2 , ҳолатлар эса I, II, III кўзғалган ҳолатлар дейилади.

Битта микроразрачага 1-асосий ва бир неча кўзғалган электрон -энергетик сатҳлар тўғри келади.

Битта электрон энергетик сатҳга бир асосий ва бир неча кўзғалган тебранма энергетик сатҳлар тўғри келади. Битта тебранма энергетик сатҳга битта асосий ва бир неча кўзғалган айланма энергетик сатҳлар тўғри келади.

7

Микроразрачалар (атом, молекула) ташқаридан бирор энергетик таъсир бўлмаса, улар энг пастки асосий энергетик ҳолатга жойлашади.

Молекулалар маълум бир нурларни ютадиган бўлса уларнинг энергияси ортади ва пастки энергетик сатҳ $[E_0]$ дан юқори энергетик сатҳлар (E_1) га ўтади.

Микрозаррачаларнинг ички энергиясининг қиймати узлуксиз ўзгармасдан, улар маълум бир дискрет квантланган энергетик ҳолатларнигина қабул қила олади. Нур энергиясининг ютилиши учун шу нур квантининг энергияси квантланган ҳолатлар энергиясининг фарқига тенг бўлиши керак

$$\Delta E_k E_1 - E_0 < h\nu_k$$

Электроннинг энергетик ўтиши юз берганда (10^{-8} - 10^{-13} сек) энергетик жиҳатдан бу ҳолат энг катта бўлгани учун, биргаликда тебранма ва айланма ўтишлар ҳам содир бўлади

Асосан шу сабабдан, молекулалар ютилиш спектрида чизиклар эмас йўлакларни (поласа) кузатиш мумкин. Нурнинг ютилиш интенсивлиги, пастки энергетик ҳолатда жойлашган молекулалар сонига, ўтиш эҳтимоллигига ва молекуланинг ўлчамига (катта-кичиклиги)га боғлиқ. Ҳар қандай электромагнит нур қуйидаги қийматлар билан характерланади.

$$E = h\nu - \text{фотон энергияси, э.в}$$

$$\lambda - \text{тўлқин узунлиги, нм, } \text{Å}^0$$

$\nu = c/\lambda$ -частота, бир секундда содир бўладиган тебранишлар сони сек^{-1}

$\nu = 1/\lambda$ -тўлқин сони, 1 см масофага тўғри келадиган тебранишлар сони см^{-1} .

Тўлқин узунлиги қараб, электромагнит нурлар спектрал соҳаларга бўлинади.

8

Микрозаррачалар (атом, молекула) ташқаридан бирор энергетик таъсир бўлмаса, улар энг пастки асосий энергетик ҳолатга жойлашади.

Молекулалар маълум бир нурларни ютадиган бўлса уларнинг энергияси ортади ва пастки энергетик сатҳ [E_0] дан юқори энергетик сатҳлар (E_1) га ўтади.

Микрозаррачаларнинг ички энергиясининг қиймати узлуксиз ўзгармасдан, улар маълум бир дискрет квантланган энергетик ҳолатларнигина қабул қила олади. Нур

энергиясининг ютилиши учун шу нур квантининг энергияси квантланган ҳолатлар энергиясининг фарқига тенг бўлиши керак

$$\Delta E_k E_1 - E_0 < h\nu_k$$

Электроннинг энергетик ўтиши юз берганда (10^{-8} - 10^{-13} сек) энергетик жиҳатдан бу ҳолат энг катта бўлгани учун, биргаликда тебранма ва айланма ўтишлар ҳам содир бўлади

Асосан шу сабабдан, молекулалар ютилиш спектрида чизиклар эмас йўлакларни (поласа) кузатиш мумкин. Нурнинг ютилиш интенсивлиги, пастки энергетик ҳолатда жойлашган молекулалар сонига, ўтиш эҳтимоллигига ва молекуланинг ўлчамига (катта-кичиклиги)га боғлиқ. Ҳар қандай электромагнит нур қуйидаги қийматлар билан характерланади.

$$E = h\nu - \text{фотон энергияси, э.в}$$

$$\lambda - \text{тўлқин узунлиги, нм, } \text{Å}^0$$

$\nu = c/\lambda$ -частота, бир секундда содир бўладиган тебранишлар сони сек^{-1}

$\nu = 1/\lambda$ -тўлқин сони, 1 см масофага тўғри келадиган тебранишлар сони см^{-1} .

Тўлқин узунлиги қараб, электромагнит нурлар спектрал соҳаларга бўлинади.

9

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 198-208.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С.52-62
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 296-315.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 379-384.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 64-68.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999 й. 3-5 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: “Химия”. 1977 г, С. 254-256.

Маъруза №2

9.3. Нур ютилишининг асосий қонунлари. Бугер-Ламберт-Бер қонунлари.

Режа.

1. Нур ютилишининг асосий қонунлари (Бугер, Ламберт ва Бер) моҳияти.

2. Ютилаётган нурнинг миқдори тушаётган нурнинг интенсивлигига боғлиқ эмаслиги.

3. Концентрация ўзгармас бўлганда бир хил қалинликдаги қатлам тушаётган монохроматик нурнинг тенг миқдорда ютиши.

4. +алинлик ўзгармас бўлганда оптик зичликнинг концентрацияга тўғри пропорционал эканлиги.

10

5. Бирлашган Бугер-Ламберт-Бер қонуни.

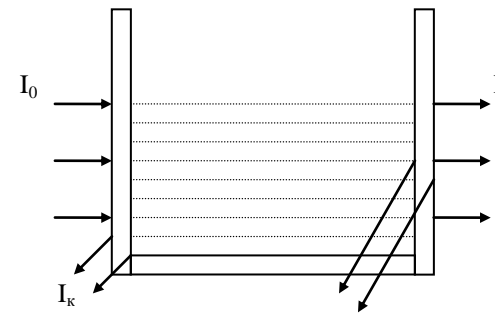
6. Ўтказувчанлик, нурнинг ютилиши қонунидан четланишлар.

Нур ютилишининг асосий ҳолатлари ва қонунлари спектрнинг барча соҳаларига рентген нурларидан бошлаб то радионурланишгача тааллуқлидир.

Бирор эритмага монохроматик нур туширилса, бу нурнинг бир қисми қайтарилади, бир қисми ютилади ва бир қисми эса, эритмадан ўтиб кетади.

Эритмага тушаётган нурнинг интенсивлигини қуйидагича ифодалаш мумкин:

$$I_0 k I_k + I_{ю} + I_{ўт}$$



5-расм.
Нур оқимининг
рангли эритмадан
ўтиши

Кюветалар бир хил бўлганлиги учун, қайтган нурнинг миқдори бир хил эканини ҳисобга олсак, юқоридаги тенглама соддалашади ва уни $I_0 k I_{ю} + I_{ўт}$ ҳолда ёзиш мумкин.

1729 йил Бугер ва 1760 йил Ламберт бир-бирига боғлиқ бўлмаган ҳолда (бир-биридан беҳабар) нур ютилишининг биринчи қонунини очди. Бу қонунга мувофиқ:

“Ўтказувчи муҳит ютган нурнинг солиштирма миқдори, тушаётган нурнинг интенсивлигига боғлиқ

11

эмас. Бирхил қалинликдаги харбир қатлам эритманинг концентрацияси ўзгармас бўлганда тушаётган монохроматик нурни тенг миқдорда ютади.”

Маълум бир қатламдан ўтган нурнинг интенсивлиги икки баробар камаяди деб фараз қилсак нур оқими интенсивлигини ўтган қатламнинг қалинлигига боғлиқлигини график равишда кўрсатиш мумкин.

Бу боғланиш қуйидагича математик тенглама билан ифодаланади.

$$I_z k I_0 e^{-kz}$$

бунда I_z - қатламдан ўтган нурнинг интенсивлиги

I_0 - тушаётган ёруғлик нурининг интенсивлиги

k - ютилиш коэффициентини. (жисмнинг нур ютилишини ва унинг хоссасига боғлиқлигини характерловчи коэффициент).

ℓ - ютилиш қатлами.

У тушаётган нур интенсивлигини 10 марта камайтириш учун керак бўлган нур ютувчи қатламнинг қийматига тўғри келади.

Фараз қилайлик, эритмадан ўтганда ёруғлик нурининг интенсивлиги 10 баравар камайган бўлсин яъни

$$\frac{I_t}{I_0} = \frac{1}{10} \quad \text{бунда} \quad \frac{1}{10} = 10^{-1} \quad \text{булса} \quad 10^{-k\ell} = 10^{-1} \quad \text{ва} \quad k \cdot \ell = 1 \Rightarrow k = \frac{1}{\ell}$$

K - ютилиш коэффициенти фақат эритмадаги модданинг табиатига, тушаётган нурнинг тўлқин узунлиги ва ҳароратга боғлиқ.

Бер эритмаларда нурнинг ютилишини ўрганиб, 1852 йилда ютилиш коэффициенти K нинг нурни ютаётган модда концентрациясига тўғри пропорционал эканлигини аниқлади.

12

$Kk\epsilon C$ бунда

ϵ - ютилиш коэффициенти ва u концентрацияга боғлиқ эмас

Бу коэффициент моляр сўндириш коэффициенти дейилади.

C - модданинг концентрацияси.

Бугер-Ламберт қонуни модда концентрацияси ўзгармас бўлганда нурнинг ютилиши ютувчи қатламнинг қалинлигига боғлиқ эканлигини ифодаласа, Бер қонуни нурнинг ютилиши концентрацияга боғлиқлигини ифодалайди:

Хар икки қонун бирлаштирилиб Бугер-Ламберт -Бер қонуни деб қабул қилинди ва қуйидаги формула билан ифодаланади.

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon C \ell} \quad \text{ёки логарифмик холда} \quad \lg \frac{I_0}{I_t} = \epsilon C \ell$$

$$\lg \frac{I_0}{I_t} \quad \text{катталиқ нур ютаётган модданинг оптик зичлиги}$$

деб аталади ва A ҳарфи билан белгиланади.

Бу ерда A - оптик зичлик, нурнинг ютилган миқдорини ифодаловчи, ўлчови йўқ катталиқ.

Бугер-Ламберт-Бернинг умумлаштирилган қонуни қуйидагича таърифланади:

Эритманинг оптик зичлиги бир хил шароитда модданинг моляр сўндириш коэффициенти ва ютиш қалинлиги бир хил бўлганда, концентрацияга тўғри пропорционал.

Аниқланаётган эритмадан ўтган монохроматик нур оқими интенсивлигининг дастлабки тушаётган нур оқими интенсивлигига нисбати шаффофлик ёки ўтказилиш дейилади ва T ҳарфи билан белгиланади.

$$T = I_t / I_0 = 10^{-\epsilon C \ell}$$

13

Бу нисбатан фоизларда ифода қилиниши мумкин. 1 см қалинлик қабатига тўғри келган T нинг қиймати ўтказилиш коэффициенти дейилади. Оптик зичлик билан ўтказилиш коэффициенти ўзаро боғланади.

$$A = \lg \frac{1}{T} \quad \text{ёки} \quad A = -\lg T \quad \text{ёки} \quad T \quad \text{ни фоизларда}$$

ифодаласак $A \approx 2.3 - \lg T$

Бер қонундан фойдаланилганда бирнеча талаблар қўйилади.

- 1) Тушаётган нур қатъий монохроматик
- 2) рангли эритма етарлича суюлтирилган
- 3) аниқланаётган компонент барқарор таркибли бирикмага айланттирилган ва ниҳоят
- 4) эритманинг барча бегона компонентлари концентрацияси ва табиати ҳамма ҳолда деярли ўзгармас бўлиши керак.

9.3.1. Нур ютилишининг асосий қонунидан четланиш ҳоллари.

Бер қонуни фақат суюлтирилган эритмалар учун тўғри келади ва шунинг учун уни ишлатиш соҳаси бироз чегараланган. Бу қонундан четланиш қуйидаги ҳолларда содир бўлади.

1) Аниқланаётган ион рангли бирикмага ўтказилади, $Me + R \rightarrow MeR$

бунда Me- аниқланаётган ион, кўпчилик ҳолларда рангсиз ёки жуда оч рангга эга

R- реагент, унинг ранги MeR рангидан фарқ қилади

MeR - рангли бирикма.

Масалан темир (III) иони кучсиз сариқ рангли, роданид иони рангсиз, аммо темир роданиди комплекси тўқ қизил рангли. Бу реакция қайтар реакция бўлиб, MeR нинг диссоциланиш константасини қуйидагича ифодалаш мумкин.

14

$$K = \frac{[Me][R]}{[MeR]} = c \frac{\alpha^2}{1 - \alpha}$$

бунда

c-рангли MeR комплекси концентрацияси

α -MeR бирикмасининг диссоциланиш даражаси.

Эритманинг ранг интенсивлиги ранли ва рангсиз заррачаларнинг нисбатига боғлиқ. Эритманинг умумий концентрациясининг ўзгариши бир вақтнинг ўзида бирикманинг диссоциаланишига олиб келади. Натижада эритмани суюлтирилганда ёки концентрацияси оширилганда, фотометриянинг асосий қонунидан четланиш содир бўлади.

2) Рангли бирикмаларнинг кўпчилигида эритмада pH ўзгарганда, комплекснинг моляр сўндириш коэффициенти ҳам ўзгариб кетади.

3) Комплекс бирикмаларнинг ранг ўзгариши вақтга ҳам боғлиқ бўлади. Баъзан комплекс ҳосил бўлганда ранги оч бўлиб, вақт ўтиши билан тўқлашаверади ва аксинча.

Фотометрик анализда аввал, шу эритма рангининг қанча вақт ичида турғун бўлишини билиб олиш керак.

4) Рангининг интенсивлиги, бинобарин, нурнинг ютилиши ҳам кўпинча ҳароратга боғлиқ бўлади. Масалан ҳарорати ортиши билан $W(CN)_5$ нинг ранг интенсивлиги ортади.

$Mo(CN)_5$ нинг ранг интенсивлиги камаяди.

I_0 + крахмалнинг ранг интенсивлиги камаяди.

5) Эритмада бегона ионларнинг бўлиши бирнеча хил таъсир қилиши (бегона ионлар рангли бўлса, реагент билан реакцияга киришса ёки эритманинг рангига таъсир этса ва ҳаказо) ҳам қонундан четланишга олиб келади.

15

Таянч иборалар.

Монохроматик нурлар, Кювета, Оптик зичлик, Ламберт-Бер-Бугер қонуни.

Саволлар.

1. Нур ютилиши биринчи қонунининг муаллифлари ким ва унинг таърифи нимадан иборат?
2. Ютилиш коэффициенти қандай омилларга боғлиқ?
3. Шаффофлик ва ўтказувчанлик деб нимага айтилади? Ўтказувчанликнинг математик ифодасини келтиринг.
4. Оптик зичлик деб нимага айтилади?
5. Бугер-Ламберт-Бер умумлашган қонунининг таърифи нимадан иборат?
6. +андай ҳолларда Бер қонунидан четланишлар рўй беради?
7. +айси ҳолатларда Бер қонуни ўринли бўлади?

8. Эритманинг оптик зичлиги қандай омилларга боғлиқ бўлади?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 268-273.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 50-52
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 315-319.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 376-387.
- Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С.68-70.

16

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 3-10 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3
3. М.: "Химия". 1977, С. 256-259.

Маъруза №3

9.3.2. Моляр сўндириш коэффициенти. Фотометрияда оптимал шароитни танлаш.

Режа.

1. Моляр сўндириш коэффициенти , унга таъсир этувчи омиллар.
2. Оптик зичлик ва унинг қандай омилларга боғлиқлиги.
3. Аддитивлик қонундаси.
4. Фотометрик анализда оптимал шароитни танлаш.
5. Реакциянинг контрастлиги.

6. *Максимал тўлқин узунликини, оптимал рН ни, реагент миқдорини танлашлар.*

7. *Нурнинг ютилишига турли омиллар таъсири.*

Барча анализ методларидаги каби оптик анализ методларида ҳам реакциянинг сезгирлиги муҳим аҳамиятга эга.

Нур ютувчи хар қандай системанинг асосий характерловчи катталиқ, берилган тўлқин узунлиқдаги моляр сўндириш коэффициенти дир. Нур ютилишининг асосий қонунига биноан

$$\varepsilon = A/lc$$

17

Бу катталиқнинг физик маъноси шундан иборатки, эритмада эриган модданинг концентрацияси 1 моль/л ва ютиш қалинлиги 1 см, бўлгандаги оптик зичликка тенг бўлади ва у моляр сўндириш коэффициенти дейилади.

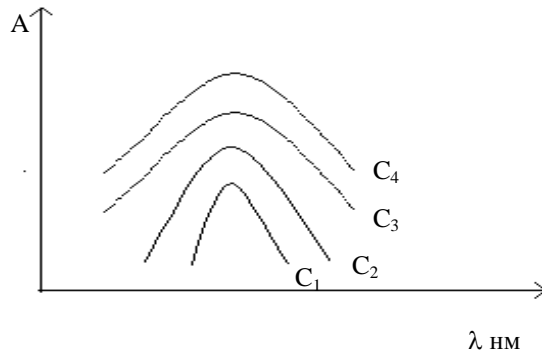
Нур ютилишининг моляр сўндириш коэффициенти ε_λ , эритмадан ўтаётган нурнинг тўлқин узунлигига, эриган модданинг табиатига эритманинг ҳароратига боғлиқ бўлиб, ютаётган қабатнинг қалинлигига ва концентрациясига боғлиқ эмас. Моляр сўндириш коэффициенти айна реакциянинг сезгирлигини ифодалайди. Моддаларнинг хар хил бўлишига қараб ε ҳам турли қийматга эга бўлади.

$\varepsilon=20 \cdot 10^3$ бўлса реакция сезгирлиги кам

$\varepsilon=2 \cdot 10^5$ бўлса реакция энг юқори сезгирликка эга деб ҳисобланади.

Комплекс турғун бўлса яхши натижа олиш мумкин, акс ҳолда шартли ε топилади холос.

Оптик зичлик: Эритманинг оптик зичлиги 1) ютаётган нурнинг тўлқин узунлиги (λ) га боғлиқ. Тўлқин узунликка боғлиқлигини ифодалайдиган эгри чизик, ютилиш спектри дейилади.



6-расм. Нур ютилишининг тўлқин узунлигига
18

боғлиқлиги

2) Концентрацияга боғлиқ

Одатда бу боғлиқлик даражаланган график дейилади. Бу графикдан фойдаланиб номаълум, модданинг миқдори топилади.

3) Ютиш қалинлигига (l) боғлиқлиги.

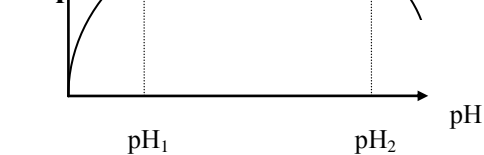
Ютиш қалинлиги l-ни шундай танлаш керакки, ўлчанаётган оптик зичликлар 0,1÷1,0 оралиғида бўлсин. Шу оралиқда хатолик минимал бўлади.

Ўзаро кимёвий реакцияда кирмайдиган моддалар аралашмасининг оптик зичлиги қиймати алоҳида моддалар оптик зичликлари йиғиндисига тенг. Бу қоида аддитивлик қоидаси дейилади.

$$A_{\text{умум}} = \varepsilon_1 c_1 l + \varepsilon_2 c_2 l + \varepsilon_3 c_3 l + \dots + \varepsilon_n c_n l = l \sum_{i=1}^n \varepsilon_i c_i$$

Бу қоида кўп компонентли системаларни бир-биридан ажратмаган ҳолда миқдорий анализ қилишда ишлатилади.

9.3.3. Фотометрик методда оптимал шароитни аниқлаш



Модда миқдорини аниқлашда дастлаб унинг оптимал шароити танланади.

Фотометрик аниқлашнинг оптимал шароитини танлаш қуйидаги тартиб бўйича амалга оширилади.

1. Текширилаётган бирикманинг эритмаси қайси тўлқин узунлигида нурни максимал ютишини аниқлаш.

Бунинг учун спектрофотометрда 200-760 нм оралиғида эритманинг нур ютиши қайси тўлқин узунлигида катта эканлигини топамиз.

Аниқланаётган модда билан реагентнинг эритмаси $C_R:C_M$ 1, 10, 0,1 нисбатда тайёрланиб, pH нинг ҳар хил қийматларида ўлчанади. Бунда $pK_a < pH$ бўлиши керак.

19

Эритманинг оптик зичлиги реагентга нисбатан ўлчанади ва ютилиш спектридан λ_{max} топилади. Кейинги эритмаларнинг оптик зичликлари шу тўлқин узунлигида ўлчанади.

Миқдор жихатдан аниқланаётган модда комплексга тўла ўтиши учун реагент 2-5 марта ортикча қўшилади. Агар комплекс билан бир қаторда реагент ҳам нурни ютса, реагент миқдорини жуда ортик солиш ярамайди, чунки солиштирма эритманинг оптик зичлиги ортиб кетади.

2. pH нинг оптимал қийматини топиш

Нур ютадиган бирикманинг ҳосил бўлиши учун энг қулай pH чегараси нечага тенг эканлигини аниқлаш учун pH нинг ҳар хил қийматларида эритманинг оптик зичлиги ўлчанади ва $A(\Delta A) = f(pH)$ графиги чизилади.

Графикдан pH нинг оптимал қийматлари чегараси ($\Delta pH = pH_1 - pH_2$) топилади.

8-расм.
Эритма оптик
зичлигининг
рН га
боғлиқлиги

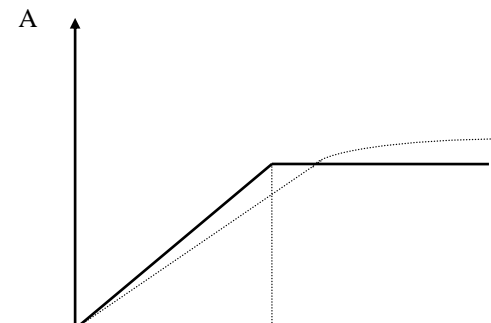
Агар рангли бирикма сувсиз эритувчи билан ажратиб олинса, у вақтда экстракция максимал бўладиган рН қийматини топиш керак бўлади.

3. Аниқланаётган ионни рангли бирикмага тўла боғлаш учун реагентнинг керакли миқдорини аниқлаш.

20

Реагентнинг керакли миқдори назарий ҳисоб қилинади реакция маҳсулотининг максимал ҳосил бўлиши, яъни нурнинг энг кўп ютилган нуқтаси аниқланади.

Бунинг учун ионнинг миқдори бир хил, реагентнинг миқдорини ҳар хил ортиб борувчи миқдорда бир неча эритмалар серияси тайёрланади. Эритмаларнинг оптик зичликлари ўлчаниб, A (ёки ΔA) нинг C_R концентрациясига боғлиқлиги топилади. Агар турғун комплекс ҳосил бўлса, $A(\Delta A)=f(C_R)$ эгрисида кескин бурилиш пайдо бўлиб, барқарор рангли эритма ҳосил бўлганлиги, “тўйиниш нуқтаси” реакция маҳсулотини максимал миқдорда ҳосил қилиш учун сарф бўладиган реагентнинг минимал миқдорини кўрсатади. Тўйиниш эгри чизигида кескин бурилиш бўлмаса ҳосил бўлган комплекснинг турғунлиги кам бўлади: бу вақтда тўйиниш нуқтасини топиш учун, эгри чизик эндигона кўтарила бошлаганда реактив қўйишни тўхтатиш керак. (2-эгри)



9-расм. Реагентнинг оптимал миқдорини аниқлаш.

1. Турғун бирикманинг ҳосил бўлиши
2. Беқарор бирикманинг ҳосил бўлиши

4. Эритманинг нур ютишга ҳарорат ва вақтнинг таъсирини аниқлаш. Ҳарорат ўзгариши билан эритманинг оптик зичлиги ҳам ўзгариш мумкин. Агар $2-3^{\circ}\text{C}$ ҳам натижасига таъсир қилса, охириги нуқтани оптик зичлигини ўлчашдан олдин, фотометрланадиган эритмани термостатлаш керак.

4. Эритма рангини вақти-вақти билан (масалан ҳар 5 минутда) оптик зичликнинг ўзгаришини ўлчаб, турғун бўлган оралик аниқланади. Кўпчилик рангли эритмаларда ранг интенсивлиги узоқ вақт сақланади, яъни ҳосил бўлган рангли бирикма турғун бўлади.

Таянч иборалар.

Моляр сўндириш
коэффициенти, Аддитивлик, Специфик, Тўйиниш
нуқтаси, Термостатлаш.

Саволлар

1. Моляр сўндириш коэффициенти деб нимага айтилади?
2. Моляр сўндириш коэффициенти нималарга боғлиқ?
3. Ютилиш спектри деб нимага айтилади?
4. Аддитивлик қоидаси нима?
5. Фотометрик анализда оптимал шароитни танлашда қандай омиллар асос қилиб олинади?
6. Оптимал реагентни танлашда қандай мезон асос қилиб олинади?
7. Реакциянинг контрастлиги нимани билдиради?
8. Фотометрик методнинг сезгирлиги қандай катталиқ билан аниқланади?

9. Реагентнинг оптимал миқдори қандай танланади?

10. Фотометрик анализ методида қандай эритмалар билан ишланади ва нима учун?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 268-270.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 50-54.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 319-324.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 376-381.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 68-70.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 3-4 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977.

Маъруза №4

Х. МОДДАЛАР КОНЦЕНТРАЦИЯЛАРИНИ АНИ+ЛАШ МЕТОДЛАРИ

10.1. Стандарт сериялар методи.

Режа.

1. Эритмада модда концентрациясини аниқлаш усуллари.

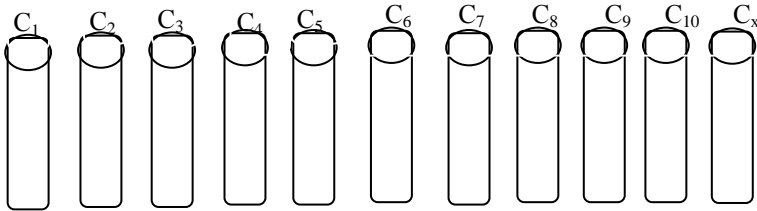
2. Солиштирма метод.

3. Даражаланган график методи.

4. +ўшимча қўйиш методи.

5. Моляр сўндириш коэффициентидан концентрацияни аниқлаш методлари, уларнинг моҳияти ва бу методларнинг аниқлик даражаси, қўлланилиш соҳалари.

Бу метод бўйича анализ қилинадиган модда эритмаси рангининг интенсивлиги бир неча эталон эритмалар ранг интенсивликлари билан таққосланади ва натижада анализ қилинадиган модда концентрацияси аниқланади. Бунинг учун бир хил колориметрик пробиркаларга (бу пробиркалар диаметрлари ҳам бир хил) аниқланадиган модданинг концентрацияси маълум бўлган бир неча рангли эритмалари тайёрланади. Худди шундай усулда ва шароитда анализ қилинадиган модда рангли бирикмага айлантирилади. Анализ қилинадиган эритма ва стандарт эритмалар ранг интенсивликлари визуал шаклда таққосланади ва концентрацияси аниқланади. Бунда субъектив хатоликларга йўл қўйилиши мумкин. Бу усул дала шароитларида қўлланилади.



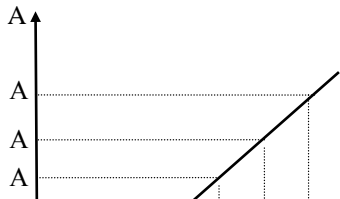
Бу методни Бугер-Ламберт-Бер қонунига қатъий амал қилинмайдиган ҳолларда ҳам қўллаш мумкин.

10.2. Солиштира метод.

Анализ қилинаётган эритмадан алиқвот қисм олиб, ундан рангли эритмалар тайёрланади ва уларнинг

24

оптик зичликлари ўлчанади. Сўнгра шундай шароитда концентрацияси аниқ маълум бўлган 3-4 фотометрик эритма тайёрланади ва уларнинг ҳам оптик зичликлари ўлчанади.



Стандарт ва текширилаётган эритманинг оптик зичликларини ўзаро солиштириб, номаълум модданинг микдорини топилади. Хатолик камроқ бўлиши учун солиштирилаётган эритмаларининг концентрациялари бири-бирига яқинроқ бўлиши керак.

Ўлчанган оптик зичликлар номаълум модда учун $A_x = E_\lambda C_x I_x$ ва стандарт солиштира эритмаларда $A_{cm} = \epsilon \lambda C_{cm} I_{cm}$ бўлади. Тенламаларни биринчи иккинчисига бўлсак ва уларда оптик зичлик (E) ва нур ютилиш қалинлиги (I) бир хил эканини ҳисобга олсак:

$$A_x/A_{ct} = C_x/C_{ct} \text{ ва бундан } C_x = C_{ct} A_x/A_{ct}$$

C_x нинг концентрациясини ҳисоблаб (мг/мл) чиқиб, эритманинг суялтирилганини ҳисобга олиб, номаълум модда (q_x , мг)нинг умумий микдори топилади.

$$q_x = C_x V_x V_{ym}/V_1$$

Бунда V_x - рангли эритманинг ҳажми, мл

V_1 - алиқвот қисми ҳажми, мл.

V_{ym} - текширилаётган эритманинг умумий ҳажми.

10.3. Даражаланган график методи.

Бу методда концентрацияси ортиб борадиган, 5-8 стандарт эритмада тайёрланади. Харбир нуқтанинг оптик зичлигини ўлчаш учун камида 3 та параллел эритма тайёрланади. Эритмаларнинг оптик зичликлари ўлчаниб, “даражаланган график” деб аталадиган график тузилади.

25

Мумкин қадар аниқланаётган эритманинг оптик зичлиги графикнинг ўртасига тушгани маъқул. Эритманинг оптик зичлиги A_x ни ордината ўқидан, C_x ни эса абсцисса ўқидан топиб, эритмадаги модда микдори (C_{cm}) ни $q_x = C_x V_{ум} : V_1$ формула билан ҳисобланади.

10.4. +ўшилмалар методи.

Таркиби мураккаб бўлган эритмаларни анализ қилишда қўшилмалар методи ишлатилади. Унинг моҳияти қуйидагича:

Аввал концентрацияси номаълум бўлган (C_x), аниқланаётган эритманинг оптик зичлиги (A_x) ўлчаб олинади. Сўнгра унинг эритмасига аниқланаётган модданинг аниқ ўлчанган микдори (C_{cm}) ни солиб, яна оптик зичлиги (A_{x+cm}) ўлчанади.

A_x нинг оптик зичлиги $A_x = \epsilon l C_x$,

Модда қўшилгани эса $A_{x+cm} = \epsilon l (C_x + C_{cm})$

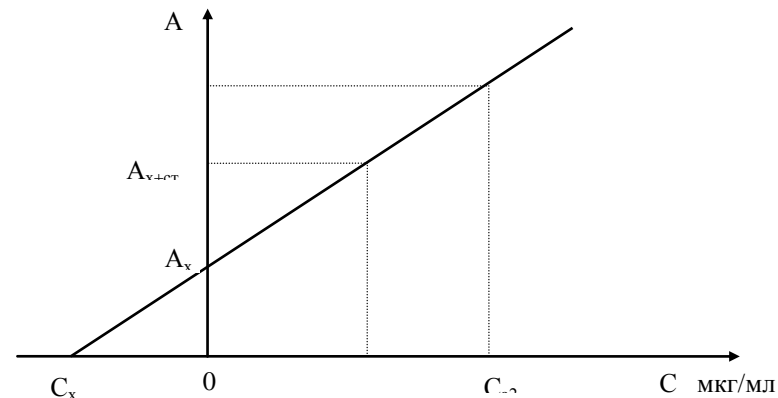
Тенгламаларнинг нисбатини олсак

$$\frac{A_x}{A_{x+cm}} = \frac{C_x}{C_x + C_{cm}} \quad \text{бундан} \quad C_x = C_{cm} \cdot \frac{A_x}{A_{x+cm} - A_x}$$

+ўшилмалар методидан график шаклда ҳам фойдаланиш мумкин. Бу вақтда абсцисса ўқига қўшиладиган стандарт эритма микдори қўйилади, ордината ўқига A_x ва A_1 (бунда A_x -

аниқланаётган модданинг оптик зичлиги, A_1 эса - аниқланаётган модда билан қўшилманинг биргаликдаги оптик зичлиги) қийматлари қўйилади ва нуқталарни бирлаштириб, абсцисса ўқи билан кесишгунча давом этдирилади. Нуқталарнинг кесишган жойи, аниқланаётган концентрацияни (C_x) кўрсатади. Ҳосил бўлган кесимта аниқланаётган концентрацияни кўрсатади.

Хатолик катта бўлмаслиги учун одатда 2 нуқтадан тўғри чизиқ ўтказилмайди.



11-
расм.
+ўшил
малар

М

е
т
о
д
и
.

27

Шунинг учун яна бир эритма A_2 тайёрлаб, унинг оптик зичлиги ўлчанади ва тўғри чизиқ 3 нуқтадан ўтказилади. +ўшилмалар микдорини +ўшилма аниқланаётган эритманинг концентрациясига яқинроқ бўлиб, иккинчи қўшилма биринчига қараганда 2 марта ортик бўлса, яхши натижа олинади.

10.5. Моляр сўндириш коэффициентидан концентрацияни аниқлаш.

Эритманинг моляр сўндириш коэффициентидан аниқлаш учун бирнеча стандарт эритмалар тайёрланиб, уларнинг оптик зичликлари ($A_{ст}$) ўлчанади. Ҳар қайси эритма учун $E=A_{ст}/\ell_{ст}C_{ст}$ ўлчанади ва уларнинг ўртача қиймати топилади.

Шундан кейин анализ қилинаётган эритманинг оптик зичлиги A_x ўлчаниб, ϵ ни ҳисоблаб $C_x = A_x/\epsilon\ell_x$ ва аниқланаётган модда ($q_x, мг$) топилади:

$$q_x = C_x V_x V_{ум} M : V_1$$

Метод Бер қонунига албатта бўйсуниши керак.

Таянч иборалар.

Солиштирма метод, иквот қисм, Стандарт эритма, +ўшишмалар.

Саволлар.

1. Фотометрияда модда миқдорини (концентрациясини) аниқлашнинг қайси усуллари биласиз?
2. Солиштирма методда модда миқдори қандай аниқланади? Мисоллар асосида тушунтириш
3. +айси методда аниқлик юқорироқ бўлади, солиштирма методда ёки даражаланган график методидими? Жавобингизни асосланг.
4. +андай аралашмалар анализда қўшимчалар қўшиш методи кўпроқ қўлланилади?
5. +ўшишмалар қўшиш методидан график шаклда

28

фойдаланиш мумкинми?

6. Фотометрияда яна қандай усуллар ёрдамида модда миқдорини аниқлаш мумкин?
7. Комплекс бирикманинг моляр сўндириш коэффициенти маълум бўлса, тажрибада стандарт эритмадан фойдаланмай ҳам модданинг миқдорини аниқлаш мумкинми? Жавобингизни асосланг.

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 268-270.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 66-79.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 341-346.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 364-367.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 74-78.

+ўшишмча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-химёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 4-6 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 260-264.

29

Маъруза №5

XI. ФОТОМЕТРИЯ ВА СПЕКТРОФОТОМЕТРИЯДА ИШЛАТИЛАДИГАН АСБОБЛАР.

Режа.

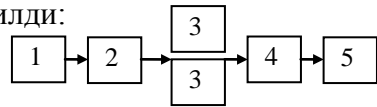
1. Нур ютилишини ўлчаида ишлатиладиган асбоблар.
2. Фотозлектроколориметрлар (ФЭК-М, ФЭК-56, ФЭК-56М, КФК-2, КФК-2МП, ФЭК-60).
3. Спектрофотометрлар (СФ-4, СФ-4А, СФ-10, СФ-16, СФ-26, СФ-46 ва ҳок.) уларнинг асосий бўлимлари.

4. Нур манбалари.
5. Нур филтрлари.
6. Призмалар, уларнинг турлари ишлаш принциплари.
7. Детекторлар.

Нур ютилишини ўлчашни таъминлайдиган асбоб икки асосий вазифани бажариши керак:

- 1) полихромат нурни парчалаб, зарур бўлган тўлқин узунликдаги нурни ажратиб бериши керак.
 - 2) модданинг нур ютишини ўлчаш имконини бериши керак.
- Ҳар қандай спектрал асбоб қуйидагича бўлимлар билан таъминланган бўлади: нур манбаи, бизга керакли бўлган тўлқин узунликдаги нурни ажратиб берадиган қурилмаси (монохроматор ёки нурфилтр), кюветалар жойлаштириладиган бўлими), детектор ва индикатор жойлашган бўлими бўлади.

+уёида абсорбцион асбобларнинг асосий қисмлари содда ҳолда жойлаштирилгани келтирилди:



30

Нурнинг ютилишини ўлчайдиган асбобнинг асосий бўлимлари.

1. Нур манбаи
2. Монохроматор ёки нурфилтр
3. Кюветалар
4. Сигнални ток кучига айлантирувчи асбоб (детектор)
5. индикатор

Тўлқин узунлигини қайси соҳасида ишлашга қараб, манба, монохроматор ва детектор танланади.

Бу схемада нур манбаи, монохроматор ва детектор асосий қисмлар ҳисобланади.

Шунинг учун уларга батафсилроқ тўхталамиз.

1. Нур манбаи.



Маълум спектрал соҳада ишлаш учун асбоб тегишли спектрал интервалга ва етарлича интенсивликка эга бўлган нур манбаи билан жиҳозланган бўлиши керак.

Ультрабинафша соҳада УБ	Дейтери, водородли лампалар. Симобли лампалар ҳам чизикли спектрлар беради
Кўринувчан ва яқин инфрақизил соҳа	Одатдаги вольфрамли лампалар.
Фундаментал ва узоқ инфрақизил соҳа	Иссиқлик нур манбалари, Нернст лампаси, Глобар (SiC)

2. Монохроматорлар.

Ёруғлик филтрлари шишалар, желатина, целлофанли моддалар ёки рангли суюқликлар ёруғлик филтрлари бўлиши мумкин. Бундай моддалар ўзидан қисқа интервалдаги тўлқин узунлигига эга бўлган нурларни ўтказди. Ҳар бир ёруғлик филтри λ_{max} ўтказувчанлик

31

ва максимумнинг ярим кенглигига эга бўлган маълум эгриси билан характерланади.

Максимал ўтказувчанликнинг ярим кенглиги турли ёруғлик фильтрлари учун турличадир. Унинг қиймати 30-40 нм дан 100 нм гача ўзгариши мумкин. $\Delta\lambda_{1/2} = 100$ нм ли ёруғлик фильтрлари билан жиҳозланган асбобларда моддаларнинг спектрал характеристикаларини олиб бўлмайди. Бундай ҳолларда ёруғлик фильтрлари миқдорий аниқлашнинг сезгирлиги ва аниқлигини маълум миқдорда ошириш учун хизмат қилади. Бундай ёруғлик фильтрлари ФЭК-М асбобларига ўрнатилган.

$\Delta\lambda_{1/2} = 30-40$ нм ли ёруғлик фильтрлари ФЕК-56, ФЕК-60, КФК-1, КФК-2, КФК-3 асбобларига ўрнатилган. Бундай асбоблар ёрдамида модданинг унчалик аниқликка эга бўлмаган спектрал характеристикаларини олиш мумкин. Бундай асбобларда қисқа полосали спектрлар олиб бўлмайди. Кейинги йилларда интерференцион ёруғлик фильтрлари ишлаб чиқарилмоқда.

32

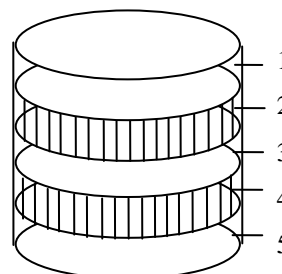
Бу ёруғлик фильтрлари 4 см қалинликка ва $\Delta\lambda_{1/2} = 8-16$ нм га эга бўлиб, 350 нм дан-800 нм гача спектрал соҳани қамраб олади.

Яна $\Delta\lambda_{1/2} = 10, 20$ ва 40 нм ли интерференцион ёруғлик фильтрлари ишлаб чиқарилмоқда. Бундай ёруғлик фильтрлари 400-800 нм ли спектрал соҳаларни қамраб олади.

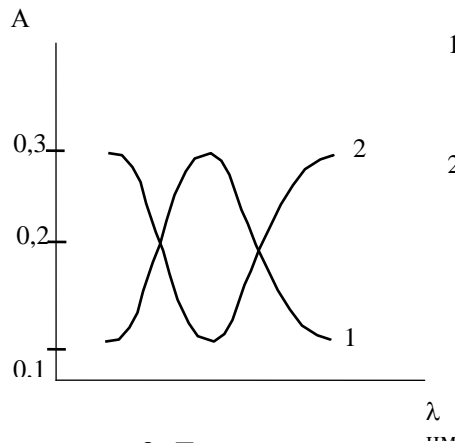
Бундай ёруғлик фильтрларининг тузилиши қуйидагича:

Фотоэлектроколориметрларга нисбатан янада такомиллашган асбоблар мавжуд. Бундай асбобларда нурни монохроматлаш учун призмалар ва дифракцион панжаралар ўрнатилган бўлиб спектрофотометрлар дейилади.

СФ-4 да диспергирловчи призма 200-1100 нм интервалида СФД-2 да дифракцион панжара 220-1100 нм интервалида. Моддалар эритмаларини фотометрлашда ёруғлик фильтрлари қуйидагича танланади: бунда модданинг нур ютиш максимуми соҳаси, ёруғлик фильтрининг максимал ўтказувчанлик соҳасига тўғри келиши керак.



1,5-щимоя шишаси
2,4-күмуш =атлами
3-MgF₂ =атлами



- 1- фотометрланадиган модданинг нур ютиш эгриси
- 2- Ёруғлик фильтрининг нур

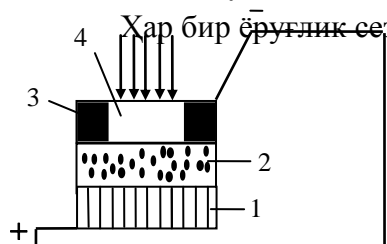
3. Детекторлар.

Визуаль асбобларда детектор вазифасини анализ қилувчининг кўзи бажаради. Аммо инсон кўзи кўринувчан спектрал соҳанигина сезади ва турли одамда кўзнинг сезгирлиги турлича (яъни мода рангининг интенсивлигини сезиши турлича) бўлади.

Бундай ҳолларда ранг интенсивлигини баҳолашда турлича субъектив хатоликларга йўл қўйиш мумкин.

Ҳозирги замон асбобларида нур интенсивлигини ўлчашда детектор сифатида фотоэлементлар қўлланилади. Фотоэлементнинг ишлаши Столетов қонунига асосланган. Нур таъсирида модда сиртидан электронлар узилади, натижада модда зарядланади. Бу ҳодиса ёруғлик кванти энергияси электронни модда сиртидан узиш учун сарфланадиган ишдан ва унга бериладиган кинетик энергиядан катта ёки тенг бўлгандагина амалга ошади:

$$E = h \cdot \nu = \frac{h \cdot c}{\lambda} \geq A_{\text{уик}} + E_{\text{кин}}$$



34 Хар бир ёруғлик сезувчи модда учун нурнинг темирдан =илинган пластинкага ярим ўтказгичнинг =атлами ыратилган *селен, мис(I)оксид, кумуш сульфиди)

маълум тўлқин узунлиги λ мавжуд, у фотоэффект ҳодисаси бошланадиган фотоэффект остонаси дейилади.

Фотоэлементлар маълум тўлқин узунлигидаги электромагнит нурларига спектрал сезгирлиги ва интеграл сезгирлиги билан характерланади.

Сезгирликнинг спектрал тақсимланиши ёруғлик сезувчи қатламнинг табиатига ва ҳароратга боғлиқ бўлади.

Столетов қонуни бўйича фототок кучи фотоэлементга тушаётган нурланиш интенсивлигига тўри пропорционалдир. +атый пропорционаллик монохроматик нурлар учунгина ўринлидир.

Таъсир этиш принципи асосида фотоэлементлар 3 га бўлинади.

- 1) Беркитиладиган қаватли фотоэлементлар (вентилли ҳам дейилади) (русча фотоэлементў с запираюҳим слоєм).
- 2) Ташки фотоэффектли фотоэлементлар (вакуумли ёки газ тўлдирилган).
- 3) Ички фотоэффектли фотоэлементлар (фотоқаршиликлар).

Вентилли фотоэлементлар қуйидагича тузилган:

Ярим шаффоф металл пластинкаси ва ярим ўтказгич орасидаги чегаралари беркитиладиган қават сифатида хизмат қилади, чунки бу қават металл плёнкадан ярим ўтказгичга қараб фақат бир йўналишда ўтказади.

1-темир электрод; 2-селенли ярим ўтказгич; 3-металл ҳалқа; 4-олтин плёнкали электрод; 5-гальванометр.

Фотоэлементга ёруғлик нурлари туширилганда ярим ўтказгичдаги электронлар кўшимча энергия олади ва бекитувчи катламдан ўтиб, ярим шаффоф метал плёнкага келади. Бу электронлар гальванометр ва темир электрод орқали ўзининг дастлабки ўрнига -ярим ўтказгичга келади. Шу билан занжир уланади ва унда фототок ҳосил бўлади. Фотоэлемент -бу ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантириб берувчи асбобдир.

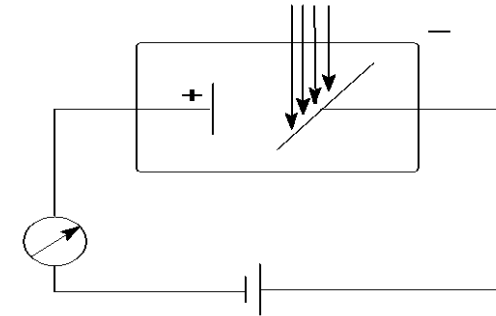
Фотоэлементга қанчалик ёруғлик кўп тушса, унда шунча кўп ток ҳосил бўлади.

Селенли фотоэлемент кўзга кўринувчан нурлар соҳасида ишлайди. Селен ўрнига кумуш ва таллий сульфидлари ишлатилса ҳам бўлади. Уларнинг спектрал сезгирлик соҳаси янада кенгроқдир.

Ташқи фотоэффектли фотоэлементлар.

Бундай фотоэлементларнинг тишлаш принципи ёруғлик нури таъсирида электронларнинг “сезгир қатлам” катоддан анодга ўтишига асосланган.

36



Ташқи фотоэффектли фотоэлементлардан кўпроқ тарқалгани сурьма-цезийли ва кислород-цезийлиларидир.

Сурьма-цезийли УБ ва кўринувчан нурлар соҳасида ишлайди.

Камчилиги: ташқи кучланишдан фойдаланилади.

Бу фотоэлементларнинг спектрал сезгирлиги анча кенг бўлганлиги учун спектрофотометрларда ишлатилади.

Ички фотоэффектли фотоэлементлар (фотоқаршилиқ)

Бундай фотоэлементларнинг ишлаш принципи ёруғлик нурлари таъсирида ярим ўтказгичлар қаршилиқларининг камайишини ўлчашга асосланган. Ярим ўтказгичлар сифатида таллий оксиди ва сульфиди аралашмаси, кўрғошин сульфиди ҳамда селендан фойдаланилади.

Бундай фотоэлементлар спектрнинг инфрақизил соҳасида сезгирдир.

Бундай фотоқаршилиқли фотоэлементларнинг камчилиги температура ўзгаришларига сезгирлиги ва юкори инерционлигидадир.

Фотоэлементлар билан ишлашда уларнинг куйидаги хоссаларини эътиборга олиш лозим:

1) фотоэлементларнинг қариши;

37

2) фотоэлементларнинг чарчаши

3) фотоэлемент сирти турли қисмлари сезгирлигининг бир

хил эмаслиги.

ФЭК-56, ФЭК-56М.

Нур манбаи -УБ соҳада симобли лампа ва кўзга кўринувчан соҳаларда чўғланиш лампаси. 9 та максимум ўтказувчанликка эга бўлган ёруғлик филтрларига эга.

	1	2	3	4	5	6	7	8
ФЭК-56 ва ФЭК- 56М	315	364	400	440	490	540	582	597
КФК-2	315	364	400	440	490	540	590	670

Буларда сурьма-цезийли фотоэлементлар ишлатилади.

0 (ноль) чап барабан билан

солиштирма эритма солиштирма эритма

0 (ноль)га ўнг барабан билан келтирилади ва ўнг барабандан оптик зичлик кўрсаткичи ёзиб олинади.

Концентрацион фотоэлектроколориметрлар (КФК) битта нур йўлига эга.

38

Спектрофотометрлар

+айд қилинмайдиган спектрофотометрлар СФ-4, СФ-4А, СФ-16.

Нур манбаи: водородли ва дейтерийли лампалар УБ соҳада 186-380нм.

чўғланиш лампаси кўринувчан ва И+ соҳада 350-1100нм.

Монохроматор-диспергирловчи призма.

Детекторлар: сурьма-цезийли фотоэлемент 186-650нм.

кислород-цезийли фотоэлемент 600-1100нм.

Бундай спектро фотометрлар 1та нур йўлига эга бўлган асбоблар турига киради.

+айд қилинадиган спектрофотометрлар СФ-10, СФ-14, СФ-26, СФ-46 ва бошқ.

Бундай асбоблар эритмаларнинг нур ютиш спектрларини ва каттиқ ҳамда кукун ҳолидаги рангли моддалар спектрларини ўзи чизади. Нур йўлига бу моддаларни қўйиб, асбоб электр токига уланса схема асосида асбоб ўзи спектрни чизади.

Спектр ёзуви 2 минутдан 12 минутгача давом этади.

Иккиланган монохроматорлар ишлатилади. Нур манбаи-чўғланиш лампаси.

Иш диапазони 400дан 750нм гача.

СФ-10 ва СФ-14 2та нур йўлига эга.

СФ-26 ва СФ-46 лар эса 1та нур йўлига эга.

Таянч иборалар.

Детектор, Ишчи эритма, Солиштирма эритма, Нур филтри.

Саволлар

39

1. Нур ютилишини ўлчайдиган асбоб қандай вазифаларни бажаради?
2. Фотоэлектроколориметрларнинг асосий қисмлари ннималардан иборат?
3. Фотометрларда ва спектрофотометрларда қандай нур манбалари ишлатилади?
4. Ёруғлик нуруни электр токига айланитрувчи мослама қайси қонуният асосида ишлайди?

5. Селенли фотоэлементнинг ишлаш принципи нимадан иборат?
6. Спектрофотометрларда қандай фотоэлементлар ишлатилади?
7. Спектрофотометрларнинг фотоэлектроколориметрлардан асосий фарқи нимадан иборат?
8. Ярим тўлқин кенглиги нима?
9. Оптик анализ методининг сезгирлиги билан нурнинг монохроматлиги орасида қандай боғланиш мавжуд?
10. Спектрофотометрлар билан ишлашда яқин И+ соҳада қандай фотоэлементдан фойдаланилади?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 209-210.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 62-65.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 327-341.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 379-384.

40

5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. род ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 70-74.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 6-8 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 265-270.

ХII ЛЮМИНЕСЦЕНТ АНАЛИЗ

Маъруза №6

12.1. Люминесценциянинг ҳосил бўлиши ва уларнинг синфланиши.

Режа.

1. Люминесценциянинг моҳияти, турлари, синфланиши.
2. Люминесценциянинг ҳосил бўлиши.
3. Молекуланинг кўзгалган ҳолатдан асосий ҳолатга ўтишидаги ўзгаришлар.
4. Флуоресценция.
5. Фосфоресценция.
6. Синглет-синглет, синглет-триплет ўтишлар.
7. Люминофорларнинг кимёвий таркиби.
8. Органик ва анорганик люминофорлар, уларнинг фарқи,
9. Стокс-Ломмель қондаси.
10. Стокс силжиши.
11. Антистокс соҳалар.

Молекула ташқаридан энергия қабул қилиб (масалан, фотон энергиясини), кўзгалган ҳолатга келади ва қабул қилган энергиянинг ортиқча миқдори бошқа модда билан тўқнашиб, уни иситишга - яъни айланма

41

тебранма ва электрон энергиясини оширишга сарф бўлиши мумкин.

Агар бу ортиқча энергиянинг ҳаммасини ёки бир қисмини ёруғлик энергияси сифатида чиқарса люминесценция ходисаси дейилади.

- 1) $M^* \rightarrow M + \text{иссиқлик}$
- 2) $M^* \rightarrow A + B$ фотокимёвий реакция
- 3) $M^* \rightarrow M + h\nu$ люминесценция ходисаси

Люминесценцияни "совуқ нур" деб ҳам аталади.

Бу ходисани академик Вавилов С.И. куйидагича таърифлайди:

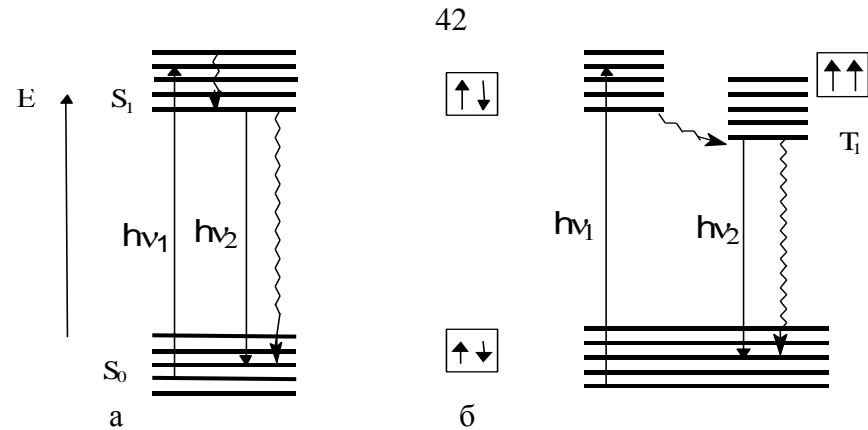
“Жисмининг нурланишида ортиқча энергия нур сифатида ажралиб чиқса ва унинг нурланиш даври 10^{-10} секунддан ортиқ бўлса, люминесцент нурланиш дейилади”.

Заррачаларни қўзғотиш усулига қараб, люминесценция куйидаги турларга бўлинади:

Электромагнит нурланиш таъсирида қўзғатилса-фотолюминесценция: катод нурлари таъсирида-катодолюминесценция, кимёвий реакциялар таъсиридахемиллюминесценция: кристаллни механик равишда парчалаш таъсирида қўзғолса триболлюминесценция дейилади.

Бу хилдаги люминесценцияларнинг ичида фотолюминесценция жуда кўп қўлланилади. Люминесцентланиш минералларда, маъданларда табиий ҳолда ҳам (уран, актиноидлар) учраб туради.

Квант ютилиши 10^{-15} секундда бўлади. Сўнгра 10^{-12} секундда электрон қўзғалган ҳолатининг пастки тебраниш поғонасига [а)-кичик тўлқинсимон стрелка] ўтади. Молекуланинг S_1 қўзғалган ҳолатдан S_0 турғун ҳолатга ўтиши 3 хил бўлиши мумкин:



12-расм. а) флуоресценция ва б) фосфоресценцияда молекуланинг ўтиш схемаси

1) Молекула бошқа заррачалар билан тўқнашганда ўз энергиясини иссиқлик энергияси ҳолида чиқариши мумкин. Бу ҳол-ички конверсия дейилади[(а)-катта тўлқинли стрелка].

2) Молекула энергиясини квант нур ҳолида чиқариб,асосий ҳолатнинг тебранма ҳаракатдаги истаган поғонасига (электрон спини ўзгармаган ҳолда) қайтиши мумкин. Бунга флуоресценция дейилади.

3) Молекуланинг қўзғалган S_1 ҳолатидан метастабил T_1 ҳолатга ва сўнгра ички конверсия натижасида иссиқлик чиқариб ёки нур квантини чиқариб асосий S_0 ҳолатга [б) катта тўлқинсимон стрелка] ўтади (фосфоресценция).

Нурланиш даврига қараб люминесценция иккига бўлинади: +ўзғалган ҳолатда молекула нур чиқара бошлайди. Нур манбаи ўчирилганда нурланиш ҳам шу заҳоти тўхтаса, **флуоресценция** дейилади. Агар нур манбаи

43

ўчирилганда ҳам маълум вақт нурланиб турса-**фосфоресценция** дейилади.

Фосфоресценция ходисасини молекулаларнинг синглет ва триплет ҳолатлари билан тушунтириш мумкин. Кўпчилик молекулаларнинг энг турғун ҳолати синглет ҳисобланади-яъни спинлар йиғиндиси нолга тенг. Синглет ҳолатда бир орбиталда жойлашган электронлар антипараллель



Спиннинг ўзгармасдан электронларнинг ўтиши синглет-синглет ўтиш дейилади.

Масалан $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ ўтишлар нур ютиш билан беради. $S_0 \rightarrow S_2$ ўтиш эса флуоресценция бўлади.

Триплет(T_1, T_2, \dots ва х.к.) ҳолатда қўзғалган ва асосий ҳолатда қолган электронларнинг спинлари параллел



Спинлар йиғиндиси бирга тенг.

Синглет ва триплет ҳолатлар ўртасида ўтишга, масалан $S_1 \rightarrow T_1$ [расмга қаранг, (б)] мисол бўла олади.

Бундай ўтишлар интеркомбинацион конверсия, айрим ҳолларда, масалан оғир атомларни аниқлашда (масалан галогенларни) бўлиб қолиши мумкин.

Триплет ҳолда молекула ўз энергиясини тез йўқотади. Жуфтлашмаган электрони бўлган элементлар (масалан кислород молекуласи билан, бошқа молекулалар билан тўқнашиш ва хоказо).

Шунинг учун флуоресценцияга қараганда фосфоресценция анча кам учрайди. Фосфоресценц

44

органик моддаларда, айниқса улар яхлатилган ҳолда бўлса кўп учрайди.

Люминестланувчи барча моддалар умумий ҳолда люминофорлар деб аталади. Кимёвий табиатига қараб, улар икки синфга бўлинади: 1) анорганик люминофорлар, кўпинча уларни содда қилиб, люминофорлар дейилади. 2) органик люминофорлар ёки органолюминофорлар дейилади. Органик ва анорганик люминофорлар нурланиш табиатига қараб, бир-биридан фарқланади. Органик люминофорларда кўзгатувчи нурни ютиш ва нурланиш жараёни люминестланишга қодир бўлган ҳар бир молекулада бўлади.

Анорганик люминофор активлаштирилган ва кристалл тузилишга (структура) эга бўлган моддаларда люминестланиш вақтида атомлар ёки молекулалар эмас, уларнинг кристаллари иштирок этади. Бундай люминофорлар кристаллофосфорлар деб аталади. Ютилган энергияни нур сифатида чиқариш ҳамма органик моддаларга хос эмас, балки уларнинг кимёвий структурасига боғлиқ

12.2. Стокс-Ломмель қондаси.

Жисм томонидан ютилган энергиянинг бир қисми иссиқлик энергияси ҳолида чиқади. Шунинг учун люминесценцияда чиқаётган ёруғлик нурининг квантлари энергияси кўзгатувчи нурнинг квантлари энергиясидан кам бўлади. Бошқача айтганда, люминесцент нурланишнинг тўлқин узунлиги кўзгатувчи нурнинг тўлқин узунлигидан кам бўлади.

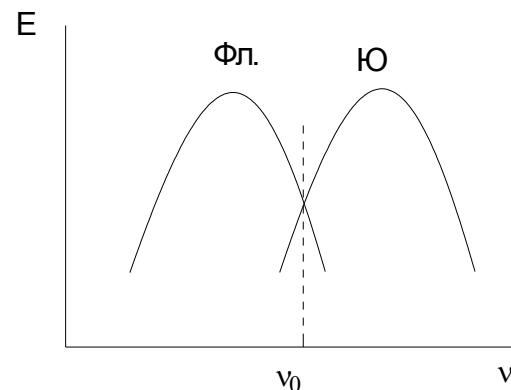
$$h\nu_{ю} > h\nu_{л}$$

Фақат спектрнинг бир қисми, бир-бирини қоплаши бундан мустасно. Бу қондани Стокс-Ломмель топган ва қуйидагича таърифланади:

45

“люминесценциянинг спектри ютилиш спектрига қараганда тўлқин узунлиги катта бўлган томонга силжийди”.

Ютилиш спектрининг максимуми билан флуоресценция спектрининг максимуми орасидаги масофа **стокс** силжиши дейилади. Бу масофа қанчалик катта бўлса, кўзгатувчи нурни ажратиш осонлашади. Бир хил тўлқин узунликлар борки, унда флуоресценция квантлари ютилган нур энергиясидан катта бўлади. (антистокс ҳудуд) (область) Бунга сабаб шуки, модда молекулаларининг бир қисми асосий ҳолатнинг тебраниш поғоналарида ҳам бўлишидир.



13-расм. Ютилиш ва флуоресценция спектри.

Таняч иборлар.

Люминесценция, Фотолюминесценция, Катодлюминесценция, Триболлюминесценция. Флуоресценция, Фосфоресценция, Люминофорлар. Стокс-Ломмель қоидаси. Стокс силжиши. Антистокс соҳалар.

Саволлар

1. Люминесценция қандай турлага бўлинади?
46
2. Стокс-Ломмель қоидасининг моҳиятини тушунтиринг.
3. Бир хил тўлқин узунликларида флуоресценция квантлари ютилган нур квантларидан катта бўлишининг сабаби нимада?
4. Органик люминофорлар аорганик люминофорлардан қандай фарқ қилади?
5. Люминесценциянинг ўзи нима?
6. Флуоресценция деб нимага айтилади?
7. Молекуланинг кўзгалган ҳолатдан асосий ҳолатига қайтиши неча хил бўлади ва бунда қандай ходисалар содир бўлиши мумкин?
8. +андай люминофорлар кристалл люминофорлар дейилади?
9. Электронларнинг қандай ўтиши синглет-синглет ўтиш дейилади?
10. Фосфоресценция ходисасини молекулаларнинг қандай ҳолатлари билан тушунтириш мумкин?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 297-303.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 104-111.

3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 352-355.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 328-339.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 356-358.

47

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999,
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С.32.

Маъруза №7

12.3.Люминесценциянинг энергетик ва квант чиқиши.

Вавилов қонуни.

Режа.

1. Люминесценциянинг энергетик ва квант чиқишлари.
2. Электромагнит нурланишининг қанча қисми люминесцент нурланишга сарф бўлиши.
3. Вавилов қонуни.
4. Люминесценциянинг сўниши, унга таъсир этувчи омиллар.
5. Миграцион назария.
6. Левшиннинг кўзгу симметрияси қоидаси.
7. Флуоресценция интенсивлигининг концентрацияга боғлиқлиги.
8. Люминесцент анализнинг сезгирлиги спектрофотометрик анализга нисбатан юқори эканлиги.

Ютилган нур энергиянинг бир қисми нур чиқазмасдан ўтишларга сарф бўлади. Шунинг учун энергиянинг бир қисмигина люминесцентланишга сарф бўлади.

$$h\nu_{ю} > h\nu_{л}$$

48

Ютилган нурни люминесцент нурланишга айланиш эффектини люминесценциянинг энергетик чиқиши ($B_{эн}$) ва квант чиқиши ($B_{кв}$) билан тавсифлаш мумкин.

$$B_{эн} = \frac{E_{люм}}{E_{ю}}$$

$$B_{кв} = \frac{N_{люм}}{N_{ю}}$$

Бу тушунчалар электромагнит нурланишнинг қанча қисми люминесцент нурланишга сарф бўлганини кўрсатади. Агар $E_k h\nu$ (бунда h Планк доимийси, ν -нур тўлқинининг частотаси) эканлигини ҳисобга олсак, энергетик ва квант чиқишларнинг нисбатлари қуйидагича бўлади:

$$B_{эн} = \frac{E_{люм}}{E_{юг}} = \frac{h\nu_{л} N_{л}}{h\nu_{ю} N_{ю}} = \frac{\nu_{л}}{\nu_{ю}} = B_{кв} \quad E = h\nu N$$

Вавилов 1927 йилда люминесценциянинг энергетик чиқиши қўзғатувчи нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқлигини аниқлади.

“Ютилиш спектрининг қиска тўлқинли нур билан люминесценция ҳосил қилинганда унинг энергетик чиқиши қўзғатувчи нурнинг тўлқин узунлигига тўғри пропорционал равишда ўсади, сўнгра маълум катталиқка келгач, кескин кескин камайиб кетади”.

Шундай қилиб, спектри маълум соҳаларида тўлқин узунлиқка боғлиқ эмас экан.

Молекулани қўзғатиш учун нурнинг қандай квантлари сарфланишининг фарқи йўқ. Шунинг учун одатда, энергияси катта бўлган ультрабинафша нурлар қўлланилади.

12.4. Люминесценциянинг сўниши.

49

Люминесценцияни квант чиқишининг камайиши люминесценцияни сўниши дейилади. Бунда ҳар хил сабаблар бўлиши мумкин: Ҳароратнинг ортиши, концентрациянинг ўзгариши, ташқи ионлар таъсири, молекулаларда ички ўзгаришлар ва х.к.

Вавилов люминесценциянинг сўнишини икки турга бўлади. (1) люминесценциянинг энергетик чиқиши

1) Сўнишнинг биринчи тури - молекула ички структурасининг ўзгаришидир. Бу ўзгаришлар молекула қўзғалган ҳолатда ҳам содир бўлиши мумкин. Лекин бу ҳол жисмдан қўзғатувчи манбаъ олиб қўйилганда фосфоресценцияга таъсири бўлмайди.

2) Сўнишнинг иккинчи тури - ташқи факторларнинг таъсири, масалан эритмада бегона ионлар таъсири нурни сўндиришнинг бошқа сабаблари ҳам бор.

Ҳароратнинг ортиши билан ҳам нурланиш сўнади.

В.И.Левшиннинг кузатиши бўйича, ^{чунки}буёқларнинг эритмаларида ҳарорат таъсирида люминесценциянинг сўниши, модда концентрациясига боғлиқ эмас.

Концентрацион сўниш: Модда концентрацияси ортса ҳам нурланиш сусаяди ёки бутунлай сўнади.

Люминесценциянинг сўниши қайтар жараёндир. Модда концентрациясининг ортиши, нурланишни камайтирса ёки бутунлай сўндирса, концентранган эритмаларни суюлтирилганда эса нурланиш яна пайдо бўлади.

Нурланишнинг сўниши ҳақида икки назария бор:

1. Молекулаларнинг ассоциацияланиш назарияси.
2. Энергиянинг миграцияланиш назарияси.

1) Концентрациянинг ортиши заррачалар орасидаги

50

масофанинг камайишига олиб келади. Кўпчилик моддалар учун концентрация 10^{-4} - 10^{-3} г/моль орасида бўлади. Бу вақтда молекулалар оралиги 25-100 Å га тўғри келади ва нурнинг тўлқин узунлигидан анча кам ассоциатларнинг ҳосил бўлишида муҳит жуда аҳамиятли.

Масалан, концентрацияси 10^{-3} г/см³ бўлган родаминнинг сувли эритмасида люминесценциянинг чиқиши нольга тенг, аммо бутил спиртидаги эритмаси 10^{-2} г/см³ бўлганда нурланиш 40% гача кўтарилади.

2) Иккинчи - миграцион назария Вавилов С.И. томонидан ишлаб чиқилган бўлиб, унинг фикрича, ютилиш ва нурланиш спектрлари бир-бирини қоплаб юборса сўниш энг кучли бўлади.

Биринчи турдаги нурланишни сўндирувчиларга Γ , Br^- , SO_4^{2-} , Cu^{2+} , Fe^{2+} гидрохинон, анилин ва бошқа осон оксидланувчилар мисол бўлиб, қуйидаги қаторга қўйиш мумкин.

$\Gamma > \text{SCN}^- > \text{Br}^- > \text{Cl}^- > (\text{COO})_2^{2-} > \text{Ac}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{NO}_3^- > \text{F}^-$

Люминесценциянинг чиқишига ва унинг интенсивлигига газлар катта таъсир кўрсатади.

Айниқса кислород ароматик бирикмаларнинг нурланишини кучли сўндиради.

Люминесценциянинг сўниши кимёвий ёки физикавий характерга эга бўлиши мумкин.

12.5. Левшиннинг кўзгу симметрияси қондаси.

В.Л.Левшин 1931 йилда ўзи кузатган ходисани қуйидагича тавсифлади.

“Частоталарда ифода қилинган ютиш ва люминесценция спектрлари, частоталар кесишган чизикдан ўтган перпендикуляр чизикка нисбатан симметрик ҳолда бўлади”.

51

Кўзгу симметрияси қондаси ютиш ёки люминесценция спектрининг бири бўлса, иккинчисини графигини тузишга имкон беради.

Ютилиш ва нурланиш спектрларининг кўзгу симметрияси фақат мураккаб молекулалар учун мавжуд бўлиб, оддий молекулаларда кузатилмайди.

Бу қоидадан фойдаланиб, электроннинг ўтиш частотасини топиш мумкин. Баъзи моддаларнинг нурланиш спектри орқали унинг ютилиш спектрини топиш мумкин. ($\lambda_{\text{ю}}$ ни топиш қийин бўлган ҳолларда).

Кўзгу симметриясининг ҳосил бўлиши молекуланинг кўзгалган ва нормал ҳолатдаги спектрларининг ўхшашлиги, молекулалараро таъсирланиш кучларининг ўзгармаслигини кўрсатади. Ютилиш спектри кўпинча ультрабинафша ёки кўринувчи нурнинг бошланғич қисмида бўлади.

12.6. Флуоресценция интенсивлигининг концентрацияга боғлиқлиги.

Нур оқими концентрацияси C бўлган эритмадан ўтганда бир қисми ютилади. Лекин ютилган нурнинг бир қисмигина флуоресцентланади ва бу миқдор люминесценциянинг квант чиқиши - $V_{\text{л}}$ билан ифодаланади:

$$I_{\text{л}} = V_{\text{л}} I_{\text{ю}}$$

Нурнинг ютилиш интенсивлиги $I_{\text{ю}}$ тушаётган нур билан эритмадан ўтган

(Эритма қалинлиги l) нурнинг (I_0) фарқига тенг.

$$I_{\text{ю}} = I_0 - I_t$$

Бугер-Ламберт-Бер қонунига асосан

$$I_t = I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c}$$

Демак $I_{\text{ю}} = I_0 - I_t$

$$I_{\text{ю}} = I_0 - I_0 \cdot 10^{-\epsilon l c} = I_0 (1 - 10^{-\epsilon l c})$$

$$\text{ва } I_{\text{л}} = V_{\text{л}} \cdot I_0 (1 - 10^{-\epsilon l c})$$

52

Агар $\epsilon \ll \epsilon_0$ кўпайтманинг қиймати кичик ($\ll 0,01$) бўлса, у вақтда бирни ҳисобга олмаса ҳам бўлади.

У вақтда $I_{\text{л}} = 2,3V_{\text{л}}I_0\epsilon \ll \epsilon_0$ бўлади.

Кюветанинг қалинлиги бир хил бўлганда $2,3V_{\text{л}}I_0\epsilon I_{\text{л}}$ доимий сон бўлиб қолади ва коэффициент K билан ифодаланиши мумкин. У вақтда

$$I_{\text{л}} = KC$$

Шундай қилиб, концентрация кам бўлган вақтда люминесценция интенсивлиги билан концентрация ўртасида тўғри чизиқли боғланиш бор экан.

Таянч иборалар.

Люминесценциянинг энергетик чиқиши, Люминесценциянинг сўниши. Люминесценция энергетик чиқишининг камайиши. Энергиянинг миграцияланиши назарияси

Саволлар

1. Нима учун $h\nu_{\text{ю}} > h\nu_{\text{люм}}$ бўлади?
2. Люминесценциянинг энергетик ва квант чиқишлари деб нимага айтилади?
3. Люминесценциянинг кўзғатувчи нур тўлқин узунлигига боғлиқлиги қайси қонун билан аниқланади?
4. +андай сабабларга кўра люминесценциянинг сўниши кузатилади?
5. Люминесценциянинг сўнишига эритманинг концентрацияси қандай таъсир этади?
6. Левшиннинг кўзгу симметрияси қандай моддаларда кузатилади?
7. Люминесценция интенсивлиги билан концентрация ўртасида қандай боғланиш мавжуд?
8. Левшиннинг кўзгу симметрияси таърифини келтиринг.

53

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 297-315.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. 11-119. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 355-368.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 398-399.
5. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 358-261.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув кўлланма. Термиз 1999, 25-26 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 32.

Маъруза №8

XIII АТОМ СПЕКТРОСКОПИК АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ.

13.1. Атом-абсорбцион анализ методи

Режа

1. Атом-спектроскопик анализ методлари, моҳияти, синфланиши.
2. Атом ва молекуляр спектрлар, уларнинг фарқи.
3. Молекуляр спектрларнинг йўлаклар (полосалар) дан иборат бўлиши.

54

4. Бирикмани атомар ҳолатга ўтказиши учун фойдаланиладиган энергия турлари.

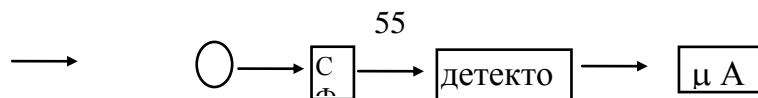
5. Атом-абсорбцион спектрометрия.
6. Ҳазаралмаган атомларнинг ютилиш спектрлари асосида сифат анализи ва нурнинг интенсивлиги асосида миқдор анализи бажарилиши.
7. Катод лампалари.
8. Атом-абсорбцион анализ методининг афзалликлари ва камчиликлари.

Атом спектроскопик методлар оптик анализ методларига киради. Номланишидан маълумки атом-спектроскопик методлар атом спектрларини ўрганишга асосланган. Бу методларда аниқланиши керак бўлган атомларнинг ультрабинафша ва кўринувчан нурларини ютиши ёки аксинча чиқариши ўрганилади. Атом-спектроскопик методлар асосан 2 га бўлинади: Ҳазаралмаган атомлар

1) Атом-абсорбцион спектрометрия.

М 2) Атом-эмиссион фотометрия.

Атом спектрларининг ҳосил қилиниши молекуляр спектрлардан тубдан фарқ қилади. Атом спектрларини олиш учун маълум миқдордаги энергия сарфлаб кимёвий бирикма атомар ҳолатга ўтказилади. Ҳазаралмаган атомлар Физика курсидан маълумки, атомларнинг ютилиш ва чиқариш спектрлари фақат ўрганилаётган атомлар учун характерли бўлган дискрет чизиқлар тўпламидан иборат. Молекуляр спектрлар эса бир текис полосалардан иборат.



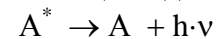
Биринчидан молекулалар мураккаб тузилишга эга, иккинчидан молекула эритувчи билан ўзаро таъсирда бўлади ва шунинг учун бу ерда энергетик ўтишлар атомлардагига қараганда сезиларли даражада юқоридир. Шу сабабли алоҳида чизиқлар амалий жиҳатдан бир-бири билан қўшилиб спектрал полосалар ҳосил қилади.

Аниқланаётган бирикмани атомар ҳолатга ўтказиш учун қуйидаги энергиялардан фойдаланилади:

1. Аланга энергияси.
2. Электр ёйи энергияси.
3. Плазма энергияси

Бу учала энергиялардан кўпинча аланга энергияси ишлатилади.

1. Ҳар бир кўзгалган атом ўзи учун характерли маълум бир частотага эга бўлган нурни чиқариб ўзининг асосий ҳолатига қайтади.



Атомларнинг чиқариш нурларини спектрларга ажратишдаги ҳосил бўлган спектр чизиқларини кўриб чиқадиган бўлсак, у ҳолда қуйидаги натижани кузатишимиз мумкин: Бир атом спектрлари ўзларининг жойлашиши билан бошқа атомларнинг спектрал чизиқларининг жойлашишидан кескин фарқ қилади. Мана шу фарқ моддаларнинг сифат анализини

ўтказишга имкон яратади. Ушбу атомга тегишли бўлган спектрал чизиқ бошқа чизиқлардан ўзининг интенсивлиги билан фарқ қилади. Шу атомга тегишли бўлган спектрал

чизикнинг интенсивлигидан фойдаланиб модданинг миқдор анализини ўтказиш мумкин.

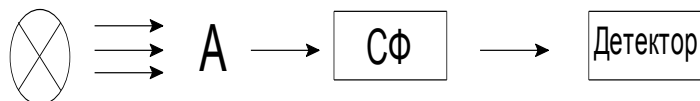
Яъни:



Бу метод алангали фотометрия ёки алангали спектрофотометрия дейилади.

2. Алангадаги қўзғалмаган атомларнинг ютилиш спектрларида спектрал чизикларнинг жойлашиш тартибини ўрганиб моддаларнинг сифат анализини бажариш ва шу атомларга характерли бўлган чизикларнинг интенсивлигидан аниқланаётган модданинг миқдорий таркибини аниқлаш мумкин. Бу метод билан аниқлашни атом-абсорбцион аниқлаш методи дейилади.

Алангада атомларнинг асосий қисми қўзғалмаган ҳолатда бўлади. Атом-абсорбцион спектрометрия қўзғалмаган атомларга ультрабинафша (УФ) ва қўзга кўринувчан нурларни ютишини ўрганишга асосланган.



Нур манбаи сифатида катод лампаси ишлатилади. Катод лампа албатта аниқланиши керак бўлган элементдан тузилади. Алангага пуркалган аниқланадиган атомлар нур манбаи чиқараётган нурни ютади. Нур манбаи чиқараётган нурнинг тўлқин узунлиги қўзғалмаган атомлар ютадиган нурнинг тўлқин узунлигидан жуда кам фарқ қилади. Шунинг учун текширилади элементни

57

аниқлаётганимизда бегона аралашмалар ҳалақит бермайди (аниқроғи жуда кам фарқ қилади).

Атом-абсорбцион ва аланга фотометрия анализи учун умумий бўлган нарса шуки, иккала методда ҳам модда алангага пуркалади ва атомар ҳолатга ўтказилади. Бу методларнинг фарқи шундан иборатки, алангали фотометрияда қўзғалган

атомлардан фойдаланилади, атом-абсорбцион методда эса қўзғалмаган атомлардан фойдаланилади.

Атом-абсорбцион спектрометрия алангали фотометрияга нисбатан қуйидаги афзалликларга эга:

- 1) методнинг селективлиги юқори.
- 2) методнинг сезгирлиги ва қайта такрорланувчанлиги юқори.

Атом-абсорбцион спектрометриянинг камчиликлари қуйидагилардан иборат:

- 1) ҳар бир элемент учун алоҳида нур манбаи кераклиги.
- 2) асбобнинг қимматлиги.

Шунга қарамадан бу методлардан амалиётда жуда кенг кўламда фойдаланилади. Бу методлар ёрдамида 70 га яқин элементлар аниқланади. Кўпгина элементларнинг аниқланиш сезгирлиги тахминан ~ 1 мкг/мл атрофида ва ундан ҳам кичик бўлади.

Аниқлашда йўл қўйиладиган хато $\pm 2\%$

Таянч тушуночалар

Фототок кучи. Катод лампа. Атом спектрлари. Молекуляр спектрлар. Спектр чизиклар.

Саволлар

1. Атом-спектроскопик анализ методи қандай спектрларни аниқлашга асосланган?
2. Атом спектрлар молекуляр спектрлардан нимаси билан фарқ қилади?
3. Нима учун молекуляр спектрлар полосалардан иборат?
4. Аниқланаётган бирикмени атомар ҳолатга ўтказиш учун қандай энергиядан фойдаланилади?
5. Атом-абсорбцион анализ методи қандай атомларнинг нур ютилишини ўрганишга асосланган? Бу методда нур манбаи сифатида нималардан фойдаланилади?

58

6. Атом-абсорбцион анализнинг афзалликлари нималардан иборат? Бу методнинг алангали фотометрия методи билан қандай ўхшашлик ва фарқли томонлари бор?

7. Атом-абсорбцион анализ методи қандай камчиликларга эга?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 241-248.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 97-104.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 645-648, 697-704.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 351-352, 374-376.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Т.2. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 172-184.

59

6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 382-389.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-химёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 12-24 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 253-254.

Маъруза №9

13.2.Аланга фотометрияси.

Режа

1. Алангали фотометрия методи, моҳияти.
2. Ишлатиладиган ёқилги турлари, электр ёйи, плазма энергияси.
3. Аланганинг зоналари, уларнинг ҳарорати турличалиги.
4. Атомларнинг нурланиш интенсивлиги.
5. Атомларнинг алангадаги концентрациясига боғлиқлиги, унинг тўғри пропорционаллиги асосида миқдорий аниқлашлар ўтказиш мумкинлиги.
6. Алангали фотометрия методнинг афзаллик ва камчиликлари.

Алангали фотометрия методида анализ қилинаётган модда эритмага ўтказилиб, аэрозол ҳолида юқори ҳароратдаги алангага пуркалади. Ҳарорат юқори бўлгани учун эритувчи тезда учиб кетади ва каттиқ заррачалар атом ҳолигача диссоциланади. Уларнинг баъзи бир атомлари алангадан энергия олиб қўзғалган ҳолга келадилар ва маълум частотали фотонларни чиқариб, асосий ҳолатга қайтадилар. Чикқан нур тегишли системадан ўтади. Система эса ёруғликнинг

60

умумий оқимидан анализ қилинаётган эритмага тааллуқли бўлган фотонларнигина ажратади.

Такрорланувчи натижалар олиш учун газ оқими тезлиги бир хил бўлиши керак. Бунда махсус горелкалар бўлиб унинг ичига бир маромда газ ва оксидловчи киритилиб туради.

Аниқланаётган модданинг эритмаси газ билан аралашиб, сўнгра ёниб кетади. Газ билан ҳаво аралашмасидан ҳосил бўлган қўзғалган атомлар сони кўп бўлмайди, аланганинг ҳарорати катта эмас (1700-3000°C). Бу ҳароратда осон қўзғалувчи элементларнигина аниқлаш мумкин. (Li, Na, K, Pb, Co, Sr, Ba, Ca, Zn, Ag ва бошқалар).

Миқдорий аниқлаш учун даражаланган график тузилади. Натижани текшириб кўриш учун қўшимчалар методидан ҳам фойдаланиш мумкин.

Аланга фотометриясининг энг афзаллик томони шуки, бир-бирига яқин натижалар, беради.

Аниқланаётган модда алангага эритма ҳолда пуркалади. Сифат анализи учун алангага қаттиқ моддани ҳам қўйиш мумкин. Бунда аланга ичида кўп жараёнлар содир бўлади, эритманинг буғланиб

- 1) қаттиқ заррачаларнинг ҳосил бўлиши
- 2) қаттиқ заррачаларнинг буғланиб атом буғларини ҳосил қилиши
- 3) молекулаларнинг атомгача диссоциланиши
- 4) қисман ионланиш ва ниҳоят
- 5) атомларнинг квант нур чиқариб аввалги ҳолатига қайтиши мумкин.

Электрочўктириш шундай методки, бунда аниқланадиган компонент электр токи ёрдамида электролиз камерасидаги электродлардан бирига чўкади ва унинг миқдори гравиметрик усулда аниқланади. Масалан, эритмага ботирилган Pt

61

элекиродга (катод) металл ўтиради ва катоднинг электролиздан олдинги ва кейинги массалари фарқидан металлнинг миқдори аниқланади. Одатда бу метод катодда элементар ҳолда ажраладиган металлларни аниқлаш учун ишлатилади.

Атомларнинг нурланиш интенсивлиги уларнинг алангадаги концентрацияси ва ўз навбатида эритмадаги ионлар концентрациясига тўғри пропорционал

$$I \propto K_1 C$$

Иккинчи томондан фотоэлементда пайдо бўладиган фототок кучи нурнинг интенсивлигига пропорционалдир.

$$I \propto K_2 a$$

а-фототок

K_2 -пропорционаллик коэффициенти.

$$K_1 C = K_2 a$$

Натижани ҳисоблаш учун фототок-концентрация координатларида даражаланган график тузилади.

$a = K_1 / K_2 * C = K * C$ бўлади. Демак, фотоэлементда ҳосил бўладиган ток кучи атомлар

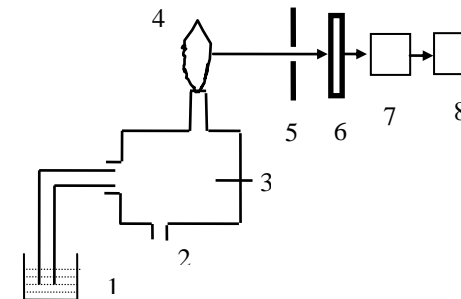
концентрациясига пропорционалдир. Ушбу боғланишдан фойдаланиб, миқдорий аниқлашларни бажариш мумкин. Атомларнинг характерли спектрал

62

чизиқларининг жойлашган ўрни (тўлқин узунлиги)дан фойдаланиб сифат анализини бажариш мумкин.

Эмиссион методларда нурнинг интенсивлиги аланга нур оқимини фотоэлемент ёрдамида электр токи (фототок)га айлантирувчи фотометрларда ва спектрофотометрларда ўлчанади.

Аланга фотометрининг принципаал схемаси:



1. эритма
2. эритманинг ортиқчаси оқиб турувчи тешикча
3. аралаштиргич
4. горелка
5. тиркич
6. нурфильтр
7. детектор
8. индикатор

Концентрация жуда кичик бўлган вақтда атомлар ионланади ва жуда катта бўлганида қўзғалмаган атомлар бир-бирини қоплаб

кетади. Бундай вақтда қўшилмалар методидан фойдаланиш мумкин.

63

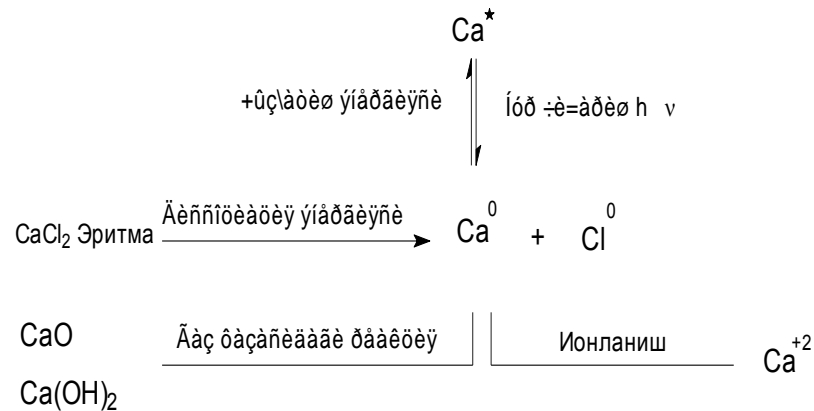
Микдорий анализ натижаларига салбий таъсир этувчи омиллар:

- 1) Спектрал (инструментал) методлар
- 2). Кимёвий методлар
- 3). Физикавий методлар

Спектрал методларда натижанинг тўғри чиқмаслиги, асосан, нурнинг етарли даражада монохромат бўлмаслиги бўлиши мумкин. Бунда ўлчанаётган чизиқ билан бирга детекторга фоннинг ёки бошқа компонентларни детекторга тушиб қолиши натижага таъсир қилади, яъни унга ҳалал беради.

Кимёвий тўсиқлар жараёни жуда мураккаблаштириб юборади: масалан атомлардан молекуланинг ҳосил бўлиши (мисол учун кальций тузларини алангага пуркаганда CaO ва CaOH ҳосил бўлади, аниқланаётган модда аланганинг компонентлари билан қийин учувчи моддаларни (масалан карбидлар), атомлардан ионларнинг ҳосил бўлиши ва ҳоказо.

+уйида кальцийни аниқлашда юз берадиган жараёнлар келтирилган:



64

Физикавий тўсиқлар алангага пуркаладиган эритманинг физик хусусиятларига боғлиқ. Масалан? эритманинг қовушқоқлиги ва зичлиги пуркаш жараёнига таъсир қилади. Аэрозол томчисининг катта-кичиклиги ва эритмани пуркагичга юборилиши ва ҳоказо.

Аниқланаётган компонентнинг атомлари ионлашмаслиги учун эритмага бошқа бир элемент солинади.

Масалан? алангага калий тузлари киритилса натрийни аниқлашнинг сезгирлиги ортади, чунки калий натрийга қараганда осон ионланади ва натрийнинг ионланиши камайтиради. Плазметронларда ҳарорат бир неча мингга тенг бўлади, қийин қўзғалувчи ионларнинг ионлашмаслиги учун аргон солинади. Чунки аргон осон ионланиб, оғир элемент атомларининг ионланишининг олдини олади.

Таянч тушунчалар

Осон қўзғалувчан элементлар. Алангали фотометрия. Фотон энергияси. Аэрозоль. Плазматрон.

Саволлар

1. Алангали фотометрия методи деб қандай методга айтилади?
2. Алангали фотометрияда моддаларнинг микдорини аниқлаш нимага асосланган?
3. Алангали фотометрия методи ёрдамида асосан қандай металлларни аниқлаш мумкин?
4. Алангали спектрофотометрларда монохроматор вазифасини нима бажаради?
5. Бу методда детекторлар вазифасини қандай фотоэлементлар бажаради?

65

6. Алангали фотометрлар қандай афзаллик ва камчиликларга эга?

7. +айси холларда алангали фотометрия методи ёрдамида оғир металлларни ҳам аниқлаш мумкин?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: “Ву́сшая школа” 1999, С. 224-241.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: “Ву́сшая школа” 1989, С. 42-50.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: “Химия” 1990, С. 658-665, 693-697.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: “Химия” 1978, С. 352-357.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Т.2. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: “Мир”. 1978 г, С. 184-186.
6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: “Мир”. 1978 г, С. 389-396.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-химёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 12-24.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: “Химия”. 1977, С. 250-253.

XIV. ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ АНАЛИЗ МЕТОДЛАРИ

Маъруза №10

14.1. Электрогравиметрик анализ методлари

66

РЕЖА.

1.Электрочўктириш методи, мроҳияти, турлари, доимий қўлланилишидаги электролиз.

2.Катод потенциалнинг доимий қийматидаги электролиз, уларни доимий ҳолда ушлаб туриш, шароитлари .

3.Катод қутбсизлантирувчилари.

4.Ёнаки жараёнларнинг олдини олиш.

5.Ички электролиз.

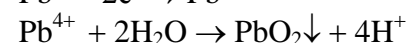
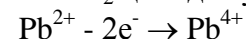
6.Металлнинг катодга ўтишининг гальваник элемент энергияси ҳисобига бўлиши.

7.Ёнаки жараёнларнинг олдини олиш муаммолари.

Методнинг моҳияти. Электрочўктириш шундай методки, бунда аниқланадиган компонент электр токи ёрдамида электролиз камерасидаги электродлардан бирига чўқади ва унинг миқдори гравиметрик усулда аниқланади. Масалан, эритмага ботирилган Pt электородга (катод) металл ўтиради ва катоднинг электролиздан олдинги ва кейинги массалари фаркидан металлнинг миқдори аниқланади. Одатда бу метод катодда элементар ҳолда ажраладиган металлларни аниқлаш учун ишлатилади.

Айрим холларда металл иони юқори оксидланиш даражасигача оксидланиши мумкин ва анодда тегишли оксидлар ҳолида ажралади.

Масалан, Pb^{2+} ва Mn^{2+} ионлари қулай шароитда анодда PbO_2 ва MnO_2 ҳолида чўқади.



Электрогравиметрик метод ёрдамида металлларни аниқлаш яқин 100 йиллардан буён маълум.

Электрогравиметрик метод сезгир методлардан ҳисобланади, аммо анализ учун кўп вақт сарфланади.

67

Дастлабки пайтларда электролизни тезлатиш мақсадида электрочўктириш ток кучининг етарлича катта миқдорида амалга оширилган эди. Электролиз жараёнида ток кучини ўзгартирмай ушлаб туриш учун берилётган кучланиш ошириб

борилади, чунки металл ионлари концентрацияси камайиши билан ток кучи ҳам камаяди. Аммо бундай усул метод селективлигининг камайишига олиб келади.

Электрочўктириш методлари.

Электрочўктиришни 3 хил усулда амалга ошириш мумкин.

1) *Доимий бериб туриладиган кучланиш ҳисобига ёки ячейканинг доимий потенциали ҳисобига электролиз.*

Бундай усул билан электролиз қилинганда осон қайтариладиган металл ионларини водородга нисбатан қийин қайтариладиган металллардан ажратиш мумкин. Электролиз охирида тегишли шароит ҳосил қилиш ҳисобига катодда водороднинг ажралиб чиқишининг олдини олиш мумкин. Масалан, мисни электрогравиметрик аниқлашда эритмага кутбсизлантирувчи сифатида қисман нитрат кислота қўшилади. Электролиз охирида берилгн потенциалда биринчи навбатда NO_3^- қайтариледи ва водороднинг қайтарилиши олди олинади, яни эритмада NO_3^- ионлари бор экан, катодда водород қайтарилмайди. Нитрат иони катодли кутбсизлантирувчидир:



2) *Доимий ток кучи таъсирида электролиз.*

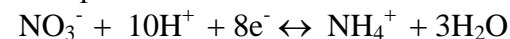
Бу усулда жараённинг бошланишида электродларга маълум ток билан таъминловчи потенциал бериледи. Бу токнинг қиймати электролиз жараёни давомида доимий ҳолда сақлаб турилади

$$I = \text{const.}$$

68

Ток кучини ўзгармас ҳолда сақлаб туриш учун электролиз жараёнида берилаётган потенциалнинг қийматини ошириб бориш зарур. Ток кучи $I=1\text{A}$ бўлган эритмадан миснинг катодда ажралишида катод потенциалининг ўзгариши куйидаги график билан ифодаланади:

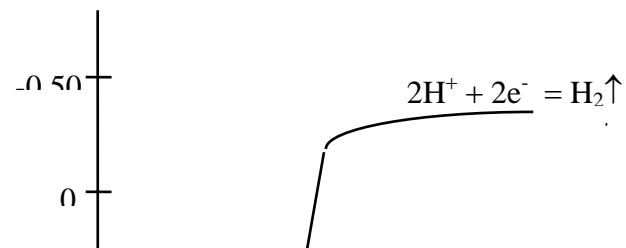
Берилаётган потенциал маълум қийматга оширилганда, катод потенциалининг кескин ўзгариши натижасида катодда водород ёкибошқа бирон электроактив модда ажралади. Бу ҳодисанинг олдини олиш доимий ток кучида катод кутбсизлантирувчилари (деполяризаторлар) қўшиш йўли билан амалга оширилади:

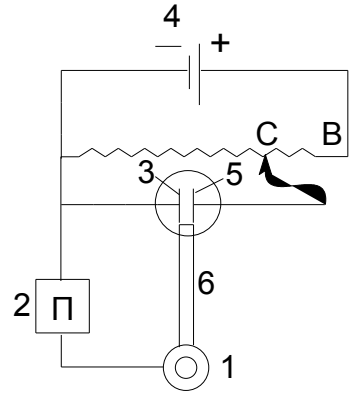


3) *Катод потенциали доимий бўлгандаги электролиз.*

Электролиз жараёнида катод потенциалини доимий ҳолда сақлаб турилганда электрогравиметрик аниқлашнинг селективлигини ошириш мумкин. Электролиз жараёнида катод потенциалини доимий ҳолда сақлаб туриш учун махсус қурилмадан фойдаланилади:

69





- 1-òùééíäáí èàèíäèü ýèáèððíàè.
- 2-íïðáíöèíäòð
- 3-èàòìä
- 4-äíèèèè òíè àíáàè
- 5-àíä
- 6-òóç èüíðèäè

Катод потенциални ўзгармас ҳолда ушлаб туриш учун С-контакт ҳаракатга келтириб турилади.

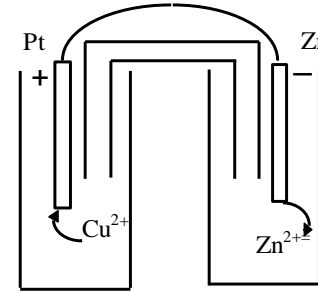
Ўзгармас доимий потенциалда электролизнинг қўлланилишига мисоллар:

Аниқланадиган элементлар	Аниқлашга ҳалақит бермайдиган металллар.
Ag	Cu ва бошқа оғир металллар
Cu	Bi, Sb, Pb, Sn, Ni, Cd, Zn
Bi	Cu, Pb, Zn, Sb, Cd
Sb	Pb, Sn
Sn	Cd, Zn, Mn, Fe
Pb	Cd, Zn, Ni, Sn, Mn, Al, Fe
Cd	Zn
Ni	Zn, Al, Fe

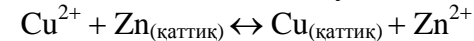
Ички электролиз

Ташқаридан ток берилмай гальваник элементда металлрни электрогравиметрик аниқлашни амалга ошириш мумкин. Бунда металл гальваник элемент энергияси ҳисобига катодда чўқади. Масалан,

қуйидагича тузилган гальваник элементда платина элетродида мис(II) микдоран чўқади.



Гальваник элементда қуйидагича реакция амалга ошади:



Мувозанат ўрнатилганда эритмада мис(II) ионлари деярли қолмайди ва уларнинг ҳаммаси Pt электродга ўтиради.

Электролизнинг бундай тури ички электролиз дейилади. Анод металлани танлаш билан методнинг селективлигини ошириш мумкин. Электролиз жараёнини тезлатиш ва катодда металлнинг мустаҳкам ўтириши учун анализ қилинаётган эритмани аралаштириш ва ҳароратни қисман кўтариш лозим. Шу билан бирга металлнинг катодга мустаҳкам ва зич ўтириши учун, яна электролиз қурилмасидаги токнинг зичлиги камайтиради.

Катодда водороднинг ажралишининг олдини олиш учун электролиз охирида анализ қилинадиган эритмага NO₃⁻ ионлари қўшилади.

Таянч тушунчалар.

+утбсизлантирувчи(деполяризатор), Электролиз, Потенциостат, Ички электролиз.

Саволлар

1. +андай методга электрочўктириш методи дейилади?

2. Электрочўктириш методи неча турга бўлинади?
3. Катод кутбсизлантйрувчилари деб қандай моддаларга айтилади?
4. +айси ҳолларда катодда водород ёки бошқа электроактив модда ажралади? +андай қилиб унинг олдини олиш мумкин?
5. Катод потенциални қандай қилиб ўзгартирмасдан ушлаб туриш мумкин?
6. Ички электролиз деб нимага айтилади?
7. Ички электролизда металлнинг чўкиши нима ҳисобига бўлади?
8. Ички электролизда катодга металлнинг зич ва мустаҳкам ўтириши учун шароитни қандай олиб бориш керак бўлади?
Катодда водород ҳосил бўлишининг олдини олиш учун аниқланадиган эритмага қачон ва қандай модда қўшилади?

Адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 144-251.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С.214-233.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 303-316.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Т.2. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 12-33.
6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 245-254.

72

Маъруза 11

14.2. Полярографик анализ методлари РЕЖА.

1. Полярографик анализ методи, моҳияти.
2. Ишлатиладиган электродлар.
3. Солиштирама ва ишчи электродлар.
4. Томиб турувчи симоб электрод, унинг афзаллиги, гамчилиги.
5. Полярографик фон, унинг аҳамияти.
6. Полярограмма.
7. +олдиқ.
8. Диффузион ва чекли тоқлар.
9. Полярографик тўлқиннинг учта симметрик катталиклар билан (ярим тўлқин потенциали, чекли тоқнинг тўлқин баландлиги, тўлқиннинг тиклиги) характерланиши.
10. Полярограммадаги погоналар сони электродларда борадиган электрод реакцияларига тенглиги.
11. Сифат ва миқдорий полярография.
12. Илькович тенгламаси.
13. Методнинг универсаллиги ҳамда афзалликлари.

Методнинг моҳияти. Электродларда бир меъёрда ва аста-секин ортиб борувчи кучланиш берилганда анализ қилинадиган эритма электролиз қилинади. Бундай электролиз жараёнида ток кучининг кучланиш қийматига боғлиқлиги асбоб (полярограф) ёрдамида чизилади. Бундай эгри чизик вольт-ампер

73

эгриси ёки полярограмма дейилади. Бу анализ қилинадиган эритманинг ҳам миқдорий таркибини аниқлашга имкон беради. Электролитнинг муҳим шароитлари қуйидагилардан иборат.

Аввало, эритма аниқланадиган компонентнинг оксидланиш ёки қайтарилиш жараёни борадиган асосий электрод ишчи сирт майдони жуда кичик бўлиб 2-3 квадрат миллиметрдан ошмаслиги керак. Классик полярографияда бу электрод эгилувчан пластмассали шланг орқали тозаланган симобли резервуарга бириктирилган ингичка шиша капиллярдан томиб турувчи кичкина симоб томчисидан иборатдир. Иккинчи, ёрдамчи ёки солиштирма деб аталадиган электроднинг сирт юзаси эса катта бўлиши керак. Кўпинча солиштирма электрод сифатида полярографияланадиган эритмага электролитик калит орқали уланган катта тўйинган каломель электрод олинади.

Электродлардан бири жуда кичик бўлганлиги туфайли, занжирдаги ток кучи кучланиш ўзгариши билан катта ораликда ўзгарса ҳам барибир жуда кичик қийматига эгадир. Шунинг учун микроэлектродда ҳатто бир неча ўн минут давомида ўзаро таъсир этувчи модда микдори, Фарадей қонунига мувофиқ, полярографияланадиган эритмадаги модданинг умумий микдоридан жуда камдир. Демак, бундан, аниқланадиган модда концентрациясини узоқ вақт полярографияланганда ҳам ўзгармас деб ҳисобласа бўлади.

Ток кучининг кичик бўлишига қарамасдан, жуда кичик сиртга эга бўлган ишчи электродда ток зичлиги каттадир, лекин жуда катта сиртга эга бўлган ёрдамчи электродда эса ўта кичикдир. Шунинг учун ташқи

74

кучланишнинг ортиши билан фақат ишчи электрод потенциали ўзгаради, ёрдамчи электрод потенциали эса деярли ўзгармайди ва унинг мувозанат қийматига эга бўлиб қолаверади.

Полярографик анализнинг сўнгги шарти қуйидагича: Полярографияланадиган эритмага албатта полярограммаси олинадиган потенциаллар оралиғида ишчи электродда оксидланиш ёки қайтарилиш реакцияларига киришмайдиган жуда кўп микдордаги индифферент электролит олинади.

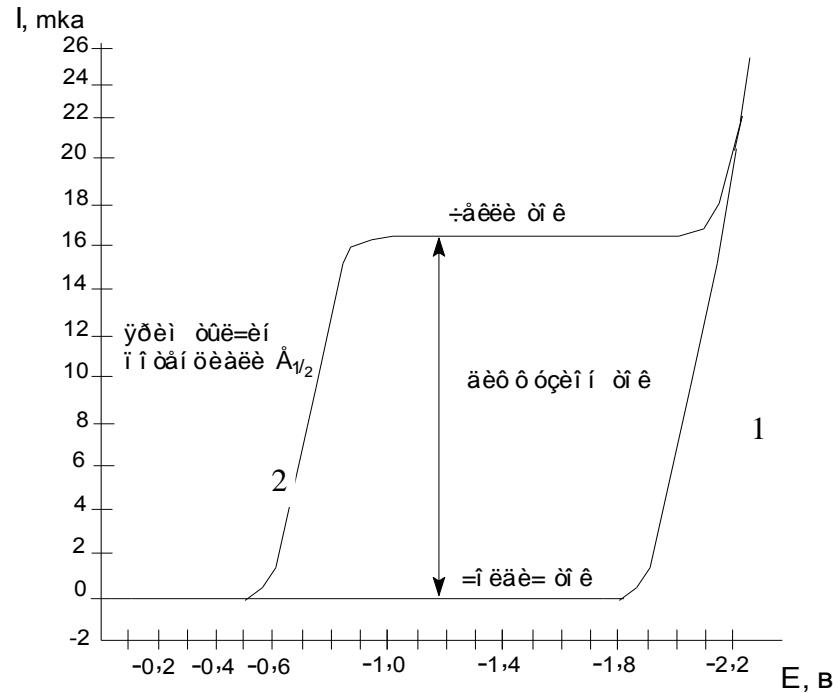
Бундай электролитни полярографик фон дейилади. Фоннинг асосий вазифаси эритманинг электр ўтказувчанлигини оширишдан ва шу билан бирга кутбсизланаётган заррачаларнинг электродлар орасида электр майдон таъсири остидаги ҳаракатининг олдини олишдан иборат. Бу заррачалар фақат диффузия таъсиридагина ҳаракатланиши керак.

Полярограмма ёки вольтампер эгриси 14-расмда тасвирланган кўринишга эга. Полярограммадаги поғоналар ёки “тўлқинлар” сони микроэлектродларда катод ёки анод потенциалининг ортиши билан бирин-кетин борадиган турли электрод реакциялари сонига тенг. Ҳар бир тўлқин электроднинг у ёки бу қайтарилиш жараёнига тўғри келади.

Ҳар бир полярографик тўлқин учта симметрик параметрлар қиймати билан характерланади:

- а) ярим тўлқин потенциали $E_{1/2}$; б) чекли токнинг тўлқин баландлиги ва
- в) тўлқиннинг тиклиги.

75



14-рasm. $1,0 \cdot 10^{-3}$ M CdCl_2 эритмасининг 0,1 M KCl фони эритмасидаги полярограммасы.
 1-0,1 M KCl эритмаси полярограммасы
 2-0,1 M KCl эритмасидаги $1,0 \cdot 10^{-3}$ M CdCl_2 эритмаси полярограммасы.

Ярим тўлқин потенциали деб тўлқиннинг юқори эгик қисмининг бошланиш нуқтасига тўғри келадиган потенциал қийматига айтилади. Чекли ток-бу тўлқиннинг юқори майдончаси маълум нуқтасидаги ток кучи билан худди шундай абсциссали тоза фон (ўзида қайтариладиган ионлар ёки бирикмалар тутмаган индифферент электролит) эритмаси полярограммасы

нуқтасига тўғри келувчи ток кучи орасдаги фарқдан иборат.

Ярим тўлқин потенциали электрохимий реакция табиатига ва фон электролити табиати ҳамда концентрациясига боғлиқдир, аммо зарядсизланаётган заррачалар концентрациясига боғлиқ эмас. Агар стандарт таркибига эга бўлган фонда полярографиялаш ўтказилса ва шу фондаги турли ионлар ярим тўлқин потенциаллари жадвалидан фойдаланилса, юқорида топилган ярим тўлқин потенциали қиймати зарядсизланаётган заррачалар табиатини аниқлашга имкон беради. Бу сифат полярографик анализ моҳиятини ифодалайди. Микдорий полярографик анализ бошқа ҳамма факторлар доимийлиги шароитида чекли ток (ёки тўлқин баландлиги) ва зарядсизланаётган заррачалар концентрацияси пропорционалликка асосланган:

$$I_{\text{дк}} \cdot C \quad \text{ёки} \quad n \cdot K \cdot C$$

Чекли ток “К” константаси депполяризатор табиатига, ҳароратга фон таркибига ва томаётган симоб электрод характеристикаси “m” - ва “τ” га, шунингдек томаётган электрод капиллярнинг геометрик ўлчамлари, ҳамда симоб устунининг баландлигига ҳам боғлиқдир.

Микдоран бу боғланиш қуйидаги формула орқали ифодаланади:

$$K = 0.627 \cdot n \cdot F \cdot D^{1/2} \cdot m^{2/3} \cdot \tau^{1/6}$$

бунда, n-электрод реакцияларида иштирок этувчи электронлар сони,

F- фарадей доимийлиги (96487 кулон),

D-зарядсизланаётган заррачалар диффузияси коэффиценти,

τ-томаётган электроднинг томчилаш даври,

m-симобнинг капиллярдан оқиб тушиш ўртача тезлиги.

Полярографик анализ методининг афзалликлари:

- 1) тез бажарилиши;
 - 2) бир полярограммадан бир вақтнинг ўзида бир неча компонентни аниқлаш мумкинлиги;
 - 3) методнинг универсаллиги, деярли барча аорганик ионлари ва органик бирикмаларнинг кўпчилик қисмини аниқлаш мумкин;
 - 4) методнинг етарлича юқори сезгирлиги - $1,0 \cdot 10^{-6}$ М гача концентрацияли эритма таркибини аниқлаш мумкин.
- Методнинг нисбий хатолиги 2-3% ни ташкил этади.

Таняч тушунчалар.

Вольт-ампер эгриси, Индифферент электролит, Полярографик фон, Ярим тўлқин потенциали, Диффузион ток, Чекли ток.

Саволлар

1. Вольт-Ампер эгриси деб нимага айтилади?
 2. Полярографияда микдорий аниқлашнинг оптимал интервалини кўрсатинг.
 3. Полярографияда қайси электродни осон кутбланувчан электрод дейилади?
 4. Нима учун солиштирма электроднинг сирт юзаси катта бўлиши керак?
 5. Нима учун полярографияда кўпинча симоб электрод қўлланилади? Симоб электрод қандай афзалликларга эга?
 6. Диффузион ток деб нимага айтилади?
- 78
7. Ярим тўлқин потенциали нима ва у қандай омилларга боғлиқ?
 8. Томиб турувчи симоб электрод ишлатилганда полярографияда қандай моддаларни аниқлаш мумкин?
 9. Полярографияда ортикча микдорда индифферент электролит қўшишнинг сабаби нимада?

10. Томиб турувчи симоб электрод илатилишнинг қандай камчиликлари бор?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 158-177.
 2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 220-232.
 3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 481-509.
 4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 316-328.
 5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Т.2. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 54-78.
 6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 259-267.
- +ўшимча адабиётлар**
1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув кўлланма. Термиз 1999, 27-35 бетлар.
 2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 161-183.

79

Маъруза №12

14.3. Амперометрик анализ методи.

РЕЖА.

1. Амперометрик анализ методи, моҳияти.
2. Бу методда аниқланадиган модда электроактив бўлиши шарт эмаслиги.

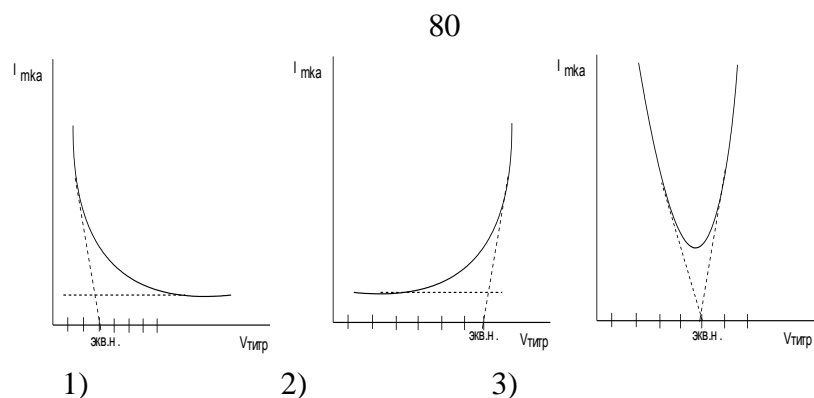
3. Амперометрик титрлашдаги титрлаш эгриси ва уларнинг нисбатларга боғлиқлиги.
4. Ишлатиладиган электродлар.
5. Биамперометрик титрлаш методининг афзалликлари.
6. Кулонометрик анализ, моҳияти, турлари.
7. Эквивалент нуқтани аниқлаш усуллари.
8. Фарадей қонуни.
9. Кулонометрик титрлаш.
10. +ўлланиладиган реакциялар.
11. Методнинг афзалликлари.

Бу методда эквивалент нуқта аниқланадиган модданинг оксидланиш ёки қайтариллиши ҳисобига юзага келадиган чекли полярографик ток кучининг кескин ўзгариши асосида аниқланади.

Бу метод полярографик методга қараганда ҳам аниқроқдир.

Бу методда аниқланадиган модда электроактив бўлиши шарт эмас, титрант ёки реакция маҳсулотининг электроактив бўлиши етарлидир.

Амперометрик титрлашда қуйидаги титрлаш эгриси учрайди.



1) Аниқланадиган модда электроактив, титрант электроактив бўлмагандаги титрлаш эгриси. Масалан Pb^{2+} ионларини SO_4^{2-} ёки $C_2O_4^{2-}$ билан титрлашда.

2) Титрант электроактив, аниқланадиган модда электроактив бўлмагандаги титрлаш эгриси. Масалан, Mg^{2+} ни 8-оксихинолин билан, ёки бихромат ионларини Мор тузи ёрдамида титрлашда.

3) Аниқланадиган модда ҳам, титрант ҳам электроактив бўлгандаги титрлаш эгриси. Масалан Pb^{2+} ионларини бихромат ионлари билан титрлашда.

+утбланмайдиган солиштирма электрод сифатида тўйинган каломель электрод ишлатилади. +утбланадиган индикатор микроэлектроди сифатида томиб турувчи симоб электроди ёки айланиб турувчи платина электрод ишлатилади.

Амперометрик титрлашни иккита қутбланадиган индикатор микро электроди ёрдамида ҳам амалга ошириш мумкин.

Бунда электродларга унча катта бўлмаган потенциал (0,1-0,2в) берилиб, қўшилган титрант ҳажмига боғлиқ бўлган ячейкадаги ўтаётган ток ўлчанади. Эквивалент нуқта а) токнинг кескин ортиши асосида;

б) токнинг нульгача камайиши асосида;

81

в) V шаклидаги эгрининг минимуми асосида аниқланади.

Амперометрик титрлашнинг бу методи биамперметрик титрлаш методи дейилади.

Биамперметрик титрлаш методини оксидланиш-қайтариллиш реакциялари бўйича титрлашнинг охириги нуқтасини аниқлаш учун қўллаш қулайдир.

Биамперометрик титрлашнинг афзалиги методнинг оддийлигидадир, бу методда солиштирма электрод ишлатилмайди.

14.4.Кулонометрик анализ методи.

Кулонометрик анализ методи аниқланадиган модданинг электрохимий ўзгариши учун зарур бўлган электр миқдорини ўлчашга асосланган.

Анализ қилинадиган эритмага махсус танланган ёрдамчи реагент қўшилади. Ундан электролиз қилинганда анализ қилинадиган эритманинг аниқланадиган компоненти билан тез ва миқдордан стехиометрик реакцияга кириша оладиган титрловчи реагент ҳосил бўлади. Электролиз ўзгармас ток кучида олиб борилади. Эквивалент нуктани визуал ёки индикатор ёрдамида ёки бирор физик-химий метод ёрдамида аниқланади (фотометрик, амперометрик). Электролиз бошланишидан то эквивалент нуктагача бўлган вақти секундомер ёрдамида ўлчанади.

$q \propto I \cdot t$ q - электр миқдори (кулонларда),
 I -ток кучи (амперларда),
 t - вақт (секундларда).

Фарадейнинг биринчи қонуни: Электродларда ажралиб чиққан модданинг миқдори эритмадан ўтаётган электр миқдорига тўғри пропорционал. Истаган модданинг электрода 1 г-эквивалент миқдорини ажратиш учун зарур бўлган электр

82

миқдори фарадей сони дейилади ва у 96500 кулонга тенг.

Аниқланадиган модданинг миқдорини Фарадейнинг бирлашган қонуни формуласи бўйича ҳисоблаб топилади:

$$m = \frac{\mathcal{E}}{96500} \cdot q$$

m - қайтарилган ёки оксидланган модданинг массаси, г.

\mathcal{E} -модданинг грамм-эквиваленти.

Катодда қайтарилган ҳамда анодда оксидланган ҳар қайси модданинг миқдори эритмадан ўтган электр миқдорига ва модданинг химий эквивалентига пропорционалдир.

Кулонометрик анализда иккита кенг тарқалган методдан фойдаланилади. Биринчиси юқорида келтирилган усул, у “Тўғри кулонометрия” усули дейилади. Бу усулда ишчи

электроднинг потенциали ўзгармас бўлиши керак (бунда аниқланадиган модда электродларда оксидланади ёки қайтарилади).

$$E_{\text{ишчи}} = \text{const.}$$

Тўғри кулонометрияда ёнаки жараёнлар бормаслиги керак.

Иккинчи усул “Кулонометрик титрлаш” усули дейилади. Бу усулнинг моҳияти қуйидагича: аниқланадиган модда тўла ҳосил бўлгунча аниқланадиган эритмадан доимий ток (ток кучи ўзгармас бўлади) ўтказиб турилади. Реакциянинг охирига етганлиги индикатор ёрдамида аниқланади. Реакция учун сарфланган электр миқдори $q = I \cdot t$ формула ёрдамида аниқланади.

Кулонометрик титрлашда эквивалент нуктани аниқлаш учун қуйидаги усуллардан фойдаланилади:

83

- 1) индикация;
- 2) амперометрик индикация;
- 4) кондуктометрик индикация.

Кулонометрик титрлашда худди потенциометрик титрлашдаги каби 4 хил реакциялардан фойдаланиш мумкин:

- 1) нейтралланиш;
- 2) оксидланиш-қайтарилиш;
- 3) комплекс ҳосил қилиш;
- 4) қийин эрувчан бирикма ҳосил қилиш.

Кулонометрик анализда реакцияларга қўйиладиган талаблар қуйидагилардан иборат:

- 1) Реакция жуда тез бориши керак
- 2) Реакция охиригача бориши керак
- 3) Ёнаки жараёнлар бормаслиги керак.

Кулонометрик анализ методи қуйидаги азалликларга эга:

- 1) Эритмаларни стандартлаш ва асбобни калибрлаш шарт эмас.

- 2) Тортма ва титриметрик анализга нисбатан аниқлиги катта.
- 3) Анализ қилинадиган модданинг кам миқдори билан ишлаш имконияти.
- 4) жараёни автоматлаштириш мумкинлиги.

Таянч тушунчалар.

Тўғри кулонометрия, Кулонометрик титрлаш, Кулон, Фарадей

Саволлар

1. +андай методга амперометрик титрлаш методи дейилади?
2. Амперометрик методда эквивалент нуқтани қандай аниқланади?

84

3. Титрант электроактив, аниқланадиган модда электроактивмас бўлганда титрлаш эгриси қандай кўринишда бўлади?
4. Титрант ҳам, аниқланадиган модда ҳам электроактив бўлгандачи?
5. Амперометрик титрлаш методи қандай афзалликка эга?
6. Амперометрик анализ методида қандай электродлар ишлатилади?
7. Биамперометрик титрлаш методида қандай электродлар ишлатилади?
8. Кулонометрик анализ методи деб нимага айтилади?
9. Кулонометрик анализнинг қандай турларини биласиз?
10. Кулонометрик анализ методи қандай афзалликларга эга?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 151-158, 183-186.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 232-244, 251-263.

3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 511-524.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 344-351.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Т.2. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 34-50, 78-95.
6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 254-259.

85

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-химёвий анализ методлари. Ўқув кўлланма. Термиз 1999, 36-42 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 201-211.

Маъруза №13

14.5.Потенциометрик анализ методлари.

РЕЖА.

1. Потенциометрик анализ методлари, методнинг моҳияти.
2. Нернст тенгламаси.
3. Гальваник элемент.
4. Электр юритувчи куч.
5. Потенциометрияда гальваник элементдан маълум миқдордаги (жуда кам) токнинг ўтиб туриши сабаблари.
6. Потенциометр ишлаш принципи, схемаси.
7. Вестоннинг стандарт элементи.
8. Электроддаги ярим реакциялар.

9. Потенциалларни тўғридан-тўғри ўлчаш асбоблари.

10. pH-метрлар. Потенциометрияда ишлатиладиган электродлар.

Эритмага ботирилган электрод потенциали эритмадаги эриган модда миқдорига қараб ўзгаради. Демак электрод потенциалнинг ўзгаришини ўлчаш йўли билан модданинг миқдор анализини ўтказиш мумкин.

Потенциометрик анализ методи аниқланиши керак бўлган модда эритмасига ботирилган иккита

86

электроднинг потенциаллар айирмасини ўлчашга асосланган.

Нернст тенгламаси бўйича аниқланадиган индикатор электроднинг потенциали эритма концентрациясига пропорционалдир.

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln C$$

Лекин индикатор электроднинг потенциалини тўғридан-тўғри ўлчаб бўлмайди. Унинг потенциали амалиётда индикатор электрод ва солиштирма электродлардан тузилган гальваник элементнинг электр юритувчи кучи (э.ю.к) қиймати билан ўлчанади.

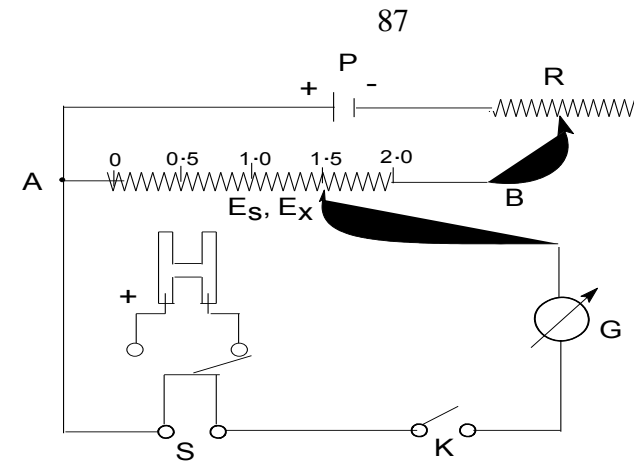
$$E_{\text{инд.эл.}} \approx E_{\text{гальваник}} \quad E_{\text{солиштирма}} = \text{const}$$

Аммо, қуйидаги сабабларга кўра вольтметрни электродларга тўғридан-тўғри улаб аниқлаш мумкин эмас:

1) Вольтметрнинг ишлаши учун маълум миқдордаги электр токи керак. Агар бу токни тузилган гальваник элемент ҳосил қиладиган бўлса, у ҳолда реакцияга киришувчи моддалар концентрациясининг ўзгариши натижасида, шу гальваник элемент потенциалининг пасайиши кузатилади,

2) элементнинг ички қаршилиги ҳам кучланишнинг пасайишига олиб келади. Шунинг учун элементнинг ўлчанадиган потенциали унинг реал потенциалдан кичик бўлади.

Элемент потенциалининг ҳақиқий қийматини олиш учун, ўлчаш жараёнида ундан кам миқдордаги ток ўтиб туриш керак. Бу талабларга жавоб берадиган ўлчов асбоби потенциометрдир.



AB-кучланишни чизикли бўлувчи

$R_{AC} K AC$

K- пропорционал коэффициент

G- гальванометр

S- қайта улагич

S- занжирга номаълум ячейкани (E_x) улашда ёки потенциали маълум бўлган стандарт элемент (E_s) ни улашда ишлатилади.

Ом қонунига биноан

$$1) E_{AB} = IR_{AB} = KIAB$$

$$2) E_{AC} K IR_{AC} K \cdot IAC$$

$$E_p > E_x \quad E > E_s$$

Биринчи тенгламани иккинчисига бўлсак, у ҳолда

$$\frac{E_{AB}}{E_{AC}} = \frac{K \cdot I \cdot AB}{K \cdot I \cdot AC} = \frac{AB}{AC} \quad \text{бундан} \quad E_{AC} = E_{AB} \frac{AC}{AB}$$

бўлади.

Агар $E_{AC}=E_s$ ва $E_{AC}=E_x$ бўлса,

G. K дан тузилган занжирда ток бўлмайди.

88

Бу пайтда АВ занжир орқали Р батареядан узлуксиз ток ўтади. Бу шароитдан фойдаланиб кетма-кет С нинг шундай нуктаси топиладики унда G орқали ток ўтмайдиган бўлсин ва номаълум ячейканинг Э.Ю.К.и стандарт элементнинг э.ю.к. ига нисбатан топилади.

$$E_x = E_{AC_x} = E_{AB} \frac{AC_x}{AB}$$

$$E_s = E_{AC_s} = E_{AB} \frac{AC_s}{AB}$$

Биринчи тенгламани иккинчисига бўлиб қуйидагини топамиз:

$$\frac{E_x}{E_s} = \frac{E_{AB} \frac{AC_x}{AB}}{E_{AB} \frac{AC_s}{AB}} = \frac{AC_x}{AC_s} \quad \text{бундан} \quad E_x = E_s \frac{AC_x}{AC_s}$$

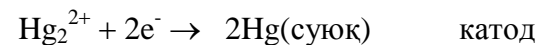
бўлади.

Шундай қилиб иккита чизиқли соҳасини ўлчаб ва стандарт элементнинг Э. Ю. К. ини билган ҳолда E_x ни топиш мумкин. Бундай ўлчашларда

Вестоннинг стандарт элементи қўлланилади.

Текшириладиган элементнинг э.ю.к. ини аниқлаш учун юқоридаги формуладан фойдаланилади. Элементнинг схемаси

$Cd(Hg)CdSO_4 \cdot 8/3 H_2O$ (тўйинган), Hg_2SO_4 (тўйинган) /Hg Cd(Hg) амальгама. Элементдан ток ўтаётган электродда қуйидаги ярим реакциялар содир бўлади:



Температура $25^{\circ}C$ бўлганда Вестон элементининг стандарт потенциали $E^0=1,0183V$.

89

14.5.1. Потенциалларни тўғридан-тўғри ўлчаш асбоблари

Бундай асбобларга электрон-вольтметрлари киради.

Электрон-вольтметрлари занжирда ток кучи

10^{-12} - 10^{-14} а бўлганда ишлайди ва улар уланганда аниқланаётган элемент потенциали ўзгармайди. Бундай асбоблар рН- метрлар дейилади ва уларнинг шкалалари милливольтларда даражаланган бўлади.

14.5.2. Потенциометрларда ишлатиладиган электродлар.

Индикатор электроди потенциалининг ўзгаришини кузатиш учун уни потенциали маълум бўлган бошқа электрод билан гальваник элементда улаш керак. Бундай электрод солиштирма электрод дейилади.

Солиштирма электродларга қўйиладиган талаблар:

- 1) Потенциали маълум ва доимий бўлиши;
- 2) Потенциал аниқланаётган модда концентрацияси ва таркибига умуман боғлиқ бўлмаслиги
- 3) тайёрлашга ўнғай бўлиши керак.

Солиштирма электродлар сифатида кўпинча тўйинган каломель электроди ва кумуш хлоридли электродлар ишлатилади.

// Hg_2Cl_2 (тўйинган), KCl (тўйинган) /Hg - каломель электроди

//AgCl (тўйинган), KCl (тўйинган) / Ag - кумуш хлоридли электрод

Таянч тушунчалар.

Потенциометрик

титрлаш, Индикатор

электрод, Солиштирма электрод

Катод, Анод.**Саволлар**

1. Потенциометрик анализ методи деб қандай методга айтилади?
2. Индикатор электроднинг потенциали эритма концентрациясига пропорционалиги бўйича аниқланадиган тенгламани кўрсатинг.
3. Нима сабабдан потенциометрик анализда электроддан кам миқдордаги ток ўтиб туриши керак?
4. Вестон элементининг схемасини кўрсатинг.
5. Электрон вольтметрлар ишлаши учун занжирда ток кучи қандай бўлиши керак?
6. Потенциометрияда солиштирма электродларга қандай талаблар қўйилади?
7. Потенциометрияда қандай солиштирма электродлар ишлатилади?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 120-122, 125-131.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С. 188-200.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Химия" 1990, С. 454-460.
4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 328, 335-344.
5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Т.2. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 415-422.

6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 269-275.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-химёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 42-45 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 43-55.

Маъруза №14**14.5.3.Индикатор электродлар****РЕЖА.**

1. *Индикатор электродлар, уларнинг турлар.*
2. *Металлиндикатор электродлари, уларнинг турлари, ўзига хослиги.*
3. *Мембранали индикатор электродлари, турлари ишлаш принциплари, уларнинг ўзига хослиги, афзалликлари, селективлиги.*
4. *Методнинг оддийлиги, амалиётда кенг қўламда қўлланилиши.*

Электрод потенциали, ўзи ботирилган эритма концентрацияси билан ўлчанса, бундай электродлар индикатор электродлари дейилади.

Потенциометрик ўлчашларда индикатор электродларинг 2 та асосий туридан фойдаланилади.

- 1) Металлик индикатор электродлари.
- 2) Мембранали индикатор электродлари.

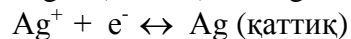
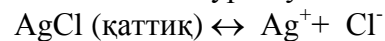
а) Металл индикатор электродлар.

Металл индикатор электродлари қайтар ярим реакцияларни берувчи металллардан тайёрланади, масалан, Ag, Cu, Hg, Pb, Cd ва бошқалар. Бу металлларнинг маълум концентрацияларида потенциаллари ўзгармасдир. Айрим металлларнинг потенциаллари кристаллик структурасининг деформациясига, кучланишга ва сирт қисмида металл оксидларининг ҳосил бўлишига боғлиқдир. Бундай металлларни индикатор электродлар сифатида ишлатиб бўлмайди (масалан Fe, Ni, Co, W, Cr ва бошқалар).

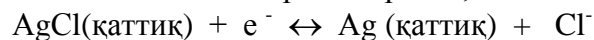
Металл индикатор электродлари нафақат ўзларининг катионларини балки ўзлари билан қийин эрувчан бирикма ҳосил қиладиган анионларни ҳам аниқлашда ишлатилади. Бунинг учун зарур бўлган шароит шундан иборатки, бунда анализ қилинаётган эритма шу қийин эрувчан бирикма билан тўйинтирилиши керак.

Масалан, Ag дан қилинган индикатор электрод ёрдамида AgCl нинг тўйинган эритмасидан Cl⁻ ионларининг концентрациясини аниқлаш мумкин.

Электрод хоссасини кўрсатувчи 2 та мувозанат



Иккала тенглама бирлаштирилса,



Агар Нернст тенгласини қўллайдиган бўлсак, у ҳолда индикатор электрод потенциали фақат Cl⁻ ионларининг эритмадаги концентрациясига боғлиқ бўлади.

$$E_{\text{инд}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg[\text{Ag}^+]$$

$$K_{\text{эк}} = [\text{Ag}^+][\text{Cl}^-]; \quad [\text{Ag}^+] = \frac{K_{\text{эк}}}{[\text{Cl}^-]} \quad \text{ўрнига}$$

қўйсак

$$E_{\text{инд}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^0 + 0.059 \lg K_{\text{эк}} - 0.059 \lg[\text{Cl}^-] \quad \text{бу}$$

тенгламада биринчи ва иккинчи аъзолари доимий сонлар бўлгани учун

$$E_{\text{инд}} = E_{\text{Ag}^+/\text{Ag}}^{01} - 0.059 \lg[\text{Cl}^-] \quad \text{бўлади.}$$

Металлик индикатор электродлар учга бўлинади:

1) Ионлар концентрацияларини аниқлашда ишлатиладиган электродлар электронлар ташишда иштирок этади;

2) Ионлар концентрациясини аниқлашда ишлатиладиган электродлар электронларни ташишда иштирок этмайди. Масалан, Ag дан тайёрланган электрод Ag⁺ ионларини аниқлашда электрон ташишда ишлатилади, Cl⁻ ионларини аниқлашда эса электрон ташишда иштирок этмайди. Демак, биринчи ҳолда биринчи тур электродларга кирса, иккинчи ҳолда эса иккинчи тур электродларга кирилади.

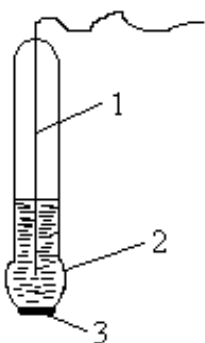
3) +ийин оксидланувчан металллардан (Pt, Au) тайёрланган электродлар оксидланиш-қайтарилиш реакцияларида ишлатилади. Бундай электродлардаги потенциал модданинг бир ёки бир неча оксидланган ва қайтарилган формаларининг концентрацияларига боғлиқ бўлади. Бундай электродлардан фойдаланилганда ҳар гал электроднинг сиртини яхшилаб тозалаш керак. Бунинг учун улар концентрланган HNO₃ га ботирилади ва дистилланган сувда ювилади.

б) Мембранали индикатор электродлар.

Материали ва бажарилиш асосида индикатор электродлар 4 га бўлинади:

1) Шиша мембранали электрод-водород электрод.

Водород ионларининг концентрацияси ҳар хил бўлган иккита эритмани бир-биридан ажратиб турадиган юпка шиша мембрананинг юзасида ҳосил бўладиган потенциални ўлчаш йўли билан исталган сувли эритманинг рН ини аниқлаш мумкин. Бундай шиша мембрана юзасида ҳосил бўладиган потенциал фақат H^+ ионларининг концентрациясига боғлиқ бўлади. Бошқа ионлар концентрациясининг ўзгариши таъсир кўрсатмайди. Шунинг учун бундай электродлар ионселектив электродлар дейилади.



1-кумуш сим;
2-Буфер эритма ($KCl + HCl$) [H^+]
қ const
3-юпка шиша пластинка-
мембрана

Шиша электроднинг потенциали ҳам Нернст тенгламаси ёрдамида аниқланади:

$$E = A + 0,059 \lg[H_3O^+]$$

Шиша электрод ёрдамида тўғридан-тўғри водород ионларининг концентрациясини эритмада аниқлаш мумкин.

2) Суюқ мембранали индикатор электрод.

Бу электродларнинг ишлаш принципи қуйидагига асосланган: Аниқланаётган эритма ва ундаги аниқланиши керак бўлган ион билан ўзаро селектив таъсир этувчи аралашмайдиган қават

(аниқланаётган эритма билан аралашмайди) орасида ҳосил бўладиган потенциаллар айирмасини ўлчашга асосланган.

Бу электрод ёрдамида кўп зарядли катионлар ва айрим анионларни тўғридан-тўғри потенциометрик метод ёрдамида аниқлаш мумкин.

Суюқ мембранали электродларнинг фарқи шундан иборатки, концентрацияси маълум бўлган эритма аниқланаётган эритмадан сув билан аралашмайдиган юпка суюқлик қавати билан ажралган ҳолда бўлади. Ана шу юпка қават мембрана ролини ўйнайди. Бу мембрана ёрдамида Ca^{2+} , Cl^- , NO_3^- , K^+ , ClO_4^- , BF_4^- ва бошқаларни аниқлаш мумкин.

3) +аттиқ ёки гетероген мембранали индикатор электродлар.

Бунда мембраналар сифатида сиқилган (прессланган) кумушнинг галогенидлари ишлатилади, улар органик полимерлардан тайёрланади. Ион алмаштиргич смолалар ва уларга тўғри келадиган инерт массалар (полиэтилен, полистирол ва бошқалар) дан ҳам яшаш мумкин. Бундай электродлар ёрдамида Br^- , Cl^- , Cd^{2+} , Cu^{2+} , CN^- , F^- , I^- , Pb^{2+} , Ag^+ , S^{2-} , Na^+ , SCN^- , PO_4^{3-} в.х. ионларни аниқлаш мумкин.

4) Газ сезувчан мембранали электродлар.

Бундай турдаги мембраналар гидрофоб пластикалардан ясалади.

Ҳозирги вақтларда саноатда NO_2 , NH_3 , SO_2 га селектив бўлган мембранали электродлар ишлаб чиқарилмоқда.

Кўриб ўтилган мембранали индикатор электродлари ўзларининг селективлиги, тез аниқлаш даражаси, сезгирлиги ва методнинг оддийлиги билан ажралиб туради. Шунинг учун электрохимиянинг бу соҳаси амалиётда кенг қўлланилаётган ва тез

ривожланаётган истиқболли соҳалардан бири ҳисобланади.

Индикатор электрод, Ионоселектив электрод.
Металлиндикатор электрод. Мембранали
электродлар.

Саволлар

1. +андай электродларга индикатор электродлар дейилади?
2. Индикатор электродларнинг қандай турларини биласиз?
3. Металл индикатор электродлари қандай металллардан ясалади?
4. Металл индикатор электродлари ёрдамида анионлар миқдорини ҳам аниқлаш мумкинми? Бунда қандай шарт бажарилиши керак?
5. Металл индикатор электродлари неча турга бўлинади?
6. +ийин оксидланувчан индикатор электродлари қандай камчиликларга эга?
7. Мембранали электродлар неча турга бўлинади?
8. +андай электродлар ионоселектив электродлар дейилади? Мисоллар келтиринг.
9. Суюқ мембранали индикатор электроднинг ишлаш принципи нимадан иборат?

Асосий адабиётлар:

1. Золотов Ю. А., Дорохова Е. Н., Фадеева В. И. и др. В 2 кн. Кн. 2 Основы аналитической химии. М.: "Ву́сшая школа" 1999, С. 122-125, 132-151.
2. Васильев В. П. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2. М.: "Ву́сшая школа" 1989, С.192-220.
3. Пилипенко А. Т., Пятницкий И. В. Аналитическая химия. В 2-х томах. Т.2.

97

М.: "Химия" 1990, С. 460-481.

4. Бончев П. Р. Введение в аналитическую химию. Пер. с болг. под ред. Б. И. Лобова. Л.: "Химия" 1978, С. 328-335.

5. Скуг Д. Уэст Д. Основы аналитической химии. В 2-х томах. Т.2. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 422-458.
6. Фритц Дж. Шенк Г. Количественный анализ. Пер. с англ. под ред. Ю. А. Золотова. М.: "Мир". 1978 г, С. 269-283.

+ўшимча адабиётлар

1. Туробов Н. Т., Ибраимов Ч. И., Бобоев Н. Б., Умбаров. И. О. Физик-кимёвий анализ методлари. Ўқув қўлланма. Термиз 1999, 42-45 бетлар.
2. Крешков А. П. Основы аналитической химии. В 3-х томах. Т.3 М.: "Химия". 1977, С. 55-63.

Мундарижа

Сўз боши		3
Маъруза №1	Физик-кимёвий анализ методлари. Кириш. Физик-кимёвий анализ методларининг синфланиши. Оптик анализ методлари.	4
Маъруза №2	Нур ютилишининг асосий қонунлари. Бугер-Ламберт-Бер қонунлари. Нур ютилишининг асосий қонунидан четланиш ҳоллари.	
Маъруза №3	Моляр сўндириш коэффициенти. Фотометрияда оптимал шароитни танлаш. Физик-кимёвий анализ методидида оптимал шароитни аниқлаш.	
Маъруза №4	Моддалар концентрацияларини аниқлаш методлари.	
Маъруза №5	Фотометрияда ва спектро-фотометрияда ишлатиладиган асбоблар.	
Маъруза №6	Лбминесцент анализ.	

Маъруза №7	Люминесценциянинг ҳосил бўлиши ва унинг синфланиши.
Маъруза №8	Люминесценциянинг энергетик ва квант чиқмшм. Вавилов қонуни.
Маъруза №9	Атом-спектроскопик анализ методлари. Атом-абсорбцион анализ методи.
Маъруза №10	Аланга фотометрияси. Электрокимёвий анализ методлари. Электрогравиметрик анализ методлари.
Маъруза №11	Полярографик анализ методлари.
Маъруза №12	Амперометрик анализ методи. Кулонометрик анализ методи.
Маъруза №13	Потенциометрик анализ методи.
Маъруза №14	14.5.3.Индикатор электродлар.