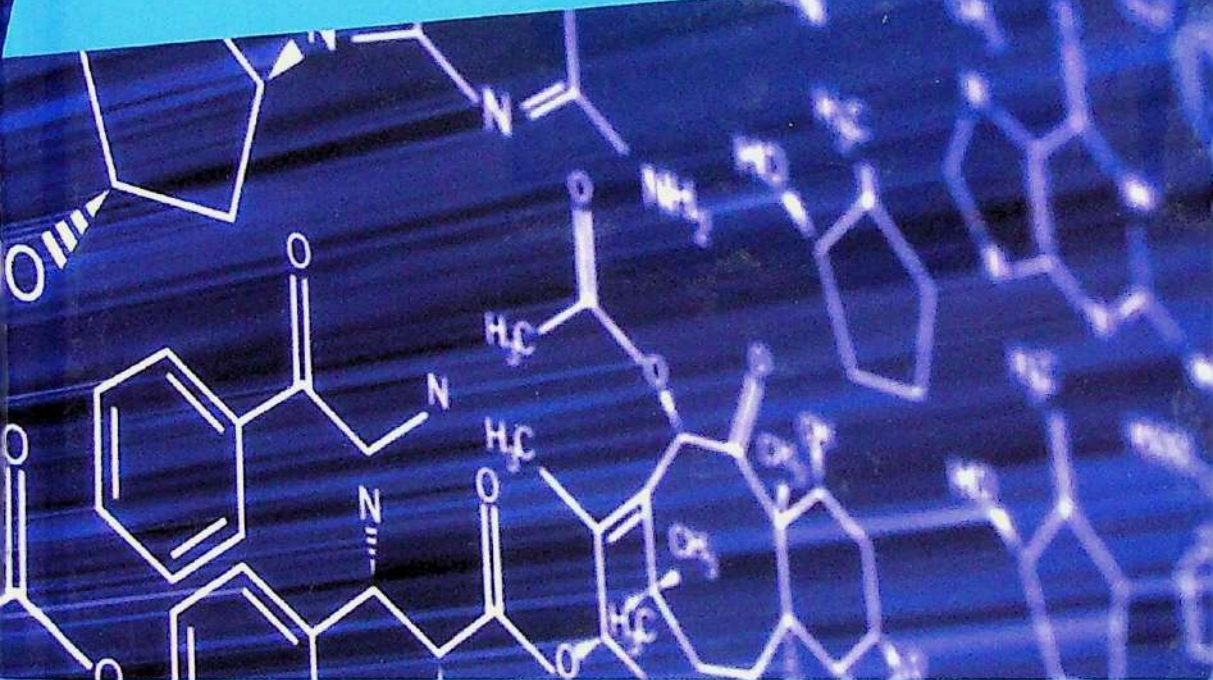


AMONOV M.R., NIYOZOV E.D.

NOORGANIK BIRIKMALARNING ZAMONAVIY USULLAR BILAN TADQIQOTI

Darslik



546
24.74
A 58

UAB

O'ZBEKISTON RESPUBLIKASI OLIY TA'LIM, FAN VA
INNOVATSIYALAR VAZIRLIGI

BUXORO DAVLAT UNIVERSITETI

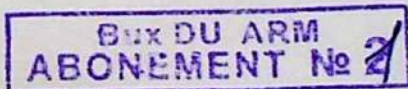
AMONOV M.R., NIYOZOV E.D.

**NOORGANIK BIRIKMALARNING
ZAMONAVIY USULLAR BILAN
TADQIQOTI**

darslik



“Durdona” nashriyoti
Buxoro – 2023



UO•K 547.97(075.8)

35.62ya73

A 58

Amonov, M.R.

Noorganik birikmalarning zamonaviy usullar bilan tadqiqoti [Matn] : darslik / M.R. Amonov, E.D. Niyozov. -Buxoro: "Sadriddin Salim Buxoriy" Durdona, 2023. -232 b.

KBK 35.62ya73

Ushbu darslikda moddalarni fizik-kimyoviy analiz qilish, tadqiq o'tkazish fizik usullari haqida zarur ma'lumotlar keltirilgan. Kimyogarlarning tomonidan ularni yetarli darajada o'zlashtirib olinsa, har bir ilmiy texnik masalaga ijodiy yondashilsa, har qanday modda, mahsulot va materialning kimyoviy tarkibi, tuzilishi va xossalari xususida aniq ma'lumotlarni qo'lga kiritilishi, muhim xulosalarni chiqarish kabi masalalar o'z aksini topgan. Mazkur darslikda dastavval har bir tadqiqotchi bilishi zarur bo'lgan, uning fikr-mulohaza yuritilishi uchun foydadan xoli bo'lmagan ilk ma'lumotlarni berish maqsadida, moddalarni tahlil va tadqiq qilish bo'yicha qo'llanib kelinayotgan mumtoz kimyoviy analiz usullar xususida bir qator umum ilmiy tushunchalar keltirilgan.

Tabiati jihatidan turli tuman modda va birikmalarni fizik-kimyoviy tahlil va tadqiq qilish paytida ishlatiladigan ayrim laboratoriya jihoz va uskunalari, ilmiy texnik vositalar, ulardan oqilona foydalanish masalalari ham tajriba o'tkazish uslubiyoti bayoni vaqtida yetarli yoritilgan. Xullas tavsiflangan barcha ma'lumotlar magistr, o'quvchi-talaba yoki o'qituvchilarning amaliy faoliyati uchun foydali bo'ladi degan fikrdamiz.

Darslik universitetlar va boshqa oliy yurtlarning 70530101 – Kimyo (turlar bo'yicha) mutaxassisligi magistrantlari uchun mo'ljallangan.

Taqrizchilar:

k.f.d., prof. H.B. Do'stov (Buxoro muhandislik texnologiyalari instituti
professori)

k.f.n., dotsent Q.A. Ravshanov (Buxoro davlat universiteti)

k.f.n., dotsent L. Niyozov (Buxoro davlat tibbiyot instituti)

**Darslik Buxoro davlat universitetining 2022-yil 26-dekabrda
587-sonli burug'i bilan nashr etishga tavsiya etilgan. Qayd etish
raqam 587-01.**

ISBN 978-9943-9264-9-3

Амонов М.Р. Ниёзов Э.Д.

Исследование неорганических соединений современными методами. -
Бухара, 2022. - 192 с.

Этот учебник содержит необходимые сведения о физических методах физико-химического анализа и исследования веществ. Если они достаточно освоены химиками, если они творчески подходят к каждому научно-техническому вопросу, они смогут получить точные сведения о химическом составе, строении и свойствах любого вещества, продукта и материала и сделать важные выводы. В данном учебнике представлен ряд общенаучных понятий о классических методах химического анализа, применяемых при анализе и исследовании веществ, чтобы дать первую полезную для его мнения информацию, которую необходимо знать каждому исследователю.

Некоторое лабораторное оборудование и оборудование, научно-технические средства, используемые при физико-химическом анализе и исследовании различных веществ и соединений, и вопросы их рационального использования также достаточно освещены при описании методики эксперимента. Итак, мы считаем, что вся описанная информация будет полезна для практической работы магистров, студентов или преподавателей.

Учебник предназначено для аспирантов специальности 70530101 – Химия (по видам) специалистов вузов и других высших учебных заведений.

Рецензенты:

- к.т.н., проф. Х.Б. Достов (профессор Бухарского института инженерных технологий)
к.т.н., доцент К.А. Равшанов (Бухарский государственный университет)
к.т.н., доцент Л. Ниязов (Бухарский государственный медицинский институт)

Amonov M.R. Niyozov E. D.

Research of inorganic compounds by modern methods. - Bukhara, 2022. - 192 p.

This textbook contains the necessary information about the physical methods of physico-chemical analysis and research of substances. If they are sufficiently mastered by chemists, if they approach every scientific and technical issue creatively, they will be able to obtain accurate information about the chemical composition, structure and properties of any substance, product and material, and draw important conclusions. In this textbook, a number of general scientific concepts about the classical chemical analysis methods used in the analysis and research of substances are presented in order to provide the first information that is useful for his opinion, which is necessary for every researcher to know.

Some laboratory equipment and equipment, scientific and technical tools used during the physical-chemical analysis and research of various substances and compounds, and the issues of their rational use are also adequately covered during the description of the experimental methodology. So, we believe that all the described information will be useful for the practical work of masters, students or teachers.

The manual is intended for graduate students of 70530101 – Chemistry (by types) specialists of universities and other higher institutions.

Reviewers:

prof. H.B. Dustov (Professor of Bukhara Institute of Engineering Technologies)
associate professor Q.A. Ravshanov (Bukhara State University)
associate professor L. Niyazov (Bukhara State Medical Institute)

MUNDARIJA

Kirish	8
I bob. Moddalarni asosiy tozalash usullari	10
1.1. Kristallash.....	11
1.2. Bo‘lib-bo‘lib kristallash	13
1.3. Kristallizatsion kolonna usuli bilan tozalash	14
1.4. Zonali qayta kristallash	15
1.5. Ion almashinish	17
1.6. Tozalashning kimyoviy usullari. Kimyoviy usul.....	22
1.7. Kimyoviy transport reaksiyalar usuli.....	25
1.8. Ekstraksiya	26
1.9. Distillash.....	30
1.10. Moddalarni tahlil va tadqiq qilishning mumtoz kimyoviy usullari to‘g‘risida qisqa tushuncha – ma‘lumot.....	38
1.11. Oqova suvning sifat va miqdor analizlari	45
II bob. Fizik-kimyoviy optik analiz usullari	48
2.1. Umumiy tushunchalar	48
2.2. Fotokolorometriya usuli	51
III bob. Elektrokimyoviy analiz usullari konduktometriya	58
3.1. Umumiy tushunchalar	58
3.2. Konduktometriya usullari	61
IV bob. Kulonometrik analiz usuli	72
4.1. Umumiy ma‘lumotlar.....	72
4.2. Kulonometrik analiz usuli bo‘yicha o‘tkaziladigan amaliy tajribalar va ularni bajarish tartibi.....	78
V bob. Polyarografiya usuli	82
5.1. Usulning mazmun-mohiyati va ayrim umumiy tushunchalari .	82
5.2. Polyagrofik usulda metallar analizi	88
5.3. Organik moddalar polyarografiyasi	94
5.4. Polyarografik analiz bo‘yicha laboratoriya ishlari	97
5.4.1. Rux bilan aralashgan qo‘rg‘oshin va kadmiy miqdorini aniqlash.....	97
5.4.2. Nikel va kobalt eritmalarining polyarografik analizi	99
5.4.3. Kadmiy ishtirokida indiy metalini polyarografik aniqlash..	100
5.4.4. Kaprolaktamni aniqlash	101
VI bob. Elektrod potentsiali va potensimetrik analiz asoslari...	105
6.1. Elektrod potentsiali	106

6.2. Birlamchi va ikkilamchi tur elektrodlar.....	109
6.3. Neytrallash usuli uchun qo'llaniladigan indikatorli elektrodlar	110
VII bob. Xromatografiya usullari	114
7.1. Umumiy tushunchalar	114
7.2. Adsorbsion xromatografiya	116
7.3. Qog'ozli xromatografiya usuli.....	120
7.4. Yupqa qatlamli xromatografiya usuli.....	126
7.5. Ion almashish xromatografiya usuli.....	128
7.5.1. Ion almashish xromatografiyasi usulari turlari.....	131
7.5.2. Ionitlar va ularni tajribaga tayyorlash.....	133
7.6. Gel - xromatografiya.....	137
7.6.1. Gel va erituvchilarni tanlash.....	141
7.6.2. Kolonkalarini kalibrlash.....	142
7.7. Mavzuga tegishli shartli belgilar.....	147
VIII bob. Atom–molekula ichki tuzilishlari, modda molekulasini qutbligi va ion massasini aniqlashning fizik-kimyoviy usullari.	149
8.1. Atom va molekula ichki tuzilishlari bo'yicha umumiy tushunchalar	149
8.2. Molekula simmetriyasi va aylanma-tebranma harakatlari	152
8.3. Turli xil moda molekularini qutbliligini o'rganish fizik-kimyoviy eksperimental usullari.....	154
8.4. Mass-spektrometriya usuli va moddalar tahlili-tadqiqida tutgan o'rnini.....	160
IX bob. Spektroskopiya usullari.....	164
9.1. Spektr analizi usullari mazmun – mohiyati va turlari bo'yicha ilk saboq	164
9.2. Moddalarning elektromagnit nurlanish spektrlari.....	166
9.3. Kombinatsiyalangan nur (KN) va infraqizil (IQ) spektroskopiya usullari.....	168
9.4. Magnitli rezonans (EPR, YaMR) spektroskopiya usullari....	179
X bob. Kristall va morfologik tuzilishlarni tahlil va tadqiq qilish fizik usullari	184
10.1. Kristall va morfologik tuzilmalar to'g'risida umumiy ilmiy tushunchalar	185
10.2. Nurlar difraksiyasiga asoslangan usullar.....	187
10.3. Rentgen nuri difraksiyasi usuli.....	191

10.4. Yorug'lik (optik) mikroskopiya usuli va uning yordamida moddalarni tadqiq qilish.....	195
10.5. Elektron mikroskopiya usuli.....	203
10.6. Yorug'lik va elektron mikroskopiya usullari bilan paxta tolasi morfologik tuzilishini o'rganish natijalari.....	208
XI bob. Fizik-kimyoviy birliklar ifodalarining xalqaro sistemasi va ayrim fizik-kimyoviy atamalar izoxi.....	213
11.1. Umumiy tushunchalar.....	213
11.2. Muhim fizik-kimyoviy birliklar.....	214
11.3. Fizik-kimyoviy xossalarni ifodalaydigan ayrim ilmiy atamalar izohi.....	219
Adabiyotlar	229

KIRISH

Har bir mamlakatning iqtisodiy rivoji so'zsiz zamonaviy fan-texnika va texnologiyalarga asoslangan ishlab-chiqarish sanoat sohalari tufayli ta'minlanadi. Bunda, albatta, yetarli darajada xom-ashyo manbaalari va har bir soha bo'yicha yetuk mutaxassis kadrlar alohida o'rin tutadi. Shuning uchun ham mustaqillika erishgach, Respublikamizda aynan shu masalalarga e'tibor qaratildi.

Mamlakatimizda yer osti qazilma boyliklari, yer yuzasida mavjud bo'lgan xom-ashyo manbaalari yetarli darajada bor.

Ta'kidlash ham mumkinki, D.I.Mendeleevning elementlar davriy sistemasi jadvalidagi barcha tabiiy elementlar, shu jumladan, juda ko'plab nodir va rangli metallarni tarkibida tutuvchi manbalar serob desa bo'ladi.

Mamlakatimiz yerida, ajoyib iqlim-sharoit tufayli, xilma-xil turda qishloq xo'jalik mahsulotlari yetishtiriladi ham. Bu ko'pchilikka yaxshi ayon, albatta.

Istiqlol sari yo'l tutib shaxdam qadamlar bilan rivojlanayotgan yurtimizda, ayniqsa, so'nggi yillarda iqtisodiyotning deyarli hamma jabhalarida barcha tur tabiiy modda va mahsulotlarni qayta ishlaydigan zamonaviy zavod va fabrikalar, xo'jaliklar bunyod etilib, ular samarali faoliyat ko'rsatishmoqda ham. Kadrlar tayyorlash masalasiga ham nihoyatda katta e'tibor berilmoqda. Xususan, har tomonlama yetuk mutaxassis kadrlarni yetishtirib chiqarish bo'yicha Respublikamizda 2020 yil 23 oktabrda qabul qilingan N O'RQ-637 sonli "Ta'lim to'g'risidagi qonun" i bu borada muhim asos vazifasini o'taydi.

Kadrlar tayyorlash dasturiga binoan juda ko'plab Akademik Litsey va Kasb-xunar kollejlari, bakalavr va magistrilar tayyorlanadigan bir nea o'nlab oliygohlar hozir faoliyat ko'rsatishmoqda. Ularning aksariyati, ayniqsa, turli xil texnika sohalari bo'yicha mutaxassislarni tayyorlash vaqtida talabalarga har xil kimyoviy fanlardan chuqur bilim berishga yo'naltirilgan, albatta bundan tashkari, ta'kidlash ham o'rinliki, turli xil tabiiy fanlar, hamda texnika yo'nalishlari bo'yicha ilmiy-tadqiqot ishlarini o'tkazish markazlari, maxsus laboratoriya va institutlar ham yurtimizda mavjud. Ularda xilma-xil modda, mahsulot va materiallarni har tomonlama tahlil va tadqiq qilinishi muqarar. Buning uchun ham har bir tadqiqotchi, ishchi, ilmiy xodim zamonaviy tahlil va tadqiqotning o'tkazilishini ta'minlaydigan usullardan foydalanishni taqozo etadi.

Yuqoridagilardan kelib chiqqan holda, mazkur darslik tayyorlanib, unda moddalarni fizik-kimyoviy analiz qilish, ayrim hollarda, hatto chuqur tadqiq o'tkazish fizik usullari haqida zarur ma'lumotlar qilingan. O'ylaymizki, ularni yetarli darajada o'zlashtirib olinsa, har bir ilmiy texnik masalaga ijodiy yondashilsa, har qanday modda, mahsulot va materialning kimyoviy tarkibi, tuzilishi va xossalari xususida aniq ma'lumotlarni qo'lga kiritilishi, muhim xulosalarni chiqarish muqarrar bo'ladi. Mazkur darslikda dastavval har bir tadqiqotchi bilishi zarur bo'lgan, uning fikr-mulohaza yuritilishi uchun foydadan xoli bo'lmagan ilk ma'lumotlarni berish maqsadida, moddalarni tahlil va tadqiq qilish bo'yicha uzoq davrdan boshlab qo'llanib kelinayotgan mumtoz kimyoviy analiz usullar xususida bir qator umum ilmiy tushunchalar keltirilgan. Shuningdek, u yoki bu turdagi fizik-kimyoviy hamda fizik usullardga oid berilgan ma'lumotlar orasida ayrim ilmiy nazariyalar ham ma'lum darajada yoritilganki, aslo foydadan xoli emas.

Turli tuman modda va birikmalarni fizik-kimyoviy tahlil va tadqiq qilish paytida ishlatiladigan ayrim laboratoriya jihoz va uskunalari, ilmiy texnik vositalar, ulardan oqilona foydalanish masalalari ham tajriba o'tkazish uslubiyoti bayoni vaqtida yetarli yoritilgan. Xullas tavsiflangan barcha ma'lumotlar magistrlar, o'quvchi – talaba yoki o'qituvchilarning amaliy faoliyati uchun foydali bo'ladi degan fikrdamiz. So'zsiz, undan turli toifadagi xodim va mutaxassislar, kimyo sohasidan tashqari boshqa yo'nalish o'qituvchi pedagoglar ham o'z faoliyatlarida unumli foydalanishlarga mumkin. Aynan shu tarkibda modda tahlili va tadqiqi bo'yicha ilk bor tayyorlangan ushbu darslikda so'zsiz bir qator kamchiliklar ham bo'lishi muqarrar. Shuning uchun mualliflar oldindan bildirilgan har bir beg'araz taklif va tavsiyalar bo'yicha o'z minnatdorchiliklarini izhor qilishadi.

Muallif ushbu darslikni sinchiklab o'qib chiqib, qimmatli maslahatlar berganliklari uchun Buxoro muxandislik texnologiyalari instituti professori, k.f.d. H.B. Do'stovga, Buxoro davlat tibbiyot instituti "Tibbiy kimyo" kafedراسi mudiri, dotsent L. Niyozovga va Buxoro davlat universiteti "Umumiy va noorganik kimyo" kafedراسi dotsenti Q.A. Ravshanovga cheksiz minnatdorchilik bildiramiz.

Muallif

I BOB. MODDALARNI ASOSIY TOZALASH USULLARI

Tayanch ilmiy ibora va atamalar

Kimyoviy birikma, tarkib va tuzilma, sifat-miqdor ko'rsatkichlar, analiz-tahlil, «erish-jarayoni», element analizi, fazalar analizi, molekular analiz, funksional analiz, reaksiya, reagent, standart reagent, makro-mikro va ultramikro analizlar, oqova suv, qattiqligi, karbonatli va karbonatsiz qattiqliklar, quruq qoldiq, indikator va boshqalar.

Turli moddalar sintezining muhokamasini yakunlagan holda, sintezlangan preparatlarning asosiy tozalash metodlari bilan ham tanishib chiqilsa, maqsadga muvofiq bo'ladi. Afsuski, moddalarni ajratish jarayonlari haqidagi nazariyalar, qaysi bir metod berilgan modda uchun mukammal ekanligini aytishga hali o'zlik qiladi. Shu sababli, har qaysi element yoki modda uchun maxsus tadqiqotlar o'tkazishga to'g'ri keladi. Yaqin kunlarga muayyan aniq bir modda uchun u yoki bu tozalash metodini qo'llashga qaratilgan qandaydir tavsiyalarni taklif etish imkoniyatlari mavjud emas edi. Tozalashning amaliy metodlarini tanlashda asosan «sinovlar va xatolar» usuliga tayanilardi. Ravshanki, bunday hollarda muammoning yechimi asosan tadqiqotchining tajriba va malakasiga hamda uning qandaydir «omadi»ga bog'liq bo'lib qolardi.

Hozirgi vaqtga kelib, ko'pgina eksperimental ma'lumotlar to'plandi, moddalarni ajratish metodlarining nazariy asoslari mukammallashtirildi va garchand, bunday ma'lumotlar hali yetarlicha bo'lmasa ham, eng qulay tozalash metodini tanlash imkoniyatlariga ega bo'lish uchun sharoitlar yaratildi.

Moddalarni ajratishda qo'llaniladigan deyarli barcha metodlar asosida geterogen sistemalardagi muvozanat jarayonlari yotadi. Bunday sistemalarga, birinchi, navbatda eritma-qattiq modda, eritma-bug' va eritma-eritma muvozanatlari kiradi. Shuning uchun tegishli sistemalardagi jarayonlarning termodinamika va kinetikasi bilan bog'liq bo'lgan barcha qonuniyatlar tozalash usullariga ham tegishlidir. Bu, albatta, tasodifiy hol emas, chunki sintezning o'zi moddalarning tozalanishini ham ko'zda tutadi. Sintez va tozalash –

bir-biriga bog'liq bo'lgan hamda bir-birini to'ldirib turadigan jarayonlardir.

Eritma–qattiq modda muvozanati qonunlariga qayta kristallash, ion almashinish usullari, shuningdek, kimyoviy metodlar (ular haqida keyinroq to'xtalib o'tamiz) asoslanadi.

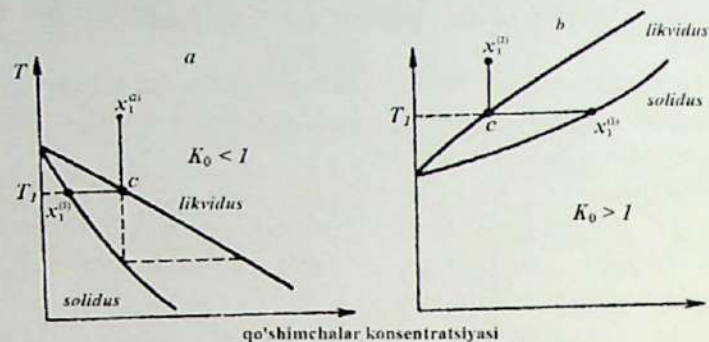
Kondensirlangan faza (suyuqlik yoki qattiq modda)—bug' muvozanatiga distillash metodi; suyuqlik–suyuqlik muvozanatiga ekstraksion metodlar asoslanadi. Albatta, bunday metodlar orasiga keskin chegara qo'yib bo'lmaydi.

Tozalash metodlarining muhokamasini eritma–qattiq modda muvozanatidan boshlaymiz. Ta'kidlab o'tganimizdek, ular asosida qayta kristallash, ion almashinish jarayonlari va ba'zi kimyoviy metodlar amalga oshiriladi.

1.1. Kristallash

Kristallash yo'li bilan moddalarning tozalanishi shunga asoslanganki, kristallangan fazadagi qo'shimchalarning miqdori uning suyuqlikdagi konsentratsiyasidan farq qiladi. Konsentratsiyalardagi bu farq ajratiladigan komponentlarning kimyoviy tabiatini ifodalaydi va ajratiladigan moddalardagi molekularo ta'sirlanish xarakteri farq qiladigan hollardagina taqsimlanish koeffitsienti $K = x_1^{(1)} / x_1^{(2)}$ (bunda $x_1^{(i)}$ – tegishli qattiq va suyuq fazadagi qo'shimchalar konsentratsiyasi) katta qiymatlarga ega bo'ladi. Agar bunday farq bo'lmasa (masalan, agar ikkita tuzni yoki ikkita metallni ajratishga to'g'ri kelsa), unda taqsimlanish koeffitsienti ham kichik bo'ladi va kristallash jarayonini ko'p marta takrorlashga to'g'ri keladi. Muvozanat taqsimlanish koeffitsienti (K_0) ni holat diagrammasidan aniqlash mumkin. Asosiy moddaning (uni erituvchi deb nomlaymiz) suyuqlanish haroratini pasaytiruvchi qo'shimchalarni saqlagan ikkilamchi sistemaning holat diagrammasi 1, a-rasmda ko'rsatilgan.

$x_1^{(2)}$ konsentratsiyali qo'shimchalarni saqlagan eritma likvidus chiziq-laridan yuqori haroratda faqat suyuq holatda mavjud bo'ladi. Agar bu eritma T_1 haroratgacha sekin sovutilsa, u qotishni boshlaydi. Hosil bo'ladigan birinchi kristall $x_1^{(2)}$ konsentratsiyali qo'shimchani saqlaydi (s nuqta). Qo'shimcha konsentratsiyalarining $x_1^{(2)}$ va s nuqtalar nisbati taqsimlanish koeffitsientini beradi.



1-rasm. Suyuqlanish diagrammasidan taqsimlanish koeffitsientini aniqlash

1, *a*-rasmida taqsimlanish koeffitsienti 1 dan kichik kattalikka ega bo'ladi:

$$K_0 = \frac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} < 1,$$

ya'ni qattiq fazada qo'shimchanning miqdori kamayadi.

Erituvchining suyuqlanish haroratini oshiruvchi, va binobarin, 1 dan katta bo'lgan taqsimlanish koeffitsientini beruvchi qo'shimchanning tegishli holat diagrammasi 1, *b*-rasmida ko'rsatilgan. Bu holda qattiq fazada ifloslantiruvchi komponentning miqdori ko'payadi. Eritmada yoki qattiq fazada qo'shimchalar miqdorining ko'payishiga qarab, eritma yoki cho'kmaning tozalanishi amalga oshiriladi.

Agar taqsimlanish koeffitsienti kichik bo'lsa, unda moddaning keyingi tozalanishini bir nechta variantlarda o'tkazish mumkin.

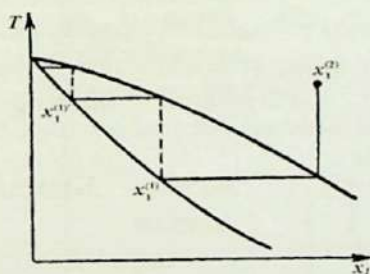
Birinchi variantdi bir bosqichli kristallanish jarayoni qayta-qayta takrorlanadi (bu usul bo'lib-bo'lib kristallash deb ham nomlanadi)

Ikkinchi variantda kristallanish bir marta, lekin ko'p bosqichli jarayon bilan amalga oshiriladi. Bu usul kristalizatsion kolonna nomini olgan.

Uchinchi variantda suyuqlantirilgan zona qattiq namuna orqali o'tkaziladi. Bu usul zonali qayta kristallash yoki zonali tozalanish deb nomlanadi.

1.2. Bo'lib-bo'lib kristallash

Ushbu usul yordamida, odatda, tuzlar tozalanadi, chunki bu holda arzon erituvchi sifatida suv qo'llanilishi mumkin, tuzlarning suvdagi eruvchanligi esa, haroratga bog'liq holda sezilarli darajada o'zgaradi. Usulning mohiyati shundaki, eritma haroratini o'zgartirish, bug'latish yoki cho'ktirish yo'li bilan dastlabki aralashma ikkita fraksiyaga – cho'kma va asosiy eritmaga ajratiladi. Natijada qo'shimchalar o'zlarining taqsimlanish koeffitsientlariga $K_0 = x_1^{(1)} / x_1^{(2)}$ muvofiq, suyuqlik va qattiq fazalar orasida taqsimlanadi. Oson bo'lishi uchun faqat $K_0 < 1$ bo'lgan holatni, ko'rib chiqamiz, bunda qo'shimchalar bilan faqat eritma ifloslanadi va tozalash uchun qattiq faza olinadi. Ravshanki, agar qo'shimchalar bilan qattiq faza ifloslansa ($K_0 > 1$), unda tozalash uchun eritma olinadi. Ajratib olingan qattiq faza eritiladi (yoki suyuqlantiriladi) va kristallash jarayoni takrorlanadi. Yana qattiq faza ajratib olinadi, u yoki bu yo'l bilan ikkita fazaga taqsimlanadi va hokazo. Bo'lib-bo'lib kristallash jarayonining holat diagrammasi 2-rasmda ko'rsatilgan. Qo'shimchalar miqdori $x_1^{(2)}$ bo'lgan eritmani sovutish orqali qo'shimchalar konsentratsiyasi $x_1^{(1)}$ bo'lgan kristall olinadi, bunda $x_1^{(1)} < x_1^{(2)}$.



2-rasm. Bo'lib-bo'lib kristallash jarayonining sxemasi

Kristallarni suyuqlantirib, asosiy eritmada ajratgan va moddaning bir qismini suyuqlanmadan kristallab olgan holda, qo'shimchalar miqdori yanada kamaygan $x_1^{(1)}$ kristallar olinadi. Shunday ko'rinishdagi amallarni qayta-qayta takrorlab, ifloslantiruvchi komponentlarni amalda to'liq yo'qotish mumkin.

Eritmalarda kristallash variantlaridan eng qulayining tanlanishi harorat o'zgarishi bilan modda eruvchanligining o'zgarish xarakteriga bog'liq. Agar harorat o'zgaranda modda eruvchanligiga juda kam o'zgarsa, izotermik kristallash (muayyan haroratda eritmani bug'latish) o'tkaziladi. Agar harorat pasayishi bilan moddaning eruvchanligi ham kamaysa, unda issiq to'yingan eritmalarini sovutish yo'li bilan kristallash amalga oshiriladi.

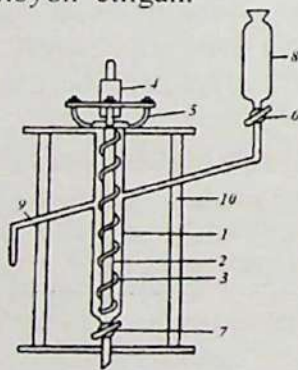
Eritmadan qattiq fazani ajratishning boshqa usullari ham mavjud, masalan, eritmaga qandaydir maxsus tanlangan modda qo'shilib, u ajratib olinishi kerak bo'lgan moddaning eruvchanligini kamaytiradi, bu usul «tuzlantirish usuli» deb nomlanadi.

Biroq ushbu usul ancha qiyin hisoblanadi va tozalanadigan moddaning katta yo'qotishlari bilan bog'liq bo'ladi.

1.3. Kristallizatsion kolonna usuli bilan tozalash

Bunday usulda ko'p bosqichli qayta kristallash jarayoni bitta kolonnada qarama-qarshi oqim ko'rinishida amalga oshiriladi. Kolonnaning quyi qismidagi harorat aralashmaning suyuqlanish haroratidan yuqori, yuqori qismida esa aralashmaning suyuqlanish haroratidan past bo'ladi. Kolonnaning yuqori qismida hosil bo'lgan kristallar «cheksiz vint» deb nomlanuvchi spiral orqali kolonnaning pastki qismiga oqib, shu yerda suyuqlanadi. Suyuqlik oqimi esa kristallarga qarama-qarshi yo'nalishda yuqoriga ko'tariladi.

Adabiyotlarda bir qator kristallizatsion kolonnalarning tavsiflari keltirilgan. Shunday qurilmalardan birining sxemasi 3-rasmda namoyon etilgan.



3-rasm. Kristallizatsion kolonna sxemasi

1 – tashqi nay; 2 – ichki nay; 3 – «cheksiz vint» deb nomlanuvchi spiral; 4 – tiqin; 5 – spiral bilan birlashtirilgan disk; 6, 7 – jo'mraklar; 8 – ta'minlovchi idish; 9 – chiqish nayi; 10 – issiqlik o'tkazmaydigan qobiq.

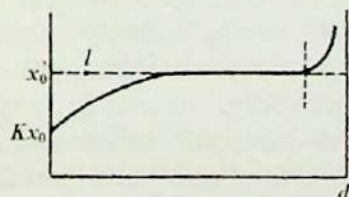
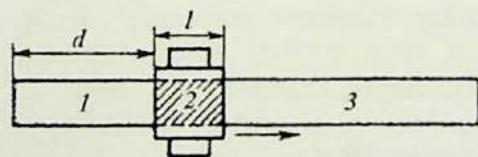
Kolonnaning yuqori qismidagi harorat aralashmaning suyuqlanish ha-roratidan past bo'lgani uchun, pastdan kiritiladigan suyuqlanma kristallanadi va kristallar cheksiz vint orqali pastga tushib, u yerda ular yana suyuqlanadi. Pastga tushadigan kristallar suyuqlanmani yuqoriga qarab siqib chiqaradi, buning natijasida qattiq va suyuq fazalarning qarama-qarshi oqimi vujudga keladi. Agar moddalarning ajratilishi binar sistemada amalga oshirilsa, unda komponentlardan biri kolonnaning pastki, ikkinchisi esa yuqori qismida konsentrlanadi.

1.4. Zonali qayta kristallash

Zonali kristallash metodining mohiyati shundaki, qattiq modda orqali muayyan yo'nalishda bir nechta suyuqlantiruvchi zonalar harakatlanadi. Tozalanadigan moddaning suyuqlanish haroratini qo'shimchalar oshirishi yoki kamaytirishiga bog'liq holda, ular zona bilan birga yoki teskari yo'nalishda harakatlanadi. Zonali qayta kristallash usuli nafaqat toza mahsulotlar olishda, balki o'ta toza moddalar olishda keng qo'llaniladi. Jarayon qurilmalarining oddiyligigi va yuqori bo'lmagan haroratlarning qo'llanilishi bu metodning ustunligi hisoblanadi. Bundan tashqari, kimyoviy usullardek uchinchi moddani kiritishga zarurat qolmaydi.

Zonali tozalashda boradigan jarayonlarni tasavvur qilish uchun qattiq eritma hosil qila oladigan ikki komponentdan iborat silindrsimon namunani ko'rib chiqamiz.

Namuna tarkibi d masofaga bog'liq bo'lmaydi, l uzunlikdagi suyuqlangan zona esa namuna bo'ylab harakatlanadi, shuningdek, $K < 1$ deb taxmin qilamiz (4-rasm).



4-rasm. Zonali tozalash sxemasi
1-qayta kristallashga uchragan qattiq faza; 2-suyuqlantirilgan zona; 3-suyuqlanishga uchramagan

5-rasm. Bitta suyuqlantirilgan zonaning namuna bo'ylab o'tishida qo'shimchalarning taqsimlanishi

qattiq faza. Strelka bilan
qizdirgichning yo'nalishi
ko'rsatilgan.

Namuna bo'ylab zonaning o'tishi 5-rasmda ko'rsatilgan taqsimlanishga olib keladi. Rasmdan ko'rinadiki, egri chiziq uchta qismga ega: boshlang'ich, o'rta (gorizontal) va oxirgi. Bu qismlar quyidagicha vujudga keladi: suyuqlantirilgan zonaning o'ng tomoni namunaning boshlang'ich uchi (0 nuqta) bilan birlashganda, zonadagi qo'shimchalarning konsentratsiyasi x_0 ga teng bo'ladi. Zona ma'lum masofaga ko'chganda u $d = 0$ nuqtada K_{x_0} konsentratsiyali qattiq faza qavati ko'rinishida qotadi. $d = l$ nuqtada zona qo'shimchalar konsentratsiyasi x_0 bo'lgan qavatini yana qamrab oladi. Natijada zonada qo'shimchalarning miqdori ortib, uning konsentratsiyasi yuqori bo'lgan qatlamlarning qotishiga olib keladi. Zonaning harakatlanishi sari qo'shimchalarning miqdori x_0/K ga etguncha kamayib boradi. Shu vaqtga kelib, zonadagi va namunadagi konsentratsiyalar tenglashib, namunaning oxiriga etgunga qadar qotgan fazadagi qo'shimchalarning konsentratsiyasi x_0 ga teng bo'lib kolaveradi. Qizdirgichning keyingi harakatlanishi suyuqlantirilgan zona uzunligining kamayishiga va undagi qo'shimchalar konsentratsiyasining ortishiga olib keladi. Egri chiziqning boshlang'ich qismi tozalangan sohaga mos keladi, chunki undagi qo'shimchanning konsentratsiyasi o'rtacha qiymatdan kichik bo'ladi. Egri chiziqning gorizontal qismi bir jinsli tarkiblar sohasiga mos keladi. Matematik jihatdan bu ikkita qism yagona soha hisoblanadi, chunki bitta tenglama bilan xarakterlanadi. Uchinchi qism normal kristallanish tenglamasi bilan ifodalanadi. Modomiki, namunadagi qo'shimchanning umumiy miqdori o'zgarmay qolar ekan, x_0 gorizontal chiziq osidagi boshlang'ich qismning maydoni gorizontal chiziq usidagi oxirgi qismning maydoniga teng bo'lishi kerak. Bunday jarayon bir jinsli namunaning zonali suyuqlanishi deb aytiladi. U quyidagi tenglama bilan tavsiflanadi:

$$x/x_0 = 1 - (1 - K) \exp(-Kde),$$

bunda x – qattiq fazadagi qo'shimchanning konsentratsiyasi; d – qotish nuqtasidan boshlanadigan masofa. Tenglamani namunaning butun uzunligi uchun qo'llab bo'ladi, bundan faqat zona uzunligiga teng bo'lgan oxirgi qism mustasno.

Ko'p karrali qayta tozalashning o'tkazilishi talab etiladigan vaqtlarda zonali tozalashning ustunligi namoyon bo'ladi. Ketma-ket harakatlanadigan qator qizdirgichlarni olib, bir martaga bir nechta suyuqlantirilgan zonalarni ko'chirish mumkin, shuningdek bo'lib-bo'lib kristallashdagi kabi ifloslangan fraksiyalarni tozalangan fraksiyalardan ajratish talab etilmaydi. Har bir zona o'tgandan keyin taqsimlanish egri chiziqdagi boshlang'ich qism yanada chuqurroq tushadi, oxirgi qism esa ko'tariladi va egri chiziqdagi gorizontaal qismning uzunligi qisqaradi.

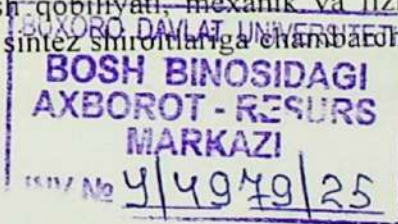
Hozirgi vaqtda metallarning eng toza namunalari aynan zonali kristallash bilan olinadi. Masalan, zonali suyuqlantirish bilan olingan Ge namunalarida qo'shimchalarning miqdori 10^{-8} % dan oshmaydi. Boshqa ko'pgina metallar ham mana shunday toza holatda olinishi mumkin.

Tozalashning samaradorligiga zonalarning harakat tezligi sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Yuqori tezlikda qo'shimchalar bevosita kristallanish sohasining yaqinida to'planadi, diffuziyalanishga ulgurmaydi va suyuqlangan zona bo'ylab bir tekis taqsimlanib, jarayonning samaradorligini kamaytiradi. Shuning uchun zonalar harakatining tezligi 0,1-2,0 mm/min oralig'ida saqlansa, maqsadga muvofiq bo'ladi.

1.5. Ion almashinish

Turli ko'rinishdagi ion almashinish metodlari bugungi kunga kelib, nafaqat analitik maqsadlarda, balki noorganik sintezning amaliy ishlarida ham o'z o'rnini topdi. Ion almashinish qo'llaniladigan metodlarning (ajratish xromatografiyasi, kog'oz xromatografiyasi, yupqa qavatli xromatografiya va boshqalarning) turli-tumanligiga qaramasdan, ion almashinishning an'anaviy metodlari o'z ahamiyatini yo'qotgan emas.

Ion almashinish metodi bilan hal etiladigan har qanday masalaning echimi sorbentning to'g'ri tanlanishiga va undan foydalanish sharoitlariga bog'liq bo'ladi. Buning uchun sorbentning tuzilishi va xossalari kimyoviy birikma kabi talqin qilish kerak, chunki sorbentlarning ion almashinish qobiliyati, mexanik va fizik-kimyoviy xossalari, ularning tuzilishi sintez sharoitlariga chambarchas bog'liq bo'ladi.



Ionitlar – bu suvda yoki boshqa erituvchilarda amalda erimaydigan organik yoki noorganik moddalar bo'lib, tarkibida boshqa elektrolitlarning ionlari bilan almashina oladigan faol guruhlarni saqlovchi harakatchan ionlar mavjud bo'ladi.

Ion almashinadigan guruhlarning xususiyatlariga bog'liq holda barcha sorbentlar uchta asosiy guruhlarga bo'linadi.

1. Strukturasida kislotali guruhlarni saqlagan, ya'ni kislotali xossalarga ega bo'lgan va kationlar bilan almashina olinadigan sorbentlar (kationitlar).

2. Strukturasida asosli guruhlarni saqlagan, ya'ni asosli xossalarga ega bo'lgan va anionlar bilan almashina olinadigan sorbentlar (anionitlar).

3. Amfoter ionitlar, ya'ni pHga bog'liq holda kislotali va asosli xossalarni namoyon etuvchi guruhlarni saqlagan ionitlar.

Bundan tashqari aralash ionitlar, ya'ni strukturasida bir vaqtning o'zida ham kislotali, ham asosli guruhlarni saqlagan sorbentlar mavjud.

Ionitlarga quyiladigan asosiy talablar quyidagilar hisoblanadi: yuqori mexanik mustahkamlik; kimyoviy barqarorlik; minimal eruvchanlik; yuqori almashinish qobiliyati; almashinishning yetarli tezligi; muayyan turdagi ionlarni tanlash xususiyati va boshqalar.

Kationitlar o'zlarining tarkibida turli kislotali guruhlarni: sulfo-, fosfat, karboksil, fenol, arsenat, selenat guruhlarni saqlashi mumkin.

Anionitlar tarkibiga funksional guruhlar sifatida birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi aminoguruhlar, to'rtlamchi ammoniyli asoslar va piridin asoslari kirishi mumkin.

Kationitlarning H^+ -shaklda va anionitlarning OH^- -shaklda dissotsiyalanish konstantasi kattaliklariga bog'liq holda barcha ion almashinish smolalar kuchli va kuchsiz kationitlarga va tegishli kuchli va kuchsiz anionitlarga bo'linadi.

Sorbentlarni tanlashda, birinchi navbatda, qaysi ionit (kationit yoki anionit) bilan ishlash qulayligini hisobga olish zarur. Masalan, metall ionlarini ajratishda kationitlardan katta muvaffaqiyat bilan foydalanish mumkin. Lekin shu maqsadda anionitlar qo'llanilganda bu metallarning anionli komplekslari osonroq va tezroq ajraladi.

Shuningdek, sorbentlarning u yoki bu ionlarni tanlab yutish qobiliyatini ham hisobga olish kerak. Sorbentlarning tanlab ta'sir etishi ularning kimyoviy tabiatiga bog'liq bo'ladi va smola fazasida

almashinadigan ionlar orasidagi bog'larning nisbiy mustahkamligi bilan aniqlanadi. Bunda adsorbilanadigan ionning bog' energiyasi nafaqat ion bilan sorbent orasidagi bog' mustahkamligiga, balki ionit bilan boshqa faol bo'lmagan guruhlar orasidagi bog' mustahkamligiga ham bog'liq bo'ladi.

Kuchli kationitlar va anionitlar, masalan, sulfokationitlar va to'rtlamchi ammoniyli asoslar kabi anionitlar ko'pchilik ionlarga nisbatan yuqori tanlash qobiliyatini namoyon etmaydi. Bunday smolalarning katta sig'imi, shuningdek, pHning keng oralig'ida ta'sir etish qobiliyati kuchli suyultirilgan eritmalarini konsentrlash uchun, tuzsizlantirish uchun va barcha kation yoki anionlar to'liq ajratilishi talab etiladigan hollar uchun ularni qo'llashga imkon yaratadi. Elementlar aralashmasidan qandaydir elementni ajratib olishda shu elementni tanlab yutadigan sorbent tanlansa, juda qulay bo'ladi.

Hozirgi vaqtda selektiv sorbentlarning juda ko'p turlari ma'lum. Bunday sorbentlarni sintez qilishda shunday strukturali smolalar olinadiki, ular berilgan ion bilan barqaror komplekslar yoki erimaydigan birikmalar hosil qilsin. Masalan, smolalar strukturasiga glioksim guruhlarini kiritish yo'li bilan nikelni tanlab sorbsiyalaydigan ionit sintezlanadi.

Tegishli sorbent tanlab olingandan keyin, shu tanlab olingan ionitning kislotalilik sohasini va uning muhit va haroratga nisbatan kimyoviy barqarorligini aniqlash zarur.

Ionlarning almashinish jarayoni B.P. Nikolskiy tomonidan taklif etilgan izoterma tenglamasi bilan ifodalanadi:

$$\frac{x_1^{(2)1/Z_1}}{x_2^{(2)1/Z_2}} \cdot \frac{\gamma_1^{(2)1/Z_1}}{\gamma_2^{(2)1/Z_2}} = K \frac{x_1^{(1)1/Z_1}}{x_2^{(1)1/Z_2}} \cdot \frac{\gamma_1^{(1)1/Z_1}}{\gamma_2^{(1)1/Z_2}}, \quad (1)$$

bunda $x_1^{(2)}$ va $x_2^{(2)}$ – ionitda almashinadigan ionlarning konsentratsiyasi, mol/g; $x_1^{(1)}$ va $x_2^{(1)}$ – eritmada almashinadigan ionlarning konsentratsiyasi, mol/g; $\gamma_1^{(2)}$ va $\gamma_2^{(2)}$ – smola fazasida almashinadigan ionlarning aktivlik koeffitsientlari; $\gamma_1^{(1)}$ va $\gamma_2^{(1)}$ – eritma fazasida almashinadigan ionlarning aktivlik koeffitsientlari; Z_1 va Z_2 – almashinadigan ionlarning zaryadlari; K – almashinish konstantasi.

Aktivlik koeffitsientini smola fazasida aniqlash juda qiyin masala hisoblanadi. Lekin yutilgan holatdagi ionlarning aktivlik

koeffitsientlari nisbatini doimiy deb qabul qilish va bu kattalikni konstanta deb hisoblash mumkin, unda ion almashinish konstantasi quyidagi ko'rinishni oladi:

$$K' = \frac{x_1^{(2)1/Z_1}}{x_2^{(2)1/Z_2}} \cdot \frac{a_2^{(1)1/Z_1}}{a_1^{(1)1/Z_2}}, \quad (2)$$

bunda $a_1^{(1)}$ va $a_2^{(1)}$ – eritmada almashinadigan ionlarning aktivliklari.

Agar bizni qiziqtiruvchi ion 1 indeksi bilan belgilangan deb hisoblasak, unda bu ion uchun (1) tenglamadan foydalanib quyidagini olamiz:

$$\frac{x_1^{(1)}}{x_1^{(2)}} = K' \left(\frac{x_2^{(1)}}{x_2^{(2)}} \right)^{Z_1/Z_2} \cdot \gamma_v = \text{const}, \quad (3)$$

bunda γ_v – eritmada almashinadigan ionlarning aktivlik koeffitsientlari nisbatini ifodalovchi ko'paytuvchi; $K'' = (K')^{Z_1}$.

Bir gramm quruq smola yutgan modda miqdorining uning eritmadagi konsentratsiyasiga nisbati shu ionning taqsimlanish koeffitsienti deb ataladi. Amaliyotda yutishni xarakterlash uchun ko'pincha aynan shu kattalik aniqlanadi.

Taqsimlanish koeffitsienti (α) quyidagicha aniqlanadi:

$$\alpha = \frac{q_1^{(2)}}{q_1^{(1)}} \cdot \frac{V}{m} = \frac{x_1^{(2)}}{x_1^{(1)}}, \quad (4)$$

bunda $q_1^{(1)}$ va $q_2^{(1)}$ – muvozanatda turgan tegishli smola fazasi va eritmadagi tekshiriladigan ionning miqdori; V – eritma hajmi; m – ionit tortimi.

Taqsimlanish koeffitsienti doimiy kattalik hisoblanadi va konsentratsiyalarning muayyan oraliq'ida tekshiriladigan ionning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi. Bu shuni bildiradiki, qo'shimchalar elementlarining yutilishi uning eritmadagi konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional bo'ladi, va binobarin, juda kichik konsentratsiyalarda sorbsiya izotermasi chiziqli bo'ladi. Taqsimlanish koeffitsientining kattaligi almashinadigan ikkinchi ionning tabiatiga, boshqa ionlarning, shu jumladan, kompleks hosil qiluvchilarning miqdoriga, eritma kislotaligiga, harorat va bosimga bog'liq bo'ladi.

Ikkita turli ionlarning bir xil sharoitdagi taqsimlanish koeffitsientlari nisbati shu ionlarning berilgan sharoitdagi ajralish koeffitsienti deb nomlanadi.

Ion almashinish yordamida moddalarning tozalanishini bir necha usullar bilan amalga oshirish mumkin. Agar qo'shimchalar tarkibidagi ionlarning zaryadi tozalanadigan elementning zaryadidan farq qilsa, suyultirilgan va o'rtacha konsentrlangan eritmalardan ko'p zaryadli ionlar kichik zaryadli ionlarga ko'ra kuchliroq yutiladi. Masalan, KU-2 yoki daueks-50 turdagi sulfokationitga ishqoriy, ishqoriy-yer va siyrak-yer elementlar yuttirilsa, unda suyultirilgan xlorat yoki xlorid kislotalar ta'sirida birinchi navbatda ishqoriy metallar yuviladi.

Taqsimlanish koeffitsientlari 1 ga yaqin bo'lgan elementlarni ajratish talab etiladigan bundan murakkabroq hollarda, ko'pincha, kompleks hosil bo'lishga asoslangan xromatografiya metodi qo'llaniladi. Bunda ajratiladigan elementlar komplekslarining tarkibi, kompleks hosil bo'lish sharoiti, ularning barqarorlik konstantalari katta ahamiyatga ega bo'lib qoladi.

Bu metodni bir nechta variantlarda bajarish mumkin, birinchi variantda barcha ajratiladigan ionlar oldin smolaga yuttiriladi. So'ngra kompleks hosil qiluvchi eritma smolali kolonkadan o'tkazilib, ular ajratiladi. Eritma bir-biriga yaqin joylashgan dastlabki zonalar orasini kengaytiradi va ularni ketma-ket yuvib chiqaradi. Bunda kompleks hosil bo'lishi uchun qulay sharoitlar (pH, harorat konsentratsiya, eritmani o'tkazish tezligi va hokazo) tanlanadi. Barcha ionlar qat'iy ketma-ketlikda yuviladi. Mustahkam kompleks hosil qiladigan va smola bilan kuchsiz bog'langan ionlar birinchi bo'lib yuviladi.

Ikkinchi variantda, ajratiladigan elementlarni saqlagan eritmaga kompleks hosil qiluvchi modda qo'shiladi va shu eritmada kompleksning hosil bo'lishi uchun qulay sharoit yaratiladi. So'ngra bu komplekslar aralashmasi tegishli ionitdan o'tkaziladi. Bunda mustahkamligi kuchli bo'lgan komplekslar ionitga yaxshi sorbsiyalanadi.

Ikkala variantda ham komplekslarning barqarorlik konstantalari farqi qancha katta bo'lsa, ajralish shuncha to'liq va samarali o'tadi.

Turli komplekslarning barqarorlik konstantalari muayyan ionlarni selektiv yutadigan sorbentlarni tanlashda ham muhim ahamiyat kasb etadi. Ko'p hollarda sorblangan ionlar smolaning struktur elementlari bilan kompleks birikmalar hosil qiladi.

Ravshanki, smola fazasida qanchalik mustahkam komplekslar hosil bo'lsa, smolaning shu ionga nisbatan tanlash qobiliyati shunchalik yuqori bo'ladi.

Smolaning funksional guruhlari bilan hosil qilgan komplekslarning barqarorligini o'rganishga bag'ishlangan ishlar adabiyotlarda kam uchraydi. Shuning uchun amaliyotda selektiv sorbentlarni tanlashda eritmalardagi komplekslarning barqarorlik konstantalaridan foydalaniladi.

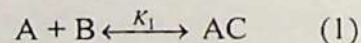
Karbonil va fosfatli kationitlarning ba'zi metallarga nisbatan yuqori selektivligini smola fazasida kompleks hosil bo'lishi bilan tushuntirish mumkin. Fosfatli smolalarning kationlarga nisbatan selektivligi quyidagi tartibda o'zgaradi: $\text{Th}^{4+} > \text{U}^{4+} > \text{UO}_2^{2+} \approx \text{Fe}^{3+} > \text{siyrak-yer elementlari} > \text{H}^+ > \text{Cu}^{2+} > \text{Co}^{2+} > \text{Ba}^{2+} > \text{Na}^+$.

Shuningdek, ko'pchilik ionlarning mustahkam xelat komplekslar hosil qilishi ham aniqlandi. Xelat hosil qiluvchi birikmalar asosida sintezlangan smolalar turli metall kationlariga nisbatan yuqori aktivlikni namoyon etadi. Xelat ionitlarning xossalari ko'p jihatdan oddiy xelat birikmalarning xossalariга o'xshashdir, xususan, ionit fazasida xelatlarining hosil bo'lishi pHga kuchli bog'liq bo'ladi va eritmaning pH qiymati ortishi bilan yutilish ham ko'payadi. Shu bilan birga, anionitlar ham anionli komplekslar hosil qilishga moyilligi yuqori bo'lgan ba'zi kationlar bilan koordinatsion birikish qobiliyatlarini namoyon etadi.

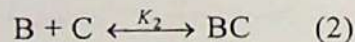
1.6. Tozalashning kimyoviy usullari. Kimyoviy usul.

Moddalarning kimyoviy metod bilan tozalanishi reagentning qo'shimchalar va asosiy modda bilan ta'sirlanish reaksiyalarining muvozanat konstantalari farqiga hamda reagentning qo'shimchalar va asosiy modda bilan reaksiyalarining tezliklari farqiga asoslanadi. Tozalashning bu ikki turini ko'rib chiqamiz.

Muvozanat konstantalarining farqiga asoslangan tozalash usuli. Ikkita reaksiya



va



parallel boradi deb faraz qilaylik, bunda A – asosiy modda; B – qo'shimcha modda; C – reagent; K_1 va K_2 – muvozanat konstantalari.

Bu jarayonda taqsimlanish koeffitsienti (β) muvozanat konstantasi bilan quyidagicha bog'lanadi:

$$\beta = \frac{x_1^{(1)}}{1-x_1^{(1)}} \cdot \frac{x_1^{(2)}}{1-x_1^{(2)}} = \frac{[B]}{[A]} \cdot \frac{[BC]}{[AC]} = \frac{K_2}{K_1}, \quad (3)$$

bunda $x_1^{(1)}$ va $x_2^{(1)}$ – dastlabki moddalar va reaksiya mahsulotlaridagi qo‘shimchalarning mol ulushlari.

Kimyoviy reaksiyaning muvozanat konstantasi va reaksiya issiqligi orasida

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{Q}{RT^2}, \quad (4)$$

bog‘liqlik mavjud bo‘lib, bunda Q – reaksiyaning issiqlik effekti.

Bu ifodaga muvofiq,

$$\frac{d(\ln K_2 / K_1)}{dT} = \frac{Q_2 - Q_1}{RT^2} \quad (5)$$

yoki integrallab

$$\ln K_2 / K_1 = \frac{\Delta Q}{RT} + \text{const} \quad (6)$$

tenglamalarni olish mumkin, bunda $\Delta Q = Q_2 - Q_1$ – qo‘shimcha va asosiy reak-siyalarning issiqlik effektlari farqi.

Agar integrallash konstantasi hisobga olinmasa, unda

$$\ln K_2 / K_1 = \frac{\Delta Q}{RT} \quad (7)$$

yoki, agar reaksiya issiqligi kJ/mol da ifodalansa,

$$\lg K_2 / K_1 = \lg \beta = 1,8 \frac{\Delta Q}{RT} = 0,92 \frac{\Delta Q}{T} \quad (8)$$

ko‘rinishdagi tenglamalar hosil bo‘ladi. A va B komponentlar taqsimlanish koeffitsientlarining maksimal qiymatlarini (1) reaksiya yordamida aniqlashda (5) tenglamadan foydalanish mumkin. ΔQ ning maksimal qiymati bir necha yuz kJ/mol ni tashkil etishi mumkin, lekin kam hollarda 420 kJ/mol dan yuqori bo‘ladi. Agar $Q = 420$ kJ/mol bo‘lsa, unda $T = 1000$ K da taqsimlanish koeffitsienti 10^{22} ga teng bo‘ladi. Bundan shunday xulosa chiqadiki, V moddani A modddan (1) reaksiya yordamida to‘liq ajratish mumkin. Agar reaksiyada gazsimon moddalar ishtirok etsa, unda (3) tenglamadagi konsentratsiyalar o‘rniga komponentlarning parsial bosimlarini qo‘yish kerak.

Reaksiya tezliklarining farqiga asoslangan tozalash usuli.

Tozalashning ushbu usuli ko'rib chiqilganda shuni nazarda tutish kerakki, bunday hollarda ham (4) tenglamaga o'xshash bo'lgan tenglamani hosil qilish mumkin. Faqat ΔQ o'rniga ΔE ni, ya'ni aktivlanish energiyalari orasidagi farqni kiritish hamda integrallash doimiysini Arrenius doimiyliklari nisbatiga teng deb hisoblash kerak. Shularni hisobga olib va o'nli logarifmga o'tgan holda quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\lg K_2 / K_1 = \lg \beta = 0,92 \frac{\Delta E}{T} + 1,80 \lg \varphi, \quad (9)$$

bunda φ – Arrenius doimiyliklari nisbati (u 1 dan $\sim 10^8$ gacha o'zgarishi mumkin); K_1 va K_2 – (1) va (2) reaksiyalarning tezlik konstantalari.

Reaksiyaning issiqlik effekti kabi aktivlanish energiyasi ham taxminan o'sha oraliqlarda o'zgaradi. Binobarin, kimyoviy reaksiyalar tezlik konstantalarining farqiga asoslangan tozalash usuli ham muvozanat konstantalar farqiga asoslangan tozalash singari samarali bo'lishi mumkin.

Tozalashning kimyoviy metodlari ancha katta imkoniyatlarga ega bo'lishiga qaramasdan, bu metodlar hali kam qo'llaniladi. Buning sabablaridan biri tozalash imkoniyatlarini baholash uchun kerakli ma'lumotlarning yetarli bo'lmaganligi hisoblanadi. Haqiqatan ham, ko'pchilik kimyoviy reaksiyalarning muvozanat konstantalari haqida ma'lumotlar adabiyotlarda berilgan bo'lsa, bu reaksiyalarning tezlik konstantalari haqida ma'lumotlar juda kamchilikni tashkil etadi.

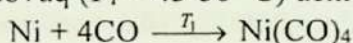
Tozalashning kimyoviy metodlari kimyoviy xossalari jihatidan bir-biridan keskin farq qiladigan elementlarga nisbatan qo'llanilsa, juda yaxshi natijalarga erishiladi. Shu yo'l bilan bariy, natriy, kalsiy xloridlarning suvli eritmalariga natriy dietilditiokarbamat bilan ishlov berilganda temir, kobalt, nikel qo'shimchalarining miqdorini $10^{-5}\%$ ga, mis miqdorini $10^{-6}\%$ ga kamaytirish mumkin. Lekin ko'pgina elementlar xossalari bo'yicha bir-biriga yaqin bo'ladi. Masalan, kremniy va germaniyaning qandaydir boshqa uchinchi komponent bilan ta'sirlanish energiyalari orasidagi farq ko'pincha $1/25$ dan oshmaydi. Binobarin, bu elementlarning boshqa reagent bilan reaksiyalari tezlik konstantalarining farqi 1000 K da 10 dan oshmasligi turgan gap. Ehtimol, xona haroratida bu nisbat 10^2 - 10^3

bo'lishi mumkin va bu elementlarni tozalash uchun ajratishning ko'p bosqichli jarayonlari talab etiladi.

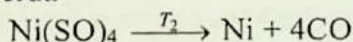
1.7. Kimyoviy transport reaksiyalar usuli

Kimyoviy transport (ko'chirish) reaksiyalari deb, odatda, gaz fazadagi geterogen qaytar reaksiyalarga aytiladi. Bunday reaksiyalar yordamida modda sistemaning bir qismidan ikkinchi qismiga ko'chiriladi, buning uchun bu zarrachalar orasida haroratlar yoki bosimlar farqi mavjud bo'lishi kerak.

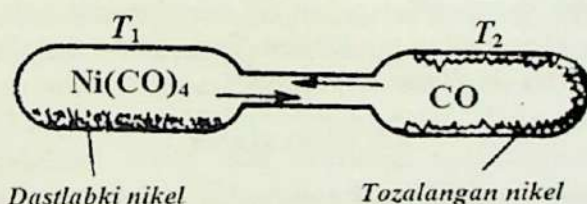
Misol sifatida nikelni tozalash metodlaridan birini ko'rib chiqamiz. Bu maqsadda nikel karbonilning muayyan haroratda gazsimon holatda mavjud bo'lish qobiliyatidan foydalanamiz. Idishning bir uchiga (6-rasm) tozalanishi kerak bo'ladigan nikel solinadi. Idishdan havo so'rib olinadi, so'ng uglerod (II)-oksid bilan to'ldiriladi. Nayning sovuq ($T_1 = 45-50\text{ }^\circ\text{C}$) uchida



reaksiya bo'yicha nikel tetrakarbonil hosil bo'ladi. Gazsimon nikel tetrakarbonil T_2 haroratli idishning ikkinchi qismiga ($T_2 = 180-200\text{ }^\circ\text{C}$) diffuziyalanadi va u yerda



reaksiya bo'yicha parchalanadi.



6-rasm. Kimyoviy transport reaksiyalar metodi bo'yicha nikelni tozalashda qo'llaniladigan idishning sxemasi

T_2 - haroratda muvozanat sezilarli darajada o'ng tomonga siljigani uchun, nayning sovuq uchidagi nikelning hammasi T_2 - haroratli idishning ikkinchi qismiga kuchib o'tishi mumkin.

Shunga o'xshash reaksiyalarni bajarishda shuni yodda tutish kerakki, tajriba sharoitida ko'chiriladigan modda kondensirlangan (sovuq yoki qattiq) holatda, reagent va reaksiya mahsuloti esa gazsimon holatda mavjud bo'lishi kerak.

Moddaning bir reaksiya zonasidan ikkinchisiga ko'chishini uchta yo'l bilan amalga oshirish mumkin:

- reaksiya mahsulotlari gaz-reagent oqimi bilan;
- gaz-reagent va reaksiya mahsulotlarining molekular diffuziyasi bilan;
- gaz-reagent va reaksiya mahsulotlarining konvektiv diffuziyasi bilan.

Birinchi variant amalga oshishi uchun reagent xona haroratdayoq gazzimon yoki bug' bosimi yuqori bo'lgan kondensirlangan holatda bo'lishi kerak. Agar reagent kondensirlangan holatda bo'lsa, avvaldan B modda bug'lari bilan to'yintirilgan sistema orqali inert gaz oqimi yuboriladi.

Ikkinchi holda transport reaksiyasi yopiq idishda o'tkaziladi. Moddaning bir zonadan ikkinchisiga ko'chishi diffuziya hisobiga amalga oshadi.

Uchinchi holda moddaning bir zonadan ikkinchi zonaga ko'chishi kon-veksiya hisobiga boradi.

Agar tozalanadigan modda va gaz-reagent solingan ampula issiq tomoni bilan pastga qaratib qiya o'rnatilsa, ampula ichida gaz-reagent va reaksiya mahsulotlarining konveksion oqimlari hosil bo'ladi.

Boshqa kimyoviy metodlar uchun ko'rsatilgan kamchiliklarni kimyoviy transport reaksiyalar uchun ham aytish mumkin. Bu tozalashning bir bosqichli jarayonidir va shuning uchun faqatgina xossalari bo'yicha asosiy moddadan farq qiluvchi qo'shimchalarni ajratishda samarali qo'llanilishi mumkin.

1.8. Ekstraksiya

Ekstraksiya – moddalarni ajratish va tozalashning eng samarali usullaridan hisoblanib, ham laboratoriya amaliyotida, ham ishlab chiqarishda keng qo'llaniladi. Ekstraksion tozalash metodining mohiyati moddalarning o'zaro aralashmaydigan erituvchilarda turlicha taqsimlanishiga asoslanadi.

Azeotrop aralashmalar va qaynash haroratlari bir-biriga yaqin bo'lgan suyuqliklar aralashmasini ajratish imkoniyatlarining mavjudligi, yuqori selektivlik, jarayonning tez amalga oshishi va shu kabilar ekstraksion metodlarning asosiy ustunliklari hisoblanadi. Bu usullar bilan moddalarning makro- va mikromiqdorlarini ajratish

mumkin, ya'ni tozalash vaqtida asosiy mahsulotni qo'shimchalardan ajratish imkoniyatlari mavjud bo'ladi. Binobarin, suyuqlik-suyuqlik muvozanati uchun xarakterli bo'lgan asosiy qonuniyatlar ekstraksiyon metodning negizini tashkil etadi.

Har qanday muvozanatdagi geterogen sistema uchun moddalarni tozalash darajasining miqdoriy xarakteristikasi uning taqsimlanish konstantasi hisoblanadi. Ma'lumki, geterogen muvozanat har qaysi fazada taqsimlanadigan komponentning (μ_i) kimyoviy potentsiallari o'zaro teng bo'lishi bilan xarakterlanadi, ya'ni

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(2)},$$

bunda yuqoridagi indekslar turli fazalarni ifodalaydi. Lekin har bir potentsialning o'zi quyidagiga teng bo'ladi:

$$\mu_1^{(1)} = \mu_1^{(1)*} + RT \ln a_1^{(1)} \quad \text{va} \quad \mu_1^{(2)} = \mu_1^{(2)*} + RT \ln a_1^{(2)},$$

bunda μ_i^* – i -komponentning standart kimyoviy potentsiali; a – uning aktivligi. Bu tenglamalarni oldingi formulaga qo'ysak,

$$\mu_1^{(1)*} + RT \ln a_1^{(1)} = \mu_1^{(2)*} + RT \ln a_1^{(2)}$$

yoki

$$\frac{a_1^{(2)}}{a_1^{(1)}} = e^{\left(\mu_1^{(2)*} - \mu_1^{(1)*}\right)/RT} = e^{\Delta\mu_1^*/RT} = K \quad (10)$$

ko'rinishdagi tenglamalarni hosil qilamiz.

Biroq taqsimlanadigan komponent aktivliklarining aniqlanishi qiyin bo'lgani uchun, tozalash darajasining xarakteristikasi sifatida ko'pincha taqsimlanish koeffitsienti (α) qo'llaniladi. Ideal holatda taqsimlanish koeffitsienti Nernst qonuni bilan ifodalanadi. «Har bir eritilgan moddaning ikkita faza orasidagi taqsimlanishi individual (xususiy) taqsimlanish koeffitsienti bilan aniqlanib, uning kattaligi boshqa moddalarning ishtirokiga bog'liq bo'lmaydi». Demak, ideal holat uchun quyidagi nisbat o'rinaldir:

$$\alpha' = \frac{x_1^{(2)}}{x_1^{(1)}}, \quad (11)$$

bunda $x_1^{(k)}$ – k -fazada taqsimlanadigan komponentning konsentratsiyasi.

Agar ikkala fazadagi taqsimlanadigan moddalarning konsentratsiyasini uning shu fazalardagi eruvchanligiga to'g'ri

proporsional deb hisoblasak, unda tenglama soddalashidi va α ikkita doimiy kattaliklar, ya'ni komponentning ikkala fazadagi eruvchanliklari (s) nisbati aniqlanadi:

$$\alpha'' = \frac{s_1^{(2)}}{s_1^{(1)}}, \quad (12)$$

Shuni yana bir karra ta'kidlash joizki, (11) va (12) ifodalarni faqat ideal eritmalar uchun qo'llash mumkin.

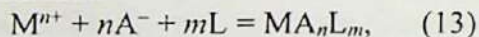
Umuman olganda esa, α kattalik bir nechta omillarga bog'liq bo'ladi, bular: suvli fazada taqsimlanadigan moddaning konsentratsiyasi, kislota va tuzlarning bor-yo'qligi, ekstraksiyalanadigan moddaning tarkibi va boshqalar.

Ekstraksiya jarayonining selektivligi ajralish koeffitsienti (β) kattaligi bilan aniqlanib, u ajratiladigan moddalarning taqsimlanish koeffitsientlari nisbatiga teng bo'ladi:

$$\beta = \alpha_1/\alpha_2$$

Hozirgi vaqtda ekstraksiya yo'li bilan asosan tuzlar (yoki ular tarkibidagi metallar) tozalanadi, shu sababli tuzlar ekstraksiyasi bilan yaqindan tanishib chiqamiz.

Ma'lumki, tuzlarning ekstraksiyasi asosan organik erituvchilarda eriydigan yangi birikmalarning hosil bo'lishi natijasida amalga oshadi. Eng oddiy ko'rinishda ekstraksiya reaksiyasini quyidagi tenglama bilan ifodalash mumkin:



unda reaksiya konstantasi (K)

$$K = \frac{[MA_nL_m]}{[M^{n+}][A^-]^n[L]^m} \cdot \frac{\gamma_M^2}{\gamma_{\pm}^{n+1} \cdot \gamma_L^m} \quad (14)$$

ko'rinishni oladi, bunda $\gamma_M^{(2)}$ – organik fazadagi M ning aktivlik koeffitsienti, γ_{\pm} – tuz aktivligining o'rtacha molyal koeffitsienti; γ_L – ekstragentning aktivlik koeffitsienti. Shulardan kelib chiqqan holda, quyidagi tenglamaga ega bo'lamiz:

$$\alpha = \frac{[MA_nL_m]^2}{[M^+]^{(1)}} = K[A]^n[L] \cdot \frac{\gamma_{\pm}^{n+1} \cdot \gamma_L^m}{\gamma_M^{(2)}}. \quad (15)$$

$[A]$, $[L]$ va aktivlik koeffitsientlari nisbatining doimiy kattaliklarida taqsimlanish koeffitsienti ekstraksiyalanadigan tuzning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lmaydi.

Boshqa ko'pgina hollarda taqsimlanish koeffitsienti konsentratsiyaga kuchli bog'liq bo'ladi. Ajratib olinadigan elementning suvli eritmadagi konsentratsiyasi yuqori bo'lsa, organik fazaning to'yinishi hisobiga taqsimlanish koeffitsienti kamayishi mumkin. Taqsimlanish koeffitsientiga, shuningdek, eritmalar tarkibi ham jiddiy ta'sir ko'rsatishi mumkin, chunki taqsimlanish koeffitsienti ekstraksiyaga uchraydigan moddaning hosil bo'lishida ishtirok etadigan barcha moddalarning tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi, masalan, ekstraksiyalanmaydigan tuz yoki kislota shaklida eritmaga kiritiladigan anionning (A) konsentratsiyasi ortishi bilan taqsimlanish koeffitsienti ham ortib boradi. Tuzlantiruvchilar deb nomlanadigan bunday tuz yoki kislotalarning kiritilishi taqsimlanish koeffitsientini oshirishning qulay usuli hisoblanadi.

Suvli eritmalaridagi vodorod ionlarining konsentratsiyasi ham taqsimlanish koeffitsientiga sezilarli ta'sir ko'rsatadi. Bunday ta'sir ekstraksiyalanadigan birikmaning hosil bo'lishida vodorod ionlarining ishtirok etishi, shuningdek, ekstragentning bir qismi kislota bilan birikishi tufayli kelib chiqadi. Suvli eritmalarining pH qiymati o'zgarganda ekstraksiyalanadigan tuz tarkibiga kiruvchi anionlarning muvozanat konsentratsiyasi almashishi mumkin. Eritma pHning taqsimlanish koeffitsientiga ta'siri, ayniqsa ichki kompleks birikmalarni ekstraksiyalashda sezilarli bo'ladi.

Ekstraksiyalanadigan birikma tarkibiga kirmaydigan, lekin ekstraksiyalanadigan tuz kationi bilan kompleks birikma hosil qila oladigan begona ionlarning eritmada mavjud bo'lishi ham amaliy ahamiyat kasb etadi. Bunday begona ionlarning ta'sir qilish samaradorligi tegishli kompleks birikmalarning beqarorlik konstantalari bilan aniqlanadi. Bu vaziyat begona elementni ekstraksiyalanmaydigan kompleks birikmaga o'tkazish yo'li bilan elementlar ajratiladigan ekstraksiyon jarayonlarda ko'p qo'llaniladi.

O'zaro aralashmaydigan suyuqliklar orasida elementning taqsimlanish jarayoni uchun muhim xarakteristikalaridan biri uning organik faza tabiati va tarkibiga bog'liqligidir. Ekstragentlar sifatida turli kislorod saqlovchi organik erituvchilar, masalan, efirlar, ketonlar, spirtlar qo'llaniladi. Hozirgi vaqtda fosfororganik birikmalar va yuqori molekular massali aminlar katta ahamiyatga ega bo'lmoqda. Bu ekstragentlar, odatda, turli organik suyultiruvchilardagi eritmalar ko'rinishida qo'llaniladi. Organik erituvchilar ekstragent hamda

ajratiladigan moddaga nisbatan inert bo'lishi kerak. Bundan tashqari, ba'zan ko'pchilik elementlar bilan ichki kompleks birikmalar hosil qiladigan kuchli organik kompleks hosil qiluvchilardan ham foydalaniladi.

Ekstragent xossalarning ta'siri nafaqat bevosita (ajratiladigan modda bilan ta'siri), balki bilvosita (erituvchi molekulalarning o'zaro yoki suyultiruvchi bilan ta'siri) ham bo'lishi mumkin. Hozirgi vaqtda ekstraksiyon sistemalarning turli klassifikatsiyalari taklif etilgan. Xususan, metallarni ekstraksiyalash jarayonlarini quyidagi sinflarga bo'lish mumkin: turli solvatlarning, masalan, tributilfosfat bilan tuz komplekslarining hosil bo'lishi bilan boradigan ekstraksiya; organik kislotalar va tuzlar yordamida ekstraksiya (xelatlar ekstraksiyasi): oksoniyli, ammoniyli birikmalar ekstraksiyasi va boshqalar.

Garchand bunday sinflanish shartli bo'lishiga qaramasdan, u metallar ekstraksiyasi mexanizmiing asosiy variantlarini qamrab oladi. rNning nisbatan yuqori qiymatlarida ekstraksiyalanadigan metall kationlarining komplekslari hosil bo'lib, ularning ichki koordinatsion sferasiga organik birikma molekulalari kiradi. Kislotali eritmalardan esa, organik kationlarning metall saqlovchi noorganik kompleks anionlar bilan hosil qilgan birikmalari ekstraksiyalanadi.

Real jarayonlarda ekstraksiyaning turli kimyoviy mexanizmlari orasiga qat'iy chegara qo'yib bo'lmaydi. Lekin barcha ekstraksiyon ajratish jarayonlari u yoki bu darajada metall saqlovchi molekula yoki ionning suvga moyilligi hisobiga vujudga keladigan yo'qotishlarni taxmin qiladi.

1.9. Distillash

Distillash deganda, odatda, suyuq aralashmalarni qisman bug'latish va hosil bo'lgan bug'larni kondensatsiyalash yo'li bilan turli tarkibdagi fraksiyalarga ajratish jarayonlari tushiniladi. Lekin bu ta'rif uncha to'liq emas, chunki moddaning qandaydir qismi suyuqlanmasdan gazsimon holatga o'tish qobiliyatini namoyon etishi mumkin (sublimatlanish jarayoni). Shu kabi jarayonlarni ham distillashga kiritisa bo'ladi, chunki qanday muvozanat (suyuqlik-bug' yoki qattiq modda-bug') yuzaga kelishidan qat'iy nazar, distillash jarayoni asosida bir xil ko'rinishdagi tenglama yotadi.

Soddalashtirish uchun bir komponentli sistemani ko'rib chiqamiz. Fazalar qoidasiga muvofiq, bunday sistemada haroratning o'zgarishi bilan faqat ikkita faza mavjud bo'ladi. Fazalar orasidagi muvozanat shartlari Klauzius-Klapeyron tenglamasi bilan aniqlanadi.

$$\frac{dP}{dT} = \frac{Q_{1-2}}{T(V_2 - V_1)}, \quad (16)$$

bunda R va T – muvozanatdagi sistemaning bosimi va harorati; Q_{1-2} – T haroratda 1-fazaning 2-fazaga o'tishda ajraladigan issiqlik; V_1 va V_2 – birgalikda mavjud bo'ladigan fazalarning molyar hajmlari.

Quyidagi taxminlarni kiritganimizda bu tenglamani soddalashtirish mumkin;

a) to'yinmagan bug' ideal gaz kabi bo'ladi;

b) kondensirlangan fazaning hajmi inobatga olinmasligi mumkin;

v) fazali o'tish issiqligi haroratga bog'liq emas. Bu hol uchun $V_2 - V_1 = V_2$ (V_2 – bug' fazaning hajmi) va $V_2 = RT/P$ bo'ladi. Demak,

$$\frac{dP}{dT} = \frac{\Delta H \cdot P}{RT^2} \quad (17)$$

bunda ΔN – bug'lanish yoki sublimatlanishda 1 mol gazning hosil bo'lish is-siqligi.

Tenglamani quyidagi ko'rinishga keltirish.

$$\frac{d \ln P}{d(1/T)} = -\frac{\Delta H}{R} \quad (18)$$

va integrallash mumkin:

$$\ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{const.} \quad (19)$$

Integrallash konstantasining fizikaviy ma'nosi $T = T_{\text{qayn}}$ va $R = 1$ atm sharoitda aniq namoyon bo'ladi:

$$\frac{\Delta H}{T_{\text{qayn}}} = \text{const} \cdot R = \Delta S, \quad (20)$$

bu yerda ΔS – bir mol bug' fazasining hosil bo'lishida entropiyaning o'zgarishi, unda

$$\text{const} = \frac{\Delta S}{R}. \quad (21)$$

O'nli logarifmga o'tgan holda va $R = 8,325$ J/mol·K qiymatni kiritib, quyidagini olamiz:

$$\lg P = \frac{\Delta H}{19,169T} + \frac{\Delta S}{19,169} \quad (22)$$

Bu tenglama $\lg P = -\frac{A}{T} + B$ ko'rinishda to'yingan bug' bosimining haroratga bog'liqligini ifodlash uchun keng qo'llaniladi.

Klauzius-Klapeyron tenglamasini keltirib chiqarishda bitta shartdan foydalaniladi, chunonchi: bosim faqat haroratning funksiyasi hisoblanadi. Binobarin, bosimning haroratga bog'liqligi Klauzius-Klapeyron tenglamasiga o'xshash tenglama bilan ifodalanadi.

Bunday paytda barcha kondensirlangan fazalari muayyan tarkibga ega bo'lgan sistemalarni hamda eritmalar ishtirokidagi sistemalarni bir-biridan farqlash kerak.

Oldin umumiy bug' bilan muvozanatda turgan mustaqil kondensirlangan fazalarni hosil qiluvchi ikkita komponentli sistemani ko'rib chiqamiz.

Qattiq qo'shimchani qattiq reaksiya mahsulotidan ajratish talab etadigan hollarda bunday ko'rinishdagi sistemalar ancha ko'p uchraydi.

Agar $R = p_1 + p_2$ shart bajarilsa, uchta fazaning birgalikda mavjud bo'lish imkoniyati vujudga kelib, bunda P – umumiy bosim, p_1 va p_2 komponentlar to'yingan bug'larining parsial bosimini anglatadi. Sistemaning umumiy bosimi haroratga bog'liq bo'lib, birgalikda mavjud bo'ladigan fazalarning massasiga bog'liq emas. Fazalar qoidasiga muvofiq, ikki komponentli uch fazali sistemalar monovariantli hisoblanadi. Binobarin, kondensirlangan fazaning bug' bilan muvozanatini ifodalash uchun quyidagi tenglamani qo'llash mumkin:

$$\frac{dp}{dT} + \frac{Q_{1-2}}{T(V_2 - V_1)}, \quad (23)$$

bunda Q_{1-2} – bir mol ikki komponentli gazning hosil bo'lish issiqligi; $V_2 - 1$ mol shu gazning hajmi; V_1 – kondensirlangan fazaning o'rtacha molyar hajmi.

Tenglamaning integrallanishi quyidagini beradi:

$$\ln P = -\frac{\Delta H^*}{RT} + \frac{\Delta S^*}{T}, \quad (24)$$

bunda ΔH^* va ΔS^* kattaliklar bug' hosil bo'lishining brutto-xarakteristikasi hisoblanadi, ya'ni ular bir mol ikki komponentli

bug'ning hosil bo'lish issiqligini va entropiyani xarakterlovchi kattaliklardir.

Bu kattaliklar va bug' hosil bo'lishining haqiqiy xarakterisikalari orasida qanday bog'liqlik bo'lishi mumkin? Bu savolga javob berish uchun ikkita holni ko'rib chiqamiz.

1. $\Delta H_1 = \Delta H_2$, bunda ΔH_i – 1 mol i -komponent bug'ining hosil bo'lish issiqligi. Bu vaqtda $\Delta S_1 \approx \Delta S_2$, chunki bug'lanish entropiyasining va subli-matlanish entropiyasining o'zgarishi (ΔS) ko'pgina jarayonlar uchun doimiy kattalik hisoblanadi. Bunday sharoitda $r_1 \approx r_2$ bo'ladi va haroratning qandaydir oralig'ida $r_1 = \delta r_2$ bilan ifodalanishi mumkin (bunda δ – taxminan 1 ga teng bo'lgan koeffitsient). Ya'ni uchuvchanligi taxminan bir xil ($r_1 \approx r_2$) bo'lgan o'zaro qattiq fazada aralashmaydigan komponentlar aralashmasi bug'larining brutto-xarakterisikalari alohida olingan har bir komponentlarning tegishli xarakterisikalariga yaqin bo'ladi.

Bundan teskari xulosa ham chiqarish mumkin: agar ΔH_1 qiymati ΔH_2 dan kam farq qilsa, unda bunday aralashmani ajratish ancha qiyin hisoblanadi, ya'ni ajratilishi talab etiladigan ikki modda bug'larining hosil bo'lish ΔH qiymatlarini bilgan holda, ularni distillash yordamida ajratish imkoniyatlarini ham oldindan aniqlash mumkin.

2. $\Delta H_1 < \Delta H_2$. Bu holatga $r_1 > r_2$ mos keladi. Unda $R = r_1$, $\Delta H^* = \Delta H$, $\Delta S^* = \Delta S$ deb hisoblash mumkin. Boshqacha aytganda, o'zaro ta'sirlashmaydigan hamda uchuvchanligi keskin farq qiladigan ($r_1 > r_2$) ikkita komponentlar aralashmasining brutto-xarakterisikalari uchuvchanligi yuqori bo'lgan komponentning tegishli xarakterisikalariga yaqin bo'ladi.

Demak, agar $\Delta H_1 < \Delta H_2$ bo'lsa, unda berilgan holatda moddalarni bemaol ajratish mumkin, bunda 1-komponent 2-komponentga nisbatan kondensatorning sovuqroq qismida cho'ka boshlaydi.

Har qanday monovariantli bug'lanish jarayoni uchun kondensirlangan fazalarning sonidan qat'iy nazar, $\lg P = f(1/T)$ bog'liqlik harorat va bosimning uncha keng bo'lmagan sohasida to'g'ri chiziqni hosil qiladi. Shunday qilib, ajratiladigan komponentlarning bug' bosimini aniqlagan holda, distillashning sumlibatsion metodi yordamida aralashmani ajratish imkoniyatlari haqida xulosa chiqarish mumkin.

Suyuqlik-bug' muvozanatiga asoslangan distillash metodlarini ko'rib chiqishdan oldin shuni ta'kidlash joizki, bunday metodlarda suyuqlik va uning sirtidan bug'lanadigan bug'ning tarkiblaridagi farqlardan foydalaniladi. Miqdoriy jihatdan bunday farq nisbiy uchuvchanlik kattaligi bilan xarakterlanishi mumkin. Bu kattalik berilgan sharoitda ajralish koeffitsienti β ga mos keladi. Suyuqlik-bug' sistemasi uchun quyidagi ifoda o'rinaldir:

$$\beta = \frac{x_1^{(1)}}{1 - x_1^{(1)}} : \frac{x_1^{(2)}}{1 - x_1^{(2)}}, \quad (25)$$

bunda $x_1^{(1)}$ va $x_1^{(2)}$ – tegishli suyuq va bug' fazalardagi qo'shimchalarning mo'lyar ulushlari.

Ajralish koeffitsienti β -kattaligi bir karrali ajratish jarayonining muhim xarakteristikasi hisoblanadi. Agar $\beta = 1$ bo'lsa, unda aralashmaning ajralishi sodir bo'lmaydi, chunki ikkala fazaning tarkibi bir xil bo'ladi, β 1 dan qancha ko'p farq qilsa, ajralish shuncha samarali o'tadi. Ajralish koeffitsienti harorat, ajratiladigan aralashma tarkibi va komponentlar tabiatiga bog'liq bo'ladi. Tozalashning har bir aniq holati uchun qo'llaniladigan metodning samaradorligini baholashda, qulay sxema va jarayon rejimini tanlashda ajralish koeffitsienti qiymatlarini bilish zarur.

Odatda eritmalarini distillash turlari 3 ga bo'linadi: oddiy haydash, rektifikatsiya va molekular distillash.

Oddiy haydash. Oddiy haydashning eng qulay varianti – bu muvozanat-dagi haydash hisoblanib, uni amalga oshirish uchun quyidagi shartlarga rioya qilish talab etiladi:

a) bug'lanish vaqtida suyuqlikning butun hajmi bo'yicha tarkib aynan o'xshash bo'lishi kerak;

b) bug'lanish vaqtida suyuqlik va bug' orasida termodinamik muvozanat mavjud bo'lishi kerak.

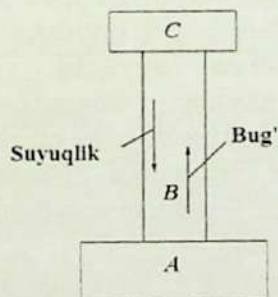
Agar ajralish koeffitsienti katta bo'lsa, unda eritma bug'latilganda distilyatning dastlabki porsiyalari yuqori haroratda qaynaydigan komponentdan holi bo'ladi. Bu komponent qoldiqda, ya'ni haydash apparatida qoladigan eritmada konsentrlanadi. Bunday oddiy haydash usuli aralashmani individual (alohida) moddalardan iborat fraksiyalarga ajratishga imkon beradi.

Bu metodning asosiy yutuqlaridan biri uning oddiy bajarilishidir. Murakkab bo'lmagan qurilmalarning qo'llanilishi evaziga haydash

usuli qaynash harorati yuqori bo'lgan moddalarni: metallar, tuzlar va boshqalarni tozalash uchun ko'p qo'llaniladi. Shuningdek, ba'zan termobarqaror yoki havoga nisbatan beqaror moddalarni tozalashda ham haydashdan foydalaniladi. Bunday hollarda haydash jarayoni, odatda, past bosimda (vakuum osida) o'tkaziladi.

Rektifikatsiya. Rektifikatsiya jarayoni maxsus apparatlar – rektifikatsion kolonnalarda olib boriladi. Kolonnaning sxemasi 7-rasmda tasvirlangan. Kolonna tubida (*A*) suyuqlikning qaynashidan hosil bo'ladigan bug' kolonna uzunligi bo'yicha yuqoriga qarab kondensatorga (*C*) ko'tariladi. Kondensat esa kolonna bo'yicha tubga (*A*) qaytib oqib tushadi. Shunday qilib kolonnaning rektifikatsiyalanadigan qismida (*B*) suyuqlik va bug'ning qarama-qarshi oqimi vujudga keladi; suyuqlik va bug' orasida massa almashinish jarayoni amalga oshadi, ya'ni komponentlarning fazalararo taqsimlanishi sodir bo'ladi. Kolonnaning ikki uchida fazalarning o'zgarishi kuzatiladi: bug' kondensatorda suyuqlikka, suyuqlik esa kolonna tubida bug'ga aylanadi. Suyuqlik va bug' orasidagi o'zaro ta'sir qancha kuchli bo'lsa, fazalararo massa almashinish jarayonining tezligi shuncha yuqori va kolonnada ajralish shuncha samarali bo'ladi.

Binobarin, rektifikatsiyalash jarayoni natijasida qaynash harorati kichik bo'lgan komponent kolonna yuqori qismida konsentrlanadi va distillyat ko'rinishida oxirgi mahsulot sifatida ajratib olinadi. Kondensatorda hosil bo'ladigan suyuqlik ikki qismga bo'linadi. Uning bir qismi mahsulot sifatida ajratib olinadi, ikkinchi qismi esa kolonnaga sug'oriladigan oqim – flegma ko'rinishida qaytariladi. Sug'orish tezligining mahsulotni ajratib olish tezligiga nisbati flegma soni deb aytiladi.



7-rasm. Rektifikatsion kolonnaning sxemasi

A – tub (qaynatgich); B – rektifikatsiya qiladigan qism; C – kondensator.

Ko'pincha ajratib olish tezligi ajralish darajasi kattaligi bilan xarakterlanib, oxirgi mahsulot sifatida olinadigan oqim ulushini ifodalaydi. Flegma soni va ajralish darajasi orasida quyidagi bog'liqlik mavjud:

$$q = \frac{1}{F+1}, \quad (26)$$

bunda q – ajralish darajasi; F – flegma soni.

Agar mahsulot kolonnadan ajratib olinmasa ($q = 0$, $F = \infty$), unda kolonna ajratilmaydigan rejimda yoki to'liq flegmada ishlaydi deb aytiladi.

Kolonna ajratib olinadigan rejimda ($q > 0$, $F < \infty$) ishlasa, kolonna tubiga tushirilgan aralashma uzluksiz ajratib olish yo'li bilan qaynash haroratlari turli bo'lgan fraksiyalarga ajratilishi mumkin. Bunday holda «rektifikatsiya» atamasi «fraksion haydash» atamasi bilan aynan bo'ladi. Laboratoriya sharoitida odatda davriy ishlaydigan kolonnalar qo'llaniladi.

Suyuqlik va bug' orasidagi ta'sirlanish xarakteri bo'yicha barcha rekti-fikatsion kolonnalarni 3 turga bo'lish mumkin.

1. «Tarelka»li kolonnalar, ularda suyuqlik va bug' orasidagi ta'sir kolonnaning turli kesimlarida joylashtirilgan maxsus qurilmalar – «tarelka»larda amalga oshadi. Har bir tarelkada suyuqlik va bug' orasida aralashma komponentlarning qayta taqsimlanishi sodir bo'ladi. Ta'sir sharoitlari (adiabatik aralashtirish, oqimlar tezligi, tarelkadagi suyuqlik miqdori) qanchalik yaxshi bo'lsa, suyuqlik va bug' tarkiblari orasidagi nisbat shuncha muvozanatga yaqin bo'ladi. Oxirgi holda bu nisbat muvozanatga mos keladi. Bu shartga javob beruvchi tarelka nazariy tarelka deb nomlanadi.

2. Nasadkali kolonna. Suyuqlik va bug' orasida ta'sir kolonnaning butun uzunligida – «nasadka»larda bevosita amalga oshadi. Nasadkalar sifatida shisha yoki chinni halqalar, metall spiral bo'laklari va boshqalar ishlatiladi. Nasadkalar suyuq va bug' fazalarning bir-biriga tegib turadigan maydonini kattalashtirib, ajralish samaradorligini ko'paytiradi.

3. Plyonkali kolonnalar – suyuqlik va bug' orasidagi ta'sir kolonnaning butun uzunligi bo'ylab yuqoridan oqib tushadigan suyuqlik hosil qiluvchi plyonka sirtida bevosita amalga oshadi.

Doimiy qalinlikdagi plyonka rektifikatsion kolonnaning kirish joyida o'rnatilgan maxsus qurilma yordamida hosil bo'ladi. Kolonna tubiga oqib tushadigan suyuqlikning bug'lanishi hisobiga hosil bo'ladigan bug', yaxlit ustun ko'rinishida kolonna yuqorisiga bo'sh joylarni to'ldirib ko'tariladi. Shunga binoan, fazalararo massa almashinish kolonna uzunligi bo'ylab suyuq plyonka-bug' chegarasida bevosita sodir bo'ladi. Plyonka qalinligi katta bo'lmaganligi uchun, kolonnaning ko'ndalang kesimida plyonka qalinligi bo'yicha suyuqlik tarkibining baravarlashishi deyarli bir onda sodir bo'ladi. Unda fazalararo massa almashinish tezligi ajratiladigan komponentning bug' fazadagi diffuziyasi bilan aniqlanadi.

Molekular distillash. Agar tozalanidagan moddani uzoq vaqt qaynatib bo'lmasa, rektifikatsiya past bosimda o'tkaziladi, chunki asosiy modda va qo'shimchalardan iborat aralashmaning qaynash harorati pasayishi kerak.

Klauzius-Klapeyron tenglamasida

$$\frac{d \ln P}{dT} = -\frac{\Delta H}{RT^2} \quad (27)$$

(R – to'yingan bug' bosimi, ΔH – T haroratda moddaning bug'lanish issiqligi) to'yingan bug' bosimi atmosfera bosimga teng va ΔH haroratga bog'liq emas deb qabul qilsak, tenglama quyidagi ko'rinishga keladi:

$$\ln \frac{P}{760} = \frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right) \quad (28)$$

yoki

$$T = \frac{\Delta H}{\frac{\Delta H}{T_0} - R \ln \frac{760}{P}}, \quad (29)$$

bunda T_0 – moddaning atmosfera bosimidagi qaynash harorati; T – P bosimdagi qaynash harorati.

Tenglamadan ko'rinadiki, qaynab turgan suyuqlik ustidagi bosimni ka-maytirish yo'li bilan qaynash haroratini pasaytirish mumkin. Distillash metodlarida haroratning kamayishi orqali hamma vaqt taqsimlanish koeffitsientining ortishiga olib keladi.

Uzoq vaqt qaynatib bo'lmaydigan moddalarning tozalanishi yuqori va-kuumda o'tkazilsa, maqsadga muvofiq bo'ladi. Bunday ko'rinishdagi distillash ba'zan molekular distillash deb nomlanadi.

Molekular distillashda suyuqlik va bug' orasida muvozanat mavjud bo'lmaydi. Muvozanitning qaror topishiga bug'ning kondensirlanishi halaqit beradi. Ideal holatda bug'lanadigan suyuqlik molekulari suyuqlik sirtidan kondensator sirtigacha bo'lgan masofani bir-biri bilan yoki qoldiq gaz molekulari bilan to'qnashmasdan o'tadi va to'liq kondensirlanadi deb hisoblash mumkin; kondensat oxirgi mahsulot sifatida ajratib olinadi. Molekular distillashni, odatda, 0,1-0,01 Pa bosimda o'tkazish kerak.

1.10. Moddalarni tahlil va tadqiq qilishning mumtoz kimyoviy usullari to'g'risida qisqa tushuncha – ma'lumot

Ma'lumki, har qanday ishlab chiqarish sohasida albatta, ma'lum turdagi xom-ashyo modda va mahsulotlardan foydalaniladi. Ular tabiiy, sun'iy, ya'ni kimyoviy hosil qilingan bo'lishi mumkin. Ana shunday xom-ashyo mahsulotlarining talab darajasida sifat-miqdor ko'rsatkichlarga ega ekanliklariga to'la ishonch hosil qilish uchun, avvalombor, ular boshlang'ich analizlardan o'tkazilishi maqsadga muvofiq. Agar ishlatiladigan mineral modda, mahsulot tabiiy bo'lsa, uning zahirasi, tarkibi va bir qator xossalari bo'yicha kerakli ma'lumotlarga ega bo'lish zarur. Analizning bu kabi turlari maxsus fan – «Analitik kimyo» da «Sifat va Miqdor» analizi deb ataladi.

«Sifat va Miqdor» analizini o'tkazish uchun o'rganiladigan birikma yoki mahsulotdan ma'lum miqdorlarda namunalar olinib, kimyoviy laboratoriya sharoitlarida tajribalar olinib, kimyoviy laboratoriya sharoitlarida tajribalar olib boriladi. Albatta, bunday analiz ishlarining asosiy maqsadi muayyan fan yo'nalishi yoki texnika sohasi vazifalari bilan bog'liq; misol uchun, ko'rsatib o'tish mumkinki, Geologiyada tekshiriladigan har bir tabiiy manbaning, birinchi galda, undagi foydali komponentlarni aniqlash eng muhim vazifa bo'lsa, dorishunoslik yoki tabbiyot uchun o'rganilayotgan har qanday moddaning biologik aktivlik xususiyatlari va boshqa xususiyatlarini aniqlash, shu jumladan, kimyoviy tarkibini bilish-asosiy maqsad hisoblanadi. So'zsiz, har qanday maqsadlar uchun chuqur tahlil o'tkazish zarur shartdir.

Turli-tuman texnika maqsadlari u yoki bu sanoat tarmog'i ishlab chiqarishda qo'llaniladigan har qanday moddaning aniq kimyoviy

tarkibini, molekulasi tuzilishi va xossalari ilmiy asoslashga har doim katta e'tibor qaratiladi.

Chunki bundan oxirgi erishiladigan maqsad natijasi turlicha bo'lishi muqarrar. Shu sababdan ham, avvalombor moddalar «Sifat va Miqdor analizlarga» uchratiladi. Shuni ham ta'kidlab o'tmok kerakki, mavjud usullardan foydalanishda nisbatan ko'prok vaqt sarflashga to'g'ri keladi. Shu bilan birgalikda, ayrim hollarda, hatto qo'lga kiritilgan ma'lumotlarning aniqlik darajalari juda ham yuqori bo'lmaydi. Shunga qaramasdan, mumtoz kimyoviy tahlil va tadqiq usullardan hozirgi paytda ham foydalanishga to'g'ri kelmoqda, desak xato bo'lmaydi. Bundan tashqari, ta'kidlash ham mumkin, zamonaviy usullarning aksariyati ancha qimmat turadigan vositalar bilan jihozlangan hamki, ularga ega bo'lish uchun katta mablag' talab qilinadi. Shuning uchun ham qadimdan ma'lum bo'lgan analitik usullar amaliyotda keng ishlatilib kelinmoqda.

Umuman, mumtoz kimyoviy tahlil usullariga nimalar kiradi, ilmiy asoslari, tajribalarning tub mohiyati, uslubi va hokazolar to'g'risida ayrim ma'lumotlarni bilish muhim ahamiyat kasb etadi. Quyida ana shu haqda gap boradi.

Birinchi navbatda, tekshiriladigan modda va mahsulotlar kimyoviy jihatdan 2 xil - organik va noorganik bo'lishi mumkin. Organik birikmalar - nisbatan murakkab tarkib va tuzilmali, o'simliklar hamda tirik jonzorlar mahsulotlari hisoblansa, noorganik birikmalarga, odatda turli kimyoviy elementlar oksid va tuzlar, mineral kislota va asoslarning birikmalari, shuningdek, ma'lum holatlarda, sof elementlarni kiritish mumkin. Ana shunday xilma-xil tarkib tuzilmalarga ega bo'lgan mahsulotlarni kimyoviy analiz qilish uchun, dastlab, ulardan eritmalar tayyorlashga to'g'ri kelishishi ko'rsatib o'tish joiz.

Ko'plab turdagi noorganik moddalar uchun erituvchi sifatida suv, kislota va asos hamda ayrim organik suyuq birikmalar, ya'ni organik erituvchilardan foydalaniladi. Tayyorlangan, asosan, suvli eritmalarda kimyoviy modda va birikmalarning aksariyati kation va anion-musbat va manfiy zaryadli ionlarga ajratiladi. Ana shunday ionlarni aniqlash maqsadida ko'pincha oldindan kimyoviy tarkib tuzilma va xossalari yaxshi o'rganilgan ma'lum turdagi birikmalar-reagentlarni tayyorlab, so'ngra ular bilan eritmaga ta'sir qilinadi. Bunda reagent molekulari u yoki bu turdagi ion bilan o'zaro

ta'sirlashadi, ya'ni reaksiyaga kirishadi, natijada ma'lum ko'rsatkichdagi yangi modda hosil bo'ladi.

Organik moddalardan iborat bo'lgan namunalarni analiz qilish uchun dastlab ularni «minerallashtirish» zarur. Buning uchun tekshiriladigan birikma namunasini yo qizdirib, yoki konsentrlangan mineral kislotalar ta'sirlashib, oddiy noorganik moddalarga parchalanadi. Agar suvda erimaydigan organik birikmalar bo'lsa, ularni organik erituvchi, masalan, spirt, aseton, benzol yoki boshqa turdagi suyuqliqlarda eritib tegishli eritmalar hosil qilinadi.

Organik moddalardan iborat bo'lgan namunalarni analiz qilish uchun dastlab «minerallashtirish» zarur. Buning uchun tekshiriladigan birikma namunasini yo qizdirib, yoki konsentrlangan mineral kislotalar bilan ta'sirlashib, oddiy noorganik moddalarga parchalanadi. Agar suvda erimaydigan organik birikmalar bo'lsa, ularni organik erituvchi, masalan, spirt, aseton, benzol yoki boshqa turdagi suyuqliqlarda eritib tegishli eritmalar hosil qilinadi.

Ta'kidlash joizki, erigan holatda ham, organik birikmalar bilan o'tkaziladigan kimyoviy reaksiyalar juda sekin amalga oshadi va ko'p hollarda oxirigacha bormaydi. Odatda organik moddalarning reaksiyalari bir xil yo'nalishda ketmay, har xil hosilalarni sodir etishi muqarrar. Shuning uchun ham tarkibida organik birikmalar bo'lgan ob'ektlarni analiz qilish hollarida esa, hatto, fizik usullardan foydalaniladi. Misol uchun, zamonaviy xromotografiya va spektral usullarni ko'rsatish mumkin. Aynan shu usullar ko'plab laboratoriyalarda mavjud.

Har kandy analizni amalga oshirish bilan asosiy 2 xil maqsadga erishiladi: **birinchi:** kimyoviy tarkibini aniqlash va muayyan komponentning Sifat va Miqdor ko'rsatkichlarini baholash: **ikkinchi,** o'rganilayotgan birikmaning kompleks fizik-kimyoviy xossalari, shuningdek, ayrim fizik ko'rsatkichlarini ham aniqlash. Demak, moddalarni shu tarzda analizga uchratib ularning kimyoviy tarkibini, tuzilishini va Sifat va Miqdor ko'rsatkich to'g'risida aniq ma'lumotlarni qo'lga kiritiladi.

Yuqoridagilardan kelib chiqib, hozirgi paytda analizlarning mavjud bo'lgan qo'yidagi xillarni ko'rsatib o'tib mumkin:

1. Element analizi - muayyan bir aralashma birikmalarda qanday kimyoviy elementlar borligi va ularning har biridan qancha

miqdorda ishtirok etayotganini tajriba o'tkazib, so'ngra kerakli hisob-kitob ishlarini bajarib topish;

2. Fazalar analizi – tekshiriladigan sistemadagi mavjud bo'lgan fazalar va ularning tarkibi xususida aniq ma'lumot olish. Maslan, po'lat tarkibida uglerod elementi grafit va karbid ko'rinishlarida bo'lishi mumkin. Bunda asosiy vazifa – uglerod elementi qancha grafit va qancha karbid holidaligi aniqlanadi.

3. Molekular analiz- muayyan modda molekulasi borligi va uning kimyoviy tuzilishini baholash. Misol uchun, atmosfera havosi yoki tekshirilishi zarur bo'lgan biror gaz aralashmasida bo'lishi mumkin bo'lgan SO , SO_2 , NO_2 , N_2 , O_2 , H_2O bug'i, N_2 va hokazolarni aniqlash.

4. Funksional analiz – ayniqsa organik birikmalar molekularning tarkibi, odatda, har xil elementlardan tuzilgan funksional guruhlar, maslan aminlar- NH_2 , nitro - NO_2 , nitrozo - NO , sulfo - SO_3 , gidroksil- OH , karboksil- $SOON$ va hokazolarni, ular mavjud bo'lgan hollarda topish.

Moddalarni ana shunday kimyoviy analizi paytida, deyarli barcha holatlarda, o'rganlayotgan birikma namunasiga aniq bir tarkibidagi- reagent bilan ta'sir qilinadi, boshqacha ifloslansa, kimyoviy reaksiya o'tkaziladi. Moddalarning agregat holatlariga bog'liq ravishda, amalga oshiriladigan kimyoviy reaksiyalarning bajarilish tartibi va shart-sharoiti bir biridan farqlanishi ham mumkin. Eng muhimi, har doim asosiy e'tiborni reaksiyalarning maqsadga muvofiq tarzda bir yo'nalishda ketishini ta'minlashga qaratish kerak bo'ladi. «Fizik-kimyoviy» usullar bilan analizlarni o'tkazishda esa, butun e'tibor qo'llaniladigan texnik vositalarning ishga tayyorligi hamda birikma namunasini boshlang'ich tajriba o'tkazish ko'rsatkichlariga qaratilmog'i zarur bo'ladi. Bu bilan kerakli yakuniy natijalar va aniq ilmiy ma'lumotlarga ega bo'lish ta'minlanadi.

Aniq bir misol sifatida, qattiq holdagi har xil moddalar aralashmasini «Kimyoviy analiz» ga uchratish tartibi va bunda bajariladigan ishlar mazmun mohiyati bilan tanishib chiqsak bo'ladi. Amaliy ishlar bir necha bosqichda bajariladi:

- o'rganiladigan birikma-mahsulotning turli qismlaridan nisbatan oz miqdorlarda, taxminan, jami 10-15 g oralig'ida namuna tayyorlanadi. So'zsiz bunday namuna tayyorlanadi. So'zsiz bunday

namuna tarkibi boshlang'ich birikma kimyoviy tarkibiga to'g'ri kelishi shart, albatta.

- mazkur boskichda tayyor namuna eritma holiga keltiriladi. Erituvchi sifatida, birinchi galda suv ishlatiladi. Agar unda olingan namuna erimasa, biror bir mineral kislota yoki ishqorning aniq bir konsentratsiyadagi eritmasidan foydalanib, erish jarayoni o'tkaziladi. Bunda ham birikma erimasa, organik erituvchilar olinib, eritma hosil qilish ishlari bajariladi;

-xususan suvli eritmalar tarkibidagi o'rganilayotgan moddalar bilan, endi muayyan aniq reagent ta'sir qilib, u yoki bu turdagi kimyoviy reaksiya amalga oshiriladi. Bu «Kimyoviy analiz» ning so'nggi bosqichi hisoblanadi.

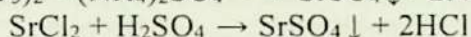
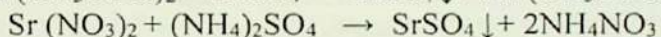
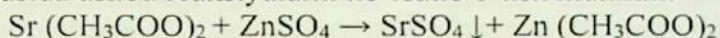
Hozirgi fan texnika sohalarining yuqori darajadagi taraqqiyoti paytida turli xil xom-ashyo va mineral resurslarni qayta ishlab xilmaxil mahsulotlarni olishga ehtiyoj kattaligi ko'pchilikka yaxshi ayon shu bilan birgalikda, tabiiy manba va mahsulotlarni qayta ishlanib, har xil zararli kimyoviy unsurlarni atrof muhitga chiqarib tashlanayotgani va buning natijasida ekologik muammolar sodir bo'layotgani, nihoyat, har xil kasalliklarga odamlar ko'plab chalinayotgani ham yaxshi ayon, albatta. Ana shunday bir zamonda tayyorlanayotgan har bir mutaxassis mavjud «Kimyoviy analiz» usullar mohiyatini chuqur anglab olishlari, kerakli amaliy ko'nikmalarga ega bo'lishi o'ta zarur. Mavjud ilmiy-amaliy tahlil qilish asoslarini o'quvchi yoshlar va talabalar chuqur o'zlashtirib olishlarini davr taqozo etadi.

Moddalarni «**Sifat** va **Miqdor**» analiz usullari asosan 2-guruhga ajratilgan holatda talabalarga o'qitiladi. Ular quyidagilar: «**Sifat**» va «**Miqdor**» analizlari. Biz «Sifat-Miqdor analizi»ni umumiy tarzda ko'rib chiqamiz. Yana bir bor ta'kidlash joizki, ular *makro*, *mikro* yoki *yarim mikro* hamda *ultra mikro* turlarda amalga oshiriladi.

Tajribalarni o'tkazish uchun amalda oldindan maxsus tayyorlangan birikma namunasining miqdoriga qarab, yuqorida ko'rsatilgan usullarning muayyan bir turidan foydalaniladi. Agar birikma miqdori 0,1 mg, gaz va suyuqliklar uchun 1-10 ml bo'lgan holatlarda makro usul, namuna oldingi miqdordan 100 marta kam bo'lsa, mikro va nihoyat, 1000 marta kam miqdorlarda ultramikro usullar vositasida tajribalar bajariladi.

Sifat analizi, odatda ikki xil – *ho'l* va *quruq* usullarga bo'linadi. «*Ho'l usul*» bilan amalda olib boriladigan ishlarda dastavval analiz qilinadigan modda namunasidan ma'lum konsentratsiyali eritmani, oldindan ko'rsatib o'tganimizdek, tayyorlanib keyin quyidagicha kimyoviy reaksiyalar o'tkaziladi;

-kimyoviy reaksiya natijasida cho'kma tushirish. Moddaning eritmadagi ionlar, eritmaga qo'shiladigan reagent modda molekulari bilan ta'sirlashib, mavjud muhitda erimaydigan birikma hosil qiladi. Misol tariqasida ushbu reaksiyalarni ko'rsatib o'tish mumkin:



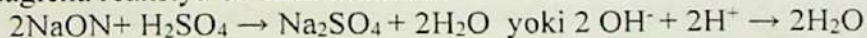
Ana shunday reaksiyalarni o'tkazish orqali stronsiy elementi mavjudligini aniqlanadi. Demak $\text{Sr}^{+2} + \text{SO}_4^{-2} \rightarrow \text{SrSO}_4 \downarrow$ holda cho'kma tushishi Sr^{+2} kationi SO_4^{-2} anioni uchun sifat analizi reaksiyasi hisoblandi. Xuddi shunday yo'llar bilan boshqa xil elementlar, kation va anionlar topilib, «Sifat analizi» o'tkaziladi;

- gaz modda ko'rinishiga o'tkazish. Faraz qilaylik, tekshiriladigan birikma tarkibida karbonatli birikmalar bo'lsin. U holda, quyidagicha kimyoviy reaksiyalarni olib borish mumkin:

$\text{K}_2\text{SO}_3 + 2 \text{HCl} \rightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ gazi. Bunda ionlar shaklida

$\text{SO}_3^{-2} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$ ko'rinishida kimyoviy o'zgarish amalga oshadi. Boshqacha ifodalanadigan bo'lsa, ana shunday reaksiya natijasida karbonat angidrid gazining ajralib chiqishi, eritmada karbonat ionini, yanada aniqrog'i, birikmada karbonat tuzi borligi aniqlanadi;

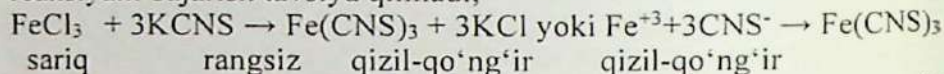
-yomon disotsiatsiyalanadigan moddaga aylantirish. Ko'pincha, mazkur usul vositasida kislota eritmasida, ya'ni eritmada *vodorod ionini* mavjud bo'lganda, ishqor, ya'ni gidroksid ionini tutgan va aksincha, ishqor eritmasi tekshiriladigan bo'lsa, kislota eritmasi qo'shib sifat analizi reaksiyasi amalga oshiriladi. Masalan, quyidagicha reaksiya bo'lishi mumkin:



Demak, bunda ON^- ionlar o'zaro birlashib yomon disotsiatsiyalanadigan suv – N_2O ni hosil qiladi;

-rangini o'zgartirish. Agar o'rganiladigan birikma va aniqlanadigan muayyan moddaning rangini o'zgartirish orqali sifat

analizini o'tkazish imkoniyati bo'lsa, ya'ni eritmada xuddi ana shunday xossaga ega bo'lgan ionlar bor bo'lsa, albatta, mazkur usulni qo'llash maqsadga muvofiq hisoblanadi. Misol, uchun birikma namunasi eritmasida Fe^{+3} ioni bo'lganda quyidagi kimyoviy reaksiyani bajarish tavsiya qilinadi;



Xuddi shunday tarzda boshqa kimyoviy elementlar yoki ularning ionlari eritmada mavjud bo'lganda, rang o'zgarishi reaksiyalarni o'tkazib, sifat analizlarini bajarish mumkin.

«**QURUQ USUL**» asosida muayyan kimyoviy element yoki uning aniq bir kimyoviy birimasining o'ziga xos rangda yonish jarayoni yotadi. Mazkur usul vositasida ko'pincha turli xil metallar aniqlanadi. Tajriba quyidagicha tartibda amalga oshiriladi: toza va quruq shisha tayoqchani olib, uning uchini tekshirilayotgan modda eritmasi yoki suv eritmasiga botiriladi va tezda uni alangaga tutiladi. Natijada, alanga rangini o'zgartirishi kuzatiladi. Yodda tutish, ta'kidlash mumkinki, natriy alangani sariq rangga, kaliy binafsha, stronsiy och qizil, bariy yashil rangga bo'yaydi.

Umuman har qanday tekshiriladigan birikmalarni kompleks analizi o'tkaziladigan bo'lsa, birinchi navbatda, yuqorida bayon etilgandek sifat analizlari o'tkazilib, ularning tarkib tuzilmasi to'g'risida zarur ma'lumotlarga ega bo'linadi.

MIQDOR ANALIZI. Odatda, tekshiriladigan modda «sifat analizi» ga uchratilgandan keyin miqdor analizi bo'yicha tajribalar amalga oshiriladi. Faraz qilaylik, tekshirishlar natijasida eritma yoki suyuq holdagi biror aralashma tarkibidagi aniq bir turdagi elementlar yoki muayyan modda borligi aniqlandi, deylik, endi uning miqdori topilishi kerak bo'lsin. Buning uchun yuqorida tavsiflanganidek, cho'kma hosil qilinib, uni ajratib olib, quritilgan holda, aniq massasi-miqdori topiladi. Shundan so'ng ana shu moddaning kimyoviy tuzilishi, ya'ni molekulasining kimyoviy formulasi hamda reaksiyalar tenglamasidan foydalanib, bir qator hisob kitoblar o'tkazib, element yoki modda miqdori bo'yicha aniq ma'lumotlar qo'lga kiritiladi.

Shunday qilib, xulosa qilish mumkinki, o'rganilishi zarur bo'lgan har qanday modda, tabiiy birikma va mahsulotlar, birinchi galda, kimyoviy Sifat va Miqdor va analizlarga uchratilar ekan. Buning qanchalik muhim ahamiyatga ega ekanligini quyidagi misoldan ham bilish mumkin. U ham bo'lsa, ovoqova suvdan analiz

qilish masalasi. Ma'lumki atrof-muhit o'zgarishi tufayli, keyingi yillarda ayniqsa, ko'plab tabiiy manbaalar o'z ko'rsatkichlarini o'zgartirishmoqda, jumladan suv havzalarining zararli kimyoviy birikmalar bilan ifloslanib borayotgani fikrimiz isbotidir. Misol sifatida, oqova suvlarni Sifat va Miqdor analiziga uchratilishini ko'rib chiqamiz.

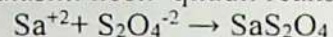
1.11. Oqova suvning sifat va miqdor analizlari

Tekshiriladigan suv sifati va uning kimyoviy tarkibini analiz qilish uchun dastavval «Suv quruq qoldig'i» topiladi. U quyidagi uslubda amalga oshiriladi: ma'lum miqdorda suv namunasi olinib, bug'latish jarayoniga uchratiladi. Suv batamom bug'langach, shisha tagida masalan, kichik hajmli stakan tubidagi quruq qoldiq moddani topish qiyin emas, albatta. Ana shu usul bilan olingan natijadan, birinchi galda, suvning qancha birikmani o'zida tutishligi bo'yicha boshlang'ich ma'lumot qo'lga kitiladi.

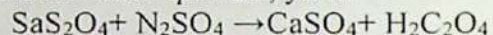
Suvdagi aniqlanga quruq qoldiq orqali suvga aralashgan yoki erigan holda qo'shib qolgan barcha kimyoviy modda - komponentlar, masalan tuzlar, metall ionlari miqdori xususida fikr yuritish mumkin bo'ladi. Endigi vazifa, ana shu aralashma qoldiq tarkibidagi unsurlarni aniqlash zarur bo'ladi. Oqova suv tarkibidagi turli xil aralashma moddalar, masalan, ionlarni aniqlash uchun amaliyotda keng tarqalgan - standart reagent ya'ni misol uchun «Trilon B» ta'sir qilib, titrlash usulidan foydalaniladi.

Mazkur usul bilan suvni analiz qilish tajribalari odatda maxsus tayyorlangan xromogen moddasi, shuningdek ammiak - NH_3 gazi va ma'lum darajada muhit - rN da amalga oshiriladi. Xususan, Trilon-B suv bilan namunalari titrlanib, unda bo'lishi mumkin bo'lgan Ca^{+2} , Mg^{+2} , Su^{+2} , Zn^{+2} , Mn^{+2} , Sd^{+2} , Ni^{+2} , Fe^{+2} , Al^{+3} , va hokazo ionlarning o'zlariga xos belgilaridagi birikmalari hosil qilinadi. Titrlash uchun sarf bo'lgan standart reagent miqdori muayyan suvda erigan modda kationining miqdoriga bog'lik bo'ladi, albatta. Titrlash jarayonining poyoniga yetganligini eritma suyuqlik rangini o'zgarishidan aniqlash mumkin. Masalan, o'rganilayotgan suv namunasi tarkibida eritma rangi binafsha Mg^{+2} ionlari mavjud bo'lsa, xromogen modda - Trilon-B ta'sirida eritma rangi binafsha tusga o'zgaradi. Yana shuni ham ta'kidlash kerakki, Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlari to'la titrlanishi uchun rN=9 bo'lishi zarur.

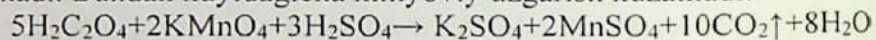
Suv tarkibini analiz qilish bo'yicha quyidagilarni ham ta'kidlab o'tamiz: agar suvda Ca^{+2} bo'lsa, u holda «Oksalat usuli» dan foydalaniladi. Bunda oksalat ioni $\text{S}_2\text{O}_4^{-2}$ suvda Ca^{+2} bilan birikib, kalsiy oksalat tuzi molekulasini hosil qiladi: reaksiya ko'rinishi:



Shundan so'ng eritmaga sulfat kislotaning eritmasini ta'sir ettirilib, shavel kislotasini hosil qilinadi, ya'ni



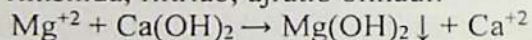
So'ngra mazkur sistema kaliy permanganat tuzi eritmasi bilan titrlanadi. Bundan kuyidagicha kimyoviy uzgarish kuzatiladi:



Titrlash jarayonida sarf qilingan kaliy permanganat tuzining miqdori hisob-kitob kitob natijasida aniqlanib, nihoyat Ca^{+2} miqdori topiladi.

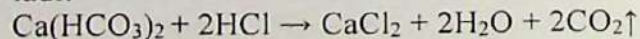
Oqova suv tarkibida boshqa ionlar ham yuqorida tavsiflangan tarzda, shu kabi uslub va tartibda, Sifat va Miqdor analizlari natijasida, aniqlanadi. Demak ular ham, titrlash cho'kma-erimaydigan tuz hosil qilish yo'llari bilan topiladi. Oqova analiz xususida fikrimizni davom ettiradigan bo'lsak, jumladan, kalsiy va magniy gidrokarbonat tuzlari hosil bo'lishini ta'kidlash zarur. Bunda, shuningdek, hosil bo'ladigan karbonat anhidridi gazi sistemasi qizdirilishi bilan havo muhitiga chiqib ketadi.

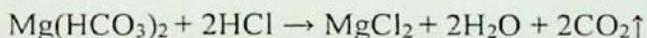
Agar tekshirilayotgan oqova suv namunasida Mg^{+2} ionlari nisbatan ko'p miqdorda bo'lsa, u holda, sistemaga so'ndirilgan ohak, ya'ni kalsiy gidroksidi eritmasi ta'sir qilinib, magniy gidroksid hosil qilib, cho'kma ko'rinishida, filtrlab, ajratib olinadi:



Bunda hosil bulgan Ca^{+2} ionlari esa, 0,1 n xlorid kislotasi eritmasi bilan titrlanadi.

Ta'kidlash joizki, yuqoridagilardan tashqari, Trilon-B reagenti vositasida titrlash jarayonlarini bajarib, tekshirilayotgan suv namunasining «umumiy qattiqligi» darajasi ham aniklanadi, boshqacha aytganda Ca^{+2} va Mg^{+2} ionlarining miqdorlari ham topiladi. Buning uchun dastavval, kalsiy va magniy ionlarining 1 l suv hajmdagi Miqdorlari mg da topilishini yodda tutish kerak. Shu bilan birgalikda suvni HCl kislotasi bilan titrlab, suvning «karbonatli qattiqligi» bo'yicha ma'lumotga ega bo'linadi. Bunda quyidagi reaksiyalar bo'ladi:





Suvning «umumiy qattiqligi»dan «karbonatli qattiqligi» qiymatlarining ayirmasi uning «karbonatsiz qattiqligi»ni belgilaydi.

Nihoyat, xulosa qilib ta'kidlash mumkinki, amalda bajariladigan barcha analizlar kimyoviy laboratoriya sharoitida, tegishli kimyoviy vosita, uskuna va reagentlardan keng foydalanilgan holatda, texnika xavfsizligi qoidalariga amal qilib bajariladi. Bunda ishlatiladigan aniq analitik tarozilar, isitkich-termostat, shisha va sopol idishlar, standart kimyoviy birikma va indikatorlar yetarli darajada bo'lishi kerak, albatta.

Mumtoz kimyoviy usullar bilan modda va turli mahsulotlarni tahlil va tadqiq qilish bo'yicha boshqa barcha ilmiy texnik ma'lumotlarni shu soha ilmiy adabiyotlari analitik kimyo darslik va qo'llanmalardan bilib olish mumkin. Bunda faqat umumiy tushunchalar – eng zarur ma'lumotlarigagina bayon etdik, xolos.

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Moddalarni kimyoviy usullar bilan analiz qilishning o'ziga xos mohiyati nimadan iborat?
2. Mumtoz kimyoviy analiz usullariga nimalar kiradi va uning tashkiliy qismlari bo'yicha ma'lumot bering?
3. Kimyoviy anazning ilk bor bosqichi qanday ishlarni bajarishni taqozo etadi, tekshirish uchun namunalar qanday tayyorlanadi?
4. Eritmadagi kation va anionlarni qanday tarzda va nimalar vositasida amalga oshiriladi?
5. «Element», «Faza», «Molekular» va «Funksional» analizlar mohiyatini tavsiflang.
6. Qanday bosqichlarda kimyoviy analizlar o'tkaziladi va har biriga alohida tavsif bering.
7. Makro-mikro va ultramikro usullar bir-biridan qanday farqlanadi va ularning mazmun-mohiyati nimada?
8. «Ho'l» va «Quruq» sifat analizlari qanday tarzda bajariladi?
9. Oqova suvni mumtoz kimyoviy analizi bo'yicha qanday ma'lumotlarni bayon qila olasiz, hamda turli «qoldiqlar» xususida nima deya olasiz?
10. Suvning umumiy qattiqligi deganda nima tushuniladi va qaysi reagent yordamida aniqlanadi?

II BOB. FIZIK-KIMYOVIY OPTIK ANALIZ USULLARI

Tayanch ilmiy ibora va atamalar

Fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar; fizik-kimyoviy analiz; fizik-omillar va vositalar, turli to'liq uzunligidagi ultrabinafsha, ko'rinadigan, infraqizil va boshqa nurlar, magnit, elektromagnit va hokazo maydonlar; Kolorimetriya; Fotokolorimetriya; absorbsiya; refraksiya; lyuminessensiya; flyurossensiya; modda (eritma)larning optik zichligi; eritma konsentra-siyasi; elektrolitik dissotsiatsiya; ionlar; kation va anionlar.

2.1. Umumiy tushunchalar

Fizik kimyoning fan sifatida shakllanishi va rivoj topishi natijasida kimyoviy birikmalarni chuqur tahlil va tadqiq qilish amaliy usullari vujudga kelgan. Bunda, albatta, ko'plab olimlar tomonidan uzoq o'tmish davrlardan boshlab olib borgan kuzatuvlari muhim o'rin tutishligini alohida ta'kidlab o'tmoq kerak. Kimyoviy birikmalarni har tomonlama o'rganish ular tarkibi va tuzilishlarini tahlil qilish negizida tabiatda mavjud bo'lgan xilma-xil fizik omillardan foydalanish yotadi. Fizik omillar deganda, avvalombor, yorug'lik va boshqa nurlar, magnit va elektromagnit maydonlarini ko'z oldimizga keltirish zarur. Ilmiy ma'lumot, yutuq va kashfiyotlar ko'payishi bilan, modda analizini mukammal va samarali o'tkazish uchun olimlar turli matematik hisoblash usullari va vositalariga ham e'tiborni kuchaytirishgan. Bu sohada bir qator kashfiyotlar ayniqsa, XIX asr oxiri XX asrda yaratilganini bilib qo'yish ham kerak.

Kimyoviy modda, mahsulot yoki aralashma birikmalarni birinchi galda muayyan kimyoviy birikmalarga nur (yoki zaryadlangan zarrachalar) oqimining yutilishi, elektr toki va fizik maydon (masalan, magnit maydoni) ta'sirini o'rganish yotadi. Bundan tashqari, o'rganilayotgan moddalarning elektr potensiallarini aniqlash, lyuminessensiya (nur taratish) hodisalarini tahlil qilish muhim ahamiyat kasb etadi.

Fizik-kimyoviy analiz vaqtida ko'pincha tekshirilayotgan muayyan modda uchun harakterli bo'lgan biror fizik-kimyoviy ko'rsatkich oldindan tanlab olinib, unga yuqorida ko'rsatilgan birorta fizik omil bilan ta'sir etganda o'zgarishi o'rganiladi. Masalan,

metallar yoki ular hosil qilgan turli kompleks birikmalarga ma'lum to'liq uzunligiga ega bo'lgan nurning yutilishi, xuddi shuningdek, «redoks» deb nomlangan jarayonlar paytida kuzatiladigan metallar potentsiallari qiymati, yohud ayrim eritmalarni amperometrik titrlash vaqtida elektr toki miqdorini aniqlash, umuman, shunga o'xshash ishlar muhim ilmiy-amaliy ahamiyatga ega.

Maxsus yaratilgan fizik o'lchov asboblari vositasida fizik omillar ta'sir qilib, analiz ishlarini bajarganda, odatda, tadqiq qilinayotgan modda tarkibi, holati va tuzilishida kuzatiladigan o'zgarishlarni ma'lum fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarda baholanadi. Ta'kidlash joizki, bunda muayyan modda uchun harakterli bo'lgan fizik-kimyoviy ko'rsatkich mavjud umumiy fonga (eritma yoki aralashma uchun xarakterli ko'rsatkichga) solishtirilgan holda taxlil qilinadi. Aniqlanadigan har qanday fizik-kimyoviy ko'rsatkichni shartli ravishda muayyan fizik omil belgisini qandaydir «signal» deb qaraladi va u fizik vosita (asbob) bilan o'lchanadi. Uni X bilan belgilaymiz.

Amalda tekshiriladigan har qanday modda, eritma (aralashma) bilan ishlashga to'g'ri keladi. Bunda, dastavval, o'rganiladigan moddasiz, ya'ni biror muhit, masalan, erituvchi va unga aralashgan qandaydir komponentlardan olinadigan signal-fon (uni X_0 bilan belgilaymiz) aniqlanadi. Shundan so'ng analiz qilinadigan modda butun sistema signali ($X + X_0$) olinadi. Shunday qilib, $X = (X + X_0) - X_0$ ifodasini yozish mumkin. Tajribada topilgan X_0 va $X + X_0$ qiymatlari o'z o'rniga qo'yilib, modda signali qiymati (X) hisoblab topiladi.

Ta'kidlash joizki, hozirgi paytda turli sohalarda turli fizik omillarga asoslangan ko'plab fizik-kimyoviy usullar bilan modda analizlari o'tkaziladi. Bunday usullarning mumtoz kimyoviy analiz usullaridan ustuvorligi ko'pchilikka ayon. Ular vositada tekshiriladigan modda miqdori juda kam bo'lishi mumkin, ya'ni bunday usullarning aniqlik darajasi (sezgirligi) ancha yuqori. Shu bilan birga, fizik-kimyoviy usullar tezkor va kam vaqt talab qiladi. Olinadigan natijalar aksariyati ijobiy bo'lib, ular asosida har xil ilmiy-texnik, texnologik muammolar o'z yechimini topadi.

Fizik-kimyoviy usullarning hozirgi davrda amalda qo'llaniladigan turlari xilma-xil. Ular negizida qanday fizik omil (nur, elektr toki, magnit yoki elektromagnit maydoni va hokazolar) qo'llanishiga qarab, ma'lum guruhlariga bo'linishi mumkin. Quyida

yorug'lik nuridan foydalaniladigan bir qator optik (fotometrik) usullarga tegishli ayrim umumiy tushunchalarni bayon qilamiz.

Qayd etmoq kerakki, har qanday fotometrik analiz asosida, oddiy ifoda berilsa, tekshiriladigan birikma yoki qandaydir murakkab modda eritmasiga ma'lum to'lqin uzunligidagi nur bilan ta'sir qilinishi yotadi. Ma'lumki, nurlar turli xildir: ultrabinafsha (to'lqin uzunligi 0,40 mkm gacha), ko'rinadigan (0,40-0,75 mkm), infraqizil (0,75-25 mkm va undan ham ortiq) va hokazo. Shu bilan birga, bir qator yuqori energiyali rentgen va gamma, shuningdek, alfa-, beta-nurlari, nihoyat elementar zaryadli zarrachalar (elektron, proton) oqimi va boshqalar. Ulardan fan-texnika sohalorida keng foydalaniladi.

Endi, moddalarni analiz qilish bo'yicha, misol sifatida, ko'rinadigan nur ta'sirini o'rganishga asoslangan fizik-kimyoviy usul ustida batafsil fikr yuritamiz. Mazkur usul yordamida ko'picha modda eritmasi (yoki aralashmasi) analiz qilinadi. Bunda, nafaqat tekshiriladigan kimyoviy birikma, u mavjud bo'lgan butun kompleks muhit, butun sistemaning optik ko'rsatkichlari bo'yicha ham aniq ma'lumotlar olinadi. Amalda, birinchi navbatda o'rganilayotgan sistemaga ta'sir qilingan boshlang'ich nur va sistemadan chiqayotgan nurning yorqinligi o'lchanadi.

Ta'kidlash joizki, yuqorida ko'rsatilgan optik analiz ilmiy asosini Buger-Lambert-Ber qonuni va unga oid matematik ifodalar tashkil etadi. Analiz vaqtida qo'lga kiritilgan kuzatuv natijalari mazkur qonun va tenglamalari asosida taxlil qilinadi.

Buger-Lambert-Ber qonuni biror bir rangli modda yoki erigan holatda rangli eritma (aralashma) hosil qiladigan birikmalarga yorug'lik nuri ta'sirini o'rganish uchun yaratilgan deyilsa, xato bo'lmaydi. Uning mazmun-mohiyatini quyidagicha qisqa tavsiflash mumkin: ma'lum konsentratsiyali eritmaning qalinligi, uning boshqa fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari bir xil (o'zgarmas) bo'lganda, rangli eritmalar hamma vaqt bir xil darajada nur bilan ta'sirlashadi. Mazkur qonun asosida $\mathfrak{I} = \mathfrak{I}_0 \cdot 10^{-ECh}$ tenglama ham ishlab chiqilgan.

Undagi ko'rsatkichlar: \mathfrak{I}_0 – modda namunasi (eritma yoki aralashma)ga tushayotgan boshlang'ich nurning yorqinligi; \mathfrak{I} - modda (eritma)dan o'tgan nur yorqinligi; S – modda (eritma)ning molyar konsentratsiyasi; h – tekshirilayotgan modda (eritma) namunasi

qalinligi, sm; Ye – modda tabiati bilan bog‘liq o‘zgarmas doimiy son (konstanta).

Buger-Lambert-Ber tenglamasini o‘nli logarifmlab, aksincha:

$$\lg\left(\frac{J_0}{J}\right) = ECh = A$$

ifodasini olish mumkin. $D = YeSh$ tenglama tekshirilayotgan har qanday modda sistemasi (eritmasi)ning optik zichligini ifodalaydi. Ko‘rinib turibdiki, masalan, muayyan eritma optik zichligi (D), undagi erigan moddaning molyar konsentratsiyasi (S), eritma qalinligi (h) va doimiylik (Ye) ko‘paytmasiga teng ekan. Shuni ham ta‘kidlash mumkinki, bir xil qalinlikdagi eritmalarda agar boshqa ko‘rsatkichlar ham bir xil darajada bo‘lsa, rangli modda konsentratsiyasi qancha katta bo‘lsa, uning optik zichligi qiymati ham shuncha yuqori bo‘ladi.

Hozirgi paytda turli rangli modda miqdorlarini har xil aralashma yoki eritma ko‘rinishidagi sistemalarda analiz qilish uchun fotokolorimetrik usullardan keng foydalaniladi. Quyida mazkur usul haqida ma‘lumot beriladi.

2.2. Fotokolorometriya usuli

Yorug‘lik nuri har xil to‘lqin uzunligidagi nurlar majmui hisoblanadi. Shu sababdan, moddalar analizi uchun fotokolorimetrik yoki boshqa optik usullarda asosan monoxromatlangan nurdan foydalaniladi. Mazkur usul mohiyati shundan iboratki, ma‘lum yorqinlikdagi nur oqimi kolorimetrik kyuvetasiga joylashtirilgan analiz qilinuvchi rangli eritmadan o‘tib, fotoelementga tushadi. Fotoelement vositasida yorug‘lik energiyasi elektr energiyasiga aylandi. Hosil bulgan elektr toki sezgir galvonometr bilan o‘lchanadi. Bunda sodir etiladigan tok kuchi eritmadan o‘tayotgan nurning yorqinlik darajasiga to‘g‘ri proporsional bo‘ladi.

Tahlil qilinayotgan modda bilan yorug‘lik nuri ta‘sirlashganda 3 xil holat kuzatilishi mumkin: modda nur yutilishi («absorbsiya»), moddadan qayta nur taralishi («Nur sochilishi») va nur sinishi («Refraksiya»). Ayniqa, nurga nisbatan yuqori ta‘sirchan moddalarda, qutblangan nur bilan ta‘sir etilganda, qutblanish yuza sirti aylantirilishi sabab (masalan, UB-nur bilan ta‘sir qilganda), lyuminessensiya yoki flyuoressensiya kabi xodisa (nur taralish) lar kuzatilishi muqarrar. Yuqoridagilardan tashqari, nur ta‘sirida modda

molekulalari energetik qo'zg'alib, ularning tabiatda so'zsiz fizik-kimyoviy o'zgarishlar kuzatiladi.

Agar o'rganilishi kerak bo'lgan kimyoviy modda, aytaylik, nurga ta'sirchan bo'lmagan hollarda, dastavval, ular kimyoviy o'zgarishlarga uchratilib, so'ngra nur bilan ta'sir qilinadi.

Misol uchun, ko'rsatib o'tish ham mumkinki, kimyoviy o'zgarish natijasida modda rangi ham o'zgarishi mumkin, hosil bo'lgan modda rangining yorqinligini aniqlash uchun oldindan tayyorlangan standart rangli birikma (etalon vazifasini o'taydi) olinib solishtiriladi.

Ta'kidlash joizki, tekshiriladigan muayyan eritma optik zichligi (D_{teksh}) dan tashqari, bir xil qalinlikda bo'lgan eritmalar uchun, standart eritmaning ham optik zichligi (D_{stand}) o'lchanadi. Etalon sifatida olinadigan bunday eritma tarkibi va unda erigan modda konsentratsiyasi oldindan ma'lum, albatta. Tekshiriladigan moddaning konsentratsiyasi odatda.

$$C_{\text{teksh}} = \frac{D_{\text{teksh}}}{D_{\text{stand}}} \cdot C_{\text{stand}}$$

tenglamasi orqali topiladi.

Analiz qilinadigan moddaning eritmadagi konsentratsiyasini nur tushayotgan eritma qalinligidan ham aniqlasa bo'ladi. Faraz qilaylik, biror bir moddaning turli miqdorda erigan, ya'ni konsentratsiyasi ikki xil bo'lgan 2 ta eritmasi bo'lsin. Birinchisining konsentratsiyasi S_1 , ikkinchisi S_2 , deylik. Tegishli holda nur tushayotgan eritma qalinliklari h_1 va h_2 , eritma ranglarining yorqinliklari \mathfrak{T}_1 va \mathfrak{T}_2 bo'lsin. Natijada, $\mathfrak{T}_1 = S_1 h_1$ va $\mathfrak{T}_2 = S_2 h_2$ deb yozish mumkin, ya'ni eritma rangining yorqinlik darajasi muayyan eritma konsentratsiyasi va qalinligi ko'paytmasiga to'g'ri proporsional.

Agar eritmalar rangi yorqinliklari bir xil bo'lsa, ya'ni $\mathfrak{T}_1 = \mathfrak{T}_2$ holat mavjud bo'lgan holatda, $S_1 h_1 = S_2 h_2$ bo'lishi muqarrar, albatta. Bordiyu, bir-biriga solishtirayotgan eritmalarining biri standart, ikkinchisi tekshirilayotgan eritma bo'lib, ammo ular rangi bir xil bo'lsa, yuqoridagi mulohazalarga asoslangan holda $S_{\text{teksh}} h_{\text{teksh}} = S_{\text{stand}} h_{\text{stand}}$ deb yozish mumkin. Bundan.

$$C_{\text{teksh}} = \frac{C_{\text{stand}} h_{\text{stand}}}{h_{\text{teksh}}}$$

tenglamasini yozsa bo'ladi, albatta. Shunday qilib, xulosa qilish ham mumkinki, standart eritma konsentratsiyasi ma'lum bo'lsa, eritmalar

qalinliklarini bilgan holda, analiz qilinadigan modda konsentratsiyasini aniqlash mumkin.

Amalda ko'plab moddalarning eritmalarida Buger-Lambert-Berqonunidan chetlashishlar ham kuzatiladi. Chetlashishlarga quyidagilar sabab bo'lishi mumkin:

1. Eritmada begona elektrolitlar bo'lganda, rangli modda molekula (yoki ion) larning ma'lum darajada deformatsiyalanishi. Buning natijasida eritmaning suyulishi va pirovard oqibatda, unga nurning yutilishi ham o'zgarishi muqarrar, albatta.

2. Eritmaning gidrotatsiya (solvatatsiya)lanishi uning nomutanosib tarzda suyulishi va pirovardda nur yutilishining o'zgarishiga olib keladi.

3. Eritmaning suyulganida nurni o'ziga yutuvchi modda zarralarning o'zaro ta'sirlashishlari ham so'zsiz o'zgaradi.

4. Eritma rN ning o'zgarishi ham nur yutilishga yutilishiga ta'sir ko'rsatadi. Buning sababi shundaki, talab darajasida rangli birikma hosil bo'lishi rN ga bog'liq. Jumladan, rN o'zgarishi bilan o'ziga nurni yutuvchi kompleks modda tarkibi ham o'zgaradi. Masalan, Fe^{+3} kationi sulfosalitsil kislotasi bilan turli rN qiymatlarida kamida uch xil tarkib va rangga bo'lyagan birikmalar hosil qilishi mumkin.

5. Nurni o'ziga yutadigan moddaning eritmada dissotsiatsiyalanishi yoki assotsiatsiyalanishi darajalariga bog'liq ravishda rangi o'zgarishi ham mumkin.

Yuqorida ifodalanganidek cheklanishlarni kamaytirish uchun analiz qilinadigan, shuningdek, standart moddaning ham eritmalarini aniq bir optimal sharoitida tayyorlash va analizlar o'tkazish maqsadga mavofiqdir.

Yuqoridagi holatlardan kelib chiqib, fotokolorimetrik analizlarni o'tkazish paytida, ayniqsa, quyidagilarga amal qilishi zarur:

1. Tekshiriladigan va standart moddalarning eritmaları bir xil sharoit va uslubda tayyorlanishi kerak, hatto, ishlatiladigan idish va vositalar ham bir xil bo'lmog'i maqsadga muvofiq. Bunda foydalaniladigan kimyoviy reagentlar tegishli tartib va ketma-ketlikda qo'shilishiga ham e'tibor bermoq kerak. O'zaro solishtiriladigan eritmalaridagi harorat va boshqa ko'rsatkichlar ham bir xil bo'lishi kerak.

2. Har kanday reaktivlar qo'shilishidan avval solishtirib o'rganiladigan ikkala eritma ham rangsiz bo'lmog'i zarur.

3. Agar tekshiriladigan modda tarkibida qandaydir aralashgan yot unsurlar bo'lsa, ular albatta satndart eritmada ham bo'lishi shart.

4. Kolorimetrik analiz qilinadigan eritma rangining yorqinlik darajasi yuqori ham, past ham bo'lmasligi kerak.

5. Kolorimetrik analizning bajarilishi vaqtida eritma rangi o'zgarmagan (barqaror) holatda bo'lishi zarur. Eritmalar tayyorlanishi bilanoq o'zaro ranglari bir-biriga solishtirilishi kerak.

6. Imkon darajasida kolorimetrik analizni tez bajarilishi maqsadga muvofiq hisoblanadi. Chunki, vaqt o'tishi bilan eritma rangini o'zgarishi yoki kishi ko'zining charchashi, aniq baholash mumkin bo'lmasligi ham amalda ko'p sinalgan.

7. O'zaro solishtiriladigan eritmalarning konsentratsiyalari ham belgilangan darajadan yuqori bo'lmasligiga alohida e'tiborni qaratish zarur. Ular o'rtasida farq ham keskin bo'lmasin. Shu kabi izohlarga ahamiyat berib, kolorimetrik kuzatuvlar o'tkazilsa, yaxshi natijalarga erishish mumkin.

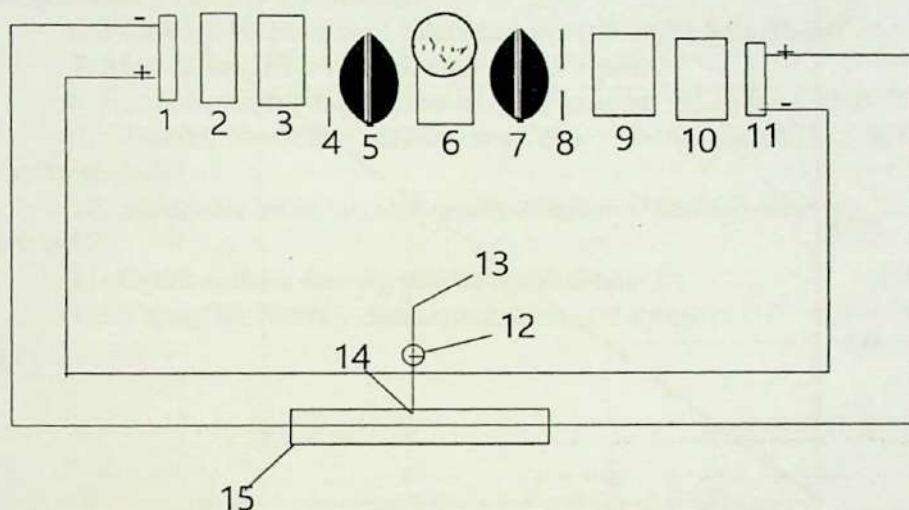
Bunda, oldin ta'kidlanganidek, eritmadan o'tgan nur fotoelementga tushib elektr tokini hosil qiladi. Hosil bo'lgan nur kuchi yorqinlik darajasiga bog'liq. Fotoelementda, ma'lumki, Se (selen elementi) bo'lib, unda $Se + h\nu = Se^+ + e^-$ (elektron) jarayoni amalga oshadi.

8-rasm. Fotokolorimetr sxemasi keltirilgan. Fotokolorimetr 2 xil: to'g'ridan-to'g'ri ta'sir etuvchi (1 ta optik yelkali) va differensial (2 ta optik yelkali) turlarda mavjud bo'lib, birinchisida 1 ta, ikkinchisida 2 ta fotoelement joylashgan bo'ladi.

Kolorimetrik usulning modda miqdorini aniqlash mumtoz kimyoviy usullardan ancha ustunligi mavjud bo'lib, birinchi galda, tezkorligi, aniqlik darajasi yuqoriligi va nisbatan amalga oishirish ishlarining oddiyiligini alohida ko'rsatib o'tamiz. Uning xususan, tuproq va o'simlik mahsulotlari har xil aralashma moddalar tarkib tuzilmalarini analizi uchun afzalligini, juda qo'l kelishligini alohida ta'kidlab o'tsa bo'ladi.

Endi qisqacha, amalda keng qo'llaniladigan fotokolorimetr asbob tuzilishi, uning asosiy qismlarini izohlash mumkin. Fotokolorimetr, fotoelementlar bilan jihozlangan optik asbob bo'lib, eritma rangi orqali eritmadagi modda konsentratsiyasi tezkor aniqlaniladi.

Fotokolorimetrik analizda, yuqorida ta'kidlangandek, rangli moddaning optik zichligi qiymati eritmadagi modda miqdori (ion miqdori) ga bog'liq. Buni 9-rasmdan ham ko'rish mumkin. Bunday bog'liqlik to'g'ri chiziq ko'rinishida ifodalanadi.



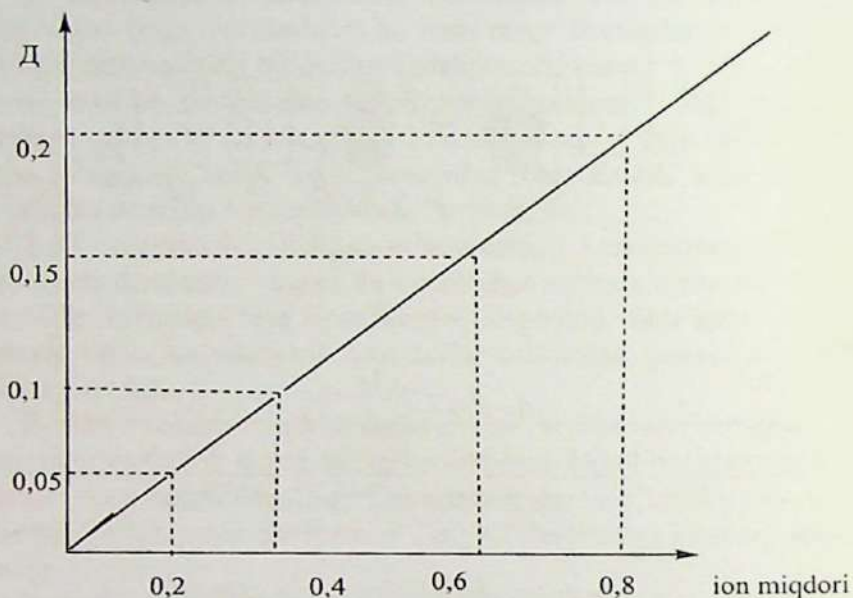
8- rasm. Fotokolorimetr sxemasi

- 1, 11 – fotoelementlar;
- 2, 10 – eritma solinadigan idish (kyuveta)lar;
- 3, 9 – nur filtrlari;
- 4, 8 – diafragmalar;
- 5, 7 – kondensatorlar;
- 6 – yorug'lik nuri manbai;
- 12 – galvanometr;
- 13, 14, – tutqich (klemma) lar;
- 15 – qarshilik o'lchagich.

Fotokolorimetrlarda, albatta yorug'lik nuri filtrlaridan foydalaniladi. Buning sababi, muayyan yorug'lik manбайдan chiqadigan nur turli xil to'liqin uzunliklariga ega bo'lgan nurlar majmuidan iborat. Eritma optik zichligi va u bilan bog'liq bo'lgan ionlar konsentratsiyasini aniq topish uchun nurni monoxromatlanadi, ya'ni ma'lum to'liqin uzunligiga ega bo'lgan nur tutami olinadi. Shu sabadan ham yorug'lik nuri fitrlanadi.

Yorug'lik nuri filtrlari qattiq yoki suyuq holatdagi moddalardan tayyorlanishi mumkin. Qattiq yorug'lik fitrlari har-xil rangdagi tiniq

plastinka shaklida tayyorlanadi. Filtrda, odatda, faqat rangli eritmadan o'ta oladigan to'liqin uzunligidagi nur o'tib, qolgani ushlab qolinadi. Yorug'lik filtrlaridan foydalanish fotokolorimetrni qo'llash imkonini ancha kengaytiradi.



9- rasm. Modda eritmasining optik zichligini ionlar miqdoriga bog'liqligi

Fotoklorimetrik analiz usulidan turli soha ilmiy laboratoriyalarida keng foydalaniladi. Shuni ham ta'kidlash kerakki, turli to'liqin uzunligiga ega bo'lgan nurlarni qo'llashga asoslangan zamonaviy optik analiz usullari hozirgi davr amaliyotida juda keng miqyosda ishlatiladi. Ular yordamida, nafaqat har xil moddalar tahlili, shuningdek, xilma-xil ilmiy-texnik tadqiqot ishlari ham bajariladi. Misol sifatida, ular jumlasiga atomabsorbsiya, UB, IQ va turli elektroskopiya, EPR va YaMR fizik tadqiq usullarini ko'rstatish mumkin. Mazkur usulning har biri xususida batafsil ma'lumotlar keyingi mavzularda bayon qilingan.

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Fizik-kimyoviy analiz asosida qanday fizik omillar yotadi? Sharhlang.

2. Fizik-kimyoviy analiz usullari bilan qanday ma'lumotlar qo'lga kiritiladi?
3. Fizik-kimyoviy analiz usullarining afzalligi nimada?
4. Optik usullar to'g'risida nimalar bilasiz?
5. Buger-Lambert-Ber qonunini sharhlab bering. Qonun tenglamasini qanday farqlanadi?
6. Fotokolorimetrik usul bilan qanday tajribalar bajariladi?
7. Moddalar nurlar ta'sirida qanday o'zgaradi?
8. Fotokolorimetrik analizda nimalarga amal qilish kerak?
9. Fotokolorimetrik analiz usulidan qaysi sohalarda keng foydalaniladi?
10. Moddalar eritmasining optik zichligi nimalarga bog'liq bo'ladi?
11. Optik zichlik qaysi birliklarda ifodalanadi?
12. Yorug'lik filtrlari nima maqsadda ishlatiladi?

III BOB. ELEKTROKIMYO VIY ANALIZ USULLARI KONDUKTOMETRIYA

Tayanch ilmiy ibora va atamalar

Elektrokimyoviy o'zgarish va jarayonlar; Moddalarning elektrokimyoviy analizi; fizik tushuncha, qonuniyat va qonunlar; Tok kuchi, kuchlanish va chastota; sarf qilingan tok miqdori; elektr o'tkazuvchanlik; solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik; o'tkazgich (eritma) elektr o'tkazish qarshiligi; Konduktometriya; Konduktometrik titrlash; ekvivalent yoki titrlash nuqtasi; titrlash chizig'i; ion (vodorod ioni – N^+) harakatchanligi; dissotsiatsiyalanish darajasi va doimiyligi (kontantasi); Uinston ko'prigi; Kolraush ko'prigi; Reostat; Reoxorod; elektr potensiali; yuqori chastotali titrlash; ionlar qutblanishi; cho'kma eruvchanlik ko'paytmasi; cheksiz elektr o'tkazuvchanlik.

3.1. Umumiy tushunchalar

Elektrokimyoviy analiz kimyoviy moddalarning elektrokimyoviy xossalari o'rganish asoslangan. Bir qator moddalarning eritmaları elektr tokini o'tkazishligi ko'pchilikka yaxshi ayon. Odatda shunday moddalar elektrolitlar deb ataladi. Ular orasida yuqori molekulali (polimer) lari ham bo'ladi, ana shunday birikmalarni polielektrolitlar deb yuritilishini ham bilib qo'yish kerak, albatta.

Shunday qilib, ta'kidlash kerakki, ko'plab elektrolit (polielektrolit) moddalarning, ayniqsa, ular eritmalarining elektr tokini o'tkazishini har tomonlama o'rganib, ular tarkibi va xossalari to'g'risida zarur ma'lumotlarni olish mumkin.

Elektrokimyoviy analiz turlari ko'p. Amalda qo'llaniladigan usul turlaridan qat'iy nazar, umumiy tarzda ta'kidlaganda, asosan quyidagicha analiz ishlari amalga oshiriladi.

1. Eritmalarning elektr o'tkazuvchanligi tahlil qilish (konduktometriya usuli).
2. Moddalarning elektrokimyoviy o'zgarishlarida sarf bo'ladigan elektr tokini o'lchab tahlil qilish (kulonometrik usul)
3. Mikroelektrodlar qutblanish jarayonlarini o'rganish (polyarografiya)

4. Muvozanat holatdagi elektrolitlar potentsiallari qiymatini aniqlash (potensiometriya)

5. Elektrokimyoviy jarayonlarni bajarib kimyoviy modda (birikma) larning ma'lum qismini ajratib olish («elektromiqdoriy» usul) va boshqalar

Mazkur barcha usullar negizida so'zsiz ma'lum fizik tushunchalar, qonuniyat va qonunlar yotadi. Ular to'g'risida gap borganda, birinchi navbatda, Faradey, Om, Kulon, Nernst kabi olimlarning ilmiy kashfiyotlari, yaratgan qonunlarini ko'rsatib o'tish kerak. Quyida bir qator qonun va qonuniyatlarining qisqacha tavsifini keltiramiz, masalan, Faradey kashf etgan muhim elektrokimyoviy konunlar mohiyati bilan tanishib chiqamiz.

Ta'kidlash joizki, Faradey qonuni asosan moddalarning kimyoviy elektrik xossalari o'rtasida chuqur bog'liqlik yotadi. Jumladan, ma'lum sharoitda elektrodlarda hosil bo'ladigan, aniqrog'i eritmadan ajralib chiqib elektrodga yopishadigan modda miqdori yoki u yoki bu turdagi elektrokimyoviy o'zgarishga uchragan modda miqdori eritmadan o'tgan elektr toki, tok kuchi, to'g'rirog'i, bunda sarf qilingan miqdoriga proporsional bo'ladi.

Boshqacha ifodalansa, Faradey qonuniga binoan, misol uchun elektrokimyoviy parchalanadigan modda miqdori (m), eritmadan o'tkaziladigan zaryad miqdori (W) va tok o'tish (yoki elektrokimyoviy jarayon bo'lish) vaqti (t) ga to'g'ri proporsional, ya'ni $m = W \cdot t$. Tok kuchi qiymati (I) va vaqt (t) ko'rsatkichlari ko'paytmasi ($I \cdot t$) esa, o'z navbatida sarf qilingan umumiy tok miqdori (W) ga teng bo'ladi, ya'ni $W = I \cdot t$.

Faradey aniqlagan boshqa bir qator qonuniyatga ko'ra, har xil moddalarning ekvivalent massasi elektrodarga amalga oshadigan, masalan, elektroliz jarayonida bir xil darajada sarf bo'ladigan elektr tokiga bog'lik ekan. Misol uchun, elektrodda 1 g-ekv miqdorda bir birikma (sof metall yoki modda) hosil qilish hamma vaqt bir xilda elektr toki sarfi bo'ladi va bu qiymat 96500 Kl (Kulon) ga teng. Fanda buni Faradey soni (F) deb yuritiladi. Aytilgan gaplar quyidagicha:

$$m = \mathcal{Q} \frac{I \cdot t}{F} \text{ va } m = \frac{\mathcal{Q} \cdot W}{F}$$

tenglamalar bilan ifodalanadi.

Bu yerda: m – elektordlarda ajralgan modda miqdori, g; I – tok kuchi, A; E – g·ekv (miqdor), F – 96500 Kl/mol (Faradey soni); W – zaryad miqdori, Kl.

Yuqoridagi qonuniyatlardan ko‘rinib turibdiki, masalan, elektroliz jarayoni vaqtida hosil bo‘ladigan kimyoviy modda (muayyan komponent) miqdori uning boshlang‘ich birikmasi ekvivalent massasiga to‘g‘ri proporsional bo‘lar ekan. Shunga o‘xshash qonun va qonuniyatlar elektrokimyoviy analizlarda muhim ahamiyat kasb etadi. Om qonuni shular jumlasidandir.

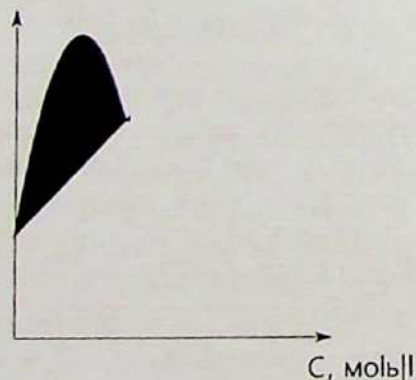
Om qonuniga ko‘ra, sistemadan o‘tadigan elektr tokiga ko‘rsatiladigan qarshilik o‘tkazgich uzunligi va uning ko‘ndalang kesimiga bog‘liq, ya‘ni:

$$R = \rho \frac{L}{S}$$

Bunda: R – elektr o‘tkazgich qarshiligi, om^{-1} ; L – o‘tkazgich uzunligi, sm; S – o‘tkazgich ko‘ndalang kesimi yuzasi, sm^2 ; ρ – o‘tkazgichning qarshilik bilan bog‘liq doimiyligi, solishtirma qarshilik, sm^{-1} . O‘z o‘rnida ta’kidlash joizki, «solishtirma qarshilik» (ρ) elektr toki o‘tadigan masofa – o‘tkazgich uzunligi 1 sm, uning ko‘ndalang kesimi 1 sm^2 ga teng bo‘lgandagi qarshilikdir.

Odatda, $W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} = \kappa \cdot \frac{S}{L}$. Bunda $\kappa = \frac{1}{\rho}$ bo‘lishi mumkin. κ –

grekcha «kappa» – solishtirma elektr o‘tkazuvchanlikni harakterlaydi, uning o‘lchami $\text{om}^{-1} \cdot \text{sm}^{-1}$.



10-расм. Эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини концентрацияга боғликлик диаграммаси

Har qanday modda eritmasining solishtirma elektr o‘tkazuvchanligi (κ) qiymati eritma konsentratsiyasining ortishi bilan dastlab

ko'payadi, so'ngra ionlar orasidagi oraliq masofa borgan sayin kichrayishi sabab, kamaya boshlaydi. Uni 10-rasmda ko'rsatilganidek chiziq bilan ifodalash mumkin.

Muayyan modda eritmasining elektr o'tkazuvchanligini aniqlash uchun, avval, «ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik» (λ) dan ham foydalaniladi. Uning ifodasi: $\lambda = \kappa/S$. Bunda λ – ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik; S – erigan modda miqdori (konsentratsiyasi – g·ekv.). Shunday qilib, ta'kidlash ham mumkinki, eritmaning ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi deb – tarkibida 1 g·ekv. elektrolit modda erigan, elektrodlar oralig'i 1 sm ga teng bo'lgan eritmali sistema elektr o'tkazuvchanligiga aytiladi, uning o'lchov birligi $\text{Kl}\cdot\text{om}^{-1}\cdot\text{sm}/\text{g}\cdot\text{ekv}$. Eritma konsentratsiyasini topish zarur bo'lganda, xususan, eritmaning solishtirma va ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari qiymatlari ma'lum bo'lgan holatlarda, yuqorida keltirilgan ifodalardan foydalaniladi.

Nihoyat, elektrokimyoviy analiz paytida Nernst tomonidan ishlab chiqilgan qonuniyat va tenglamalar ham keng qo'llaniladi. Nernst turli elektrolit eritmalarini tahlil qilib, muvozanat holatdagi elektrodlar potentsiallari (φ) elektrokimyoviy jarayon, jumladan, oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ishtirok qiladigan moddalar konsentratsiyasi (S)ga bog'liqligini aniqlab, quyidagi tenglamani tuzib chiqqan:

$$\varphi = \varphi_0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{C_{\text{oks}}}{C_{\text{qayt}}}$$

Bu yerda: φ – oksidlanish-qaytarilish potentsiali; φ_0 – normal (standart) elektrod potentsiali; R – universal gaz doimiysi, 8,31 J/mol/grad.; n – ion zaryadi (elektronlar soni); F – Faradey soni (96500 Kl); C_{oks} , S_{qayt} – oksidlovchi va qaytaruvchi modda konsentratsiyasi.

Mazkur tenglama Nernstning «elektrod potentsiali tenglamasi» deb yuritiladi. Bu haqda batafsil ma'lumot keyinroq bayon qilinadi.

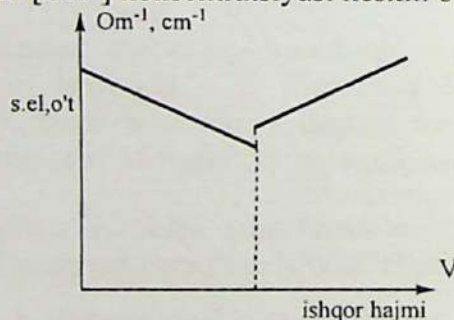
3.2. Konduktometriya usullari

Konduktometrik analiz usullarining bevosita (to'g'ridan-to'g'ri) va bilvosita (to'g'ridan-to'g'ri bo'lmagan) turlari mavjud, lekin har ikkalasining negizida muayyan modda eritmasining elektr

o'tkazuvchanligini aniqlash yotadi. Amalda, ta'kidlash kerakki, bilvosita usul – konduktometrik titrlash kengroq ishlatiladi. Shuning uchun u haqda batafsil ma'lumot beramiz.

Konduktometrik titrlash hajmiy analiz usullaridan hisoblanib, unda eritmaning neytrallanish nuqtasi, odatdagidek indikatorlar bilan emas, balki o'rganilayotgan eritma elektr o'tkazuvchanligini bosqichma-boqich o'lchab topiladi. Bundan tashqari, rangli yoki tiniq bo'lmagan (loyqalangan) eritmalarning ekvivalent neytrallanish nuqtasini amalda ishlatiladigan indikator birikmalar vositasida titrlab aniqlashning o'zi o'ta mushkul. Konduktometrik usul bilan eritma titrlanganda uning qandaydir sabab bilan loyqalanganligi yoki rangli bo'lishi elektr o'tkazuvchanligiga unchalik ta'sir eta olmaydi.

Yuqoridagilardan tashqari, mazkur usul bilan ancha murakkab tarkibli moddalar eritmaları, masalan, bir necha kislota aralashmasidan iborat bo'lgan sistemalarni analiz qilish va har bir kislota miqdorini aniq topish mumkin. Albatta, analiz tajribasi ishlari ma'lum bir tartib qoidalariga amal qilingan holatda olib boriladi. Dastavval, eritmadan ma'lum hajmda olib, konsentratsiyasi aniq bo'lgan ishqor eritmasi tanlanib, undan oz-ozdan qo'shib, hosil qilingan eritmalar elektr o'tkazuvchanligi o'lchanadi. Ishqor qo'shilgan sari, eritmada vodorod ioni $[H^+]$ nisbiy konsentratsiyasi doim kamayadi, shu bilan birga, elektr o'tkazuvchanlik ham pasayadi. Buni 11-rasmdagi diagrammadan ham ko'rish mumkin. Eritmada, ishqor qo'shib borilishi natijasida, titrlash nuqtasidan o'tilgandan keyin gidroksil ioni $[OH^-]$ konsentratsiyasi keskin ortishi muqarrar.



11-rasm. Konduktometrik titrlash chizig'i

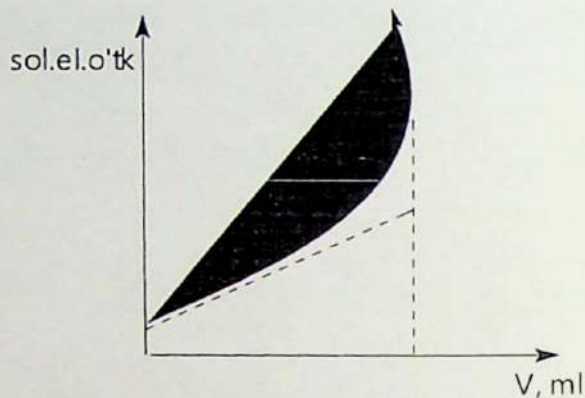
Manfiy zaryadli gidroksil ionlarining nisbatan tezkor harakatchanligi tufayli, eritma elektr o'tkazuvchanligi ham keskin ortishi aniq kuzatiladi. Ta'kidlash joizki, har xil ionlar harakatchanligiga doir bo'lgan ma'lumotlar, ayniqsa, muhim fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar qiymatlari tegishli ma'lumotlarda, odatda, jadvallarda berilgan bo'ladi, demak, bilib olish qiyin emas.

Eritmaning titrlash nuqtasida vodorod ioni $[H^+]$ va gidroksil ioni $[OH^-]$ miqdorlari minimum bo'lganligi uchun, darhaqiqat, elektr o'tkazuvchanlik ham minimum darajada bo'lishini anglash qiyin emas. Demak, xulosa tariqasida ta'kidlash mumkinki, minimum elektr o'tkazuvchanlik titrlash nuqtasini belgilaydi (11-rasm).

Konduktometrik titrlash usuli yordamida nafaqat kislota yoki ishqor, balki boshqa elektrolit birikma (tuz, oksidlovchi va qaytaruvchi kompleks hamda shunga o'xshash modda) eritmaları ham analiz qilinadi.

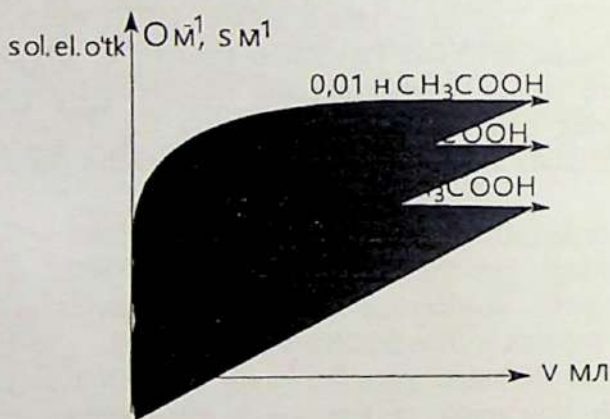
Shuni ta'kidlash joizki, ayrim hollarda titrlash chizig'i 11-rasmdagidek ko'rinishga ega bo'lmasligi ham mumkin. Masalan, eritmaning elektr o'tkazuvchanligi undagi ionlarning o'zaro ekvivalent qiymati (titrlash nuqtasi) ko'rsatkichidan keyin ham yuqori bo'lgan holatni ko'rsatsak bo'ladi. Jumladan, kumush nitrat ($AgNO_3$) eritmasini kuchli kislota – xlorid kislota (HCl) bilan yoki kuchsiz kislota (masalan, SN_3SOON)ni kuchli ishqor ($NaOH$) bilan titrlashni olib ko'ramiz. Bunda konduktometrik titrlash chizig'ining ko'rinishi 12-rasmdagidek shaklda bo'ladi. Rasmda keltirilgan titrlash egri chizig'i urinmalari kesishgan nuqtasi – ekvivalent (titrlash) nuqtasini belgilaydi.

Doim esda tutish kerakki, eritmalarıning elektr o'tkazuvchanligi nafaqat ulardagi ionlarning harakatchanligi, balki eritmani hosil qiluvchi kimyoviy moddaning dissotsilanish darajasiga ham bog'liq. Reaksiya paytida harakatchanligi yuqori bo'lgan ionlar, harakatchanligi nisbatan past bo'lgani bilan almashgan holatlarda ham, titrlash davomida dissotsilanish darajasining oshishi, elektr o'tkazuvchanlikning ortishiga olib keladi.



12-rasm. $\text{AgNO}_3 - \text{HCl}$, $\text{CH}_3\text{COOH} - \text{NaOH}$ va shunga o'xshash sistemalarning konduktometrik titrlash chizig'i.

Amaliyotda shunday holatlar ham bo'lishi mumkinki, konduktometrik titrlash amalga oshirilganida dastlab, eritmaning elektr o'tkazuvchanligi ma'lum darajagacha ortib, ekvivalent nuqtadan o'tgach, o'zgarmay qoladi. Buni 13-rasmdan yaqqol ko'rish mumkin. Unda kuchsiz sirka (SN_3SOON) va borat (N_3VO_3) kislotalarni ammiak eritmasi (NH_4OH) bilan titrlab olingan natijalar aks ettirilgan.



13-rasm. SN_3SOON ning 0,01 n va 0,1 n eritmalari, N_3VO_3 ning 0,01 n eritmasini NH_4OH bilan titrlash chiziqlari.

Harakatchanligi ancha yuqori bo'lgan vodorod $[H^+]$ ionining, harakatchanligi nisbatan past bo'lgan ammoniy $[NH_4^+]$ ioni bilan almashinishi eritma elektr o'tkazuvchanlik qiymatining kamayishiga olib kelmay, balki ortib, keyinchalik o'zgarishsiz qoladi. Rasmda ko'rsatilgan konduktometrik titrlash chiziqlaridan ko'rish mumkinki, sistemada nisbatan kam dissotsilangan sirka kislotasi, nisbatan yuqori dissotsilangan ammoniy asetat (CH_3COONH_4) ga aylanadi. Titrlash, pirovard oqibatida elektr o'tkazuvchanlik ortishiga olib keladi. Ekvivalent nuqtadan keyin qo'shilgan ammiak eritmasi elektr o'tkazuvchanlikka ta'sir ko'rsatmaydi, ya'ni o'zgarishsiz qoladi. Borat kislotasining eritmasi titrlanganda ham xuddi shunday holat kuzatiladi.

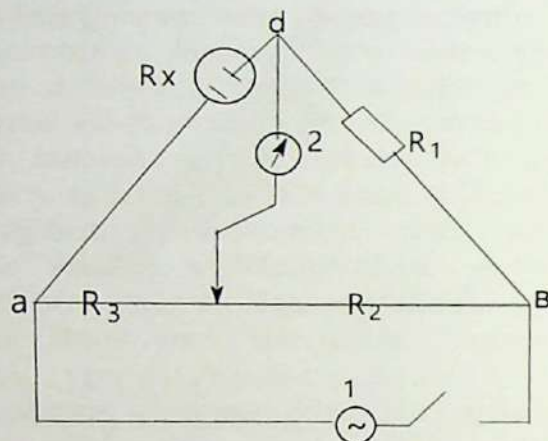
Konduktometrik titrlash olib borilganda neyrallash, cho'kmaga tushirish, kompleks birikma hosil qilish usullaridan foydalanish mumkin. Ammo barcha holatda titrlash chizig'ining ko'rinishi kislotada asoslarda ularning dissotsiatsiyalanish doimiyligi (K), cho'kmalarning eruvchanlik ko'paytmasi, kompleks birikmalarning dissotsiatsiya doimiyligi va titrlovchi modda konsentratsiyasi (S) ga bog'liq.

Konduktometrik titrlash usuli bilan kuchli va kuchsiz kislotalar, galoidli tuzlar va ularning aralashmalari, shuningdek, boshqa bir murakkab birikmalar eritmaları analiz qilinadi. So'nggi holatlarda titrlash chizig'ida ikki va undan ortiq ekvivalent (titrlash) nuqtalari hosil bo'ladi. Bunda birinchi nuqta kuchli kislotada yoki qiyin eriydigan cho'kmaga tegishli bo'ladi. Kuchsiz kislotada yoki eruvchanligi yuqori bo'lgan cho'kmaning miqdorini aniqlash birinchi va ikkinchi ekvivalent nuqtalarini hosil qilishda sarf bo'lgan titrlovchi reagent hajmlari farqi orqali amalga oshiriladi.

Eritmalar elektr o'tkazuvchanligini o'lchash tartibi.

Konduktometrik titrlashda turli xil eritmalar qarshiligini maxsus asbob –konduktometrlar vositasida amalga oshiriladi.

Ta'kidlash joizki, elektr o'tkazuvchanlikka teskari bo'lgan ko'rsatkich, bu elektr toki o'tadigan o'tkazgich (bizda eritma) ning qarshiligi (R) hisoblandi. Uni aniqlab, topilgan qiymatga qarab ham «elektr o'tkazuvchanlik» to'g'risida ma'lumotga ega bo'lish mumkin. «Qarshilik» ni aniqlash uchun qo'llaniladigan moslama odatda, «Uinston ko'prigi» deb ataladi, eritmalarda esa «Kolraush» dan foydalaniladi (14- rasm). Rasmda ko'rsatilganidek, mazkur moslama 4 qarshilik, yelksidan iborat bo'lib



14- rasm. Kolraush ko'prigi

R_x – o'rganilayotgan eritma qarshilishi,
 R_1 - qiymati ma'lum qarshilik (doimiylik),
 R_2 - av reoxloridning dv qismi qarshilik,
 R_3 - reoxloridning da qismi qarshilik

O'zgaruvchanlik tok manbai (1) dan beriladigan tok sezgir galvonometr (2) orqali aniqlanadi. Reoxloridning so'rg'ichi (d) ni chap yoki o'ngga surib galvanometrning «O» ko'rsatkichi belgilanadi. Aynan shu holatda a va d nuqtalar potentsiallari bir xil qiymatga ega bo'ladi va ad reoxlorid qismida tok o'tmaydi. Bu, Kirxgof qonuniga binoan, quyidagicha tenglamalar bilan ifodalanadi:

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_2}{R_3}, R_x = R_1 \cdot \frac{R_3}{R_2}. \quad \text{Нихоят } W_x = \frac{1}{R_x}$$

$$W_x = \frac{R_2}{R_1 \cdot R_3} \quad \text{deb yozish ham mumkin. Demak, } R_1, R_2, R_3$$

qiymatlari ma'lum bo'lsa, tekshirilayotgan eritmaning elektr o'tkazuvchanligi (W_x) ni aniqlash mumkin bo'ladi.

Amalda konduktometriyada muayyan sistema (eritma) elektr o'tkazuvchanligi ma'lum temperaturada topish zurrur bo'ladi. Ko'pincha, platina (Pt) metali bilan qoplangan elektrodlar bilan ishlashga to'g'ri keladi. Buning uchun platinaning vodorod xloriddagi 3 % li va qo'rg'oshin asetatning 0,02-0,03 % li eritmalaridan foydalaniladi. O'lchash olib boriladigan idish, elektrodlar bilan birga yuqoridagi eritma bilan to'ldiriladi va undan doimiy tok o'tkaziladi.

Har minutda qutblarni almashtirib, 5-10 minut davomida elektroliz qilinadi.

Shuni ham ta'kidlash joizki, eritmalar elektr o'tkazuvchanliklari, xususan ekvivalent yoki solishtirma elektr o'tkazuvchanlikni aniqlashda dastavval, konduktometrik idishning o'ziga xos doimiyligini ham hisobga olish zarur bo'ladi. Buning uchun tajriba o'tkaziladigan idish kalibrlanadi. Shu maqsadda kaliy xlorid (KCl) eritmasidan foydalaniladi. Quyidagi jadvalda kaliy xlorid tuzining har xil konsentratsiyali eritmalar uchun turlicha haroratdagi elektr o'tkazuvchanligi qiymatlari keltirilgan.

1- jadval

Kaliy xlorid (KCl) eritmasining har xil konsentratsiya va temperaturadagi solishtirma elektr o'tkazuvchanligi

Harorat, °S	Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik (χ) $\text{om}^{-1}, \text{sm}^{-1}, 10^2$		Harorat, °S	Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik (χ) $\text{om}^{-1}, \text{sm}^{-1}, 10^2$	
	1n KCl erit.	0,1 n KCl		1n KCl erit.	0,1 n KCl
0	6,641	0,715	15	9,213	1,066
5	7,414	0,822	20	9,778	1,116
10	8,319	1,033	25	10,016	1,164

Tajriba o'tkaziladigan qurilma doimiyligini aniqlash uchun ma'lum konsentratsiyali kaliy xlorid tuzi eritmasini termostatga joylashtirib, muayyan haroratda, «Kolraush ko'prigi» moslamasidan foydalanib, elektr o'tkazuvchanlik o'lchanadi. 1-jadvalda ko'rsatilgan, tegishli konsentratsiyadagi eritma solishtirma elektr o'tkazuvchanligi qiymatlari yordamida konduktometrik titrlash qurilmasining doimiyligi (K) quyidagi tenglama bilan topiladi: $K = R_x \cdot \chi = \frac{W_x}{\chi}$

Konduktometrik titrlash usulida analiz olib borilganda, tajriba uchun masalan, eritmalar tayyorlanganda, ishlatiladigan erituvchi modda-suvga ham katta e'tibor berish kerak. Xususan, bidistillatdan foydalanish maqsadga muvofiq. Analizda qo'llaniladigan suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanlik ko'rsatkichi, ya'ni $\chi = 2,10^{-6} \text{om}^{-1}$,

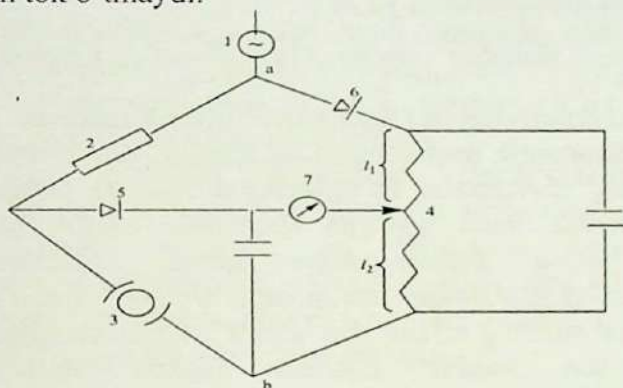
sm^{-1} atrofida bo'lishi kerak. Eritma konsentratsiyasi ma'lum me'yorda, yuqori ham, emas past darajada bo'lmasligi kerak.

Konduktometrik titrlash usulining «yuqori chastotali titrlash» turi ham mavjud. Bu usul bilan analiz ishlari bajarilganda, tekshiriladigan eritma yuqori chastotali elektr manbaidan foydalanishga mo'ljallanadi. Eritmadagi ionlar oddiy chastotali o'zgaruvchan elektr toki ta'sirida, odatda, bir maromda tebranma harakatda bo'lishi aniq. Agar tok chastotasi ortsa, so'zsiz, tebranish chegarasi borgan sari torayib, piravord natijada qo'zg'almas holatda bo'lishi muqarrar. Yuqori chastotali elektr ta'sirida esa, eritmadagi ionlar ma'lum darajada deformatsiyalanishi, shakli o'zgarishi mumkin. Ana shunday paytda ionlarning «deformatsion qutblanishi» kuzatiladi bundan tashqari qutblangan molekulalar yuqori chastota ta'sirida o'z o'qi atrofida aylanishi mumkin va bu holat orientatsion qutblanish deyiladi. Zaryadlangan ion (zarracha)larning ma'lum darajada o'zaro siljishlari, ya'ni juda qisqa vaqt oralig'ida tok (oqimi) paydo bo'lishi holati kuzatiladi.

Ta'kidlash joizki, yuqori chastotali elektr toki yoki maydoni ta'sirida, nafaqat ionlarning qutblanishi va ularning elektr tokini o'tkazish, balki mazkur eritmaning dielektrik xossaga va magnitga moyillik ko'rsatkichlariga ham ta'sir qiladi. Shu sabadan ham, yuqori chastotalik konduktometrik titrlashni qo'llaganda, eritma elektr o'tkazuvchanligi bilan qatorda uning dielektrik va magnitga moyillik ko'rsatkichlari ham o'zgarishlarini baholash ham maqsad qilib qo'yildi.

Yuqori chastotali titrlash qurilmasida eng muhim vosita yuqori chastotali tebranishni hosil qiladigan generator hisoblanadi. Tajribalar o'tkazib shu narsa aniqlanganki, eritmaning ekvivalent nuqtasini 25-30 MGs chastotali elektr toki yordamida nisbatan oson topish mumkin. 15- rasmda yuqori chastotali konduktometrik titrlash vositasining sxemasi ko'rsatilgan, u «Kolraush ko'pirigi» ga o'xshaydi tajriba vaqtida, sxemada ko'rsatilgan qurilmaning a,b qismlariga yuqori chastotali tok beriladi. Uning bir yelkasida tajriba olib boriladigan idish (3-yacheyka) va l_2 – reostat qismi joylashgan, ikkinchi yelkasida esa qarshilik (2) va reostatning l_1 qismi bor. Kompensatsiya paytida a va b (qurilma qismlari tutash) nuqtalarning potentsiallar qiymatlari bir-biriga teng bo'ladi, ya'ni sxemaning

diagonalidan tok o'tmaydi. 7-mikroampermetrdan 5 va 6 diodlarda to'g'rilangan tok o'tmaydi.



15-rasm. Yuqori chastotali konduktometrik titrlash qurilmasi sxemasi

Mazkur qurilma vositasida konduktometrik titrlashni ikki usulda amalga oshirish mumkin: reostat (4) so'rig'chi ma'lum bir holatda qo'zg'almasdan ushlab turilib, mikroampermetrni boshlang'ich («O») ko'rsatkichga keltirilib, reostatning I_1 df I_2 qismlari qiymatlarini aniqlash orqali olib boriladi. Ikkala holatda ham titrantning hajmi bilan tok kuchi yoki reostatning I_1 df I_2 qismlari nisbati orasida bog'liqlik diagrammasidan ekvivalent nuqta, ya'ni titrlash nuqtasi topiladi.

Konduktometrik titrlash usuli bilan, shuningdek, kislota va asoslarning elektr o'tkazuvchanligini aniqlab, ularning dissotsiatsiyalanish (eritmada ionlarga ajralish) konstantalarini ham topish mumkin. Shu kabi tajribalar quyidagicha amalga oshiriladi: dastavval, kuchsiz asos (masalan, NH_4OH) ning har xil konsentratsiyali masalan 0,0001-0,1 g-ekv/l oralig'ida eritmaları tayyorlanib, ularning ekvivalent elektr o'tkazuvchanliklari o'lchanadi. Bunda, albatta, erituvchi sifatida suvning o'zini elektr o'tkazuvchanligi ham hisobga olinadi. O'rganilayotgan eritma uchun ma'lumotnomalarni beriladigan ionlar elektr o'tkazuvchanligi qiymatlaridan foydalanib, cheksiz ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik (χ_∞) topiladi.

Har bir konsentratsiyali eritma uchun muayyan (o'rganilayotgan) moddaning elektrolitik dissotsiatsiyalanish darajasi (α) aniqlaniladi.

Buning uchun tajribada topilgan ekvivalent elektr o'tkazuvchanlik qiymatlaridan foydalaniladi, ya'ni

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_{\infty}}, \text{ shundan so'ng } K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C \text{ tenglamasi orqali}$$

dissotsiatsiya doimiyliги (K) qiymatlari hisoblab topiladi.

Konduktometrik usul yordamida, kam eruvchi cho'kma holiday birikmalarning eruvchanlik ko'paytmasini aniqlash mumkin. Buning uchun dastavval, hosil qilingan cho'kmani ajratib olingan olib, yaxshilab yuvib tozalangandan keyin, solishtirma elektr o'tkazuvchanligi χ_0 oldindan suvga solib eritiladi va cho'kma modda bilan tuyingan suvning solishtirma elektr o'tkazuvchanligi α topiladi. Tekshirilayotgan modda eritmasi cheksiz ekvivalent elektr o'tkazuvchanligi (λ_{∞}) qiymati (ma'lumotnoma-jadvaldan olingan) dan foydalanib, eruvchanlik $S = \frac{100\alpha}{\chi_0}$ orqali hisoblab topiladi.

O'rnida ta'kidlash joizki, binar cho'kmalar eruvchanlik ko'paytmasi (EK) $EK = S^2$ ko'rinshida belgilanadi.

Xulosa qilib, ta'kidlash mumkinki, turli uslubdagi konduktometrik analizlar kimyo sanoati va boshqa sohalar, shu jumladan, oziq-ovqat sanoati, qishloq xo'jaligi mahsulotlari (turli urug'lar, don, paxta) namligini, turli qayta ishlash, turli xil tarmoq laboratoriyalarida modda va mahsulotning ko'plab fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarini baholash uchun keng qo'llaniladi. Ular bilan, shuningdek, tuproqlar tarkibida mavjud tuzlar miqdori, tabiiy suvlarning minerallanganlik darajasi va hokazolar baholanadi. Demak, konduktometrik analizlar zamonaviy usullar majmuiga kiradi.

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Moddalarning elektrokimyoviy xossalari va elektr toki ta'sirida o'zgarishini izohlab bering?
2. Necha xil elektrokimyoviy analiz usullari mavjud? Ular qanday nomlanadi?
3. Elektrokimyoviy analiz asoslari qanday tashkil qilinadi?
4. Qanday kimyoviy birikmalar eritmaları o'zlaridan elektr tokini o'tkazadi va buning negizida nimalar yotadi?
5. «Elektrolitik dissotsiatsiya» degani nima va u qanday ko'rsatkichlar bilan harakterlanadi?

6. Necha xil elektr o'tkazuvchanlik mavjud? Har birini sharhlab bering.

7. «Konduktometrik analiz» usuli negizida nimalar yotadi? Bunday analizning qanday afzalliklari bor?

8. «Konduktometrik titrlash» usuli, «titrlash chizig'i», «titrlash nuqtasi» kabi ilmiy tushunchalarni izohlang.

9. Kimyoviy moddalar eritmalarining «elektr o'tkazuvchanligi» ko'rsatkichlarini tajribada aniqlash qanday tartibda amalga oshiriladi?

10. «Uinston ko'prigi» va «Kolraush ko'prigi» kabi konduktometrik analiz o'tkazish vositalari haqida nima bilasiz?

11. Yuqori chastotali konduktometrik titrlash usuli va unga tengishli qurilma xususida ma'lumot bering.

IV BOB. KULONOMETRIK ANALIZ USULI

Tayanch ilmiy atama va iboralar

Elektrokimyoviy jarayon; elektroliz; oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi; mikroampermetr; elektrod va mikro elektrod; simob amalgamasi; kulonometrik titrlash; Kulonometrik «miqdoriy hajmiy» va «titrlovchi» vositalar; g'ovaksimon tuzilma; o'zgaruvchan va o'zgarmas tokga asoslangan kulonometrik analizlar; ion generatsiyasi; Sarflangan elektr tok miqdori.

4.1. Umumiy ma'lumotlar

Turli xil birikmalarni analiz qilishga keng miqyosda qo'llaniladigan elektrokimyoviy usullardan yana biri – Kulonometrik analiz usulidir. Bu usulning negizida, odatda, tekshiriladigan modda eritmasining elektroliz jarayoniga uchratilishi yotadi. Bunda elektr toki ta'sirida qarama-qarshi zaryadli ionlarga parchalanadigan muayyan kimyoviy birikmaning oksidlanish-qaytarilish reaksiyasiga uchrashi kuzatiladi. Tajribada hosil bo'lgan yangi tur moddalar bilan birgalikda, elektroliz jarayoni vaqtida sarf bulgan elektr toki miqdori aniqlanadi.

Kulonometrik analiz ishlarini bajarishda Faradey qonuniga binoan yaratilgan.

$$M = \frac{I}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot \tau \cdot t \quad \text{ёku} \quad M = \frac{I}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot Q$$

tenglamalardan keng foydalaniladi. Mazkur tenglamalardagi ko'rsatkich quyidagi mohiyatga ega, ya'ni: M - analiz qilib topiladigan kimyoviy element (yoki uning ioni) miqdori, g; $F = 96500$ Kl/mol (Faradey soni); A - aniklanadigan element atom massasi; n - element yoki ionning elektrokimyoviy oksidlanish yoki qaytarilishi vaqtida ishtirok etadigan elektronlar soni; I - tok kuchi, A; t - elektroliz jarayoniga ketgan vaqt, sek; Q - elektroliz jarayoni uchun sarf bo'lgan zaryad miqdori, Kl.

Yuqoridagilardan shunday xulosaga kelish ham mumkin: agar elektrolizga uchraydigan eritma konsentratsiyasi yoki aniqrog'i ajralib chiqqan modda miqdori hamda sarf qilingan elektr toki miqdori ma'lum bo'lsa, u holda yuqoridagi tenglamalardan oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida elektronlar sonini hisoblab topish mumkin.

Bu bevosita, ya'ni «to'g'ridan-to'g'ri Kulonometrik usul» hisoblanadi. Mazkur keltirilgan tenglamalar orqali, shuningdek, Kulonometrik analiz usulining sezgirlik (aniqlik) darajasini ham baholash qiyin emas. Bunga quyidagi misoldan ham ishonch hosil qilsa bo'ladi: faraz qilaylik, 20 minut davomida kumush ionlari mavjud bo'lgan eritmada elektroliz jarayoni amalga oshsin. Bunda kumush ionining qaytarilish reaksiyasi, ya'ni $Ag^{++} + e^{-} \rightarrow Ag^0$ amalga oshadi. Agar 10^{-6} A tok sarf bo'lsa, 1 mkg (10^{-6}) sof kumush metali hosil bo'ladi.

Hozirgi fan-texnika nihoyatda rivoj topgan davrda juda kuchsiz (10^{-7} - 10^{-7} A) toklarni o'lchaydigan elektr asboblari – galvanometrlar yaratilganini ham ta'kidlash mumkin. Bu va boshqa yutuqlarni e'tiborga olib, shunday xulosa qilish mumkin: kulonometrik usul tekshirilayotgan har qanday kimyoviy moddaning 100, hatto, 1000 mkg miqdoridan kam ulushini ham aniqlash imkoniyatiga ega. Ana shunday holatdan kelib chiqib ham qayd zarurki, Kulonometrik analiz olib borilganda elektr tokining faqat elektrokimyoviy jarayon uchun sarf bo'lishiga, ya'ni boshqacha har xil qo'shimcha jarayonlarni omalga oshmasligiga asosiy e'tiborni qaratmoq kerak.

Kulonometrik usul vositasida xilma-xil elektrokimyoviy jarayonlarni tahlil etish mumkin. Ko'p analizlarda, moddalarning oksidlanish-qaytarilish reaksiyalariga uchratib, ayniqsa, metall kationlari qaytarilishi bilan, sof metallar hosil qilinadi, aniqrog'i, ajratib olinadi. Mazkur usul bilan amalda mis (Su), qo'rg'oshin (Pb), kadmiy (Cd), Vismut (Bi) kabi ko'plab turdagi metallarni tutgan birikmalar analizlari samarali amalga oshiriladi. Bunda, simobli elektrodlardan (katod) ko'p foydalaniladi. Chunki simob amalgamasining hosil bo'lishi bir talay metallarning elektrolitik ajratilishini ancha osonlashtiradi. Ikkinchi tomondan esa, sof simob metalida vodorod gazi (N_2) ning ajralishi nihoyatda qiyinligi sabab, suvli eritmalarda suv molekulari elektrolizi (parchalanishi) ham amalga oshmaydi.

Darhaqiqat, yuqorida ko'rsatilgan usul yordamida har xil metall kationlari aralashmalarini analiz qilish mumkin. Shuni ham ta'kidlash joizki, tekshiriladigan muayyan eritma kulonometrik analizda elektrolizga uchraganda, dastavval, elektromusbat element (metall)lar, undan keyin elektromanfiy elementlarni ajratish mumkin bo'ladi.

Boshqa bir turdagi kulonometrik analizlarda dastlab elektroliz natijasida ajralgan (qaytarilgan) metallarni eritmadagi anodda oksidlanish qo'llaniladi. Bunda sarf bo'lgan tok miqdorini aniqlash usulning asosiy vazifasi hisoblanadi. Odatda, $Me \rightarrow Me^{n+}$ ne jarayonini bo'ladi, albatta.

Kulonometrik analiz yana shunday turlari ham mavjudki, ular vositasida bir vaqtning o'zida eritmadagi ionlarning oksidlash va qaytarish reaksiyalari, ya'ni $Me^{n+} + me^- \rightarrow Me^{(n-m)+}$ orqali amalga oshirilib, olingan natijalar tahlil qilinadi. Aniq misol keltiramiz: 2 valentli temir (Fe^{2+}) tok yordamida 3 valentli (Fe^{3+}) gacha oksidlab aniqlanadi, ya'ni $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + ye^-$ xuddi shuningdek, mishyakni aniqlash ham AsO_2^- ionlarining AsO_4^{3-} ko'rinishigacha oksidlanishiga asoslangan.

Yuqoridagidek uslubda uran, vanadiy, xrom, surma kabi qator metallarning ionlarini ham kulonometrik analiz paytida oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi asosida aniqlash mumkin. Bulardan tashqari, ko'plab organik moddalar ham, masalan askorbin va pikrin kislotalari, novokain, oksixinolin va hokazolarning elektrokimyoviy oksidlanish va qaytarilish jarayonlariga uchratilib ham o'rganiladi.

Barcha kulonometrik analizlarda elektr toki faqat tekshirilayotgan moddaning oksidlanish va qaytarilish uchun sarf bo'lishi kerak.

Ayrim hollarda, aniqlanayotgan modda va elektrokimyoviy reaksiyalar tufayli sodir bo'ladigan birikmalarning o'zaro ta'sirlashuvi ham kuzatilishi mumkin. Misol uchun, seriy (Se) ionlari analizini olib ko'raylik.

Kulonometrik analiz paytida elektrokimyoviy jarayon va bunda amalga oshgan oksidlanish-qaytarilish reaksiyalari tufayli, 4 valentli seriy (Se^{+4}) 1 ta elektron qabul qilib, 3 valentli holatgacha qaytariladi:

$Se^{4+} + e^- \rightarrow Ce^{3+}$ Reaksiya davomida Se^{4+} uzluksiz kamayib, shu bilan bog'liq tok o'tishi ham qiyinlasha boradi. Tekshirilayotgan eritmada Fe^{3+} bo'lishi muqarrar. Aks holda, katodda analiz natijasiga salbiy ta'sir qiluvchi vodorod ionining qaytarilishi reaksiyasi amalga oshirilishi mumkin: $2N^+ + 2e^- \rightarrow N_2$. Buning oqibatida esa, eritmadan o'tgan tok orqali eritmada mavjud bo'lgan seriy (Se) ionlarining aniq miqdorini analiz qilish imkoni bo'lmaydi. Demak, sistemada Fe^{3+} bo'lishi shart. Shuni ta'kidlash kerakki N^+ ga qaraganda, Fe^{3+} ionlar ancha yengil qaytarish reaksiyasiga uchraydi. Natijada, suvning

parchalanishi (elektroliz) va vodorod gazi ajralishi kuzatilmaydi, demak, reaksiya (jarayon) ga ortiqcha elektr toki sarf ham bo'lmaydi.

Xulosa qilish mumkinki, mazkur sharoitda kulonometrik analiz o'tkazilganda katodda $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ bo'ladi. Hosil bo'ladigan Fe^{2+} ionlar esa, darhol sistema (eritma) dagi Se^{4+} ionlari bilan kimyoviy reaksiyaga kirishadi.



Demak, bir vaqtda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi amalga oshiriladi. Bunda sarf bo'lgan tokning miqdori Se^{4+} ionlarining qaytarilishiga doim mutanosib. Fe^{3+} ionlari esa, mazkur sharoitda katoddagi elektronlarning Se^{4+} ionlariga yetkazilib berilishida vositachi vazifasini bajaradi.

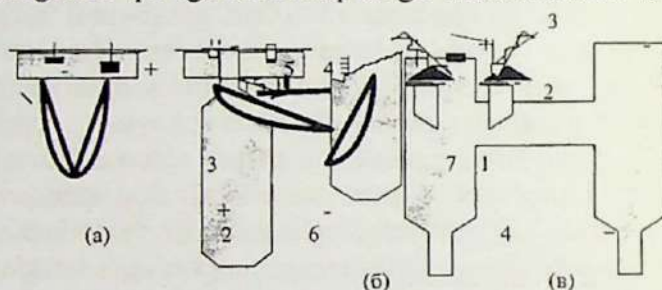
Yuqorida bayon qilingan fikrlardan shu narsa ma'lumki, bo'lyaptiki, eritmada mavjud bo'lgan Fe^{+2} ionlari eritmaga maxsus qo'shilmagan. U kulonometrik analiz paytida amalga oshadigan elektrokimyoviy oksidlanish-qaytarilish jarayonlari natijasida sodir bo'ladi. Shuning uchun ham bu usulni kulonometrik titrlash deb yuritiladi. Amalda mazkur usuldan keng foydalaniladi.

Kulonometrik titrlashning odatdagi titrlash usulidan farqlanadigan ko'p tomonlari bor. Jumladan, bu usul bilan analiz ishlari olib borilganda, oldindan ishchi eritma tayyorlab, uning konsentratsiyasini aniqlash kabi ishlarga ehtiyoj qolmaydi. Shuningdek, oddiy sharoitda titrlash mumkin bo'lmaydigan moddalarni kulonometrik titrlash orqali nisbatan tez va aniq tahlil qilish mumkin. Har xil oksidlovchi moddalarni 2 valentli qalay (Sn^{+2}), 1 valentli mis (Su^{+}), 2 valentli xrom (Cr^{+2}) ionlarini eritmada generatsiyalab, oson aniqlasa bo'ladi. Xususan, qaytaruvchi komponentlar, ya'ni 3 valentli mish'yak (As^{+3}) va surma (Sb^{+3}), 2 valentli temir (Fe^{+2}), 1 valentli talliy (Tl^{+1}) kabilarni titrlashdi eritmada generatsiyalangan brom, yod, ferratsionid va shunga o'xshash moddalar juda qo'l keladi.

Yana ta'kidlash mumkinki, qaytarish potentsiallari har xil qiymatda bo'lgan va amalga oshadigan elektroliz jarayonining tugashini aniq belgilash mumkin bo'lgan eritmalar tarkibidagi oksidlovchi yoki qaytruvchi moddalar aralashmasini ham odatda kulonometrik titrlash usuli bilan nisbatan yengil aniqlanadi. Faradey qonuniga binoan boradigan elektrokimyoviy jarayonlari kulonometrik analiz qilish uchun turli xil amaliy uslublardan foydalanib, amalda

sarf bo'lgan elektr toki miqdorini aniq topish mumkin. Tajribalarni turli xil vositalar orqali bajarilishini quyidagilardan yakka ko'rsa bo'ladi. 16-rasmda sxematik tarzda ifodalanganidek, kulonometrik analizning miqdoriy (a), xajmiy (b) va titrlovchi (v) vositalari mavjud bo'lib, ulardan amalda keng foydalaniladi.

Odatda «miqdoriy» (a) kulonometr vositasida o'lchashlar olib borilganda katod, elektroliz paytida yengil ajraladigan metall (masalan kumush) tuzi eritmasi solingan g'ovaksimon devorli idishga o'rnatiladi. Anod va katod plastinkalar ham shu metallardan tayyorlangan bo'ladi. bunday kulonometrda katodga o'tirgan metallning og'irligi sarf qilingan tok miqdoriga mutanosib bo'ladi.



16-rasm. Kulonometrik vosita turlari

(a) miqdoriy: (b) hajmiy: (v) titrlovchi

Albatta katod va anod elektrodlar har bir analiz turida muayyan metallar(dan) tayyorlangan bo'ladi. Elektroliz jarayoni amalga oshgan paytda, sof metall tegishli ionining qaytarilishidan hosil bo'lib, katodga yopishadi. Uning miqdori sarf qilingan elektr tokiga muttanosib bo'ladi.

«Hajmiy» (b) kulonometrik analiz usuli, odatda, elektroliz jarayoni natijasida eritmada gaz moddasi hosil bo'ladigan holatlarda ishlatiladi (N_2 va O_2 hosil bo'lishida). Bunda hosil bo'lgan gazlarning hajmiy miqdorlari sarf bo'lgan tok miqdoriga bog'liqdir. «Hajmiy» (b) kulonometrik analiz platina elektrodlar kovsharlangan byuretka (1) tub qismida joylashtiriladi. Elektrodli idish (1) suv bilan to'lg'azilgan ancha katta idish (3) ning o'rta qismida o'rnatilgan bo'lib, undan unchalik uzoq bo'lmagan oraliqda termometr (4) osib qo'yilgan bo'ladi. Shuningdek, mazkur byuretka rezinali shlang (6) orqali kalibrlangan byuretka (7) birlashgan. (1) va (7) lardagi suyuqliklar balandliklari bir holatda saqlanib, elektr toki o'tkazilib, elektroliz

jarayoni amalga oshiriladi. Elektrokimyoviy jarayon tugagandan keyin, kran (5) buralib, hosil bo'lgan gaz chiqariladi, bir vaqtning o'zida, byuretk (7) ko'rsatuviga binoan gaz hajmi qayd qilinadi. Bunda aniqlangan gaz hajmi, normal sharoitga keltirilgan holda. Tegishli hisob-kitob ishlarida foydalaniladi va nihoyat sarf bo'lgan elektr toki miqdori ham topiladi.

Ma'lumki, odatda normal sharoitda 96500 Kl (Faradey soni) miqdorda sarflanganda, suv elektrolizi natijasida 11,2 l vodorod (N_2) va 5,6 kislorod (O_2) va 5,6 l kislorod (O_2) gazlari, jami 16,8 l gaz aralashmasi hosil bo'ladi. Ana shuni hisobga olib, 1 Kl tok sarf bo'lganda 0,1739 l gaz hosil qilinishini ham bilib olish qiyin emas. Demak, analiz davomida umumiy sarf bo'lgan elektr toki miqdorini oddiy arifmetik amallar bilan aniqlash qiyin emas, albatta.

«Titrovchi» (v) kulonometrik analiz mohiyatini vanadil ioni (VO^{2+}) ning vanadilsulfat eritmasi sharoitida oksidlanishi asosida anglab olish mumkin. Bunda: $VO^{2+} + 2H_2O \rightarrow VO_3^- + 4H^+ + ye^-$ kuzatiladi. Ana shunday elektrokimyoviy oksidlanish natijasida hosil bo'lgan vanadat (VO_3^-) ionining miqdori fenilantranil kislotasi (indikator) ishtirokida temir (II)-sulfat ($FeSO_4$) tuzining eritmasi bilan titrlab topiladi. Ta'kidlash joizki, normal sharoitda sarf bo'lgan 96500 Kl elektr toki 1000 ml hajmdagi temir (II)-sulfat tuzining 1 n eritmasiga ekvivalentdir. 1 Kl tokka 0,1 n eritmaning 0,104 ml hajmi to'g'ri keladi.

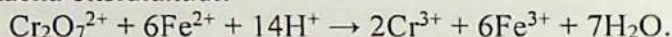
Tok kuchi o'zgarish bo'lganda qo'llaniladigan kulonometrik analiz. Mazkur usulda elektroliz jarayoni amalga oshirilishi paytida tok kuchi o'zgarish holda saqlanadi, jarayonning bajarilish vaqti sekundomer bilan aniq o'lchanadi. Sarf bo'lgan tok miqdori $Q = I \cdot t$ orqali aniqlanadi.

O'rganiladigan moddaning juda kichik miqdorini aniqlash kerak bo'lganda mazkur usuldan foydalanish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Uning sezgirligi ancha yuqori. Elektr zanjirida tok kuchini doimiy saqlash uchun elektroliz jarayoni o'tkaziladigan idishga, ketma-ket ravishda, 10000-25000 Om qarshilik ulanadi. Tok manbai kuchlanishi 100-200 volt oralig'ida. Elektroliz bo'ladigan sistemada eritmada mavjud bo'lgan ionlar konsentratsiyasining tok ta'sirida o'zgarishi bilan elektrodning kuchlanishi ham ortadi. Lekin bu, tok manbai kuchlanishini aytarlik darajada o'zgartirmaydi,

chunki u juda oz qiymatni tashkil qiladi. Shu sababdan ham, elektroliz davomida sistemada tok kuchi o'zgaras holda bo'ladi.

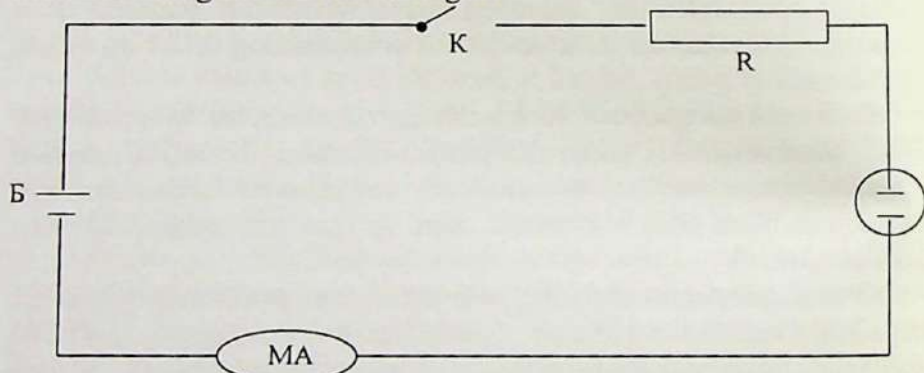
4.2. Kulonometrik analiz usuli bo'yicha o'tkaziladigan amaliy tajribalar va ularni bajarish tartibi

Misol tariqasida, 2 xil tajriba ish tartibini ko'rib chiqamiz. *Ikki valentli temir (Fe^{2+}) ionlarining elektrolitik generatsiyasi va xromat ionlarini kulonometrik titrlash.* Mazkur ish bajarilganda elektroliz jarayoni paytida tok kuchi o'zgaras holda bo'ladi. Bunda, dastlab, katodda Fe^{3+} ionlari elektrokimyoviy qaytariladi, ya'ni: $\text{Fe}^{3+} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$. Hosil bo'lgan Fe^{2+} ionlari bixromat anionlari ta'sirida 3 valentlikkacha oksidlanadi:



Ko'rinib turibdiki, bunda xrom ionlari qaytarilib, 3 valentli holatiga keladi. Ampermetr ko'rsatishiga qarab yoki indikator modda – fenilantranil kislotasini ta'sir ettirib, xrom ionining to'la qaytarilganiga ishonch hosil qilsa bo'ladi.

17-rasmda 2 valentli temir ionlari generatsiyasi hamda xrom ionlarining to'la qaytarilishini ta'minlaydigan kulonometrik usul moslamasining sxemasi ko'rsatilgan.



17-rasm. Fe^{2+} generatsiyasi va xromat ionlarini qaytarilishi bajariladigan kulonometrik titrlash moslamasining sxemasi

Bunda ishlatiladigan elektrodning ikkalasi ham bir xil – platinali elektrodlar eritmaga tushirilgan bo'ladi. Jumladan, 5 % li kaliy sulfat (K_2SO_4) tuzi eritmasiga anod tushirilib, bunda foydalaniladigan idish devorlari g'ovakli tuzilishdagi materialdan

tayyorlangan bo'lishini ta'kidlash zarur. U katod elektrodi o'rnatilgan nisbatan katta hajmli boshqa idishga joylashtiriladi. Katodli katta idishga analiz qilinadigan eritma quyiladi va elektrolizga uchratiladi.

Tajriba o'tkazish tartibi quyidagicha: elektroliz o'tkazishga mo'ljallangan nisbatan katta hajmli idishga 10-15 ml miqdorida 0,001 n kaliy bixromat ($K_2Cr_2O_7$) tuzining suvli eritmasi, 12 ml 18 n sulfat kislota (H_2SO_4), 10 ml 85 % li fosfat kislota (H_3PO_4), 5 ml 0,6 n temir ammoniy eritmalari va 3-4 tomchi 1 % li fenilantranil kislota (indikator) aralashmasi solinadi. Unga tushirilgan katod elektrodi to'la botirilgan holda bo'lishi uchun, zarur bo'lganda, suv qo'shilishi ham mumkin. Aynan shu sistema ichiga yuqorida ko'rsatilganidek o'zida anod elektrodini tutuvchi 5% li kaliy sulfat eritmasi solingan idish joylashtiriladi. Ana shunday qurilmaga tok berilib, elektrokimyoviy jarayon (elektroliz) amalga oshiriladi.

Tajriba boshlanishidan avval idishdagi aralashma sistemaga magnitli aralastirgich bilan 1-2 minut davomida ishlov beriladi. Elektr toki berilishi bilanoq, sekundomer vositasida, elektroliz jarayoni vaqti boshlanishi aniq belgilanadi. Rasmda ko'rsatilgan milliampermetr (MA) ko'rsatgan tok kuchi daftarchada qayd qilinadi. Ta'kidlash joizki, mazkur eritmaga 3-4 tomchi indikator (fenilantranil kislota) qo'shilgani sabab, u binafsha rangda bo'ladi. Shu rang yo'qolgunga qadar tok o'tkazilib tajriba davom ettirilishi kerak. Binafsha rangning yo'qolishi elektrokimyoviy reaksiyalar to'la amalga oshganligini ko'rsatadi. Demak, ishchi daftarda tajriba o'tgan vaqt hamda milliampermetr ko'rsatkichi yozib qo'yiladi.

Agar analiz uchun ishlatiladigan modda eritmasi oldindan biror bir rangga bo'yalgan bo'lsa, u holda, indikator qo'shilmaydi. Aynan shunday holatlarda o'rganiladigan sistemaga qo'shimcha, mikroelektrodlar vositasida, ko'zguli galvanometr ulanib, so'ngra tajriba o'tkaziladi. Mikroelektrodlarda 0,05-0,1 volt oralig'ida kuchlanish bo'lishiga e'tibor bermoq kerak. Ko'zguli galvanometr ko'rsatkichi sistemadagi xromat ionlar to'la-to'kis elektrokimyoviy qaytarilib bo'lgandan keyingina nul holatdan chetlanadi.

Yuqorida bayon qilingan har ikki tur tajribadan keyin, olingan natijalar, tenglama (1) dan foydalanilgan holda, hisob-kitob qilinadi. Jumladan, xrom ionlari uchun $M Cr^{3+} = \frac{52,0 \cdot 3 \cdot t}{3 \cdot 96500}$ deb yozish mumkin.

Bunda: $M Cr^{3+}$ – aniqlanishi kerak bo'lgan xrom ionini miqdori, g; 52

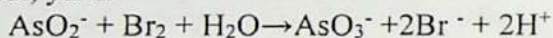
– xromning atom massasi; 3 – xrom ionining qaytarilishida ishtirok etadigan elektronlar soni; \mathfrak{I} – tok kuchi (milliampermetr ko'rsatkichi); 96500 – Faradey soni, Kl; t – elektroliz vaqti.

Brom elektrogeneratsiyasi orqali arseniy (mish'yak) ionlarini kulonometrik titrlash. Ushbu tajribani o'tkazish tartibi bundan oldingiga juda o'xshash. Farqi-g'ovaksimon nisbatan kichik hajmli idishga katod elektrodi joylashtirilib, analiz olib boriladigan asosiy idishga katod elektrodi joylashtirilib, analiz olib boriladigan asosiy idishda anod bo'ladi.

Dastavval, 3-4 % li kaliy bromid (KBr) tuzi eritmasini tayyorlab, so'ngra 1 g ammoniy xlorid (NH_4Cl) qo'shib eritiladi. Ana shu tarzda tayyorlangan eritma bilan katod joylashgan (g'ovaksimon devorlari bo'lgan) nisbatan kichik idishga to'ldiriladi.

Anod elektrodi bo'lgan, kulonometrik titrlash o'tkaziladigan asosiy idishga 100 ml hajmda tekshiriladigan eritma solib aralashtirib turilgan holatda, tarkibida 1-3 mg oralig'ida arseniy oksidi (As_2O_3) ni tutgan natriy arsenat ($\text{Na}_2\text{As}_2\text{O}_3$) tuzi eritmasi qo'shiladi. Ana shu tarzda tayyorlangan aralashma reaksiyaga tayyorlanadi.

Elektrokimyoviy jarayon boshlanishi bilan, anodda sof holda ajralgan brom $2\text{Br}^- \rightarrow \text{Br}_2 + 2e^-$ eritmadagi arsenit ioni (AsO_2^-) bilan o'zaro ta'sirlashadi, ya'ni



Ko'rinib turibdiki, arsenit ioni oksidlanib arsenatga aylanadi. Bu jarayon oxiriga borgach, anodda yana sof holda brom (Br_2) hosil bo'la boshlaydi. Shunday qilib, sistemada mikroelektrodlarda $\text{Br}_2 / 2\text{Br}^-$ oksidlanish-qaytarilish sodir bo'lib, ular orqali eritmadan tok o'ta boshlaydi. Buni ko'zguli galvanometr strelkasining nul ko'rsatkichidan siljishi bilan payqash mumkin. Aynan shu holat elektroliz oxiriga yetganligini ko'rsatadi. Shu paytda sekundomer to'xtatilib, milliampermetrning ko'rsatishi yozib olinadi. Analiz natijalari, xuddi yuqorigidagidek, hisob qilinadi:

$$M_{\text{AsO}_3} = \frac{74,92 \cdot \tau \cdot t}{4 \cdot 96500}$$

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Kulonometrik analizning ilmiy asoslari to'g'risida nimalarni bilasiz?
2. Necha xil kulonometrik analiz mavjud?
3. Kulonometriya so'zi qanday ma'noni bildiradi?

Ular bir-biridan qanday farqlanadi?

4. Kulonometrik analiz negizida qanday elektrokimyoviy reaksiyalar yotadi?

5. Oddiy titrlashda kulonometrik titrlash usulining farqi nimada?

6. Kulonometrik analizida e'tibor beriladigan qanday omillar bor? Nimaga ko'proq ahamiyat berish zarur?

7. Analiz vaqtida bo'ladigan elektr toki miqdorini aniqlash qanday usullari mavjud?

8. Kulonometrik analiz usulining «sezgirlik darajasi» nima? U qanday aniqlanadi?

9. Kulonometrik analizda qanday turdagi elektrodlardan foydalaniladi?

10. Kulonometrik analiz yordamida qanday moddalar tahlil qilinadi?

V BOB. POLYAROGRAFIYA USULI

Tayanch ilmiy ibora va atamalar

Polyar, polyarografiya; Qutblanish jarayoni; Elektrod, simob elektrodi; tok kuchi va kuchlanishi; qutblanish volt-amper chizig'i; to'liqin balandligi; qaytariluvchi ion; yarim to'liqin potentsiali; polyarografik to'liqin; chegaraviy-diffuziyali tok kuchi; ionning diffuziyali potentsiali; metal (yoki boshqa modda) ionlarining qaytarilishi – erkin atomlar sodir etilishi pog'inasimon to'liqin chizig'i; gidratlangan (yoki solvatlangan) ionlar; elektrod potentsiali qiymati musbat va manfiy potentsiallar; kuchlanish; kalibrlovchi grafik; standart eritma; eritmadagi ionlarning qaytarilish to'liqlari; elektrokimyoviy qaytarilish to'liqlari elektrokimyoviy qaytarilish; polyarografik to'liqin amplitudasi (balandligi); metallar polyarografiyasi; zinapoyali – pog'onali polyarografik to'liqin chizig'i; ionlarining komplekslanishi; koordinatsion bog'lar va bog'lanish; analiz usulining sezgirlik darajasi; elektrokimyoviy konsentrlash; katalitik toklar; eritmani suyultirish; monomerlar; monomerlar polyarografiyasi; ion birikmalarini polyarografik faollash; gidroliz yoki gidrolitik parchalash; Schiff asosi; Polimerlash va polimer moddalar polyarografiyasi.

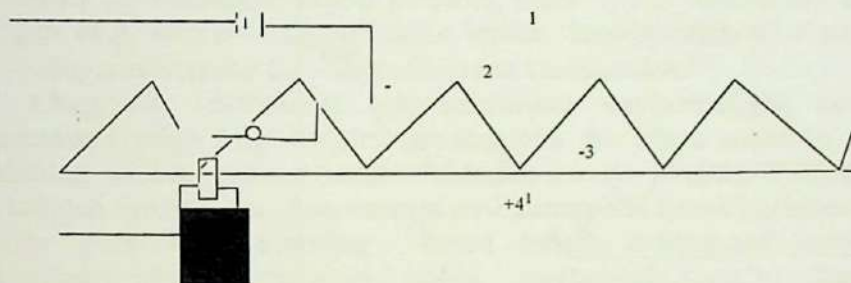
5.1. Usulning mazmun-mohiyati va ayrim umumiy tushunchalari

Ma'lumki, «polyar» - bu «qutb» degani. Mazkur elektrokimyoviy analiz «usulida «qutblanish» jarayonidan foydalaniladi. Boshqacha ifodalanganda polyarografik analiz usuli elektrolit eritmalaridan elektr toki o'tkazilganda eritmadagi kimyoviy modda molekularining qutblanishini o'rganishga asoslangan bo'lib, unda elektrodlar simob ustunlar ishlatiladi.

Polyarografiya analizi 1922 yili Ya.Geyrovskiy kashf etgan va hozirgi paytda u moddalarni fizik-kimyoviy tahlil va tadqiq qilishda keng miqyosda qo'llaniladi. Mazkur usul bilan, xususan, elektrod sirtida boradigan oksidlanish-qaytarilish va boshqa jarayonlar mexanizmi, bir qator muhim elektrokimyoviy ko'rstkich va doimiylar qiymatlari, ayrim elektrokimyoviy reaksiya (jarayon) lar kinetikasi, kompleks birikmalar hosil bo'lishi, ularga oid fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar va boshqa ko'p ilmiy-amaliy vazifalari o'z yechimini

topadi. Shuni ham alohida ta'kidlash zarurki, polyarografik analiz analitik kimyoda har xil organik va noorganik moddalarning sifat va miqdoriy tahlilida eng muhim zamonaviy usullardan hisoblanadi.

Polyarografik analiz, simob elektrodi (katod) vositasida, ayniksa, qaytariladigan metall ionlarini aniqlashda muhim ahamiyatga ega. Boshqa ko'plab usullardagidek, polyarografik analizda ham, muayyan eritmaga elektrod (katod va anod lar tushuntiriladi.



Bunda asosan simobli elektrodlar ishlatiladi. Ulardan biri, jumladan, katod vazifasini o'taydigan elektrod kapilyardan oqib tushadigan tomchilar o'taydi. Ikkinchi elektrod (anod) esa, katta yuza sirtiga ega bo'lgan maxsus idishga joylashtirilgan simobdan iborat.

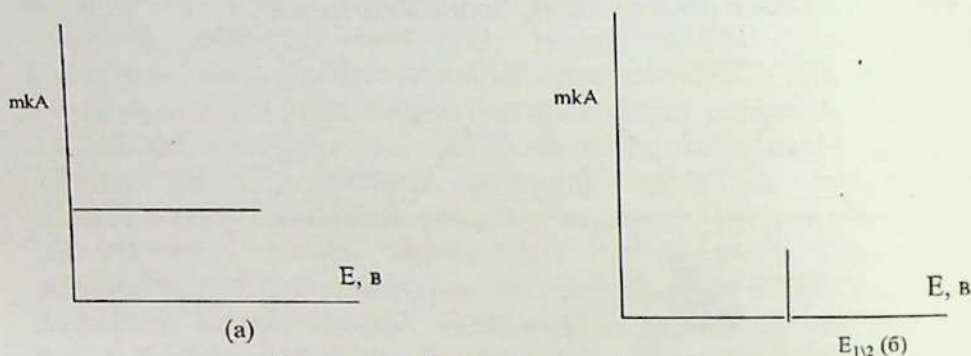
Polyarografiya analiz usulining sxema 18-rasmda ko'rsatilgan. Unda o'zgarimas tok manbai-akkumulyator (1) dan elektr toki reostat (2) ga uzatiladi. Simobli katod va anod elektrodleri, sxemada ko'rsatilgandek, reostat (2) bilan birlashgan.

Mazkur usulning o'ziga xos ayrim ilmiy tushunchalari mavjud, jumladan, simobli anod elektrodlerden o'tgan elektr toki bilan tok kuchlanishi orasida o'zaro bog'liqlik bor. Polyarografiyada uni harakterlaydigan chiziq (diagramma), erigan modda molekullari qutblanishiga bog'liq bo'lgan holatda, qutblanish volt-ampere chizig'i yoki polyarogrammalar deb ataladi.

Qutblanish jarayoni, o'z navbatida, katod vazifasini o'taydigan simob tomchisining yuqori va quyi qismlarida potentsiallar farqi yuzaga kelishi bilan bog'liq. Katod qutblanishda, katod tomchi, anod esa yuzali tekislik ko'rinishida bo'lib, tokning zichligi katodda katta, anodda esa juda kichik bo'ladi. Maydon kuchlanishi katoddagi tomchilarni qutblantirishga va eritmdan tok o'tishiga sarf bo'ladi. Anodda esa qutblanish jarayoni deyarli bo'lmaydi. Anod qutblanishida shuning teskarisi, ya'ni anod juda kichik yuzaga, anod

esa katta yuzaga ega bo'ladi. Bunda, albatta qutblanish anodda sodir bo'ladi.

Agar eritmada qaytariluvchi ionlar bo'lmasa, tok eritmadan o'tmaydi va qaytarilish jarayoni kuzatilmaydi, albatta. Bunday holatda tok kuchi va kuchlanish orasida bog'liqlik, 19-rasmda ifodalanganidek, absissa o'qiga parallel chiziq ko'rinishida bo'ladi.



19-rasm: Polyarografik to'liq ko'rinishi

Eritmada qaytiriladigan ionlar mavjud bo'lsa, potensial ma'lum qiymatga yetganda (qaytarilish potentsiali), eritmadan tok o'tib, tok kuchi, 19 (b)- rasmda ko'rtilgandek avval boshda sekin, Ye ma'lum qiymatga yetgandan keskin ko'tarilib keyinchalik Ye ning oshishi bilan ton \propto o'zgarmay qoladi.

Tok kuchi bilan kuchlanishning, diagrammadek pog'onali o'zaro bog'liqlik chizig'i *polyarografik to'siq* deb yuritiladi. Uning «sakrab o'zgarishi» turli ionlar (metall kationlari) da bir xil bo'lmaydi, ya'ni har xil metallar uchun Ye ning turli qiymatlarida paydo bo'lishi mumkin.

Polyarografik to'lqin chizig'ining o'rtasi-keskin ko'tarilgan nuqtasiga to'g'ri keladigan potensial (Ye) $Ye_{1/2}$ bilan ifodalanib, u *yarim to'lqin potentsiali* deb ataladi. $Ye_{1/2}$ faqat qaytariluvchi ionlar bog'liq bo'lgan doimiylik hisoblanadi. Odatda tajribada uni aniqlab, eritma tez sifat analiz qilinishi mumkin. Ta'kidlash kerakki deyarli barcha kimyoviy elementlar uchun yarim to'lqin potentsiali ($Ye_{1/2}$) qiymatlari ma'lum va ularni maxsus jadvallardan olish mumkin.

Polyarografik miqdor analizlarda «polyarografik to'lqin» amplitudasining eritma konsentratsiyasiga bog'liqligi hisobga olinadi. bundan tashqari, tajriba vaqtida barcha ilari ma'lum tartib va bir xil

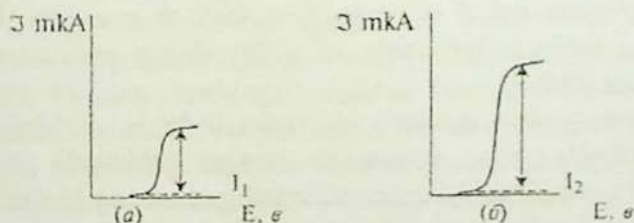
sharoitda o'tkazilishiga e'tibor qaratiladi. Amalda aniqlanadigan «chegaraviy» - «diffuzion» tok kattaligi katod sirtiga qaytariladigan ionlar konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional bo'ladi. Buni

$$I_{ch} = 605nD^{1/2}m^{2/3}t^{1/6}C = KS \quad (1)$$

Tenglama (Ilkovich tenglamasi) dan ham ko'rish mumkin. Bunda: n – ion valentligi (ion qaytarilishidagi elektronlar soni); D – ionning diffuziya koefitsienti, cm^2/sec ; m – 1 sek.da kapillyardan tomchilab oqib tushgan simob miqdori, mg/sec ; t – tomchilab oqib tushgan vaqt, sek; S – qaytariluvchi ionlar konsentratsiyasi $mmol/l$; I_{ch} – chegaraviy (yoki I_d – diffuzion) tok kuchi, mA .

Chegaraviy (diffuzion) tok kuchining qaytariladigan ionlar konsentratsiyasiga bog'liqligini quyidagicha tavsiflash mumkin. tok kuchining kichik qiymatlarida elektrokimyoviy jarayon natijasida qaytarilgan ionlar o'rni (konsentratsiyasi kamayishi sabab) eritmaning boshqa qismidagi ionlarning katod tomon diffuziyasi hisobga to'ldiriladi. Shunga uyg'un holda, qaytarilishi, ya'ni metall atomlarining hosil bo'lishi va diffuziya jarayoni orqada qoladi.

Agar ionlarning eritmadagi diffuziyasi past darajada bo'lsa, ya'ni qaytarilish intensiv amalga oshib, katod atrofida bo'shagan ionlar o'rni yetarli to'ldirilmasa, kuchlanishi oshirsa ham tok kuchi aytarli oshmaydi. Natijada polyarografik to'lqin chizig'ida 2- chi pog'ona yotiq chizig'i vujudga keladi. Amaliyotdan shu narsa ayonki, eritma konsentratsiyasi 2 barobar ko'payganda, mutanosib ravishda, chegaraviy tok kuchi ham 2 marta kattalashadi. Boshqacha ifodalasak, polyarografik to'lqin chizig'ining balandigi, 20 - rasmda ko'rsatilganidek, 2 barovar katta bo'ladi.



20-rasm. Har xil konsentratsiyali eritmalar polyarogrammalari ko'rinishi, I_1 va I_2 lar – chegaraviy tok qiymatlari.

Yuqorida keltirilgan (1) tenglamaga ko'ra, chegaraviy tok kuchi diffuzion xarakterga ega bo'lganligi uchun ham, u temperaturaga

bog'lik. Mazkur tenglamadagi D , m va t juda kam o'zgaruvchan kattalikdir. Demak, xulosa shundan iboratki, har qanday sharoit va holatda ham \mathfrak{I}_{ch} (\mathfrak{I}_d) ionlar diffuziyasiga bevosita bog'liq ekan. Diffuziya koeffitsienti (D) esa, ion tabiati va eritma temperaturasiga bog'liq ko'rsatkich. Albatta, yuqoridagilardan tashqari, D eritmaning ion kuchi, eritma qovushqoqligi, va boshqa fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarga ham, ma'lum darajada bog'lik. Birgina misol, agar eritma temperaturasi 10°S ga o'zgarsa (masalan ortsa), D qiymati $1,7\%$ ga o'zgaradi. Bu esa, uning o'zgarishiga olib keladi. Metallning gidratlangan ionlari kompleks ionlari diffuziya koeffitsientlari bir-biridan ancha farq qiladi. Masalan, Cd^{2+} ionlari uning ammiakli kompleks ionlari $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ ga qaraganda ancha tezkor diffuziyalanadi.

Ta'kidlash joizki, juda qisqa vaqt oraliq'ida, masalan, 1 sek. da kapillyardan tushadigan simob tomchilari miqdoriy ko'rsatkichi (m) ga eritma konsentratsiyasi va ionlar tabiati, deyarli ta'sir etmaydi. Bunga, ya'ni simob miqdori (m) ga kuchli tarzda kapillyar diametri, uzunligi va bosim katta ta'sir ko'rsatadi. Nihoyat (l) tenglamadagi yana bir ko'rsatkich – t , ya'ni simob tomchilash davri ham eritmaning xossasiga bog'liq emas. Simob tomchilash davri elektrod potensialining kattaligi ta'sirida o'zgaradi.

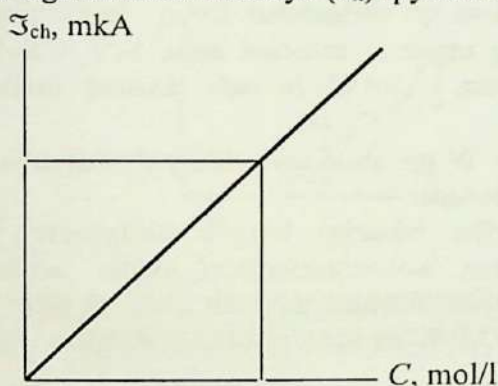
Amalda shu narsa kuzatilganki, dastlab manfiy potensial ortish bilan tomchilash davri t ham oshadi, ya'ni simob sekin tomchilaydi. Ma'lum bo'lishicha potensial qiymati $-0,56$ V va undan ortiq bo'lganda t kamayadi, ya'ni simobning tomchilashi tezlashadi. Xullas, yuqoridagilardan kelib chiqib, $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ ko'paytmasi kapillyarning doimiyligi qilib qabul qilinganini ta'kidlash mumkin. Uni tajribada, simobning ma'lum bosimida va elektrodning ma'lum kuchlanishida hisoblab topiladi.

Polyarografik miqdoriy analizlar, odatda «kalibrlangan grafik» yoki standartlar usuli vositasida amalga oshiriladi. Birinchi usulda amalda \mathfrak{I}_{ch} – tok kuchi va tekshiriladigan eritma konsentratsiyasi (S) ning o'zaro bir-biriga bog'liqligi bo'yicha grafik chiziladi. Umumiy ko'rinishda u 21-rasmda keltirilgan.

«Standart usul» bilan analiz o'tkazilganda, eritmadagi ionlar konsentratsiyasini topish uchun oldindan ma'lum tarkibdagi standart eritmalar polyarogrammalariga qiyoslanadi. Buning uchun so'zsiz

tekshiriladigan eritma ham bir xil sharoitda polyarografik analizga uchratiladi. Hisob kitob uchun quyidagi ikki tenglamadan foydalaniladi, ya'ni $I_{ch} = S_x$ va $I_{st} = S_{st}$. Bu yerda I_x – analiz qilinayotgan eritmaning tajribada aniqlangan chegaraviy toki, I_{st} – standart eritmaning xuddi shunday ko'rsatkichi, S_x va S_{st} – tegishli konsentratsiyalar.

Tajriba vaqtida konsentratsiyasi noma'lum bo'lgan eritmaning I_{ch} si aniqlanib, so'ngra oldindan tayyorlangan «kalibrlovchi grafik» chizig'idan unga tegishli konsentratsiya (S_x) qiymati topiladi.



21-rasm. Kalibrlovchi grafik

Mazkur tengladmadan $C_x = C_{\text{std}} \cdot \frac{I_x}{I_{\text{std}}}$ kelib chiqadi va undan foydalanib, eritma konsentratsiyasi (S_x) topiladi.

Darhaqiqat, tegishli shart-sharoitlarda ko'plab polyarografik analizlarda, 21-rasmda ko'rsatilganidek, kalibrlovchi grafik koordinata sistemasidan boshlanadigan to'g'ri chiziqdan iborat. Lekin ta'kidlash joizki, bundan chetlangan holatlar ham amalda kuzatilishi mumkin. jumladan tekshirilayotgan biror bir ionning polyarografik to'liqliniga eritma tarkibidagi boshqa ionlarning qaytarilish to'liqlinlari qo'shilishi, ya'ni birlashishi mumkin. Misol uchun ko'rsatib o'tish joizki, sistemada agar erigan holda kislorod bo'lsa, kalibrlovchi chiziq ordinata o'qini kesishi, bordi-yu eritmada analiz qilinadigan ion konsentratsiyasi nihoyatda kichik bo'lsa, absissa o'qini kesib o'tish holatlari ham kuzatiladi. Xulosa qilinadigan bo'lsa, polyarografik analiz amaliyotida «standart eritma» va «kalibrlovchi grafik»

usullaridan keng foydalaniladi. Amalda, ayrim muayyan holatlarda, qo'shimchalar usuli ham qo'llanilishi mumkin, albatta. Quyida ana shunday holat xususida ma'lumot beriladi.

Polyarografik analiz, shunday qilib, yana bir-bor qayd etamiz, V hajmli S_x konsentratsiyali eritmadagi ionlarning elektrokimyoviy qaytarilishi natijasida hosil bo'ladigan polyarografik to'lqin amplitudasi balandligi (hx) topiladi. Shundan keyin eritmaga W hajmdagi S_{st} standart konsentratsiyasi eritma qo'shib uning baladligi h_1 o'lchanadi.

Standart eritma qo'shilgandan keyin hosil qilingan sistemada erigan moddaning umumiy miqdori endi, $S_x V + S_{st} W$, sistemaning umumiy hajmi esa, $V+W$ bo'ladi. Eritma umumiy hajmining konsentratsiyasi

$S_x V + S_{st} W / V + W$ ga, shunday qilib, polyarografik to'lqinning hx balandligi to'g'ri keladi.

Amaliy tajriba ishlarini bajarib bo'lgandan keyin, nihoyat aniqlanayotgan ton konsentratsiyasini oddiy arifmetik ifodalash (proporsiyalash) bilan hisoblab topiladi. Masalan agar

$S_x V + S_{st} W / V+W$ ga h_1 to'g'ri kelsa, S_x ga h_x mos keladi.

Bundan,

$$C_x = \frac{C_{c\dot{o}}}{\frac{h_1}{hx} \cdot \frac{W+V}{W} - \frac{V}{W}} \quad (2)$$

kelib chiqadi

Agar qo'shilgan standart eritmaning hajmi ham kichik ya'ni W , V bo'lsa, u holda (2) tenglama ko'rinishi quyidagicha o'zgaradi.

$$C_x = \frac{C_{c\dot{o}} \cdot W}{(h_1 - hx)} \quad (3)$$

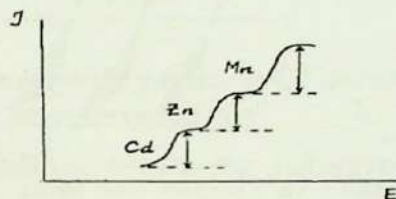
Xulosa sifatida, ta'kidlash ham mumkinki, odatda barcha polyarografik analizlarda «standart eritma» va «kalibrlovchi grafik» usullari bilan birga (1), (2) va (3) tenglamalaridan keng foydalaniladi.

5.2. Polyarografik usulda metallar analizi

Tog' – kon sanoatida tabiiy mineral manbalardan, turli ishlovchilar berib, metalli madanlar boyitiladi va sof metall mahsulotlari olinadi. Maskur ishlab chiqarish sohalarida shuningdek, turli xil metall qotishmalarini tayyorlash, ayrim mashinasozlik sanoati

korxonalaridagi laboratoriyalarda polyarografik analiz usullaridan keng miqyosda foydalaniladi. Ko'pincha, tekshiriladigan eritma turli xil metall ionlarini tutishi mumkin. Ana shunday holatlarda ham, ularni bir-biridan ajratmay analiz ishlari bajariladi. Bunga polyarografik analiz usuli imkon beradi.

22-rasmda turli xil ionlarini o'zida tutuvchi eritma polyarogrammasining umumiy ko'rinishi tasvirlangan, jumladan, mazkur polyarogramma Cd, Zn va Mn tuzlari aralashmasiga tegishli.

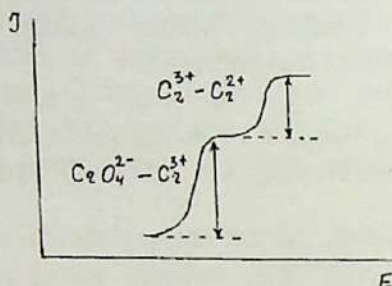


22-rasm. Kadmiy, rux va marganes tuzlari aralashma eritmasining polyarogrammasi.

Rasmda ko'rsatilgandek, tajribada pog'onasimon shaklda polyarografik to'lqinlar majmui kuzatiladi. Undan har bir kationga tegishli konsentratsiya qiymatlari aniqlanadi. Buning uchun har bir pog'ona to'lqini balandligi (h) topilib, oldindan ma'lum bo'lgan mazkur kationlarining har biri uchun xarakterli to'lqin balandligi qiymatlariga solishtiriladi va belgilab olinadi.

Bir xil metall, lekin har xil valentlikdagi ionlari bo'lgan eritmalar bilan ham xudda shunday analiz ishlari bajarilishi mumkinligini qayd qilamiz. Unda ham pog'onali-zinapoyasimon polyarogramma olinadi. Bunga, misol sifatida, xromat anionining qaytarilishi polyarogrammasini ko'rsatish mumkin. U 23-rasmda keltirilgan. Xuddi o'xshash molibdat, volframat, vanadat anionlari hamda 3 valentli temir, kobalt va hokazo metallar ionlariga xos polyarogrammalar mavjudligini ta'kidlab o'tish mumkin. xromat anioni qaytarilishi jarayonlarini aks ettiruvchi polyarogramma (23-rasm) xromat anionining ammoniy gidroksidi eritmasida Cr^{2+} , gacha qaytarilishidan dalolat beradi. Ko'rinib turibdiki, jarayon 2 bosqichda bo'lib, avval Cr^{3+} so'ngra Cr^{2+} hosil bo'ladi va u, nihoyat, katodda sof

atomar metalga aylanadi. Xromat ionlarining uch valentli xrom kationlariga qaytarilishi esa ikkinchi to'liqqa mos keladi.



23-rasm. Xromatning zinopayasimon qaytarilish polyarogrammasi

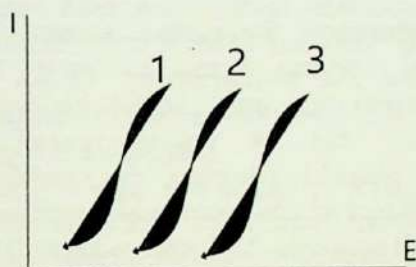
Ba'zan, ikki va undan ko'proq metallar kationlarining qaytarilishi potentsiali bir xil bo'ladi. Bunday paytda polyarogrammada ayrim-ayrim to'liqlarni olib bo'lmaydi va aralashmadagi kationlarni miqdoriy aniqlash qiyinlashadi. Ana shunday hollarda aniqlanayotgan kompleks birikmalar shakliga o'tkazib, keyin analiz qilish maqsadga muvofiq bo'ladi.

Metall kationlarining kompleks birikma eritmasida qaytarilishi, sof kationlar eritmasida qaytarilishiga qaraganda keyinroq kechadi. Polyarografik to'liqning grafikaga joylashishi o'rni kompleks birikmaning barqarorlik darajasiga va kompleks hosil qiluvchi ligandning konsentratsiyasiga nisbatan aniqlanadi.

Sistemada komplekslanishiga moyil bo'lgan ionlar qancha ko'p bo'lsa, ularning qaytarilishi uchun zarur bo'lgan elektr kuchlanish ham shuncha yuqori bo'ladi. Bu kompleks birikma hosil qilishga moyil ionlar hamda ulardan hosil bo'ladigan komplekslarning elektrokimyoviy barqarorligidan dalolat beradi. Tajribalardan aniqlanishicha, muayyan hosil qilingan kompleks birikma (ion) ning polyarografik yarim to'liq potentsiali ($E_{1/2}$) komplekslanish, koordinatsiyali bog'lanishga uchraydigan ionlar konsentratsiyasi (S_x) ga juda bog'liqdir

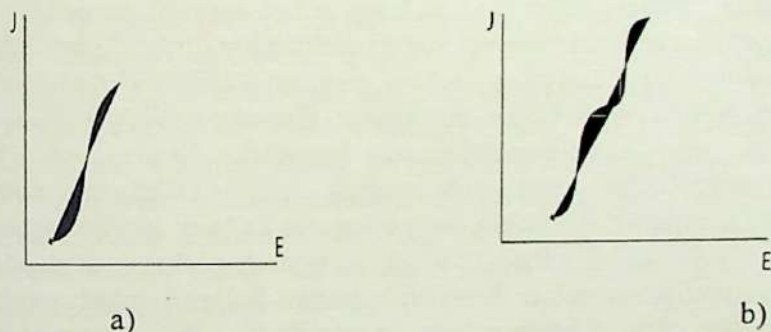
$$E_{1/2} = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg K_n - p \frac{0,058}{n} - p \frac{0,058}{n} \lg C_x \quad (4)$$

Bu yerda $Ye_{1/2}$ - metall kompleks birikmasining yarim to'liqin potentsiali; Ye_0 - doimiylik; n -kompleksning barqarorlashtirish doimiyligi; R -koordinatsiyaga uchragan ligandlar soni; S_x - ligandning konsentratsiyasi.



24-rasm. Kadmiy ionlarining polyagrommasi

24-rasmda kadmiy ionlari uchun tenglamaning grafik ko'rinishi keltirilgan. 1- kadmiy tuzi eritmasining polyagrografik to'liqini; 2- 0,1 n. Ammiak eritmasidagi kadmiy ammiakatning (kompleks) polyarografik to'liqini; 3- 1 n. ammiak eritmasida kadmiy ionlarining qaytarilish polyarografik to'liqini.



25-rasm. Mis va vismut tuzlari aralashmasi eritmasining polyarogrammalari

(a)- azot kislotasi eritmasida

(b)- natriy qo'shilgan vino kislotasi eritmasida

Rasm-25 a - dagi polyarogramma faqat bitta to'liqidan iborat, chunki mis va vismut kationlarining qaytarilish potentsiali deyarli bir xil. Eritmadagi kompleks hosil qiluvchi modda, ya'ni vinokislotali

natriy qo'shilgandan so'ng, mis va vismut ionlariga tegishli to'liqlar yaqqol bir-biridan ajraladi, chunki vismutning vinokislotali kompleksi mis kompleksiga nisbatan qiyinroq qaytariladi (rasm-25,b). Oxirgi polyarommadan foydalanib ikkala kationning ham to'liq kationning ham to'liq balandligini o'lchab, ularning miqdorini aniqlash mumkin.

Umumiy eritmadagi aralashma ionlarni ayrim-ayrim aniqlash uchun, eritmadagi hamma metall kationlari bilan kompleks hosil qiluvchi modda tanlab olish orqali metall ionlarining to'liqlarini olish mumkin. tarkibida mis va vismut ionlari bo'lgan eritmaning, kompleks hosil qiluvchi moddasi va shunday modda qo'shilgan eritmalar polyarommalari 25- rasmda ko'rsatilgan.

Polyarografik analizda, kationlarni kompleks birikmalar shakliga o'tkazish uchun har xil, ham anorganik, ham organik moddalardan foydalaniladi. Anorganik kompleks hosil qiluvchilar sifatida ko'proq ammoniy gidroksid, piridin (ko'pincha ularning vodorodxloridli tuzlari bilan birgalikda), ishqoriy metallar gidroksid, radonidlar, yodidlar va boshqalar ishlatiladi. Organik moddalardan, vino va limon kislotalari, etilendiamin, trietanolamin, etilendiamintetrasirka kislotasi va tuzlari (trilon B) va boshqalarni ishlatish maqsadga muvofiq bo'ladi.

Indiy metali tabiatda kadmiy bilan birgalikda uchraydi va polyarografik analizda ikkalasi simob elektrodda birga qaytariladi.

Indiy kationlarining ayrim polyarografik to'liqlarini olishni yodid kompleks orqali bajarish mumkin. Bunday kadmiy kationi indiy kationiga qaraganda mustahkamroq kompleks hosil qiladi. Ikkala kationi birgalikda ko'p miqdordagi kaliy eritmada elektroliz qilinganda, indiy kationining polyarografik to'liqlarini alohida namoyon bo'ladi, chunki kadmiy kationi unga qaraganda qiyinroq qaytariladi.

Kimyoviy xossalari bir-biriga yaqin bo'lgan nikel va kobalt deyarli bir xil kuchlanishda qaytariladi. Bu ikki eritmalar aralashmasining polyarografik analizini ammoniy gidroksid va ammoniy xlorid yoki piridin va uning vodorodxloridli tuzlari eritmalarida olib borish yaxshi natija beradi. Bu eritmalariga qaraganda kobalt kuchli kompleks hosil qiladi va polyarogrammada nikelga tegishli to'liq yaqqol chiqadi.

Rux metalini aniqlashda, eritmaga kaliy sionid qo'shish orqali mis va nikel ionlarining ta'sirini yo'qotish mumkin. Har-xil

qotishmalarda, rudalarda, reaktivlardagi metallar aralashmasida asosiy modda zarrachalarining elektr musbatligi katta bo'lsa, polyarografik analizda ma'lum qiyinchiliklar mavjud bo'ladi, chunki asosiy metallarning katta polyarografik to'liqini, boshqa ya'ni qo'shimcha metallarga tegishli kichik to'liqlarni aniqlashda xalaqit beradi. Shuning uchun bu usul kam miqdordagi elektrmusbat elementlari eritmada ko'p miqdordagi elektr musbat metallar ishtirokida aniqlash zarur bo'lsa, asosiy metallar qo'shimchalardan odatdagi kimyoviy usullar yordamida ajratiladi, keyin esa polyarografik analiz yordamida kerakli metall yoki miqdori aniqlanadi.

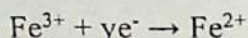
Polyarografik usul o'ziga xos sezgirlik kattaligi bilan boshqa usullardan, xususan, juda kam miqdorda moddalarni miqdoriy aniqlash imkoniyati bilan ajralib turadi. Polyarografik aktiv moddalar 10^{-5} - 10^{-6} n. eritmalarda ham sezilarli polyarografik to'liqin hosil qila oladi. Tekshirilayotgan eritmalarning hajmi ham kam, 1-2 yoki hatto 0,01 ml. dan oshmasligi mumkin. Bunday paytda aniqlanayotgan moddaning miqdori grammning yuzdan yoki hatto mingdan bir ulushini tashkil qiladi.

Elektrokimyoviy konsentratsiyali usulni qo'llab, metallarni aniqlashda sezgirlik yanada oshirish mumkin. Buning uchun, dastlab tekshirilayotgan eritma, qo'zg'almas simob tomchili katodda elektroliz qilinadi. Metall ionlari katodda zaryadsizlanadi va hosil bo'lgan atomlar simobda eriydi va 20-30 minut davomida elektrolizdan keyin tomchida ko'p miqdordagi atomlar to'planib qoladi. Shundan so'ng elektrodlardagi kuchlanish pasaytiriladi va natijada metall atomlari ionlar ko'rinishida eritmaga o'tadi. Eritma orqali o'tgan anod toki bilan kuchlanish orasidagi bog'lanish chizig'i silliq, emas balki arrasimon (zig-zag) ko'rinishida bo'ladi. Lekin bu bog'lanish chizig'ining balandligi, oddiy polyarografik to'liqin balandligidan ancha yuqori bo'ladi.

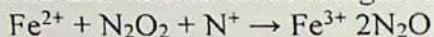
Buning sababi, almalgamaning konsentrlangani, ya'ni metall atomlarining simob tomchisidagi konsentratsiyasi dastlabki eritmada metall ionlari konsentratsiyasidan ancha yuqori bo'lishidadir. Shu yo'l bilan polyarografik usulning sezgirlikini ko'p marta oshirish mumkin.

Ba'zi bir metallarni polyarografik aniqlash sezgirlikini kimyoviy usullar, masalan, katalitik jarayonlar orqali oshirish mumkin. Agar eritmada uch valentli temir va ko'p miqdorda vodorod peroksid

bo'lsa, bularning ikkalasi ham qaytariladi, natijada chegaraviy tok katta bo'ladi. hodisani quyidagicha tushuntirish mumkin. dastlab elektrodda uch valentli temir ionlari ikki valentli temir ionlarigacha qaytariladi:



Eritmada hosil bo'lgan ikki valentli temir ionlari N_2O_2 bilan darhol reaksiyaga kirishib uch valentli temir ionigacha oksidlanadi:



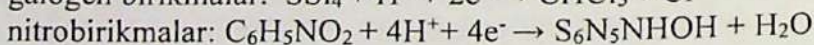
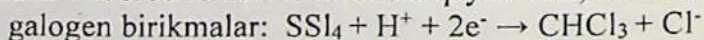
Shunday qilib, elektrod yonida doimiy Fe^{3+} ionlarining yuqori konsentratsiyasi saqlanib turadi. Bunga sabab, birinchidan, elektroddan uzoqdagi ionlarning elektrod tomon diffuziyasi, ikkinchidan, Fe^{2+} ning Fe^{3+} gacha oksidlanishidir. Bu esa chegaraviy tokning kuchli oshishiga ya'ni temir ionlarini aniqlash sezgirligini oshishiga olib keladi. Umuman olganda jarayon N_2O_2 ning qaytarishi bilan boradi, lekin polyarografik to'liqning balandligi jarayonni kataliz qilayotgan temir ionlarining konsentratsiyasiga bog'liq. Shuning uchun bu holdagi chegaraviy toklar katalitik toklar deb yuritiladi.

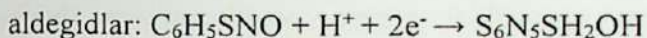
Vodorod peroksid qaytarilish katalitik toklarni molibden, vanadiy, volfram kabi metall ionlari ishtirokida kuzatish mumkin. Yuqorida keltirilgan hamma hollarda metallarni aniqlash sezgirligi juda katta bo'ladi.

5.3. Organik moddalar polyarografiyasi

Simob tomchili elektrodda faqat metall ionlari emas, balki turli sinflarga mansub ko'pchilik organik birikmalarda ham qaytarilish jarayonini kuzatish mumkin. Masalan, uglevodorodlar va ularning galogen hosilalari, aldegid va ketonlar, to'yingan va to'yinmagan alifatik va aromatik qatorga mansub organik kislotalar, merkaptanlar, nitro- va nitrozo birikmalar, akridin, xinolin, kabi geterosiklik birikmalar, alkoloidlar va h.k.

Organik birikmalar polyarografiyasining o'ziga xos xususiyati shundan iboratki, bu yerda polyarografik to'liq olish kuchlanishi nafaqat qaytariluvchi moddaning tabiatiga, balki ko'proq eritmaning kislotalik darajasiga bog'liq bo'ladi. Buning sababi shuki, organik moddalar vodorod ionlari ishtirokida qaytariladi, masalan:



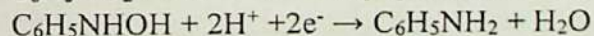
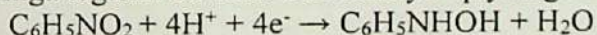


Polyarogrammaning yarim to'liqin potentsiali muhitning R-yarim to'liqin potentsiali muhitning rN ga bog'liq, kuchli kislotali muhitlarda polyarografik to'liqin kuchlanishning kichik qiymatlarida olinadi. Ba'zi hollarda muhit rN ning o'zgarishi nafaqat yarim to'liqin potentsialining siljishiga, balki eski to'liqinning yo'qolishi va yangi polyarografik to'liqin hosil bo'lishiga olib keladi. Masalan, dolchin aldegid kislotali muhitda yarim to'liqin potentsiali $E_{1/2} = -0,61$ v polyarografik to'liqin beradi, netral muhitda bu potentsial $-0,94$ v gacha siljiydi va -125 v da yangi to'liqin hosil qiladi. Ishqoriy muhitda birinchi yo'qoladi, ikkinchi to'liqinning potentsiali o'zgarishsiz qoladi. Shuning uchun ham organik moddalarning polyarografik analizida ko'proq bufer eritmalar ishlatish maqsadga muvofiq bo'ladi.

Organik moddalarni sifat analiz qilishda standart va analiz qilinayotgan eritmlarning tarkibi va kislotani darajasi bir xil bo'lishi kerak.

Ko'pchilik organik moddalar suvda yomon eriydi. Shu sababli bu maqsadlar uchun organik erituvchilar, masalan, spirt, aseton, dioksan, sirka kislotasi, metiletiketoni va hokazo ishlatiladi. Polyarografik to'liqinning shakli, balandligi va qaytarilish potentsialiga erituvchining tabiati ta'sir ko'rsatadi. Bu ta'sir erituvchining qovushqoqlik diffuziya koeffitsientini o'zgartiradi), organik modda molekulalarida solvat qobiq hosil qilish natijasida bo'ladi. Organik moddalarni polyarografik analiz qilishda erituvchini tanlab olish va indeferent elektrolit ishlatish aniq polyarografik to'liqin olishda yaxshi natijalar beradi-yu indeferent elektrolit sifatida LiCl yoki tetraalkilammoniy tuzlarini ishlatish mumkin.

Ba'zi hollarda organik moddalarning qiytarilishi to'g'ridan-to'g'ri emas, balki bir nechta bosqichdan iborat bo'lishi mumkin va polyarogramma ikki yoki undan ko'proq to'liqindan iborat bo'ladi. Masalan, nitrobenzolni analiz qilishda birinchi to'liqin fenilgidroksilamin hosil bo'lishiga, ikkinchi to'liqin esa, oxirgi mahsulot – anilinga tegishli bo'ladi. Bu reaksiya quyidagicha boradi:



Organik moddalar aralashmasida yoki organik moddani ikkinchisi ishtirokini aniqlash kerak bo'lgan hollarda polyarografik usul yaxshi natija beradi. Masalan, akroleinni texnik glitserinda,

formaldegidni yog' aldegidda, antrasen va fenantrenni toshko'mir smolasida, nitrobenzolni anilinda, pikrin kislotasini fenolda va hokazo aniqlash usullari ma'lum. Eritmaning rN ni o'zgartirib, fumar va malein kislotalarining polyarografik to'liqini ham olish va aralashmada ularni miqdoriy analiz qilish mumkin.

Yadrosida har xil galioldlar bo'lgan aromatik galogenlarning hosila birikmalari potensialning har xil qiymatlarida to'liq beradi. Bu esa, masalan, aralashmada yod, naftalin va xlor-naftalinni miqdorini aniqlash imkonini beradi.

Polyarografik usul polimerlanish jarayonlarini o'rganishda ham ishlatiladi, masalan, polistirolda stiro'l. Reaksiyon muhitda formaldegidning konsentratsiyasini polyarografik usulda aniqlash, formaldegid bilan fenolning polikondensatsiyalanish tezligini topish orqali bo'lishi mumkin. Bir qator organik birikmalarning yarim to'liq potensial qiymatlari 2- jadvalda keltirilgan.

2- jadval

Polyarografik usulda organik moddalarni aniqlash

Aniqlash kerak bo'lgan modda	Reaksiya mahsuloti organik moddalarni aniqlash	Fon	rN	E _{1/2,v}
Naftalin	Digidronaftalin	(S ₄ N ₉) ₄ ning 75 foizli dioksandagi eritmasi	-	-2,50
Fenantren	Digidrofenantren	"	-	-2,45
Xlorli karbon	Xloroform	(SN ₃) ₄ NBr ning 60 % li metil spirti eritmasi	-	0,75
Xloroform	Dixloretan	"	-	-1,68
Formaldegid	Metil spirti	LiOH eritma	13	-1,56
Benzaldegid	Benzil spirti	Nitrat-fosfat buferi	2,2	-0,96
Izavel kislotasi	Glioksil kislotasi	KCl eritmasi	-	-1,31
Nitrobenzol	Anilin	Bufer eritma	2,0 7,0	-0,15 -0,47
Xinolin	Digidroxinolin	Asetatli bufer	7,2	-1,32 -1,71

Organik moddalarning tuzilishi, funksional guruhlar va o'rin almashuvchilar, ularning birikmada o'zaro joylashishi to'g'risidagi ba'zi bir ma'lumotlarni polyarografik usul yordamida olish mumkin. O'rin almashuvi elementlar yoki guruhlar bilan organik modda yarim to'lqin potentsiali orasida ma'lum bog'lanishlar mavjud. Masalan asetonga fenil radikalini kiritish, vodorodni metil radikal bilan almashtirishdagi qaytarilish reaksiyasiga qaraganda ancha yengil kechadi. Nitrobenzoldagi benzol halqasiga kiritilgan karboksil guruh, gidroksil guruh yoki xlor atomlariga qaraganda, nitroguruhlar qaytarilish potentsialini musbat tomonga ko'proq siljitadi. Dinitrobenzolni polyarografik analiz qilganda *r*-dinitrobenzol yengil qaytariladi, *m*-dinitrobenzolni qaytarish esa ancha murakkab, molekulada qo'shbog' mavjudligi aldegidlarda karboksil guruhning qaytarilishini osonlashtiradi: propion aldegid SN_3SN_2SNO qaraganda akrolein $SN_2=SN-SNO$ yengil qaytariladi.

5.4. Polyarografik analiz bo'yicha laboratoriya ishlari

5.4.1. Rux bilan aralashgan qo'rg'oshin va kadmiy miqdorini aniqlash

Rux metalida kam miqdorda qo'rg'oshin, kadmiy va boshqa elementlar aralashgan bo'ladi. Ruxning eng yuqori sortlarini 0,002 % kadmiy qo'rg'oshin bo'ladi, s-3, s-4 markasida kadmiyning miqdori 0,2 %, qo'rg'oshin miqdori 1-2% gacha boradi.

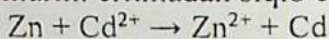
Odatda rux xlorid kislotasida eritilib, olingan eritmada polyarografik analiz qilinadi. Birinchi bo'lib qo'rg'oshin ionlari, keyin kadmiy va oxirida rux ionlari qaytariladi. Bularning qaytarilishi yarim to'lqinlar potentsiallari -0,44, -0,64 va -1,02 v.

Standart eritmalar tayyorlash: 25-30 ml hajmdagi 1:1 nisbatda suyultirilgan azot kislotasida 1 g kadmiy metalli eritiladi va qaynash orqali azot oksidlari yo'qotiladi. Sovitilgan eritma o'lchov idishiga quyilib hajmi 1 l ga yetkaziladi. Bunday eritmaning 1 ml. da 1 mg kadmiy bo'ladi.

Qo'rg'oshin uchun standart eritma xuddi shunday tayyorlanadi.

Xlorli rux-«fon» eritmasini tayyorlash: Buning uchun 1:2 nisbatda suyultirilgan 500 ml NSI da 100 g rux metalli eritiladi, eritma sovitiladi va 600-700 ml gacha sovuq suv bilan suyultiriladi. Eritmani qo'rg'oshin va kadmiy ionlarini tozalash maqsadida unga 10-15 g rux

kukuni qo'shib, 15-20 minut aralashtirib turiladi. Bundan rux metali kadmiy va qo'rg'oshin ionlarini eritmadan siqib chiqaradi:



Tozalangan ZnCl_2 eritmasi (cho'kma yuvilgan suvlar ham qo'shib) boshqa idishga quyilib, hajmi 1 l ga yetkaziladi.

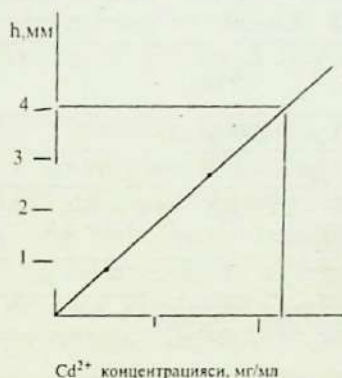
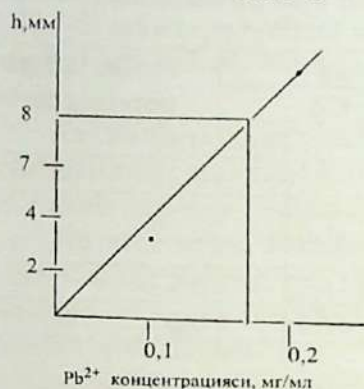
Polyarografik analiz uchun, kadmiy va qo'rg'oshinning har xil, ZnCl_2 ning bir xil konsentratsiyali (kamida 2 ta) eritmalari olinadi. Buning uchun, hajmi 100 ml kolbaga, qo'rg'oshinning standart eritmasidan 10 ml, kadmiyning standart eritmasidan 3 ml, ikkinchi kolbaga qo'rg'oshinning standart eritmasidan 20 ml va kadmiyning standart eritmasidan 5 ml solinadi. Ikkala kolbaga ham 15 ml konsentrlangan HCl 20 ml dan «fon» eritma – ZnCl_2 eritmasi qo'shiladi. Demak, birinchi standart eritmaning 1 ml da 0,1 mg qo'rg'oshin va 0,03 mg kadmiy, ikkinchi standart eritmaning 1 ml da 0,2 mg qo'rg'oshin va 0,05 mg kadmiy bo'ladi.

Analiz qilinishi kerak bo'lgan eritmani tayyorlash. 250 ml li konussimon kolbaga 5 g rux va 1:1 nisbatda suyultirilgan HCl dan 50 ml solinadi va unga 5-6 tomchi N_2O_2 tomiziladi (ruxda bo'lishi mumkin bo'lgan misni oksidlash uchun) kolbani shisha plitka bilan yopib, rux eriganga qadar isitiladi, keyin eritma bug'latib quritiladi va sovutilgandan so'ng unga 1:1 nisbatda suyultirilgan 75 ml HCl suv qo'shib yana isitiladi. Eritma, issiq holda, 250 ml boshqa kolbaga quyiladi, sovutiladi va belgigacha suv qo'shiladi hamda yaxshilab aralashtiriladi. Ortiqcha kislotani bug'lantirgandan, keyin 75 ml HCl qo'shish bilan standart va tekshirilayotgan eritmalarning kislotali darajasi bir xil bo'lishiga erishiladi. Bunday eritmalarni polyarografik analiz qilganda, qo'rg'oshin va kadmiyga tegishli to'lqinlarning balandligi faqat ularning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi. olingan natijalarga asosan absissa o'qiga polyarografik to'lqin balandligi, ordinata o'qiga qo'rg'oshin va kadmiy uchun konsentratsiyalarini qo'yib kalibrlovchi grafik chiziladi (26-rasm)

Analiz qilinyotgan erimada qo'rg'oshin va kadmiyning miqdori kalibrlovchi grafik orqali topiladi. Masalan, qo'rg'oshinga tegishli polyarografik to'lqinning balandligi 8, kadmiyniki 4 mm bo'lsin bunday sharoitda eritmaning har bir millilitrida 0,17 mg qo'rg'oshin va 0,065 mg kadmiy bor bo'ladi. 250 ml eritmadagi qo'rg'oshinning umumiy miqdori $0,17 \cdot 250 = 42,5$ mg, kadmiyning umumiy miqdori

$0,065 \cdot 250 = 16,25$ mg ga teng bo'ladi. Eritmadagi ruxning miqdori 5 g ligini hisobga olingach, undagi qo'rg'oshin va kadmiyning foizlardagi miqdori quyidagicha topiladi:

$$Pb = \frac{42,5 \cdot 100}{1000 \cdot 5} = 0,85\% \quad Cd = \frac{16,25 \cdot 100}{1000 \cdot 5} = 0,325\%$$



26 - Qo'rg'oshin va kadmiyni aniqlash uchun kalibrlovchi garfik

5.4.2. Nikel va kobalt eritmalarining polyarografik analizi

Nikel va kobalt kimyoviy xossalari bir-biriga yaqin elementlar bo'lib, ruda va minerallarda yonma-yon yuradi. Bu elementlarni ko'pincha ruda, po'lat, qotishma, shlak va boshqa tabiiy va texnik moddalarda aniqlashga to'g'ri keladi. Bu elementlarni polyarografik analiz qilishda asosiy qiyinchiliklar ular ionlarining qaytarish potentsiallari bir-biriga juda yaqinligida bo'lib, polyarogramma bitta umumiy to'lqin sifatida namoyon bo'ladi. Bu elementlarning polyarografik to'lqinlarini ayrim-ayrim olish, eritmaga har-xil kompleks hosil qiluvchi moddalar kiritish va ularning qaytarilish potentsiallarini bir-biridan siljitish orqali amalga oshiriladi. Bunday kompleks hosil qiluvchilar sifatida, masalan, radonidlar eritmalarini yoki boshqalar ishlatilishi mumkin. Nikel va kobalt elementlarining ba'zi bir elektrolitlardagi yarim to'lqin potentsiallari 3-jadvalda keltirilgan.

Nikel va kobalt piridin va piridinxloridni aniqlashda, ularning eritmadagi konsentratsiyasi bir xil bo'lishi yaxshi natija beradi. Bufer eritmaning rN i 5-5,6 atrofida bo'ladi.

Nikel va kobalt standart eritmaları ularning xloridlari yoki sulfatlarini suvda, 1 ml da har birining miqdori 1 mgdan qilib tayyorlanadi.

3-jadval

Nikel va kobaltning yarim to'liqin potentsiallari

Fon	E _{1/2} ,v		Yarim to'liqin potentsiallari
	Ni	Co	
Kaliy xlorid eritmasi	-1,10	-1,220	0,10
1 M NH ₄ Cl+ 1M NH ₄ OH	-1,02	-1,30	0,28
0,5 M piridin va 0,5 M piridinxlorid	-0,78	-1,07	0,29
1 M KSCN	-0,70	-1,03	0,33
Cegnet tuzi eritmasi	-1,00	-1,33	0,33

Hajmi 50 ml kolbaga 5 ml dan, ikkinchi kolbaga 10 ml dan nikel va kobaltning standart eritmaları quyiladi. Shundan so'ng har bir kolbaga 2 ml dan konsentrlangan HCl, 4 ml dan piridin (suvsiz), 2 ml dan jelatinning 0,1 eritmasidan qo'shib, eritmaning hajmi belgicha to'ldiriladi va aralashtiriladi. Kalibrlovchi grafikdan ikkala elementning ham miqdori mg larda topiladi.

5.4.3. Kadmiy ishtirokida indiy metalini polyarografik aniqlash

Ruxli rudalarda deyarli hammavaqt kadmiy bilan bir qatorda indiy bo'ladi. Indiyning rux metalini ishtirokida polyarografik aniqlash qiyin emas, chunki bu metallar kationlarining qaytarilishi yarim to'liqin potentsiali bir-biridan ko'p farq qiladi. Indiyning kadmiy ishtirokida aniqlash esa murakkab, chunki ularning qaytarish potentsiallari kislotali muhitlarda deyarli bir xil. Bu metallarni kaliy yodid yoki natriy yodid eritmalarida aniqlash ancha qulayliklar tug'diradi. Bu eritmalarda kadmiy qaytarilish potentsiali -0,75 dan -0,80 v gacha bo'lgan yodid kompleks [CdJ₄] hosil qiladi. Yodid eritmalarida indiy -0,55 v potentsialda qaytariladi. Yodidlarning eritmadagi optimal konsentratsiyasi 3 g-mol/l. Indiy uchun polyarografik to'liqinning balandligi uning eritmadagi konsentratsiyasiga to'g'ri proporsional va bu esa uning miqdorini qo'shimchalar usulidan (kalibrlovchi grafiksiz) topish imkonini

beradi. Fon eritmasi sifatida 3 M NaJ eritmasi olinganda kadmiy metalida indiyning 0,01 gacha aniqlash mumkin.

Analiz uchun indiyning konsentratsiyasi ma'lum bo'lgan standart eritma tayyorlash kerak. Buning uchun 3-4 ml azot kislotasida 0,2 g indiy metali eritiladi, azot oksidlarni chiqarib yuborish uchun qaynatiladi va sovutilgan hajmi suv yordamida 100 ml belgiga yetkaziladi. Natijada, bu eritmaning 4 ml da 2 mg indiy bo'ladi.

Tekshirilayotgan eritmaga (indiy hamda kadmiy tuzlari eritmalarining aralashmasi) 0.1 % - li jelatin eritmasidan 1 ml qo'shiladi va natriy yodidning 3 M bilan 25 ml gacha suyultiriladi.

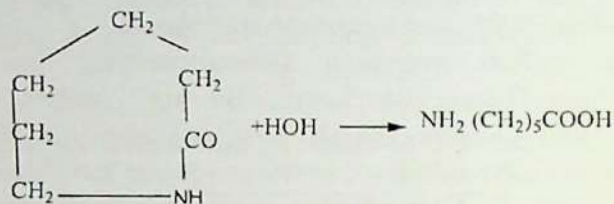
Bu eritmaning hammasi polyarografik asbobning kyuvetasiga solinib analiz qilinadi va indiy to'lqinining balandligi h_x o'lchanadi. Shundan so'ng kyuvetadagi eritmaga pipetka yordamida indiyning standart eritmasidan 1 ml qo'shiladi, aralastiriladi. Bu eritmaning ham polyarografik to'lqin o'lchanib, undan to'lqin balandligi h_1 topiladi. Tekshirilayotgan eritmadagi indiyning miqdori (3) tenglama yordamida hisoblab topiladi.

5.4.4. Kaprolaktamni aniqlash

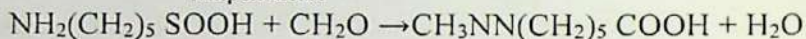
Kaprolaktam monomer modda bo'lib, undan yuqori molekular birikma polikaprolaktam sintez qilinadi. O'z navbatida polikaprolaktamdan sun'iy tola kapron olinadi. Eritmada kaprolaktamni miqdorini aniqlash undan olinadigan mahsulotning sifatiga baho berishda, muhim hisoblanadi. Kaprolaktam ishlab chiqarishdagi oqova suvlarda, qoldiq eritmalarda ham kaprolaktam miqdorini aniqlash katta ahamiyatga ega.

Polyarografik analiz qilishda kaprolaktamning faolligi kam. Shuning uchun, kaprolaktamni polyarografik aniqlash, dastlab monomerni gidrolitik parchalash va hosil bo'lgan aminokapron kislotaning formaldegid bilan o'zaro aloqasiga asoslangan. Shiff asosi deb ataluvchi hosil bo'lgan kondensatsiya mahsuloti simob tomchili katodda qaytarilish xususiyatiga ega bo'ladi va uning polyarografik to'lqin balandligi eritmadagi kaprolaktamning konsentratsiyasiga proporsional bo'ladi.

Yuqorida nomlangan kimyoviy reaksiyalarni quyidagicha ko'rsatish mumkin:



капролактам



ε-aminokapron kislotaning formaldegid bilan reaksiyasi

Shiff asosining simob katodda qaytarish mexanizmi oxirigacha ma'lum emas, lekin qaytarish qo'shbog' orqali metilaminokapron kislota $\text{CH}_3\text{NH}(\text{CH}_2)_5\text{COOH}$ hosil bo'lishi bilan bog'liq deb taxmin qilish mumkin.

Kaprolaktamni 10 normalli kaliy gidroksidli eritmasida qaynatish orqali ε – aminokapron kislotaga osongina aylantirish mumkin. Kondensatsiya ham shu ishqoriy eritmada olib boriladi. Hosil bo'lgan shiff asosini rN keng intervalida polyarografik analiz qilish mumkin. Lekin chegaraviy tokning qiymati eritmadagi vodorod ionlarining konsentratsiyasiga juda bog'liq bo'ladi. Polyarografik to'lqinning balandligi rN=8,2-8,6 qiymatlarida eng katta bo'ladi. Eritmaga kiritilgan formaldegidning ortiqchasi ham simob kattoda qaytariladi, ammo uning polyarografik to'lqini potensialning aniqlashga xalaqit bermaydi.

Shiff asosi to'lqinning balandligi eritmadagi formaldegidning konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, unga mos ravishda oshib boradi. Shuning uchun, tekshirilayotgan va standart eritmalarda formaldegidning konsentratsiyasi bir xil bo'lishiga alohida e'tibor berish lozim.

Tekshirilayotgan eritmadagi kaprolaktam miqdori kalibrlovchi grafik yoki usul yordamida eritmalarni tayyorlab, topiladi. Kaprolaktamning 0,1 m eritmasini tayyorlash uchun 1,13 g preparatni metanolni 50 % li eritmasida eritilib, uning hajmi shu eritmaning o'zi bilan suyultirilib, 100 ml belgigacha yetkaziladi. Hajmi 100-150 ml konussimon kolbalarga har xil, masalan, 2,6, 10 ml hajmda standart eritma solinadi. Bunga uchta ham KON ning 10 normalli eritmasidan 5 ml dan qo'shiladi, 30-40 ml bilan suyultiriladi va 5 min. davomida qaynatiladi. Kolbalardagi eritmalar sovutilib, unga neytral qizil

indikator yoki fenolftalein tomiziladi va HCl ning 10 normalli eritmasi bilan qizil rang paydo bo'lgunga qadar neytrallanadi.

Eritmaga turg'un sariq rang paydo bo'lgunga qadar ishqor qo'shiladi, ($rN \approx 8$) shundan so'ng har bir kolbaga natriy bikarbonat 1 M eritmasidan 50 ml dan, formaldegidning 30 % li eritmasidan 6,5 ml dan qo'shib, eritmalar 100 ml li o'lchov kolbalariga ag'dariladi va suv yordamida hajmi belgigacha yetkaziladi. Natijada, kolbalardagi eritmalarda kaprolaktamning dastlabki konsentratsiyasi quyidgicha bo'ladi: birinchi kolba $20 \cdot 10^{-3}$ g. mol/l, ikkinchi kolba $6 \cdot 10^{-3}$ g. mol/l va uchinchi kolba $1 \cdot 10^{-2}$ g. mol/l

Kaprolaktamning noma'lum konsentratsiyali eritmasi uchun ham, standart eritmalar tayyorlashdagi hamma operatsiyalar bajarilib, keyin polyarografik analiz qilinadi. Kaprolaktamning miqdori quyidagi tenglama orqali topiladi:

$$V = 0,001 \cdot N \cdot V \cdot M$$

Bu yerda V-tekshirilayotgan eritmada kaprolaktamning miqdorligi, g; N-kalibrlovchi grafikdan topilgan, tekshirilayotgan eritmaning molyarligi; V-O'lchov kolbasidagi eritmaning hajmi (ko'rilgan misolda 100 ml); M- kaprolaktamning molekular og'irligi.

Mavzu so'nggida shuni ta'kidlash kerakk, polyarografik analiz, usulidan ayniqsa keyingi yillarda juda keng miqyosda foydalanilmoqda. Mazkur usulning texnik jihozlanishi avtomatik va kompyuter tizimlarini ham qo'llash bo'yicha katta yutuqlarga erishilgan. Alohida ko'rsatib o'tish joiz, kundan-kunga rivoj topayotgan tog' kon va metallurgiya, organik sintez va polimerlar ishlab chiqarish, shuningdek, boshqa ko'plab sanoat sohalarida mazkur usul vositasida samarali natijalarga erishilmoqda. Misol, uchun sitrolni polimerlab polistirolni olish jarayonida mazkur analizni qo'llash bilan, polimerlanish reaksiya muhitida, jumladan, formaldegid moddasining konsentratsiyasini polyarografik aniqlash yoki fenol-formaldegid smolasi (YuMB) sintezida jarayon tezligini belgilash va boshqa ko'plab masalalar yechimida bu usul juda qo'l kelmoqda.

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar

1. Moddalarni polyarografik analiz qilish usuli mazmun mohiyati nimadan iborat?

2. Polyarografik analiz usuli texnik vositalardan foydalanish sxemasi chizib bering va tushuntiring.

3. Simobli elektrodning qaysi birida modda ionlari elektrokimyoviy qaytarilishiga uchraydi?

4. Qanday elektrokimyoviy shart-sharoit bo'lganda polyarogramma tok kuchi (J) ning kuchlanish (Y_e) ga bog'liqlik chizig'i, ya'ni polyarografik to'lqin kuzatiladi?

5. «Yarimto'lqin potentsiali» ($Y_{e1/2}$) deb nimaga aytiladi?

6. Chegaraviy (yoki «diffuzion») tok kuchi eritma (tekshiriladigan sistema) ning qanday ko'rsatkichlariga bevosita bog'liq?

7. Polyarogrammalarning tekshirilayotgan modda konsentratsiyalariga bog'liq ravishda ko'rinishlarini tavsiflab bering.

8. «Standart eritma»- qanday eritma. Muayyan bir holat uchun izohlab bering.

9. Kalibrlovchi grafik nima? Nima uchun kerak? Aniq misollar bilan kalibrlovchi grafikdan foydalanish yo'lini tushuntiring.

10. Metallar polyarografiyasi bo'yicha qanday ma'lumotlarni bilasiz, aniq bir metalning sifat va miqdoriy analiz qilish polyarografiya usulini bayon qiling.

11. Organik birikmalar polyarografiyasi haqida nimalarni bilasiz? Kaprolaktamni polyarografik analizini to'la izohlang.

VI BOB. ELEKTROD POTENSIALI VA POTENSIOMETRIK ANALIZ ASOSLARI

Tayanch ilmiy ibora va atamalar

Elektrokimyoviy analiz, elektrolit va polielektrolitlar; Konduktometriya, kulonometriya, polyarografiya, potensimetriya va boshqa tushunchalar; elektrod; Elektrod potentsiali; elektr solishtirma qarshilik; oksidlanish-qaytarilish potentsiali; standart potentsial; Elektr yuritish kuchi (EYuK); eritmalarni titrlash; Muvozanat holatdagi; normal, real va boshqa potentsiallari elektrod turi; standart elektrodlar; indikatorli elektrodlar vodorod ko'rsatkichi (rN) va boshqalar.

Turli xil elektrolit moddalar, ya'ni bir qator kislota, asos va ulardan hosil bo'ladigan tuzlar, hamda tarkib – tuzilmasi bo'yicha ancha murakkab bo'lgan birikmalar (polielektrolitlar, kompleks moddalar) ham ma'lum sharoitda elektrokimyoviy o'zgarishlarga uchrashi mumkin. Jumladan, ularning eritmalarda hosil qiladigan ionlari muayyan turdagi elektrodlar bilan ta'sirlashuvini o'rganib, moddalar elektrokimyoviy potentsiallari tahlil etilib, ularga oid muhim ma'lumotlar qo'lga kiritiladi. Mazkur maqsadda, albatta, ma'lum fizik-kimyoviy va elektr ko'rsatkichlarga ega bo'lgan elektrodlar ishlatiladi. Qisqagina ifodalansa, potensimetrik analiz usullari muayyan elektrod potentsialining turli moddalarga xos bo'lgan fizik (elektrik) va fizik-kimyoviy jarayonlarga bog'liq holda o'zgarishini aniqlashga asoslangan.

Agar biror bir suyuqlik, shu jumladan, muayyan modda eritmasiga metall tushirilsa, uning potentsiali, avvalambor, elektrodning o'zini tabiati (masalan, qanday metaldan tayyorlangani), so'ngra eritma tarkib- tuzilmasi, mavjud fizik-kimyoviy holat, sharoit ko'rsatkichlariga bog'liq qiymatga ega bo'ladi. Elektrod potentsiali va mavjud sistema elektr yuritish kuchi (EYuK) ni aniqlab qanday elektrokimyoviy o'zgarish bo'lishi yoki bo'lib o'tganligidan tegishli ma'lumot olinadi.

Potensimetrik analizlarda, aytish mumkinki, ishlatiladigan elektrodlar tekshiriladigan birikmalar uchun go'yo indikator vazifasini o'taydi. Amalda bunday usul bilan qator ma'lumotlar qo'lga kiritiladi. Masalan, laboratoriya ishlarida «hajm analizi» o'tkazilishi vaqtida

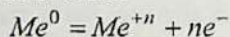
«ekvivalent nuqta» ni topish, eritmada erigan modda konsentratsiyasini aniqlash, shuningdek qanday elektrokimyoviy jarayon bo'lishiga oid ma'lumotlarga ega bo'ladi.

Tajribalar bajarilishidan avval tegishli elektrod potentsiallar aniqlanib, shundan so'ng eritmada mavjud ionlarning, ularning sifat-miqdor ko'rsatkichlari topiladi. Ko'rsatib o'tish ham mumkinki, mazkur usul har qanday suyuq muhit ko'rsatkichi, ya'ni vodorod ion konsentratsiyasi $[N^+]$ ni aniqlash uchun amalda keng qo'llaniladi. Xususan, muhit rN (vodorod ko'rsatkichi) ni aniqlashda potensiomertik boshqa usullarga nisbatan ustuvorligi ancha yuqori.

«Potensiomertik titrlash» usuli bilan, masalan, hajmiy analiz o'tkazish vaqtida odatda qo'llaniladigan indikatorlar elektrodlar bilan almashtiriladi. Bu haqda yuqorida ham ko'rsatib o'tildi. Elektrod potentsialining ekvivalent nuqtada o'zgarish qiymatini aniqlab, mavjud sharoitda yoki bu turdagi elektrokimyoviy jarayonning oxiriga yetganligi (potensial qiymati sakrashidan) topiladi.

6.1. Elektrod potentsiali

Muvozanat holatdagi potentsial. Biror bir metall elektrodini uning ionlari bo'lgan eritmaga tushirilganda, eritmaning qattiq va suyuq fazalari o'rtasida ma'lum bir paytda o'zaro ta'sirlashuvi muvozanat holati vujudga keladi. Buni



Me-eritma chegarasida sodir bo'ladigan elektrod potentsiali «muvozanat potentsiali» deb yuritiladi.

Har qanday elektrodning muvozanatdagi potentsialini eritmadagi Me ionlari konsentratsiyasiga bog'liqligini Nernst tenglamasi:

$$Ye_x = Ye_0 + \frac{RT}{nF} \ln c_{me}$$
 yaxshi ifodalaydi. Bunday Ye_x - Me

elektrodning uning ionlari bo'lgan eritmalar muvozanat potentsiali, Ye_0 - Me ionlari konsentratsiyasi 1 ga teng bo'lgan (normal) holatdagi elektrod potentsiali; S_{me} metall ionlari konsentratsiyasi; R - universal gaz doimiyligi, uning qiymati 8,314 J/mol·K; T - absolyut temperatura; F - Faradey soni (96500), n - reaksiyada qatnashuvchi elektrodlar soni.

Shuni ham ta'kidlash joizki, potensiomertik titrlash usuli qo'llashida, ionlar konsentratsiyasi odatda Nernst tenglamasining aynan shu ko'rinishi bilan hisoblab topilmaydi. Ko'pincha,

potensiometrik titrlashda ionlar konsentratsiyasining o'zgarishi aniqlanadi. Aksariyat holatlarda ionlar konsentratsiyasi va ularning aktivlik darajasi bir xil bo'lishligi, aniqrog'i, potensiometrik titrlash vaqtida bir xil o'zgarishini ham ko'rsatib o'tish zarur.

Suyultirilgan eritmalarda ionlarning aktivlik koeffitsienti 1 ga yaqin. Ana shunday sharoitda Nernst tenglamasidan foydalaniladi. Misol uchun, oksidlanish-qaytarilish potensialini ko'rib chiqaylik.

Ma'lumki, oksidlanish-qaytarilish sistemalarida ham o'ziga xos elektrod potensialini bo'ladi. Bunda platinali elektrodlar qo'llaniladi.

Oksidlanish-qaytarilish potensialini eritmaning tabiati va konsentratsiyasiga bog'liq bo'lib, qo'yidagi tenglama bilan aniqlanadi.

$$Y_{e_x} = Y_{e_0} + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[окс]}{[кати]}$$

Normal potensial. Hech qachon to'g'ridan-to'g'ri potensial qiymati o'lchanmaydi. Ko'pincha, solishtirilgan holatda, ya'ni muayyan elektrod potensialini ma'lum elektrod potensialiga solishtirib topiladi.

2 ta elektrod, o'ziga xos tegishli eritmalariga tushirilsa, o'ziga mos potensiallarga ega bo'ladi. ular o'zaro birlashtirilganda, galvanik element bo'lib, uning kuchlanishi mazkur elektrodlar potensiallarining algebraik farqiga teng bo'ladi.

Galvanik element kuchlanishi uning elektr yuritish kuchi (EYuK) deb atalib, EYuK $Y_{e_A} - Y_{e_K}$ orqali topiladi. bunda Y_{e_A} - anod, Y_{e_K} katod potensiallari. Galvanik element EYuK o'lchaganda, undagi ikkala elektrod potensiallari qiymati noma'lumligicha qoladi. Shu sababli, shartli ravishda, etalon (potensialini ma'lum bo'lgan) elektroddan foydalaniladi. Uning potensialiga solishtirilgan holda, noma'lum elektrod potensialini qiymati topiladi. Ana shunday etalon elektrodlardan biri normal vodorod elektrodi hisoblanadi.

Vodorod elektrodi potensialini 1 ga teng bo'lib, tajriba har qanday elektrod bilan aniqlangan umumiy potensial - EYuK qiymatiga mazkur qiymat qo'shiladi. Agar galvanik element bo'lsa, uning EYuK (tajriba o'lchangan) qiymatiga vodorod elektrodi potensialini qo'shib, hisob-kitoblar qilinadi.

Agar 1 g.ekv faol ionli tuz eritmasiga tegishli elektrod tushirib, normal, vodorod elektrodi qo'shilgan holatda elektrod potensialini aniqlansa, elektrod potensialini deb ataladi va Y_{e_0} bilan belgilanadi.

Normal vodorod elektrodi odatda Pt plastinkadan iborat bo'lib, usti normal vodorod atmosferasi bosimi ostida to'yintirilgan holda, disperslangan Pt zarrachalari bilan qoplangan bo'ladi. Plastinka 1 g.ekv aktivlikdagi vodorod ion (N^+)lari bo'lgan eritmaga tushiriladi. Platina plastinkasiga shimilgan, ya'ni adsorbsiyalangan N_2 eritmadagi N^+ ionlariga nisbatan, xuddi metall elektrodining eritmadagi o'z ionlariga bo'lganidek, munosabatda bo'ladi. Bunda kuzatiladigan muvozanat $N_2 \leftrightarrow 2N^+ + 2e^-$ tenglamasidek ifodalanadi.

Shuni ham ta'kidlash zarurki, agar elektrod aktivlik qatorida N_2 gacha (undan oldin) turgan metallardan tayyorlangan bo'lsa, zaryadi musbat (+), vodoroddan keyingilari (-) manfiy bo'ladi. Shunday qilib normal vodorod elektrodini quyidagicha ifodalash mumkin:



Real potentsiallar

Ayrim hollarda normal potentsiallar qiymati real sharoitdagi bir qator sistemalarga solishtirishi mumkin bo'lmaydi. Eritmalarda oksidlanish-qaytarilish reaksiyasida ishtirok etadigan ionlar bilan bir qatorda, oksidlanish-qaytarilish mutlaqo qatnashmaydigan ionlar ham bo'lishi mumkin, lekin ular oksidlanish-qaytarilish potentsialiga o'z ta'sirini ko'rsatadi. Ko'pincha, bunday ionlar komplekslar hosil qilishga qodir bo'lib, oksidlangan yoki qaytarilgan moddalar bilan o'zaro ta'sirlashadi ham.

Nafaqat oksidlanish-qaytarilish sistemalari balki, reaksiya boradigan muhit bilan bog'liq bo'lgan potentsiallari real oksidlanish-qaytarilish potentsiallari deb yuritiladi. Ko'p hollarda real potentsial qiymatlari faqat tajriba yo'li bilan aniqlanadi, misol sifatida quyidagilar ko'rsatish mumkin:

Normal potentsial qiymatlari		Muhit	Real potentsial qiymatlari
$Fe^{3+} \setminus Fe^{2+}$	+0,77	H_2SO_4	+0,714
$Mo^{6+} \setminus Mo^{5+}$	+0,53	H_2SO_4	+0,564

Real potentsial oksidlanish-qaytarilish jarayoni yo'nalishini belgilash va potentsiometrik titrlash o'tkazish uchun zarur hisoblanadi.

6.2. Birlamchi va ikkilamchi tur elektrodlar

Elektrod muvozanat potensialining eritmadagi ionlar konsentratsiyasi bilan bog'liq holda o'zgarish muayyan kation yoki anionga nisbatan elektrodning qaytarilishini belgilaydi. Shu sababdan ham birlamchi tur elektrodlar mavjud. Agar metall o'zining tuzi erigan eritmaga tushirilgan (elektrod sifatida) bo'lsa, elektrodning oksidlanish-qaytarilish sistemasini harakterlaydigan potensialini hosil qiladi. Ana shunday sistemada elektrod potensialini faqat eritmadagi kationlar konsentratsiyasi bilan bog'liq ravishda topiladi. Bunday elektrod *birlamchi tur elektrodlar* deb ataladi. Ularga simobli (Hg), kumushli (Ag), amalgamma guruhidagi va boshqa metallik elektrodlar kiradi. Bularga shuningdek, normal vodород elektrodini ham kiritish mumkin. O'rnida, shuni ham ta'kidlash joizki, biror bir metalni simobda eritib amalgamali elektrodni hosil qilish mumkin, ular odatda kislotalar bilan ta'sirlashmaydi.

Ikkilamchi tur elektrod hosil qilish uchun muayyan metalni, uning kam eriydigan tuzini to'yingan holda tutgan, shu bilan birga, bir xil anionli boshqa tuzini ko'p miqdorda saqlovchi eritmaga tushiriladi va elektrod potentsiali aniqlanadi. Ikkilamchi tur elektrodga misol qilib, MeO bilan qoplangan xlor-kumush kalomel va surmali, elektrodni ko'rsatish mumkin.

Patensiometrlik titrlash uchun qo'llaniladigan elektrodlar, hamma vaqt ham, qaytariladigan bo'lishi kerak. Boshqacha qilib ifodalansa, ularning potentsiallari, eritmadagi ionlar konsentratsiyasiga qarab, Nernst tenglamachiga mos ravishda, o'zgarishi kerak. Eritmada aniqlanadigan muayyan ion konsentratsiyasini o'zgarishiga mos ravishda o'zgarib, odatdagidek titrlashda ishlatiladigan indikator o'rnini qoplaydigan elektrodni - indikatorli elektrod deb yuritiladi.

Odatda, indikatorli elektrod potentsiali qiymatini qutblanmaydigan biror bir elektrodga nisbatan aniqlanadi.

Qutblanmaydigan elektrod potentsiali esa titrlash paytida o'zgarmaydi va faqat indikatorli elektrod potentsialini topish uchun xizmat qiladi. Shuning uchun ham u solishtiriladigan yoki standart deb ataladi. Indikatorli elektrodli titrlashda tuzatiladigan reaksiyaga qarab tanlanadi. Har doim elektrod potentsiali titrlanadigan ionlar

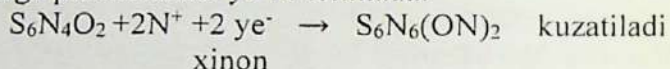
konsentratsiyasiga bog'liq, lekin boshqa eritmada bo'lgan ionlarga bog'liq bo'lmagan holda, amalda tezda topiladi.

6.3. Neytrallash usuli uchun qo'llaniladigan indikatorli elektrodlar

Kislota va asoslarni titrlash uchun foydalaniladigan elektrodlar, odatda, vodorod ioni konsentatsiyasi $[H^+]$ ga nisbatan indikatorli hisoblanadi. Neytrallash jarayonlarida eritma rN ini aniqlash uchun amalda xingidron elektrodi shisha va surmali elektrodlar kabi indikator elektrodlardan foydalaniladi.

Xingidron elektrodning ishlash tartibi (prinsipi)

Xingidron – $S_6N_4O_2 \cdot S_6N_4(ON)_2$ Xinon va gidroxinonlarning ekvimolekular birikmasi bo'lib, uning suvli eritmasi vaqt o'tish bilan (statik holatda) asta sekin tashkil tashkil etuvchi modda – xinon va gidroxinonlarga parchalanadi ya'ni eritmada:



gidroxinon

Agar biroz xingidron erigan eritmaga Pt elektrodini tushirilsa oksidlanish-qaytarilish sistemasi vujudga kelib, uning potentsiali quyidagi tenglama bilan ifodalanadi:

$$Ye_x = Ye_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

Yuqorida ko'rsatib o'tilgandek, xingidron ekvimolekular birikma hisoblanib, xinon va gidroxinonlarning konsentratsiyalari eritmada bir xil bo'ladi. Shuning uchun elektrod potentsiali faqat vodorod ioni konsentratsiyasi $[N^+]$ ga bog'liq bo'ladi: $Ye_x = Ye_0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]$ bundan yana shunday xulosaga ham kelish mumkin: xingidron elektrodidan ishqoriy eritmalarda foydalanish mumkin emas. Chunki eritmada N^+ (vodorod ioni) umuman bo'lmaydi. Ayish joizki, xingidron elektrodi rNi 0-8 bo'lgandagina yaxshi natijalarga erishiladi.

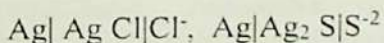
Surmali elektrod $Sb \setminus Sb_2O_3$ - ikkinchi tur elektrod hisoblanib, Sb metali va uning qiyin eriydigan oksididan iborat, mazkur elektrod

vodorod ioni $[N^+]$ konsentratsiyasini aniqlash uchun juda qulay, chunki Sb metali oksidi suv va kislotalarda juda kam eriydi.

Surmali elektrod o'zining kam eriydigan oksidi bo'lganida vodorod elektrodi vazifasini o'taydi. Ammo surmali elektrod to'la qaytarilmaydigan elektr toki hisoblanib Nernst tenglamasiga to'la bo'ysunmaydi.

Shisha elektrodi bunday sistemada elektrod vazifasini shishadan yasalgan sharcha bajaradi, uning diametri 15-20 mm bo'lib, devori qalinligi 0,06-0,1 mm ga teng. U ma'lum tarkibdagi, ya'ni ishqoriy metallar –Na, K va Li tutgan maxsus shishadan tayyorlanadi. Agar sharcha ma'lum rN li eritma bilan to'lg'azilib, rN boshqa qiymatda bo'lgan tekshiriladigan biror eritmaga tushirilsa sharcha yuza sirtida ma'lum potensial sodir bo'ladi. Uning qiymati sharik ichidagi tashqi eritmalar rN lari farqiga o'zgarishi mumkin. Shisha devor N^+ ioniga nisbatan qaytariladigan elektrod vazifasini o'taydi, ya'ni vodorod o'rnini bosadi. Shisha elektrodi rN 0 dan 12 bo'lgan kislota va ishqor eritmaları bilan ishlash uchun juda qulay hisoblanadi.

Cho'kma hosil qilish va kompleks birikmalarni olish uchun ishlatiladigan indikatorli elektrodlar. Cho'kma tushirish va komplekslar hosil qilish jarayonlari uchun kumush va simobli elektrodlarni qo'llash maqbul hisoblanib, ular Ag va Hg tuzlari eritmasida Hg/Ng^+ va Ag/Ag^+ sistemalarini hosil qiladi. Kumush va simobli elektrodlar vositasida, avvalombor, Ag^+ hamda Ng^{2+} konsentratsiyalari shundan keyin kumush va simob (I) ionlari bilan qiyin eruvchi tuz hamda komplekslar hosil qilinadigan boshqa ionlar aniqlanadi. Cho'kma tushirish va komplekslar hosil bo'lishida qo'llaniladigan elektrodlar mavjud bo'lib, ular asosan o'zlarining qiyin eriydigan tuzlari bilan qoplangan holda bo'ladi. Misol qilib xlor kumush simob kumush, sulfidlarni va boshqalarni ko'rsatish mumkin, jumladan:

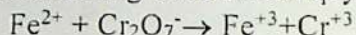


$Hg|Hg_2Cl_2|Cl^-, Hg|HgS|S^{2-}$ va hokazo bunday elektrodlarning potensial qiymatlari ularning eritmadagi metall ionlari konsentratsiyalari orqali topiladi.

Oksidlanish-qaytarilish usulining indikatorlari va elektrodlari.

Indikatorli titrlash usulida elektrodlar sifatida oltin (Au), platina (Pt), palladiy (Pd), kabi metallardan foydalaniladi. Ayniqsa ular

orasida Pt dan sim plastinka va setka (panjara) ko'rinishida tayyorlangan elektrodlar ko'p qo'llaniladi. Har qanday oksidlanish-qaytarilish jarayoni paytida Pt dan tayyorlangan indikatorli elektrod, o'ziga mazkur oksidlanish-qaytarilish sistemasiga xos potensialini qabul qiladi. Masalan, Fe^{2+} ni eritmasini kaliy bixromatning $Cr_2O_7^{2-}$ anioni bilan titrlangan metallarning oksidlanish-qaytarilishi kuzatiladi:



Bunda, eritma Fe^{2+} konsentratsiyasi uzluksiz kamayib Fe^{3+} ortadi. Ana shunday holatda Pt elektrod potentsiali temirning oksidlanish-qaytarilish sistemasi potentsialiga mos bo'ladi. Ya'ni $E = E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}}$. Ekvivalent nuqtadan so'ng eritmada Fe^{2+} deyarli bo'lmaydi, ammo sistemaga ortiqcha kiritilgan kaliy bixromat xromning oksidlanish-qaytarilish sistemasini sodir etadi, ya'ni $E = E_{Cr_2O_7^{2-}/Cr^{3+}}$. Ekvivalent nuqtada potentsial sakrashi (uning qiymatini keskin o'zgarishi) titrlash tuganini ko'rsatadi.

Qiyoslash elektrodleri yoki standart elektrodler.

Elektrodler jarayonlarida o'zgarmas (turg'un) ion konsentratsiyasida 2-tur elektrodler qiyoslash (solishtiriladigan) elektrodler vazifasini o'taydi. Ularga misol qilib, kalomel elektrodli $Hg/Hg_2Cl_2/KCl$, simob sulfati elektrodli $Hg/H_2SO_4/H_2SO_4$, kumush xlorli elektrod $Ag/AgCl/NaCl$ va boshqalarni ko'rsatish mumkin.

Ta'kidlash joizki, har qanday indikatorli elektrodan, agar titrlash paytida uning potentsiali o'zgarmasa, qiyoslash elektrodli (solishtiriladigan – standart elektrod) sifatida foydalanish ham mumkin. Buning uchun indikatorli elektrodlerni titrlanadigan tarkiblari bir xil bo'lgan eritmalarga tushirib, «elektrolitik kalit» deb ataladigan vositalar orqali tutashtiriladi. Ayrim hollarda, hatto standart elektrodni titrlanishi kerak bo'lgan eritmaga vosita joylashtirib tajribada o'tkazishga ham to'g'ri keladi.

Xulosa qilish mumkinki, elektrokimyoviy analizlar olib borilganda, tekshiriladigan birikmalar dastavval eritma holiga o'tkazilib, elektr o'tkazuvchanligi xossalari o'rganiladi. Bunda barcha e'tibor so'zsiz moddaning elektrokimyoviy potentsiallari qiymatiga qaratilgan desak, xato bo'lmaydi.

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Kimyoviy birikmalarni analiz qilishda asosan qanday elektrokimyoviy usullardan foydalaniladi.
2. Elektrokimyoviy analiz qanday qonunlarga asoslangan? Ularni tavsiflab bering.
3. Konduktometrik, kulonometrik, polyarografik va potentsiometrik analiz usullarining bir-biridan farqi nimada?
4. Elektrodlar va elektrod potentsiallari qanday turlarga bo'ladi?
5. Normal (standart) elektrod haqida ma'lumot bering.
6. Necha xil elektrod potentsiali bo'ladi?
7. Indikatorli elektrodlardan qanday hollarda foydalaniladi?
8. Cho'kma hosil qilish va kompleks birikmalarni olish uchun ishlatiladigan indikatorli elektrodlariga misol keltiring?
9. Oksidlanish-qaytarilish usulining indikatorlari va elektrodlariga misol keltiring?
10. Qiyoslash yoki standart elektrodlar nima uchun ishlatiladi?
11. «Elektrolitik kalit» nima? U qanday hosil qilinadi?

VII BOB. XROMATOGRAFIYA USULLARI

Tayanch ilmiy atama va iboralar.

Xromatografiya, Adsorbsiya, Elyuent, Sorbent, Adsorbent, Harakatchan faza, Qo'zg'almas faza, Kolonka, Ion almashish, Eritma, Erituvchi, Gidrofil, Gidrofob, Dissotsiatsiya, Yupqa qatlam, Ionit, Kationit, Anionit, Matritsa, Moyillik, Selektivlik, Silikagel, Sintetik Gel, Kalibrlash, Xromatogramma, Disperslik.

7.1. Umumiy tushunchalar

Turli xil moddalar aralashmasini bir-biridan ajratish va har bir individual birikmani tahlil qilishda xromatografik usullar nihoyatda samarali hisoblandi. Uning negizida har xil fizik-kimyoviy jarayonlar yotadi. Shu bilan birga bunda tahlil qilinadigan aralashmadagi kimyoviy moddalarning shimilish (sorbsiyalanish) xossalari farq qilishligidan ham foydalaniladi. Birikmalar qattiq holdagi sorbent moddaga uning qatlamlari orasidan o'tadigan gaz (yoki suyuq) modda oqimining har xil darajasida shimilishi sababli ajratish jarayoni ro'y beradi. Ta'kidlash joizki, ajratadigan va vositachi (tashiydigan) fazalarning holatlariga qarab «gaz-kattiq», «gaz-suyuq», «gaz-suyuq» xromatograf asboblari yaratilgan va amalda keng qo'llaniladi.

Xromatografik tahlil usulini («Xromatografiya» tushuncha atamasini ham) ilk bor fanga kiritgan olim rus botanigi M.S.Svet hisoblanadi. 1903 yilda u xlorofil eritmasini adsorbent kalsiy karbonat (CaSO_3) bilan to'lg'azilgan shisha naydan o'tkazib, naychadagi sorbent modda qatlamida bir qator pigment moddalarning bir-birdan ajralgan rangli qatlamlari hosil bo'lishini kuzatadi. Xromatografiya deyarli har qanday kimyoviy modda (birikma)lar aralashmasini alohida komponentlarga ajratadigan universal tahlil sohasi, bo'lib moddalarning mikro-, va makro miqdorlari bilan ish ko'rishini mumkin. Aynan shunday holatlardan kelib chiqib ham, «analitik xromatografiya» (Sifat va Miqdoriy analiz) va «preparativ xromatografiya» (ajratilgan moddalarni ko'proq miqdorda olish) usullari mavjud.

Xromatografik usullardan asosan quyidagicha ishlarni qilishda foydalaniladi:

1. Turli darajadagi murakkab aralashmalarni individual komponentlarga ajratish;

2. Kimyoviy birikmalarning bir jinsliligini aniqlash;

3. Murakkab aralashma tarkibidagi muayyan bir yoki bir nechta komponentlarni miqdoriy tahlil qilish;

4. Moddalarning molekular tuzilishlarini baholash;

5. Kimyoviy birikmalar tozaligini tadqiq qilish, zarur bo'lganda, hatto ularni tozalash.

Xromatografik tahlil asosidagi barcha jarayonlarni borish mexanizmiga ko'ra, yana quyidagicha guruhlanadi;

I. **Frontal xromatografiya.** Suyuq yoki gaz holatdagi aralashma adsorbent qatlamiga uzluksiz-to'xtovsiz yuborib turiladi.

II. **Elyuent xromatografiya.** Aralashma adsorbent qatlamiga kiritilgandan so'ng u orqali elyuent (suyuq erituvchi yoki gaz) o'tkazib turiladi.

III. **Siqib chiqarish xromatografiyasi.** Elyuent bilan birga aralashma komponentlariga nisbatan yuqori samarada adsorbsiyalanadigan birikma o'tkaziladi.

Aralash birikmalarning xromatografik ajralishi asosan quyidagicha jarayon turlari bo'yicha amalga oshadi:

Adsorbsion- aralashmadagi komponentlarning adsorbent bilan ta'sirlanishi bir xil bo'lmazligiga asoslangan;

Taqsimlanish-komponentlarning harakatchan va qo'zg'almas fazalarida turlicha tarqalishiga asoslangan;

Ion almashinishi-komponentlarning ion almashinish xossalari bo'icha farqlanishiga asoslangan;

Singish-molekulalar shakli, o'lchamlari hamda har xil zaryadlan-ganliklariga asoslangan.

Qo'zg'almas faza kuchli bo'kadigan gel bo'lganda bu usul «gelxromatografiya» deb yuritiladi.

Qo'zg'almas va haraktchan fazalarning agregat holatlariga qarab, «Gaz xromatografiya» (gaz-suyuqlik, gaz-qattiq modda), «Suyuqlik xromatografiya» (suyuqlik-suyuqlik, suyuqlik-qattiq modda, suyuqlik-gel) turlariga bo'linishini ham ko'rsatib o'tmoq kerak.

Gaz xromatografiya usulidan asosan yengil uchuvchan va termik ancha chidamli moddalarni bir-biridan ajratishda foydalaniladi. Suyuqlik xromatografiyasi esa, organik va anorganik moddalarni bir-

biridan ajratib tahlil va tadqiq qilinishida qo'llaniladi. Quyida, amalda keng ishlatiladigan xromatografiya usullar turi bo'yicha batafsil ilmiy-amaliy ma'lumotlar beriladi.

7.2. Adsorbsion xromatografiya

Harakatchan faza sifatida gaz yoki suyuqlik modda ishlatilishiga qarab, adsorbsion xromatografiya usullarini gaz va suyuqlik turlariga bo'linadi. Dastavval, suyuqlik adsorbsion xromatografiya usuli xususida ma'lumot beramiz.

Suyuqlik adsorbsion xromatografiyada tekshirilayotgan aralashma eritmasini qo'zg'almas fazo sifatida muayyan sorbent bilan to'yg'azilgan kolonka (ustun) orqali o'tkaziladi. Eritmadagi aralashma komponentlar sorbentda turlicha adsorbsiyalanishi tufayli, butun ustun bo'yichi taqsimlanadi. Eng yuqori qismida odatda yaxshi adsorbsiyalanuvchi (faol ta'sirlanuvchi) komponent, pastki qismida esa eng kam adsorbsiyalanuvchi komponent to'planadi. Biroq ustun bo'yicha barcha adsorbsiyalangan komponentlar o'rtasida aniq chegara sirt bo'lmaydi.

Eritmadagi komponentlarni to'la-to'kis bir-birlaridan ajratishga erishish maqsadida sorbent to'lg'azilgan kolonka (ustunni) uzluksiz erituvchi bilan yuvib turish zarur. Kolonka orqali doim erituvchi o'tib turishi natijasida tekshirilayotgan aralashma komponentlari nisbatan oson bir-biridan ajratib olinib, ularning har birini tarkibini aniqlash mumkin bo'ladi.

Aralashmani hosil qiluvchi komponentlarning adsorbsiyalanish darajlari bir-birlariga juda yaqin (kam farqlanuvchi) yoki elyuent erituvchining desorbsiyalanish qobiliyati past bo'lsa, ularning o'zaro ajralishi ancha qiyin bo'ladi. Ana shunday holatlarda sorbentni almashtirish yoki moddani, desorbsiya qobiliyati oshib boruvchi erituvchilar qatori bilan ketma-ket yuvish maqsadga muvofiq bo'ladi. Xususan, shu yo'l bilan aralashmani tashkil etgan barcha komponentlar birin-ketin kolonkadan yuvilib chiqadi.

O'z o'rnida, ta'kidlash joizki, qutbli adsorbentlar bilan ishlagan paytda desorbsiyalanish qobiliyati kamayib (pasayib) boradigan erituvchilar qatori («Elyuotrop qator» deyiladi) ni qo'llash zarur bo'ladi, erituvchilarning elyotrop qatori 4-jadvalga keltirilgan.

Ko'pincha, erituvchilarning desorbsiyalash qobiliyati ularning dielektrik singdiruvchanligi bilan bog'liq.

4-jadval

Erituvchilarning elyotrop qatori

Erituvchilar	Dielektrik singdiruvchanlik	Erituvchilar	Dielektrik singdiruvchanlik
Suv....	81	Etil efiri...	4,4
Metil spirti..	31,2	Trixloretan..	3,4
Etil spirti..	25,8	Benzol..	2,3
Aseton ...	21,5	Toluol..	2,3
Dixloetan	10,4	Tetraxlormetan..	2,2
Etilasetat..	6,1	Siklogeksan..	2,0
Xloroform..	5,2	Petroley efir..	1,9

Ishlatiladigan erituvchilarning desorbsiyalash qobiliyati ortib borishiga bog'liq holda qutbsiz molekulali adsorbentlardan foydalaniladi. Ko'pincha adsorbent sifatida aluminiy oksidi, aktivlangan ko'mir, silikagel, o-oksixinolin va boshqalar qo'llaniladi. Adsorbentlar sifatida va samarali ishlashi yuqori darajada bo'lishi avvalombor, ularning bir jinsli, tahlil qilinayotgan modda bilan kimyoviy ta'sirlashmasligi, katalitik xususiyatga ega bo'lmasligi va hokazolar muhim o'rin tutadi.

Erituvchilarga esa quyidagicha talablar quyiladi: jumladan, aralashmadagi hamma komponentlarni bir xil darajada yaxshi eritishi, o'rganilayotgan modda bilan ham adsorbent bilan ham kimyoviy ta'sirlashmasligi, amalda ishlaydigan adsorbent intensivligi va boshqa ko'rsatkichlari ta'kidlash mumkin.

Adsorbsion suyuqlik xromotografiya usuli organik birikmalar va anorganik moddalar esa kationlarni bir-biridan ajratish uchun keng miqyosda qo'llaniladi. Misol uchun, ko'rsatib o'tish mumkinki, agar 3-guruh kationlar aralashmasini turli xil sorbentlar bo'lgan kolonkalaridan o'tkazilganda, adsorbsiyalanish xossasiga qarab, ular quyidagi qatorda joylashadi:

Aluminiy oksidi (sorbent)da: Fe^{3+} ,
 $Cr^{+3} > Al^{+3} > Zn^{+2} > Co^{+2} > Ni^{+2} > Mn^{+2}$

o-Oksixonolinda: $VO_2^{+2} > WO_2^{+2} > Cu^{+2} > Bi^{+3} > Co^{+2} > Zn^{+2} > Fe^{+3}$

Agar xromatografiya kolonkada temir kobalt nikel, xrom ionlari bo'lsa, ularning rangli izlari orqali ham aniqlash mumkin. Al^{+3} , Zn^{+2} kabi ionlari ajratganda rangsiz zonalar mavjud bo'lsa, albatta, ionlarni ochuvchi reagent (proyavitel) ishlanib, tahlilni o'tkazishga to'g'ri keladi. Masalan, rux (Zn^{+2}) ionlari ochuvchi reagent $(NH_4)[Hg(NCS)_4]$ eritmasini kolonkadan o'tkazib topiladi. Bunda absorbsiyalangan Zn^{+2} ionlar to'q havorang zonani paydo qiladi. Ochiltiruvchi reagent sifatida ammiak eritmasi va boshqa birikmalardan ham foydalanish mumkin.

Organik moddalarni xromatografik aniqlashda ochiltirgich reagenti sifatida petroley efiri, benzol, ningidrin va boshqalar ishlatidi. Misol sifatida seten, xolesterin stearati va olein kislota aralashmasini xromatografiya usuli bilan ajratib tahlil qilishni ko'ramiz. Mazkur aralashmani adsorbent silikagel bo'lgan kolonkadan o'tkazishda petroley efiri ($\epsilon=1,9$) bilan yuvilsa, seten elyuatga (erituvchi) ga o'tadi, trixloretan ($\epsilon=3,4$) bilan yuvilsa – elyuat xolesterin stearati va nihoyat etil efir ($\epsilon=4,4$) bilan yuvilganda elyuatga olein kislotasi o'tishligini amalda kuzatish mumkin. Demak, shu tarzda ko'rsatilgan organik moddalar bir-biridan ajratiladi va ularning miqdorini boshqa fizik-kimyoviy usullar yordamida tahlil qilinadi. 5-jadvalda organik moddalarning adsorbsion xromatografiya usuli bilan analiz ishlari olib borilganda qo'llaniladigan erituvchi va adsorbentlar bo'yicha ma'lumotlar berilgan.

5 – Jadval

Ayrim organik moddalarni adsorbsion xromatografiya usuli bilan analiz qilishda ishlatiladigan adsorbent va erituvchi (elyuent) lar.

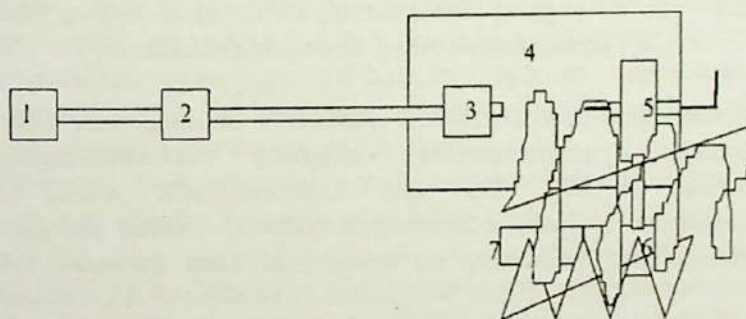
Organik moddalar	Erituvchi elyuent	Adsorbent
Alkoloidlar	Suv, benzol, aseton, fenol, etil spirti	Aluminiy oksidi, sliakagel
Amid va aminlar	Petroley efiri, benzol, to'rtxlor karbondietil efiri.	Silikagel, aluminiy oksidi.
Aminokislotalar	Suv metil spirti, fenol, xloroform	Titan (II) –oksid, rux karbonati, kraxmal
Vitaminlar	Benzol, petroley efiri, benzin,	Kaliy gidroksid, magniy

	etilasetat, suv.	oksid, rux karbonati
Karbon suvlar	Suv, izopropil spirti, etil spirti, butil spirti, dioksan benzol	Boksit, aktivlangan ko'mir, silikagel, aluminiy oksidi.

Adsorbsion xromatografiya usuli gazlar aralashmasini ajratish va tahlil qilishda ham keng foydalaniladi. Gaz xromatografiyasida adsorbent sifatida qaynash temperaturasi yuqori bo'lgan suyuqliklar (biror bir qattiq asosga shimdirib), qattiq holdagi adsorbentlar: ko'mir, seolit, g'ovaksimon tuzilishli silikagel, alkomogel va hokazolar ishlatiladi. xromatografik kolonka sifatida spiral ko'rinishda o'ralgan metall trubka (uzunligi bir necha metrga teng) lardan foydalaniladi.

Analiz qilinadigan gaz yoki (gazlar aralashmasi) ignali shpris yordamida kolonkaga kiritiladi va gaz – tashuvchi yordamida yuviladi. Gaz-tashuvchi sifatida inert gazlar, vodorod, uglerod II oksidi va boshqalar qo'llanilishi mumkin.

Gaz-tashuvchi o'tishi natijasida adsorbentga yutilgan gazlar, sorbsiya darajasiga bog'liq holda, desorbsiyalanadi (ajraladi) va kolonkadan birin ketin (alohida-alohida) chiqadi. Gazlarning desorbsiyalanishi kolonka temperaturasini oshirib ham tezlashtirishi mumkin. Ajralib chiqadigan gazlar detektor-analizator orqali o'tadi, albatta. Detektor xromatograf asbobining eng muhim qismlaridan hisoblanib, gaz tarkibi o'zgarishini elektr signallar bilan ifodalaydigan elementdir. 27-rasmda gaz xromatografiyasining sxemasi ko'rsatilgan.

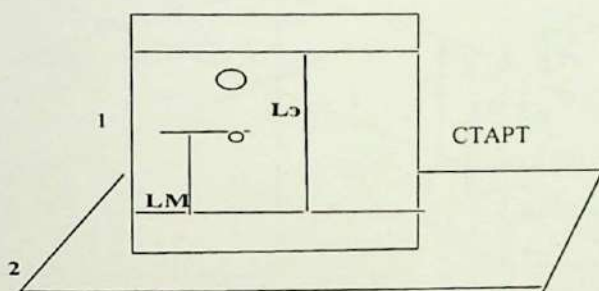


27-rasm. Gaz xromatografiyasining prinsipial sxemasi: 1 – forsunka; 2 – bug'latgich; 3 – qizdirish kamerasi; 4 – kolonka; 5 –

uchun juda kam modda namunasi kerak bo'lishidan tashqari, bajarilish uslubi ham juda oddiy shu sababdan mazkur usul amalda keng tarqalgan.

Qog'oz xromatografiyasi usulida qo'zg'almas faza (adsorbent) sifatida filtr qog'ozini yoki maxsus xromatografik qog'oz ishlatiladi. Bunday maqsadda foydalaniladigan qog'oz kimyoviy toza va neytral muhitli, zichligi bo'yicha bir jinsli bo'lishi, shuningdek o'ziga erituvchini yaxshi singdirishi ham muhim ahamiyatga ega.

Xromatografiya qog'ozining maxsus turlari ham mavjud, jumladan, kationlar ajratishga mo'ljallangan, karboksil guruhlarning yuqori miqdori hamda ion almashinadigan va nihoyatda, boshqa adsorbent moddalar singdirilgan turlarini ko'rsatib o'tilsa bo'ladi.



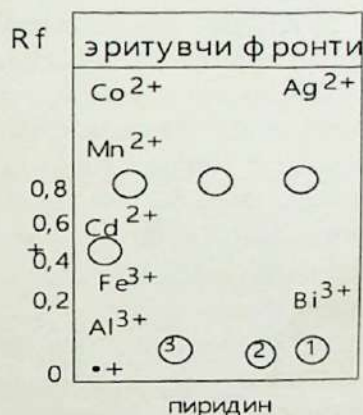
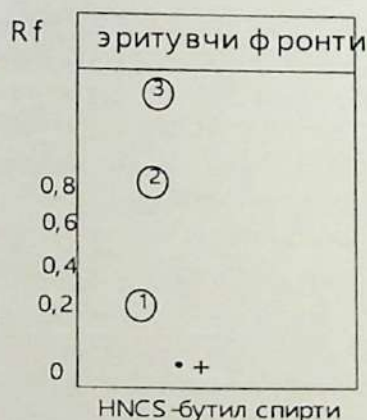
29-rasm: Yuqoriga yo'nalgan qog'oz xromatografiyasining o'tkazish chizmasi

Qog'oz xromatografiyasi usulining yuqori yoki past tomonga yo'nalgan, radial, shuningdek bir yoki ikki uchlamchi ko'rinishlari bor. 29-rasmdagi «yuqoriga yo'nalgan» qog'oz xromatografiyasi usulini qo'llab analiz ishini bajarishda avvalambor, tekshiriladigan birikma eritmasidan qog'oz (1) ga tomiziladi.

Kyuveta 2 dagi erituvchi kapilyarlik kuchlari ta'sirida qog'oz bo'ylab, yuqori tomon, shimilib o'zi bilan tahlil qilinayotgan modda zarrachalarini olib siljiydi. Turli xil moddalarning har xil sorbsiyalanishi va molekulari tarkib tuzilmasi, o'lchamlari ham bir-biridan farqlanishi sabab, harakat tezliklari o'ziga xos darajada bo'lib, bir-biridan ajraladi.

Muayyan modda yoki modda tarkibiy qismlarining qog'oz bo'ylab, shimilgan holda, siljish tezligi R_f koeffitsient bilan xarakterlanadi. Uni quyidagi tenglamadan topish mumkin.

yordamida ajratilgan modda avvalgisiga tik yo'nalishda boshqa tur erituvchi ta'sirida yuviladi. Buning mohiyati shundan iboratki, umumiy odatdagi xromotografiya usullarida murakkab tarkibli modda qismlarining Rf-koeffitsientlari nisbatan bir-biriga yaqin bo'lganda, ular umumiy bitta dog' hosil qilib ularni ajratib analiz qilish qiyinlashadi. Ana shunday holatlarda, mazkur usulni qo'llab boshqa yo'nalishda, ikkinchi xil erituvchidan foydalanib, mavjud komponentlarni bir-birlaridan aniq ajratish mumkin.



31-rasm. «Ikki o'lchamli xromotografiya» namunasi (sxema): 1-Mn²⁺, Al³⁺, 2-Bi³⁺, Ag⁺, 3-Fe³⁺, Co²⁺, Cd²⁺. + Modda eritmasi tomizilgan joy

Misol uchun, ta'kidlash o'rinliki Fe²⁺, Co²⁺, Cd²⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Bi³⁺, Ag⁺ kabi bir qator kationlar aralashmasini bitta erituvchi bilan hech ham ajratish mumkin emas. Aynan shunga o'xshash holatlarda «Ikki o'lchamli qog'oz xromotografiya» usulidan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi. 31-rasmda ikki xil erituvchi vositasida olingan kationlarning «Ikki o'lchamli xromotografiya» sxematik tarzda tasvirlangan.

Erituvchi sifatida piridin ishlatilganda bir qator kationlar majmuidan Co²⁺, Ag⁺ va Mn²⁺ lar umumiy Rf=0,80-0,85 qiymatda umumiy dog'larni hosil qiladi. Agar erituvchi sifatida NNCS-butil spirti aralashmasidan foydalanilsa, Fe²⁺, Co²⁺, Cd²⁺ ionlaridan Rf = 0,98 qiymatida bitta yirik dog' hosil qiladi. Mavjud kationlarning

hammasini bir-biridan ajratish uchun dastlab NNCS-butil spirti aralashmasida tajriba o'tkazilib, so'ngra ishlatilayotgan xromotografiya qog'ozini 90° burib (aylantirib), piridindan erituvchi sifatida foydalanib ikkinchi tajriba bajariladi. Natijada 31-rasmda ko'rsatilgandek xromotografiya hosil bo'ladi.

Ko'rinib turibdiki, xromotografiya qog'ozida har bir ion ayrim-ayrim dog' hosil qiladi, boshqacha aytilsa, aralashmadagi har bir ionning ajralishi to'liq bo'ladi. «Ikki o'lchamli xromotografiya» usuli ko'plab organik moddalarni ajratishda ham ishlatiladigan muhim fizik-kimyoviy tahlil va tadqiq usul hisoblanadi.

Ancha murakkabroq aralashmani tahlil etishda «radial xromotografiya» usulidan foydalanish samarali deb topilgan. Bunda tekshirilayotgan modda xromotografiya qog'ozining o'rta qismi (markazi)ga joylashtiriladi va uning ustiga erituvchi suyuqlik tomchilab turiladi. Natijada erituvchi molekulalari mazkur nuqtadan atrofga, doira bo'ylab, o'zida erigan moddalarni tashiydi. Aralashma tarkibidagi komponentlar qog'oz markazidan barcha tarafga diffuziyalanib, konsentrik doira (rangli halqalar) ko'rinishida taqsimlanadi.

Mazkur usul bilan hosil qilingan xromotogrammaning ayrim sektorlarini qirqib olib, ochiltirgich reagentlari vositasida rangli dog'lar hosil qilinadi. Masalan, organik moddalar uchun ochiltirgichlar sifatida quyidagi eritmalarni ishlatish mumkin:

Kislotalar uchun bromkrezol yashil, aminokislotalar uchun ningidrinning butil spirtidagi eritmasi, aldegidlar uchun 2,4 dinitrofenilgidrazil, aldozalar uchun anilin va ftal kislotaning butil spirtidagi eritmasi.

Qog'oz xromotografiyasi usuli orqali aralashmadan ajratilgan moddalarni, nafaqat sifat, balki miqdoriy tahlil ham qilish mumkin. Buning uchun qog'ozda hosil bo'lgan dog' rangning yorqinlik darajasi (intensivligi) – D va shu dog'ning maydoni S qiymatini aniqlash zarur bo'ladi. Aynan shu maqsadda quyidagi tenglamadan foydalaniladi. Ya'ni $S=KSD$. Bu yerda S-modda konsentratsiyasi, K-proporsionallik koeffitsienti.

Qog'oz xromotografiyasi usulini amalda qo'llash shartlaridan biri, tajribada qo'llaniladigan tegishli erituvchilarni to'g'ri tanlashdir.

Aniqlanadigan modda va erituvchi qutbliligi hamda gidrofilligi, xossalari bo'yicha bir-biridan keskin farq qilmasligi kerak. Aks holda,

modda xromotografiya qog'ozining tomchi tomizilgan joyda qolib ketishi yoki erituvchidan ajralmay butun erituvchi fronti bo'yicha siljishda davom etishi mumkin. Ana shunday muammolar paydo bo'lmasligi uchun, erituvchilarni tanlashda ularning elyotrop qatoridan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi.

Qog'oz xromotografiyasidan amalda foydalanilganda asosan ikki xil yo'l bilan erituvchi tanlanadi:

1. Tekshiriladigan muayyan modda xromotografiyasi bo'yicha tegishli adabiyotlar bilan tanishib, zarur ma'lumotlar jamlanadi va yakunida erituvchi tanlab olinadi.

2. Hidrofilligi bir-biriga yaqin moddalar uchun bir xil erituvchilar sistemasini ishlatish mumkin.

Shu narsani ham ta'kidlab o'tish kerakki, gidrofilligi ancha yuqori moddalarni analiz qilishda suv miqdori ko'p bo'lgan erituvchilar aralashmasi (eritmasi)dan bimalol foydalansa bo'ladi. Masalan, suv bilan to'yingan butanol (butil spirtining suvli tuyingan eritmasi), N-butanol, sirka kislotasi va suvning 4:1:5 nisbatdagi aralashmasi, shuningdek 15 % li sirka kislotasi erituvchi sifatida yuqorida ko'rsatilgan maqsadda ishlatilishi mumkin.

O'rtacha gidrofillik xossasiga ega bo'lgan moddalar odatda qutbliligi o'rtacha qiymatlarda bo'lgan erituvchilar, jumladan butil asetat, xloroform va shunga o'xshash organik suyuqliklar yordamida xromotografik analizga uchratiladi. Suvda yoki suvli muhitda deyarli erimaydigan, gidrofilligi nihoyatda past bo'lgan moddalarni xromotografik ajratish uchun ko'pincha benzol siklogeksan, tetraxlorometan va boshqa organik erituvchilar ishlatiladi.

Xromotografik dog'lar ko'rinishning aniq bo'lmasligi, modda izlarining qo'shilib ketishi, shuningdek, dog'ning bir tomonga og'ib ketishi kabi holatlar ajratish jarayonining past darajaligidan dalolat beradi. Bunga asosan quyidagi sabablarni ko'rsatish mumkin: tanlangan erituvchilarda tekshirilayotgan moddalar eruvchanligining pastligi, eritma konsentratsiyasining me'yoriy ko'rsatkichdan keskin farq qilishi (haddan tashqari yuqori bo'lishi), xromotografiya qog'ozida adsorbsiya yoki xromotografiya jarayonida modda dissotsiatsiyasi yuz berish va hakoza.

Yuqoridagidek holatlarda, jumladan, modda adsorbsiyasining kamaytirish uchun qutbliligi yuqori darajadagi erituvchini qo'shib ishlash, dissotsiatsiyalanishni kamaytirish uchun esa, sistemaga kuchli

kislota yoki asos qo'shish yo'li bilan xromotografiya ajratishni samarali amalga oshirish mumkin.

Amaliyotda qog'oz xromotografiyasi yordamida moddalarning quyidagi sinflari ajratilishi mumkin:

1. Kislorodli organik birikmalar.
2. Azotli birikmalar.
3. Oltinugurtli birikmalar.
4. Fosforli birikmalar.
5. Vitamin. (darmondorilar)
6. Antibiotiklar.
7. Sintetik dorivor moddalar.

7.4. Yupqa qatlamli xromotografiya usuli.

Yupqa qatlamli xromotografiya (YuQX) usuli ham amaliyotda keng tarqalgan tahlil va tadqiq usullaridan. U bajarilishi nisbatan oddiy va tezkorligi bilan xromotografik usullaridan farqlanadi. Ayniqsa uning yordamida organik va biorganik moddalarni ajratib olish va taxlil qilish ancha samarali hisoblanadi.

YuQX ni bajarishda shisha yoki yupqa metall plastinkasi (shu jumladan, qalin alyumin folga «qog'ozsimon» metall material) yuzasi yuqori darajada maydalangan (unsimon, disperss) sorbent bilan qoplangan. Bu ish ikki xil tarzda amalga oshirilishi mumkin, ya'ni (a) sorbentning yupqa qatlami gips yoki kraxmal vositasida plastinka sirtiga qattiq (mustaxkam) yopishtirilishi va (b) plastinka yuzasiga sorbent uni sepilib so'ngra yumalatgich vositasida (masalan, valik bilan) tekislab yoyiladi.

Plastinka sirtidagi sorbent qatlami boshlang'ich qismi (chizig'i)ning tanlab olingan muayyan nuqtasiga, xuddi qog'oz xromotografiyasi usulida bajarilgandek uslubda, tekshiriladigan moddalar eritmasidan tomiziladi va plastinkaning quyi qismi erituvchi ichiga tushiriladi. Bunda erituvchi molekularining plastinka (sorbent qatlami) bo'ylab harakatlanishi natijasida aralashmadagi komponentlar bir-biridan ajraladi. Shundan so'ng, plastinka quritiladi yoki ochiltirgich vositasida dog'lari chegarasi aniqlab olinadi. Tajriba natijalari asosida sifat yoki miqdoriy taxlil o'tkazish xuddi qog'oz xromotografiyasi uslubidagidek amalga oshiriladi. (R_f va boshqa ko'rsatkichlar topiladi).

YuQX usulida ham, so'zsiz sorbent moddasi va erituvchilarni tanlash masalasiga alohida e'tibor qaratiladi. Chunki mazkur kimyoviy birikmalarning tarkib tuzilmalari bilan bog'liq ravishda ularning bir-biridan ajralish mexanizmi ham turlichadir. Masalan, qutbsiz moddalar taxlilida adsorbsiya qobiliyati ancha yuqori bo'lgan sorbentlarni qo'llash kerak bo'ladi. Qutbli birikmalar uchun suyuq-suyuq xromotografiya, ionli birikmalarda esa, ion almashinish xromotografiya usullaridan foydalanish maqsadga muvofiq bo'ladi.

YuQXda qo'llaniladigan sorbentlar qutbli (oksid, tuz va boshqa birikmalar) va qutbsiz (aktivlangan ko'mir) bo'lishi mumkin. Qutbli adsorbentlarda modda sorbsiyasi «ion-dipol» va «dipol-dipol» bog'lanish orqali, qutbsiz adsorbentlarda, adsorbsiya esa, dissotsiatsiyalanmagan molekulalar va adsorbent zarrachasi o'rtasida vujudga keladigan Van-Der-Vaals kuchlari vositasida amalga oshirishligi aniqlangan.

Qutbli adsorbentlardan ko'pincha silikagel ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ishlatiladi. Uning adsorbsion sig'imi ancha katta, o'zi kimyoviy inert va ancha yengil o'zgarishga uchraydi, ya'ni modifikatsiyalanadi. Kuchli asos ko'rsatkichidagi birikmalar bilan kimyoviy ta'sirlashuvi sabab, ularga nisbatan sorbent sifatida ishlatilmaydi (silikagel kuchli asosalarga juda oson bog'lanadi).

Adsorbsiya qobiliyati kuchli sorbent vositalariga shuningdek aluminiy oksidi (Al_2O_3) ni ko'rsatish joiz. Uning uch xil turi mavjud: asosi, neytral va kislotali. Uning adsorbsion faolligi silikagelga o'xshash bo'lib, uning tarkibidagi suv miqdoriga bog'liq yanada faol qilish, ya'ni adsorbsion faoliyatini oshirish uchun qizdirib, tarkibidagi molekulalari bug'latish zarur.

YuQX usulida silikagel va aluminiy oksidi kabi ancha samarali sorbentlardan tashqari, yana magniy silikati, sellyuloza, poliamid va ion almashuvchi birikmalardan ham keng miqyosda foydalaniladi. Erituvchilar-ning tanlab olinishida tekshiriladigan aralashma tarkibiy qismlarning muayyan elyuentda yaxshi erishi, Rf-ko'rsatgichi qiymatlari bir-biriga yaqin yoki keskin farqlanish kabi ko'plab belgilarga katta e'tibor beriladi, albatta. Birgina misol agar aralashmadagi moddalar Rf-qiymatlari bir-biriga yaqin bo'lganda uzluksiz yuvish, keskin farq qilgan hollarda esa aksincha «antiparallel gradient usuli» ni qo'llash maqsadga muvofiq deb hisoblanadi. Nihoyat ta'kidlash kerakki, YuQX usulining ham «yuqori va past»

tomonlariga yo'naltirilgan xillari mavjud bo'lib, har ikkala holatda zarur bo'lganda, samarali foydalaniladi.

7.5. Ion almashish xromotografiya usuli.

Mazkur usul negizida «harakatdagi suyuq» faza ionlari bilan «qattiq yoki suyuq-qo'zg'almas» faza ionlari orasida ion almashinish jarayoni yotadi. Tarkibida almashuvchi ionlari bo'lgan moddalar ionitlar yoki ion almashuvchilar deb ataladi. Ular suyuq yoki qattiq holatdagi moddalar bo'lishi mumkin. Bundan kelib chiqadigan xulosa shundan iboratki, ion almashish xromotografiyasi bo'lgan ionit bilan eritma orasidagi ion almashishga asoslangan. Ionli aralashmalarning ion almashishishi asosida bir-birlaridan ajratish, tabiiyki, ular zaryadlarining turlicha bo'lishi hamda eritmaning ion kuchiga bog'liq bo'ladi.

Ion almashish xromotografiyasi va adsorbsion xromotografiyasi usullari orasida keskin (prinsipial) farq mavjud. Jumladan adsorbsion xromotografiya aralashma eritmasi tarkibidagi moddalarning qattiq faza (sorbent) yuzasiga adsorbsiyalanishga asoslangan bo'lsa, ion almashinish xromotografiyasi negizida eritmadagi ionlar bilan qattiq faza ionlarining ekvivalent tarzda o'rin almashinishi yotadi.

Ion almashinish xromotografiya usuli bilan ionli aralashmalarni tarkibiy qismlarga ajratishni amalda ilk bor 1947 yilda T.B.Gapon, Ye.N.Gapon va F.M.Shemyakinlar amalga oshirishgan. Birinchi sintetik organik ionitlar 20 asrning 30 yillaridayoq yaratilgani ma'lum. Keyinchalik, sintetik ion almashish xromotografiyasida asosiy vazifani bajaruvchi sifatida ulangan polistiroil smolalari olingan.

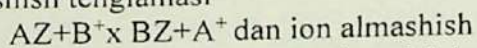
Yadro fizika sohasida, ayniqsa og'ir yadrolarning bo'linishi bilan hosil bo'ladigan mahsulotlarni ajratish va identifikatsiyalashda ion almashish usuli nihoyatda muhim ahamiyat kasb etadi. Shuningdek, ma'lumotlarga ko'ra ion almashish xromotografiyasi usullarini biokimyo sohasida qo'llash oqsil birikmalar nuklein kislotalar tarkib tuzilmalari bilan bog'liq ancha murakkab masalalarni yechish imkonini bergan. Turli texnika sohalarida undan keng foydalaniladi, masalan, farmasevtika sanoatida aynan ion almashinish usuli vositasida dorivor moddalarni aralashmadan ajratib olish va tozalash ishlari amalga oshiriladi.

Ionlar zaryadi ishorasiga qarab barcha ionitlar kationit va anionitlarga bo'linadi. Bir vaqtning o'zida ham kation, ham anionlarni almashtiradigan ionitlar, amfoter ionitlar yoki «amfolitlar» deb yuritiladi.

Tub mazmun mohiyatiga ko'ra, har qanday ionitni molekulari ion almashish xossasiga ega bo'lgan matritsa (muayyan bir asos) deb qarash ham mumkin. Demak matritsaning o'zi musbat yoki manfiy zaryadli bo'lib, teskari ishorali ionlar bilan kompensatsiyalanadi deyilsa, aslo xato bo'lmaydi. O'tkazilgan tadqiqot natijalariga ko'ra, ta'kidlash joizki umuman olganda ionit modda zaryadi nuqtai nazaridan neytral. Matritsa (ionitda)da kislova yoki asos qoldiqli guruhlar (masalan, $-\text{SO}_3^{2-}$ yoki N^+ va b.) borligi uning so'zsiz muayyan zaryadga ega bo'lishliqqa olib keladi. Mavjud ionlar matritsada qo'zg'almas ionlar hisoblanadi. Matritsa zaryadini kompensatsiyalaydigan ionlar «teskari ionlar» deb nomlanadi va ular matritsa atrofida harakatda bo'ladi. Aynan shu holatdan kelib chiqib ionit moddasi ion almashish qobiliyatiga egadir.

Yuqorida bayon qilingan fikrni oddiyroq qilib quyidagicha ifodalaymiz. Aytaylik, A tipdagi teskari ionlari bo'lgan ionit V tipda ionlari bo'lgan eritmaga tushirilganda A tipdagi ion ionitdan eritmaga o'tadi, V tipdagi ionlar ekvivalent miqdorda eritmadan ionitga o'tadi. Muvozanat holatida ionit va eritmadagi A va V ionlar nisbatini «ion almashish doimiyligi» (konstantasi) orqali hisob-kitob qilib topiladi. Ionit ion almashinish bilan bir qatorda erituvchini yutib bo'kishi matritsa zaryadi bilan bir xil ionlarni adsorbsiya qilish qobiliyatiga ham ega bo'ladi.

Endi quyidagilarga e'tibor bering: Geterogen kimyoviy reaksiya (jarayon)larda ham massalar ta'sir qonuni bajariladi deb, A^+ va V^+ bir valentli ionlar almashish tenglamasi



Doimiyligi ($K_{A,V}$) uchun quyidagi tenglamani yozish ham mumkin:

$$K_{A,B,K} = \frac{[\text{BZ}][\text{A}^+]}{[\text{AZ}][\text{B}^+]} \quad \text{ëku} \quad \frac{[\text{BZ}]}{[\text{AZ}]} k_{K_{A,B}} \frac{[\text{B}^+]}{[\text{A}^+]} \quad (1)$$

Agar qattiq fazadagi ionlarini A^- va V^+ ko'rinishlarda belgilasak, u holda:

$$\frac{[B^+]}{[A^+]} kK_{A,B} \frac{[B^-]}{[A^+]} (2) \quad K_{A,B} k \frac{[B^+]}{[A^+]} \frac{[A^+]}{[B^+]} \quad (3)$$

Tenglamalarni keltirib chiqarish ham mumkin.

Ion almashish doimiyliigi ($K_{A,V}$) ning fizik ma'nosini quyidagicha tushuntirilsa maqsadga muvofiq ya'ni mazkur doimiylik muayyan ionitning eritmadan u yoki bu ion almashishning miqdoriy ko'rsatkichi, ya'ni boshqacha ifodalansa, $K_{A,V}$ - selektivlik koeffitsienti bo'lib almashadigan ikki xil iondan birining ko'proq sorbsialanishini ifodalaydi. (3) tenglamalardagi A, V indekslar A^+ ion qattiq fazada, V^+ ion eritmada bo'lganligini ko'rsatadi.

Odatda, $K_{A,V}$ (selektivlik koeffitsienti) 1 dan katta teng yoki kichik qiymatlarga ega bo'lishi mumkin. $K_{A,V} > 1$ bo'lganda eritmadagi V^+ ionning ionitga moyilligi A^+ ionnikidan yuqori demakdir, ya'ni ionit tarkibidagi A^+ ion eritmadagi V^+ ionga almashinadi. Agar, $K_{A,V} < 1$ bo'lsa ion almashish jarayon yo'nalishi o'zgacha ya'ni teskari bo'ladi. Nihoyat $K_{A,V} \approx 1$ bo'lgan holatda A^+ va V^+ larning ionitga moyilligi bir xil degani.

Har xil zaryadli ionlarning almashishida selektivlik koeffitsienti uchun quyidagicha tenglama yoziladi

$$K_{A,B} k \frac{[B]^{z_B} [A]^{z_A}}{[A]^{z_A} [B]^{z_B}} \quad (4)$$

(4) tenglama asosida ta'kidlash ham mumkinki, eritmada ionlar konsentratsiyasi o'zgarsayu, lekin mavjud ionlar konsentratsiyasi nisbati o'zgarmay qolsa, zaryadi qiymati yuqori darajada bo'lgan ionlar nisbatan ko'proq sorbsiyalanadi.

Ion almashish jarayonida ionitlar xossasini xarakterlab berishda selektivlik koeffitsienti bilan bir qatorda «taqsimlanish koeffitsienti» (K_T) ham muhim o'rin tutadi:

$$K_{OK} \frac{[B]}{[B]} \quad (5)$$

K_T , (5) tenglamada ko'rsatilganidek, muvozanat holatidagi ionit tutgan ionlar konsentratsiyasi $[B^-]$ ning eritmadagi ionlar konsentratsiyasi $[B]$ ga nisbati. Demak, K_T erigan ionlarning ionit

tomonidan o'ziga biriktirib olish darajasini belgilaydigan ko'rsatkich ekan.

Bir xil sharoitda bir-biridan ajratilayotgan ikki tur ionlar taqsimlanish koeffitsientlarining nisbati «ajralish koeffitsienti» (K_a) deb ataladi. Mazkur kattalik eritmadagi bir-biridan farqlanuvchi ikki xil ionlar aralashmasining ionit tomonidan ajratish qobiliyatini belgilab beradi. Bundan shunday xulosa chiqarish mumkin, ya'ni ionlar aralashmasining ajralish koeffitsienti qiymati birga teng bo'lsa, shu ionit vositasida bu ionlarni ajratish mumkin bo'lmaydi. Bu, o'z navbatida, ion almashish xromotografiyasidan foydalanganda hamma vaqt o'rganilayotgan ionlarga nisbatan ajralish koeffitsienti (K_a) yuqori ionitlar bilan ishlash zarurligini taqozo etadi.

7.5.1. Ion almashish xromotografiyasi usulari turlari.

Ion almashish xromotografiyasida ochiltiruvchi, siqib chiqaruvchi va boshqa tahlil turlari mavjud. Ularning har birining o'ziga xos xususiyatlari bor albatta. Ta'kidlash joizki, ion almashish xromotografiya amaliyotida «ochiltiruvchi usul» nisbatan keng qo'llaniladi. Uning mohiyatini tushunib olish uchun A^+ teskari ionli ionitda V^+ , S^+ , D^+ kabi ionlar aralashmasini bir-biridan ajratilishi tartibini batafsil ko'rib chiqamiz. Faraz qilaylik almashish xususiyati bo'yicha mazkur ionlar $A^+ < V^+ < C^+ < D^+$ qatorga joylashgan bo'lsin. A^+ teskari ionli ionit bilan to'lg'azilgan xromotografiya kolonkasining yuqori qismiga tahlil qilinayotgan eritmadan ma'lum miqdorda solinadi. Muvozanat holat paydo bo'lgandan keyingina kolonkadan moddalar yuvish jarayoni amalga oshiriladi. Bunda, adsorbsion xromotografiya usulida bajariladigan toza erituvchi vositasida emas, balki tarkibida ionitdagi teskari ion (masalan A^+) ham bo'lgan eritma yordamida yuviladi. Yuvish uzluksiz bo'lib, turgani uchun ham, A^+ ionlar V^+ , S^+ va D^+ ionlariga ancha samarali almashinadi, hamda kolonkaning quyi tomon harakatlanadi. Dastlab kolonkadan oqib chiqqan eritma tarkibida faqat A^+ , keyin esa sorbsiyalanish kuchiga qarab, V^+ , S^+ va D^+ ionlar ketma-ket ajralib chiqadi. Shuni ham ta'kidlash zarurki, ionit to'lg'azilgan kolonka uzunligi yetarli darajada bo'lsa, analiz qilinayotgan ionlar harakat (siljish) tezliklariing farqi borgan sari ko'proq namoyon bo'lishi natijasida, mazkur ionlar alohida-alohida (kolonka bo'ylab) zonalarni

egallashadi va erituvchi vositasida kolonkadan ayrim-ayrim yuvilib chiqadi. Ochiltiruvchi ion almashish xromotografiya usuli adsorbsion xromotografiyaga bir qarashda juda o'xshash, lekin bunda kolonkada chiqqan barcha eritma namunalar tarkibida doim A^+ teskari ion ham bo'ladi.

Ion almashish xromotografiyasining ikkinchi xili bu «siqib chiqaruv» chi ion almashish xromotografiyasida. Bunda tahlil qilinadigan aralashma kolonkaga qo'yilgandan so'ng ishlatilayotgan ionitga moyilligi eng yuqori bo'lgan ionli elektrolit eritmasi yordamida ionitning teskari ionlari siqib chiqariladi. Tahlil qilinayotgan ionlar, sorbsiyalanish kuchi bo'yicha joylashgan qator tartibida, birin-ketin ajralib chiqadi. Kolonkadan chiqqan barcha tur ionlar fraksiyalarining hammasida ko'rsatib o'tish o'rinli, teskari ion ham bo'ladi. Eng oxirida siqib chiqaruvchi ionning o'zigina bo'lgan eritma oqib chiqadi.

Ion almashish xromotografiyasida kompleks birikma hosil qiluvchi moddalardan ham foydalaniladi. Ular tahlil qilinuvchi aralashma tarkibidagi ionlar shuningdek, ionitning teskari ionlari bilan har xil ko'rinishdagi ancha barqaror komplekslar hosil qiladi. Ta'kidlash kerakki, ko'p hollarda kompleks hosil qiluvchi moddalarni qo'llash kationlarning bir-biridan ajralishini ancha samarali bo'lishiga imkon yaratadi, boshqacha ifodalansa, aralashmadagi ayrim komponentlarni kompleks birikma ko'rinishiga o'tkazib, qolgan qismidan nisbatan oson ajratib olinadi. Tabiiyki, bunda hosil bo'lgan komplekslarning ion almashish konstantasi kompleks hosil qilishda qatnashmagan kationlarning ion almashishi doimiyliklaridan farq qilishi ham mumkin.

Ion almashish xromotografiyasida kompleks birikmalardan foydalanish, ionlar radiusi, ularning elektron qavatlarini tuzilishi, beqarorlik konstantasi kabi ko'rsatkichlari bo'yicha bir-biridan farq qiladigan komponentlar aralashmasini to'liq ajratish va chuqur tahlil qilish imkoniyatini yaratadi. Albatta, hosil qilinadigan komplekslarni barqarorlik konstantasi tajriba muhiti, ya'ni rN ga ham bog'liq. Demak, rN ni o'zgartirish bilan har qanday aralashma moddalarning ion almashish xromotografiyasini yengil bajarish mumkin. Ko'pincha kompleks hosil qilish uchun maxsus tarkib tuzilmadagi ionitlardan keng foydalaniladi. Kompleks hosil qilish ko'rsatkichlariga ega bo'lgan ionitlarga, xususan tarkibida trilon A yoki trilon B kompleks

qoldiqlari bo'lgan smolalarni ko'rsatib o'tsa bo'ladi. Ionitlarga oid bir qator ilmiy amaliy ma'lumotlar quyida bayon qilingan.

7.5.2. Ionitlar va ularni tajribaga tayyorlash.

Ionit sifatida ham tabiiy, ham sintetik birikmalardan foydalaniladi. Ular jumlasiga ma'lum bir turdagi ko'mir tabiiy mineral jins va sintetik polimer smolalarini ko'rsatib o'tilsa, maqsadga muvofiq bo'ladi. Tabiiy mineral ionitlarga eng yaxshi misol sifatida kristall tuzilishli silikatlarni ko'rsatish mumkin. Ularning orasida kation almashish xossasiga ega bo'lgan seolitlar xususan amalda keng foydalaniladi. Bular qatoriga analsim, shabazit, garmotom, geylandit, natrolit kabi minerallar kiradi. Bularning hammasi panjara tugunlari katta masofali to'g'ri fazoviy to'p kristall tuzilishiga ega. Tabiiy ionitlarda ishqoriy va ishqoriy yer metall ionlari «teskari ion»lar hisoblanadi. seolitlarning kristall panjaradan iborat tuzilishi ancha mustahkamligi tufayli, bo'kishi ham kam, teskari ionlari harakatchanligi ham juda kam. O'lchamlari ancha katta bo'lgan kationlar va neytral molekular yoditlar kristal panjarasiga kira olmaydi. Shuning uchun ham seolitlar «elak effekti»ga ega bo'lib, «ion» yoki «molekular elak» vazifasini o'taydi.

Sintetik anorganik ionitlarga misol qilib eritilgan va gelsimon permutitlar, aktivlangan aluminiy oksidi, sirkoniy va titan asosidagi ionit nusxalarini ko'rsatish mumkin. Permutitlar, ta'kidlash joizki, gidratlangan alyumosilikatlar bo'lib, eng samarali kationitlardandir. Aktivlangan aluminiy oksidining olish uslubi va sharoitiga qarab ham kationit, ham anionit turlari mavjud. Kationit shaklini olish uchun, odatda, natriy alyuminiat eritmasiga karbon-II-oksidi, ya'ni is gazi bilan ishlov beriladi. Bunda hosil bo'lgan aluminiy gidrooksidi cho'kmasi ajratib olinib, yana qo'shimcha ishlanadi. Shu tarzda hosil qilingan kationitning formulasi $[(Al_2O_3)_n \cdot AlO_2^-]Na^+$. Unga so'ngra ikki molyarli azot kislatasi eritmasi ta'sir ettirilib $[(Al_2O_3)_n \cdot AlO^+]NO_3^-$ formulali anionit olinadi.

Sirkoniy asosidagi ionitlarni, ko'p asosli (ortofosfor, shavel, xrom va boshqalar) kislotalar bilan sirkoniyning quyidagi tuzilishga ega tuzlari ta'sir ettirilib olinadi. — Zr-o-----Zr-o-Zr-----o-Zr —. Umumiy formulasi $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ shaklidagi sirkonilfosfat kationit sifatida keng ishlatiladi.

Ayrim tur toshko'mir, kulrang ko'mir va antratsitlarni ma'lum miqdorda olib, sulfat kislotasi bilan kimyoviy ishlov berilsa, tarkibida harakatchan sulfo guruhlarni tutuvchi (aktivlangan) ko'mir ionitlari hosil qiladi. Agar sulfoguruhli ko'mirni oksidlab karboksil guruhlarni hosil qilinsa, ion almashuvchi faol ionit paydo bo'ladi. Odatda, oksidlangan ko'mirlar yuqori darajada selektiv xossaga ega bo'lib, zaryadlar qiymati bir xil kationlarni bir-biridan ajratishda juda qo'l keladi. Ana shunday xossaga ega bo'lishi oksidlangan ko'mir sirtida karbonil, karboksil, fenol va boshqa turli xil kimyoviy guruhlarning mavjudligidan deb xulosa qilish mumkin. Bir qator metall ionlari (kationlar) aynan yuqorida ko'rsatilgan ana shunday guruhlar tarkibidagi kislorod bilan koordinatsion bog'lanishi mumkinligi aniqlangan. Oksidlangan ko'mir ionitlari vositasida Sa^{2+} , Mg^{2+} kabi, xossalari juda yaqin ionlarni bir-biridan ajratib olish mumkin.

Nihoyat, ion almashish xromotografiya amaliyotida polimerlar, aniqrog'i sintetik smolalar ham hozirgi paytda keng miqyosda qo'llanmoqda.

Bunday ionitlarga o'ta mustahkam va barqarorlik, yuqori darajada ion almashish sig'imi, selektivlik kabi xossa va ko'rsatkichlar xarakterlidir.

Odatda sintetik ion almashish smolalari gelsimon tuzilishga ega. Ularning tuzilmasi karbon atomlari zanjirlaridan iborat egrilangan fazoviy turdan iborat desa to'g'ri bo'ladi. Bunday ionitlar asosi matritsasiga ma'lum miqdor va tartibda zaryadlangan kimyoviy guruhlar kiritiladi. Kationlarda ko'p holatlarda $-SO_3^{2-}$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-AsO_3^{2-}$ kabilar, ionitlarda esa, $-NH_3^+$, $>NH_2^+$, $-N^+$, $-S^+$ kabi ionlar joylashgan bo'ladi.

Sellyuloza hosillari asosida olingan ionitlar ham amalda keng qo'llaniladi, ularni sellyuloza ionitlari deb yuritiladi. Ularning ion almashish smola ionitlaridan farqi shundaki bunday vositalar juda ingichka tolasimon (fibrilla) tuzilmadan tashkil topganligi sabab tabiiy g'ovaksimon mikrostrukturaga ega. Ion almashinish ana shunday ingichka tolasimon strukturalar sirtida amalga oshadi. Umuman sellyuloza ionitlari juda uzun zanjirli molekullardan tashkil topgan mikrogeterogen, muhit bo'lganligi sababli ion almashinish ancha tez va yuqori samara bilan amalga oshadi.

Kationit vazifasini o'taydigan sellyuloza ionitlariga misol qilib, sulfotetilsellyuloza, sulfometilsellyuloza, karboksimetilsellyuloza

(maxsus tayyorlangani bo'lmasa suvda erib ketadi) va anionit selluloza ionitlariga trietilaminoetilsellyuloza, dietilaminoetilsellyuloza, aminoetilsellyulozalarni ko'rsatsa bo'ladi.

Ta'kidlash joizki, ion almashish xromotografiyasi amaliy tajribalarini kolonkali va yupqa qatlamli xromotografiya o'tkazish vositalarida bajariladi. Yupqa qatlamli xromotografiya usuli xususida yuqorida yetarli ma'lumot berilgan edi. Quyida asosan kolonkali xromotografiya usuli bo'yicha kengroq ma'lumotlar bayon qilinadi.

Ion almashish xromotografiya tajribalarini boshlashdan oldin dastavval, ishlatiladigan ionitni olib, uning zarrachalari o'rtacha o'lchamlari aniqlanadi. Shundan so'ng xromotografiya kolonkasi va uning o'lchamlarini hisobga olgan holda, tajriba o'tkazish tartibi, shart-sharoit va ko'rsatkichlarga e'tibor berib, yaxshilab tayyorgarlik ko'riladi. Aytaylik, kolonka eni (diametri) bilan ionit zarrachalarining o'lchamlari nisbati 40:1 dan kam bo'lmagandagina ijobiy natijaga erishish mumkin. Umuman samarali natijalarga ega bo'lish uchun kolonka va ionit zarrachalari o'lchamlari nisbati quyidagicha bo'lishligi maqsadga muvofiq hisoblanadi, jumladan:

ionit zarrachalari diametri mm	1,5	0,5	0,3
kolonka diametri, mm60	20	12
kolonka uzunligi, mm300-400	150-250	100-120

Ion almashish xromotografiyasida ham suyuqlik absorbsion xromotografiya usulidagidek, texnik vosita (moslama va qurilma)lardan foydalanishini ta'kidlash zarur. Faqat ion almashish xromotografiyasida ishlatiladigan suvning tozaligiga juda katta e'tibor beriladi. Buning sababi suvda turli begona (yot) ionlar bo'lganda, salbiy natija va xulosalar chiqarilishi muqarrar. Shu sababdan ham oldindan tayyorlangan distilyat suv polietilen hatto, kvarsdan tayyorlangan idishlarda saqlanadi.

Kationit yuqori dispersli bo'lgani ma'qul. Shuning uchun yaxshilab maydalangan kationit maxsus elaklardan o'tkazilib, tegishli o'lchamdagi zarrachali qismigina ajratib olinadi. So'ngra osh tuzi (NaCl)ning to'yingan suvli eritmasida bir kecha-kunduz (24 soat) bo'ktiriladi. Keyin ajratib olinadi (dekontatsiya jarayoni qo'llanib) va 5 % li sulfat kislota eritmasi bilan eng kamida 5 marta yuviladi. So'ngra metiloranj indikatorini bilan neytral muhit bo'lgunga qadar kationit toza suv bilan yuviladi. Filtrli qogozlar vositasi quritilgan

kationit, nihoyat qopqoqli shisha idishlarda zarur bo'lganga qadar saqlanadi.

Anionitlar bilan ishlash vaqti ham, xuddi yuqoridagidek tartibda uni maydalab, elaklab, osh tuzi eritmasida bo'ktirib shundan so'ng 2 % li sulfat kislota bilan ishlanib keyin distillangan suv bilan yuvib, oxirida 5 % li keyin 10 % li natriy ishqori (NaOH) bilan toki xlor ionlari yo'q bo'lguncha ishlov beriladi. Eng so'ngida fenoftalein indikatorini vositasida neytral xolatgacha distillangan suv bilan yuviladi. Ana shunday tarzda tayyor bo'lgan anionit xromotografiya analizida qo'llanilganiga qadar maxsus idishlarga solib, ular qopqog'i parafin bilan mustahkam qoplanib (shisha idishda albatta) suv ostida saqlanadi (bir xil past haroratda).

Tajribani o'tkazish vaqtida anionitni xromotografiya kolonkasiga solishdan avval, bir necha bosqichda: filtr qog'ozida so'ngra kalsiy xlorid va kaliy gidroksidli vakuum eksikatorida yaxshilab quritiladi. Nihoyat, kolonka muayyan ionit (kationit yoki anionit) bilan to'ldirilgach bufer eritma bilan yuviladi. So'ngra tekshiriladigan modda namunasi kiritilib, shundan keyin elyuent o'tkaziladi. Ta'kidlash o'rinliki odatda, elyuent oddiy ya'ni modda namunasi eritilgan erituvchi yoki undan ma'lum darajada kulchiroq bo'lishi kerak. Zarur shartlardan yana biri, ta'kidlash joizki kolonka N^+ shaklidagi ionli kationit bilan to'ldirilgan bo'lsa, u holda elyuentdan N^+ ionlari konsentratsiyasi yuqoriroq bo'lishi kerak. Bordi-yu, kolonkada ON^- (gidroksil) ionli anionit bo'lsa, elyuentda ON^- ionlari konsentratsiyasi yuqoriroq bo'lishi zarur. Agar kolonka tuz shaklidagi ionit bilan to'lg'azilgan bo'lsa, desorbsiya jarayoni uchun imkoniyat yaratilishini nazarda tutgan holda, boshqa teskari ionlar konsentratsiyasi oshib boradigan elyuentlardan foydalaniladi. Shuni ham nazarda tutmoq kerakki, eritmaning ion kuchi yetarli darajada bo'lishligini ta'minlash maqsadida, ko'pincha elyuentga kaliy xlorid, natriy xlorid kabi neytral elektrolit moddalardan ham qo'shiladi.

Amalda ion almashish xromotografiya usulidan keng foydalanib, turli xil kation va anionlar, to'rt asosli ammoniyli birikmalar, aminlar, aminokislotalar, oqsillar gidrolizga uchratilgan peptid mahsulotlari, har xil fiziologik suyuqliklar, antibiotik moddalar, darmondori (vitamin)lar nuklein kislota va boshqalar ajratilishi mumkin.

7.6. Gel - xromotografiya.

Bu usulning asosida, yumshoq yoki qattiq gellar bilan to'ldirilgan kolonkadan eritma o'tkazilganda erigan modda molekularining bir-biridan ajralishi yotadi. Bu usulning nomlanishi har xil adabiyotlarda turlicha: Gel-xromotografiya, gel-filtratsiya eksklyuzion, elak xromotografiya bo'lsa ham ularning hammasi bitta jarayonni ifodalaydi.

Yumshoq gel zarrachalari chiziqli yengil egiluvchan ko'ndalang bog'lar yordamida bir-biriga ulangan yuqori molekular moddalardan iborat bo'ladi. Gelning tur tuzilishi uning suvda bo'kishiga imkon beradi. Bo'kkan gel esa har xil diametrli g'ovaklardan iborat g'ovakli tuzilishga ega g'ovaklarning o'lchamlar bo'yicha taqsimlanishi gelning harakteristikasi hisoblanib, u yuqori molekular moddaning tabiatiga, temperaturaga, erituvchining tabiatiga bog'liq bo'ladi.

Gel-xromotografiyada modda zarrachalari (molekulari) molekular massa va o'lchamlariga bog'liq ravishda bir-biridan ajraladi. Tekshirilayotgan modda eritmasi kolonkadan o'tishida ularning kichik molekulari gelning g'ovaklariga chuqurroq kirib, undan kattalariga qaraganda ko'proq ushlanib qoladi. O'lchamlari, g'ovak o'lchamlaridan katta molekular g'ovaklariga umuman kira olmaydi va kolonkadan birnchi bo'lib chiqadi. O'z-o'zidan tushunarliki, turli o'lchamli yoki turli molekular massali molekularning g'ovaklariga kirish va ushlanib turish vaqti turlicha bo'ladi. Natijada ular kolonkadan bir-biridan ajralib chiqadi. Albatta, kolonka eritma tayyorlangan elyuent bilan yuvilib turilishi kerak.

Erituvchi (elyuent) gel zarrachalarining oralig'ini va g'ovaklarini to'ldiradi. Gel va eritma bilan to'ldirilgan kolonka ichida bo'ladigan jarayonlarni tushunish uchun gel qatlamidagi har xil hajmlarning nisbatini aniqlab olish zarur. Kolonkaning hajmi; gel, gel g'ovaklaridagi, ya'ni gel bilan bog'lik erituvchi va gel zarrachalari orasidagi bo'shliqlardan oqib o'tuvchi erituvchi bilan egallangan bo'ladi. Demak, kolonkadagi gel ustunining umumiy hajmi uchta hajmlar yig'indisidan iborat:

$$V_t = V_o + V_f + V_m \quad (1)$$

V_t - gel ustunining hajmi, V_o - tashqi hajm, ya'ni gel zarrachalari orasidagi bo'shliqlarning hajmi, V_f - g'ovaklarning hajmi, V_m - matritsaning, ya'ni quruq gel zarrachalarining hajmi.

Tushunarliki, umumiy hajm- V_t kolonkaning hajmiga teng, ya'ni $V_t = V_k$.

Gel – xromotografiyada ajralish jarayonini harakterlash uchun (1) tenglamadagi V_0 va V_F hajmlarini bilish lozim. Gel g'ovaklariga kirolmaydigan yuqori molekular modda molekulari kolonkadan V_0 ga teng hajmda yuvilib chiqadi. V_0 ning qiymatini quyidagi tenglama orqali hisoblab topish ham mumkin.

$$V_0 \cong \frac{V_{k-m} \cdot P_{\dot{a}\dot{e}}}{1 + D_i / P_{\dot{a}\dot{e}}} \quad (2)$$

V_k -kolonkaning xajmi, m-gel va erituvchining umumiy massasi; R_b -bo'kkan gelning zichligi; R_0 -erituvchining zichligi.

G'ovaklarning hajmi V_F ni quyidagi tenglama yordamida aniqlashi mumkin:

$$\frac{m \dot{a} R_1}{P_0} = \frac{(V_k - V_0) P_{\dot{a}\dot{e}} \cdot R_1}{D_i (1 + R_1)} \quad (3)$$

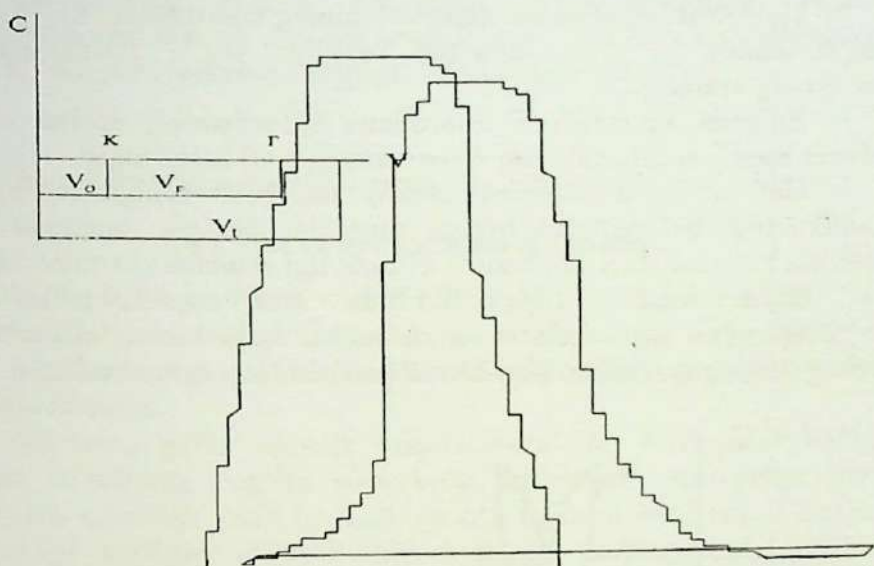
G – quruq gelning massasi R_1 – gel bilan bog'langan erituvchi. R_1 ning qiymati quyidagicha ifoda orqali topiladi.

$$R_1 = \frac{m - V_0 P_0}{m z} - 1 \quad (4)$$

Mazkur kattaliklarni tajribada har xil molekular massali moddalar aralashmasi uchun harakterli xromatogrammadan topish mumkin.

Rasmda aynan shunday aralashma xromatogrammalar ko'rsatilgan. Odatda V_0 kolonka hajmi V_k ning 30 – 35% ni tashkil qiladi. Kolonkaning uzunligi 30 – 1000 mm, diametri 7 – 10 mm atrofida bo'ladi. Nasos yordamida haydaluvchi elyuent oqimining tezligi 1mm/min bo'lsa, kolonkadagi bosimlar farqi g 3 atm atrofida bo'ladi. Oxirgi paytlarda shu maqsadda juda kichik o'lchamdagi gel zarrachalari solingan mikrokolonkalar ishlatilmoqda.

Bu esa tahlil vaqtini ancha qisqartirish va juda oz miqdorda eritma va erituvchilar bilan ish kirish imkonini beradi.



32 – rasm. Kraxmal va glyukoza aralashmasining xromatogrammasi.
 V_0 – tashqi hajm; V_G – govaklarning hajmi yoki ichki hajmi; V_t – umumiy hajm

Kolonkalarining asosiy xarakteristikalaridan biri bu xromatografiya chizig‘i (pik) ning qo‘shimcha kengayishi h_v hisoblanadi. h_v kolonkani gel bilan to‘lg‘azishdagi bir jinsli bo‘lmagan va makromolekulalarning g‘ovaklarda hamda tashqi hajmda statistik taqsimlanish jarayoni bilan bog‘liq bo‘ladi. Mana shu h_v kattalik kolonkaning xromatografik piklarni ajratishdagi effektivligini aniqlaydi. h_v kattalik monodispers modda uchun Guuss taqsimlanishi egri chizig‘ining dispersiyasi bilan quyidagicha bog‘langan:

$$h_v = 1/2 \tau^2 v \quad (5)$$

Kolonkaning xarakteristikasi sifatida h_v kattalik o‘rniga “effektiv nazariy tarelka” deb ataluvchi son N_T ishlatiladi. uning matematik ifodasi quyidagicha

$$N_T = 2V_m^2 h_v = (V_m/\tau v)^2 = 8 (V_m/\beta v)^2 = 16 (V_m/\alpha v)^2 \quad (6)$$

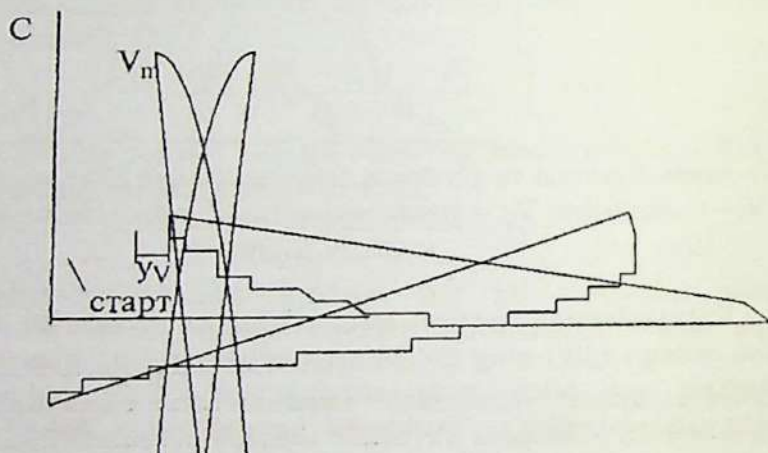
33 – rasmda gologen modda xromatogrammasiga xos nazariy “tarelka balandligi” tasvirlangan unga kura:

V_m – xromatogramma maksimumining koordinatasi β_V – xromatogrammaning ye^{-1} balandlikdagi kengligi, U_V – xromatogramma asosining kengligi.

Rasmda ko'rsatilgan koordinata sistemasining absissa o'qida elyuet hajmi, ordinatada esa, konsentratsiya (s) belgilangan.

Gel ustuni o'lchamini nazariy tarelkalar soniga bo'lib bitta tarelkaning balandligini topish mumkin. Nazariy tarelkalar soni qancha ko'p bo'lsa kolonkaning effektivligi shuncha yaxshi bo'ladi.

Elyuentning hajmi V_{el} q 30 ml, $h_v > 1 \text{ ml}^{-2}$, $\tau_v > 0,7 \text{ ml}$ bo'lsa $N_t > 2000$. gel zarrachalarining diametri, kolonkaning diametri va erituvchining qovushqoqligi kichik bo'lishi N_t ning soni oshiradi.



33 – rasm. Gomogen modda xromatogrammasi va “effektiv nazariy tarelka balandligi” V_m – chiqish hajmi, va U_V – pikning kengligi

N_t -kolonkaning uzunligiga proporsional, chunki V_{el} g L, τ_v g L^2 . agar kolonkaning uzunligini ikki marta oshirilsa, N_t 1,4 marta oshadi. Odatda ketma-ket ulangan bir nechta kolonka ishlatiladi. Agar bu kolonkalarining uzunligi va hajmi bir xil bo'lsa nazariy tarelkalarining umumiy soni quyidagicha topiladi:

$$\frac{1}{N_T} = \frac{1}{n^2_{kol}} \sum \frac{1}{N_{T,i}}$$

$N_{T,i}$ – i – nchi kolonkaning nazariy tarelkalar soni, n_{kol} – kolonkalar soni.

Kolonkaning aniqlik qobiliyati, R_V -kolonkaning ajratish effektivligi yani ikki qo'shni pik orasidagi masofa ΔV_R va ajratishning sifat ko'rsatgichi (pikning kengligi) bilan aniqlanadi:

$$R_V \kappa \frac{\Delta V_R}{G_V}$$

$R_V > 3$. kolonkaning sifati yaxshi ekanligi dalilidir.

7.6.1. Gel va erituvchilarni tanlash.

Gel-xromatografiyada qo'llaniladigan gellarni tabiati va xossalari bo'yicha 3 tipga bo'lish mumkin: yumshoq, yarim qattiq va qattiq. Bularning har qaysisi gidrofil yoki gidrofob xususiyatlarga ega bo'lishi mumkin.

Yumshoq gellar organik yuqori molekular birikmalar bo'lib, ularda ko'ndalang bog'lar soni ko'p bo'lmaydi. Bu gellar ko'p miqdorda erituvchi yutib bo'kadi va o'z hajmini oshiradi. Ularning g'ovakligi yutilgan erituvchining hajmiga proporsional ravishda ortadi. Natijada gel deformatsiyaga uchraydi va yumshoq gellarning sig'imi kamayadi. Shuning uchun ham bu gellar asosan elyuent oqimining tezligi kam hollarda molekular massasi kichik moddalar aralashmalarini ajratishda qo'llaniladi.

Yumshoq gidrofil gellarga: sefadeks yoki $-O-SN_2SN(ON)SN_2-O-$ ko'rinishdagi ko'priqli dekstrin gellar, vodorod ko'priqli agaroz gellari, poliakrilamid gellar va kraxmallar kiradi. Yumshoq gellardagi xromatografiya jarayoni gelfiltrlash deb yuritiladi.

Yarim qattiq gellar bo'kkanda o'zining hajmini kam ya'ni 1,1-1,8 martagacha o'zgarishi mumkin. Bularning sig'im faktori 0,8-1,2. Bu gellar polimerlanish reaksiyasi orqali olinadi va yuqori bosimlarga ham chidamli bo'lib, deformatsiyaga kam uchraydi. Yarim qattiq gellar, asosan gidrofob xususiyatga ega, ba'zi bir reaksiyalar orqali ularni gidrofil ham qilish mumkin (masalan sulfatlash orqali).

Stirogel nomi bilan ma'lum, ko'p ko'ndalang bog'li stirool va divinilbenzolning sopolimeri yarimqattiq gel sifatida ko'p ishlatiladi. Vinilasetat va butandiol-1,4-divinil efirining sopolimeri ham yarim qattiq gel bo'lib, u polivinilasetat nomi bilan yuritiladi. Yarim qattiq gellardagi xromatografiya jarayoni gel-singdiruvchi xromatografiya deb yuritiladi.

Qattiq gellarga slikagel va g'ovakli shishalar kiradi. Bu gellar har qanday sharoitda ham bo'kmaydi va doimiy o'lchamli g'ovaklarga ega. Qattiq gellar gidrofil ham, liofil ham bo'lishi mumkin. Silikatlarda gidrosil guruhlarining bo'lishi qattiq gellarda adsorbsiya bo'lishiga olib keladi. Bu esa ularning kamchiligi hisoblanadi. Kimyoviy yo'llar bilan ularning adsorbsion moyilligini kamaytirish yoki umuman yo'q qilish mumkin. Qattiq gellarga g'ovakli silikagel (porasil), g'ovaklarining o'lchamlari ma'lum qiymatlarga ega g'ovakli shisha va boshqalar kiradi.

Gel xromatografiyada sorbent sifatida g'ovakli shishalar, yuqori molekular birikmalarni ajratishda ko'p qo'llaniladi.

Gel – xromatografiyasida qo'llaniladigan erituvchilar tekshirila-yotgan moddalar aralashmasini eritishi, gel zarrachalarini qo'llashi, gel zarrachalari yuzasida adsorbsiyalanmasligi kerak. Yumshoq gellar erituvchida bo'lishi lozim. Erituvchining qovushqoqligi qancha kichik bo'lsa, shuncha yaxshi. Gel – xromatografiyada erituvchini tanlash xromatografiyadagi detektrlash tizimiga ham bog'liq.

Detektor sifatida differensial refrantolar ishlatilsa, unda erituvchi va eritmaning sindirish ko'rsatgichlari bir-biridan farq qilishi uchun sindirish ko'rsatgichi katta bo'lgan erituvchilarni qo'llash maqsadga muvofiq bo'ladi. Ultrabinafsha detektor ishlatilganda erituvchining yorug'lik nurini yutish chegarasi hisobga olinadi.

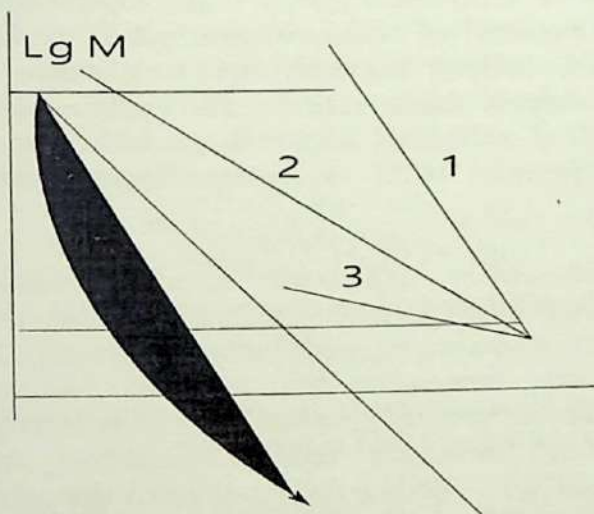
Gel – xromatografiyada qo'proq suv, dimetilformamid, xloroform, to'rtxlorli uglerod, tetraxloretan, toluol, tetragidrofuran *m*-krezollar ishlatiladi.

7.6.2. Kolonkalarni kalibrlash

Gel – xromatografiya, asosan yuqori molekular moddalarni ajratish va ularning molekular massasi (MM) hamda molekular-massaviy taqsimlanishini (MMT) aniqlashga mo'ljallangan. Gel-xromatografiyada polimerlar effektiv gidrodinamik hajmiga asosan ajralganligi sababli, MM va MMT ni topish uchun kolonkalarni molekular massasi ma'lum polimer moddalari yordamida kalibrlanadi, ya'ni Vel bilan MM orasidagi bog'lanishni topish kerak bo'ladi. Keyinchalik shu kalibrlovchi grafik yordamida noma'lum moddaning MM va MMT sini topish mumkin. Ajratish MM ning keng diapazonida (masalan $M \text{ k } 10^3 - 10^6$) bo'lish uchun ajratish lozim

bo'lgan miqromolekulalarning o'lchamlariga g'ovaklarining o'lchamlari mos keladigan gelni yoki g'ovaklarining o'lchamlari har xil gellar bilan to'ldirilgan kolonkani tanlab olish zarur.

Kolonkadagi gelning g'ovaklar o'lchamlari bo'yicha taqsimlanishi keng diapazonda bo'lsa, $M(V_{el})$ bog'lanish chizig'i ancha tik bo'ladi. (32 rasm, 1 chizik), lekin bu sharoitda kolonkada moddalarning ajralishi yaxshi bo'lmaydi. Gel g'ovaklarining o'lchamlari bir xil yoki bir-biriga yaqin bo'lsa, $M(V_{el})$ bog'lanish chizig'i tik bo'lmaydi, ammo bunday gel bilan to'ldirilgan kolonkaning ajratish xususiyati yuqori bo'ladi u 34 – rasmda, (2 chizik) ko'rsatilgan. Gel g'ovaklarining o'lchamlari juda kichik bo'lsa modda molekulalarining bir qismi govaklarga kira olmaydi va ular kolonkadan bir xil V_{el} da chiqadi, ya'ni kolonkadan ajralmasdan chiqadi. (34 rasm 3 chiziq).



34 – rasm. Gel – xromatografda $\lg M - V_{el}$ orasidagi bog'lanishni xarakterlovchi kalibrlovchi chiziqlar

34 – rasmdan ko'rinishicha M ning ma'lum bir intervali 1 kolonkada V_{el} ning ancha keng diapazonida bir-biridan ajralib chiqmoqda. Demak, 2 kolonkaning ajratish samarasi 1 – kolonkadagiga qaraganda ancha yuqori.

Kalibrlovchi bog'lanishga kolonkadan oqib o'tuvchi elyuent tezligi hamda eritma konsentratsiyasining ta'siri bo'ladi. Konsentratsiyaning ta'siri yuqori molekular moddalarni ajratish ayniqsa sezilarli bo'ladi.

Odatda, moddaning molekular massasi M bilan modda komponentlarining kolonkadan ajralib chiqish hajmi V_{el} orasidagi bog'lanishning (kalibrlovchi bog'lanish) topish uchun tekshirilayotgan polimer moddasining monodispers namunalari yoki standart namunalar qo'llaniladi. Bu bog'lanishning matematik ko'rinishi

$$\lg M \text{ k } C_1 - C_2 V_{el}$$

S_1 va S_2 lar tajribadan topish mumkin bo'lgan koeffitsentlar. Bunda S_1 Mk 1 bo'lgandagi V_{el} , S_2 k $dV/d \lg M$ kalibrlovchi bog'lanish chizig'ining tangens burchagi.

Shunday qilib, gel-xromatografiyada, V_{el} ning tajribadan topilgan qiymati va kalibrlovchi grafik orqali noma'lum moddaning molekular - massasi va o'lchamlari topiladi. Polimerlarning differensial yoki integral ko'rinishidagi molekular - massaviy taqsimlanishini topish ham kalibrlovchi grafik orqali amalga oshiriladi.

Bunda differensial MMT taqsimlanish quyidagi ifoda orqali olinadi:

$$qw = s (V_{el}) \left(-\frac{dV_{el}}{dM} \right) \text{ yoki}$$

kalibrlovchi grafikning to'g'ri chiziqli qismi uchun

$$qw = s (V_{el}) \frac{0,4343}{C_2 M} \quad (2)$$

$S (V_{el})$ - har xil konsentratsiyalardagi V_{el} ning qiymati.

Integral ko'rinishdagi MMT taqsimlanish

$$W(M) \text{ k } W(V_{el}) \text{ k } \int_{V_{el}(M_1)}^{V_{el}(M)} S(V_{el}) dV_{el} \text{ k } \int_{M_1}^M qwdM \quad (2)$$

ko'rinishda bo'ladi. M_1 - eng kichik molekular massa.

Bir kolonkaning o'zida, turli kimyoviy tuzilishli polimerlar har xil $V_{el}(M)$ kalibrlovchi bog'lanishga ega bo'lishi mumkin. Xuddi shuningdek, bir polimer moddasi uchun har xil erituvchilarni ishlatish ham har xil kalibrlovchi bog'lanishga olib keladi.

Keyingi tekshirishlar shuni ko'rsatadiki, har xil, chiziqli tuzilishga ega polimerlar va har xil erituvchilar uchun bitta, ya'ni

universal kalibrlovchi bog'lanishni olish mumkin ekan. Bunda V_{el} bilan $M \cdot [\eta]$ ($[\eta]$ – molekular massasi M bo'lgan polimer moddasining xarakteristik qovushqoqligi) ko'paytma orasidagi bog'lanishni topish zarur bo'ladi.

(2) tenglama o'rniga quyidagi ifodadan ham foydalanish mumkin:

$$\lg(M \cdot [\eta]) \text{ k } B_1 - B_2 V_{el}$$

Buning uchun albatta quyidagi shart bajarilishi lozim, ya'ni kalibrlovchi bog'lanishni olishda qo'llanilgan polimer standartlar va tekshirilayotgan modda makromolekulalari uchun $M_1 [\eta]_1$ k $M_2 [\eta]_2$ tenglik bajarilishi kerak.

Kalibrlovchi va analitik tajribalar bir xil sharoitda (elyuent, temperatura, elyusiya oqimining tezligi, sorbent) o'tkazilishi, elyusion hajmlar (V_{el}) konsentratsiyalarga bog'liq bo'lmasligi kabilarga alohida e'tibor qilish kerak.

Kalibrlovchi bog'lanishni olishda ko'llanilgan standart polimer (masalan polistrol) va tekshirilayotgan modda uchun $[\eta]$ k $K\eta M^a$ bog'lanish ma'lum bo'lsa, universal kalibrovkani xarakterlovchi kattaliklarni hisoblab topish mumkin. Haqiqatan, $\lg(M_1 [\eta]_1)$ k $\lg(M_2 [\eta]_2)$ shartni hisobga olinsa,

$$\text{Lg } M_2 \text{ k } \frac{1}{1+a_2} \lg \frac{K\eta_1}{K\eta_2} + \frac{1+a_1}{1+a_2} \lg M_{\text{®}} \quad (3)$$

tenglama hosil bo'ladi. Bunda $K\eta_1$, a_1 , M_1 – birinchi polimerga tegishli, $K\eta_2$, a_2 , M_2 – ikkinchi polimerga tegishli kattaliklar.

Yuqorida keltirilgan mulohazalar yana ham tushunarli bo'lishi uchun misol tariqasida, sis-poliizopren polimerining gel-xromatografiya analizi yordamida molekular massalar va MMT ni hisoblashni keltiramiz. Polistrol standartlari yordamida olingan kalibrlovchi bog'lanish $\lg(M[\eta])$ k16,13 – 0,0706 V_{el} ko'rinishda bo'ladi. Poliizopren uchun M (V_{el}) tenglamani topishda, polistrolning xloroformdagi eritmasi uchun ma'lum bo'lgan

$$[\eta] \text{ k } 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,714} \text{ ya'ni } 0,714$$

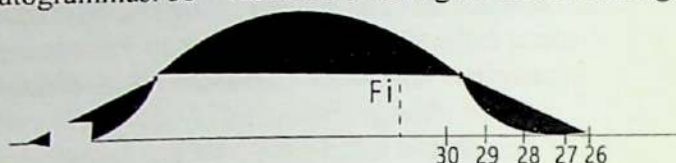
tenglamadan foydalanib S_1 va S_2 larni hisoblaymiz:

$$C_1 \text{ k } \frac{1}{a+1} (B_1 - \lg K\eta) \text{ k } 1,45; \quad S_2 \text{ k } \frac{B_2}{a+1} r - 0,0412$$

Demak, poliizopren uchun kalibrlovchi bog'lanish tenglamasi quyidagicha bo'ladi:

$$\lg M_k = 11,45 - 0,0412 V_{el} \quad (4)$$

Poliizoprenning xloroformdagi eritmasining gel - xromatogrammasi 35 - rasmda ko'rsatilgandek ko'rinishga ega:



35- rasm: polizoprenning xloroformdagi xromatogrammasi
 S_k 0,2 %; shtrixlar orasidagi xajmi ΔV_{el} k 4 ml;
 F_i - balandlik.

har bir shtrixga mos keluvchi elyusion hajm V_{el} va F_i balandlik jadvalga yozib olinadi. Har bir shtrixga mos keluvchi M_i larning qiymati ham 6 - jadval ko'rinishida yoziladi.

Elyusion hajm V_{el} ga konsentriyasining ta'sirini hisobga olish va uni 1 ga normallashtirish, hamda integral ko'rinishdagi MMT ni 1 ga normallashtirish quyidagi tenglamalar orqali amalga oshiriladi:

$$S(V_{el}) = \frac{F_i(V_{el})}{\sum F_i(V_{el}) \cdot \Delta V_{el}} \quad W_i(V_{el}) = \frac{\sum_1^i F_i(V_{el})}{\sum_{\infty} F_i(V_{el})}$$

Molekular massa bo'yicha differensial taqsimlanish quyidagi tenglama orqali hisoblanadi:

$$q_w \cdot q = \frac{F_i(V_{el})}{\sum F_i \cdot \Delta V_{el}} \cdot \frac{dV_{el}}{M \cdot d(\ln M)} = \frac{0,4343}{0,0412} \frac{F_i}{\sum F_i \Delta V_{el}}$$

Har xil o'rtachalangan molekular massalar (M_n - o'rtacha son molekular massa, M_w - o'rtacha og'irlik molekular massa) quyidagi tenglamalar orqali topiladi.

$$M_n = \frac{\sum F_i}{\sum \frac{F_i}{M_i}} = \frac{479}{467 \cdot 10^{-5}} = 1,015 \cdot 10^5$$

$$M_w = \frac{\sum F_i M_i}{\sum F_i} = \frac{3150 \cdot 10^5}{474} = 6,65^5$$

Gelxromatografiya usulida polizoprenning MM va MMT ni topishdagi kattaliklar.

V_{el} , ml	F_i , mm	M_i , 10^{-4}	$F_i(V_{el}) \cdot M_i 10^{-5}$		$Q_w(\lg M) \cdot 10^5$	$W(\lg M)$
188	0	-	0	0	0	0
184	2	0.74	0.15	27.0	0.151	0.0042
180	5	1.08	0.54	46.3	0.256	0.0147
176	8	1.57	1.25	51.1	0.283	0.0316
172	13	2.31	3.00	56.3	0.311	0.0540
168	19	3.38	6.40	56.3	0.314	0.0440
164	24	4.93	11.80	48.6	0.269	0.1580
160	31	7.21	22.30	43.0	0.238	0.2230
156	37	10.54	34.00	35.1	0.144	0.3010
152	44	15.40	67.80	28.6	0.153	0.3940
148	50	22.51	112.60	22.2	0.123	0.50000
144	51	32.41	167.80	15.5	0.089	0.0170
140	44	48.1	235.60	10.2	0.056	0.7100
136	42	70.3	295.20	6.0	0.033	0.7780
132	35	102,7	359,50	3,4	0,014	0,8730
128	25	150,1	375,30	1,7	0,004	0,4250
124	16	219,4	351,00	0,7	0,004	0,4580
120	11	320,6	352,70	0,3	0,002	0,4750
116	6	468,6	281,20	0,1	0,001	0,4860
112	4	684,8	273,40	0,006	0,0002	0,4410
108	2	1001,0	200,20	0,002	0,0001	0,4470
104	0	-	-	0	0	1,0

Polimerning polidisperslik darajasi $M_w/M_n=6,4$ ga teng. Demak, xulosa qilib aytish mumkinki, gel-xromatografiya usuli organik birikmalar, ayniqsa yuqori molekular ham tabiiy, ham sintetik moddalarni to'liq tahlil etib, ularning molekular massalari, konformatsiyasi, molekular massa bo'yicha taqsimlanishi (polidisperslik darajasi) kabi kattaliklar to'g'risida aniq ma'lumotlarni olish imkonini beradi.

7.7. Mavzuga tegishli shartli belgilar

R_f – siljish koeffitsienti

D – xromatografik dogning intensivligi
 K_{AB} – ionalmashish selektivlik doimiyligi
 K_T – taksimlanish koeffitsienti
 V_t – kolonkadagi gel ustunning hajmi
 V_0 – tashqi hajm yoki gel zarrachalarni orasidagi bo‘shliqlarning

hajmi

V_g – sorbent g‘ovaklarining hajmi
 V_m – matritsaning yoki quruq gel zarrachalarining hajmi
 V_k – kolonkaning hajmi
 h_v – xromatogrammaning qo‘shimcha kengayishi
 G_v – Gauss taqsimotida standart chetlanish
 N_t – effektiv nazariy tarelka (likobcha) lar soni
 V_{el} – elyusion hajm yoki moddalarning kolonkadan chiqish

hajmi

Q_w – molekular massa bo‘yicha differensial taqsimlanish
 W_m – molekular massa bo‘yicha integral taqsimlanish
 $[\eta]$ – karakteristik qovushqoqlik
 M_n – o‘rtacha sonli molekular massa
 M_w – o‘rtacha og‘irlik molekular massa

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Xromatografiya soxasidagi ilk kashfiyotlarni qismlar bajargan va xromatografik analizni qanday tasavvur qilasiz?
2. Nima uchun moddalarning tarkibiy kismlarini bir-biridan ajratish kerak bo‘ladi?
3. «Qog‘oz xromatografiya» nima?
4. Ion almashish xromatografiya usulining o‘ziga xos xususiyatlari to‘g‘risida nima deya olasiz?
5. Yupqa qatlamli xromatografiya usulini tavsiflang.
6. Gel-xromatografiya usulining boshqa xromatografiya usullaridan farqi nimada?
7. Ionitlarning qanday turlarini bilasiz?
8. Ionitlarning ishlash prinsipini tushuntirib bering.
9. Gel-xromatografiya usulida ko‘pincha qanday erituvchilardan foydalaniladi?
10. Gel-xromatografiya usulida qanday moddalar tahlil qilinadi va ularning qaysi xususiyatlari o‘rganiladi?

VIII BOB. ATOM–MOLEKULA ICHKI TUZILISHLARI, MODDA MOLEKULASI QUTBLIGI VA ION MASSASINI ANIKLASHNING FIZIK- KIMYOVIY USULLARI.

Tayan ilmiy ibora va atamalar.

Atom, molekula, atom ichki tuzilmasi, atom yadrosi, elektron qavat, orbital, elektron o'tishlar, molekula tarkib tuzilmasi, konfiguratsiya (konformatsiya), molekula qutubliligi, dipol momenti, ichki aylanma va tebranma harakat, molekula simmetriyasi, simmetriya yuzasi, markazi, o'qi va simmetriyalanish jarayoni, ionlar, ionlanish, ion zaryadi, ion massasi, diagramma (spektrogramma), mass-spektrometr.

8.1. Atom va molekula ichki tuzilishlari bo'yicha umumiy tushunchalar

Har kanday modda (birikma) ning kimyoviy bo'linmaydigan eng kichik zarrasi **atom** deb ataladi. Molekula esa, 2 yoki undan ortiq atom birikmasidir. Kimyoviy moddaning har xil reaksiya va o'zgarishlarida ishtirok etadigan asosiy zarrachasi **molekula** hisoblanadi. Ma'lumki, ayrim kimyoviy element atomlaridan kamida 2 tasi o'zaro bog'lanib oddiy birikma molekulasini hosil qiladi, masalan, N_2 (azot gazi), O_2 va O_3 (kislrod va ozon gazlari), N_2 (vodorod gazi) va hokazolar. Shuningdek, tabiatdagi barcha organik va anorganik birikmalar molekulalari ham muayyan atomlar majmui hisoblanadi.

Har qanday moddaning kimyoviy, fizikaviy va fizik-kimyoviy, xossa va ko'rsatkichlari uning atomi va molekulasining ichki tuzilishlariga bog'lik. Atom – molekula tarkib tuzilmasining bir-biridan farqlanishi tufayli ham xilma-xil moddalar mavjuddir. Hozirga paytda, tahlil va tadbiquing turli usullaridan foydalanib, moddalar tarkib tuzilmasi haqida zarur ma'lumotlar qo'lga kiritiladi.

Endi, eng kichik kimyoviy zarracha–atom haqida quyida qisqacha ma'lumot beramiz. Har qanday element atomi asosan ikki xil zaryadli, ya'ni musbat–proton va manfiy–elektron zarrachalardan tashkil topgan. Protonlarning atomning markazida, elektronlar esa uning atrofida o'ziga xos qobiq (elektron qavatlar) shaklida joylashib,

uzluksiz harakatda bo'ladi. Proton va elektronlarning atomdagi miqdori o'zgarishi bilan yangi kimyoviy element hosil bo'ladi.

Olimlar o'tkazgan tahlil va tadqiq ishlari natijasida shu narsa aniqlangan, har qanday kimyoviy element (hozir ularning soni 110 dan ortiq) atomidagi proton va elektronlar son jihatdan bir-birlariga teng miqdorda mavjud ekan. Masalan, vodorod atomi yadrosida 1 ta proton va elektron qavatida ham faqat 1 ta elektron, geliyda 2 ta proton va 2 ta elektron, kislorodda 8 tadan proton – elektron bo'ladi va hokazo.

Atom tuzilishi to'g'risidagi ilmiy nazariyalarda o'ziga xos mavqeda xizmat qilgan mashhur fizik-kimyogar olim Nils Bor (1885-1962) hisoblanadi. U Rezerford (1871-1937), Plank (1834-1947) va boshqa olimlar tomonidan o'tkazilgan tadqiqotlari natijalariga asoslanib, ma'lumotlarni 1913 yilda o'zining atom tuzilishi nazariyasini yaratadi. Unga ko'ra, elektron zarrachalari o'ziga xos «*el y e k t r o n h o l a t l a r i*» ga ega ekan, boshqacha ifodalansa, turli energetik qavatda harakatlanidigan elektronlar bir-biridan farqlanishi aniq ekan. Yadroga yaqin joylashgan elektron, nisbatan yiroqdagi elektronga qaraganda kamroq energiya tutishligi amalda isbotlangan ham.

Muayyan bir tashqi omil (masalan, elektromagnit nurlanish yoki maydon yoxud boshqa tur elementar zarracha) lar ta'sirida elektronlar o'z energetik holatlarini o'zgartiradi, - «*el y e k t r o n o' t i s h l a r i*» sodir bo'ladi. Bunda, muayyan elektron o'zidan ma'lum miqdorda energiya chiqarib yadroga yaqin orbitaga, yoki energiya yutib nisbatan yiroqdagi orbitaga o'tishi mumkin, shuningdek tashqi kuchlar ta'siri tufayli elektronlarning mazkur atomdan butunlay chiqib ketishi holatlari ham amalda kuzatiladi. Shu narsa aniqlangan, atom yadrosidan nisbatan yiroqdagi elektron qavat-orbitalda joylashgan elektron markazga yaqin harakatda bo'lgan elektronga qaraganda ancha yuqoriroq energiyaga ega bo'ladi.

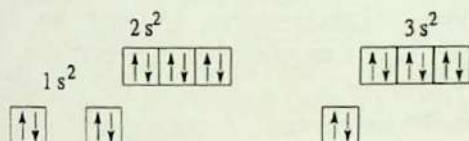
Elektron qavatlar, o'z energetik holatlari bo'yicha, bir-biridan farqlanib s, p va hokazo harflar bilan belgilanadi. Elektron qavatlar sonining ortishi yangi kimyoviy element atomi sodir bo'lishiga olib keladi. Misol uchun, N – vodorod atomida 1 ta elektron bo'lib, uning elektron tuzilishi ifodasi $1s^1$ ko'rinishida bo'ladi, geliy (Ne) da 2 ta elektron bo'lib, $1s^2$ shaklida ifodalanadi. Xuddi shuningdek,

Litium (Li) elementi atomi uchun $1s^2 2s^1$

Berilliy (Be) elementi atomi uchun $1s^2 2s^2$

Bor (B) elementi atomi uchun $1s^2 2s^2 2p^1$

Har bir energetik elektronlar maksimum 2 dona, ya'ni juft holatda bo'lib, biroq ularning har biri o'ziga xos magnit momenti va qarama-qarshi spinlarda tegishli orbitada harakat qilishadi. Har qanday kimyoviy element atomining elektron qavatlarini va juft elektron bo'lgan katakchalari quyidagi ko'rinishda ifodalanadi: va hokazo.



Mavjud ilmiy xulosalarga asoslanib, shu narsani, S – qavat «**Elektronlar buluti**» yumaloq shar ko'rinishida, r – elektronlar esa, qo'shaloq shar (ganel) tarzida tasvirlanadi:

«Pauli prinsipi» ga ko'ra, atom tuzilmasidagi har bir elektron qavatda «**Elektron juftligi**» mavjud bo'lsa, albatta, ularning spinlari bir-biriga nisbatan teskari (qarama-qarshi) ifodalanadi.

Elektron juftliklari miqdori turli elementda turlicha, masalan, uglerod (S) da 4 ta, kislorod (O) da 6, natriy (Na) da 8 ta va hokazo bo'ladi. Muayyan element atomining elektron qavatida faqat juft elektronlar maksimal miqdorida bo'lgandagina mazkur elektron qavat (orbitali) «to'lgan» hisoblanadi. Aks holda – «to'lmagan» elektron qavat bo'ladi. to'lmagan elektron qavatga ega bo'lgan element atomi kimyoviy faol hisoblanadi.

Yuqoridagilardan kelib chiqib, xulosa qilinsa muayyan kimyoviy element yoki modda – mahsuloti o'zgarish reaksiya (jarayonga) uchraganda, albatta, ular atomlarining elektronli tuzilishida ma'lum o'zgarishlar ro'y beradi. Boshqacha ifodalansa, tashqi bir omil ta'sirida modda kimyoviy yoki fizik-kimyoviy o'zgarsa, albatta uning atomlarida «elektron o'tishlar» kuzatiladi.

Tarkib – tuzilmasi, tarkibidagi atomlar soni va vazni (massasi)ga qarab xilma-xil molekullar bo'ladi. Lekin barcha tur molekullarga tegishli umumiy kimyoviy va fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar ham bor. Ana shunday eng muhim ko'rsatkichlardan biri molekuldagi atomlar (yoki atomlar guruhi) aro kimyoviy bog'lanishlardir. Kimyoviy bog'lar ionli, kovalentli va boshqa nomlar bilan ataladi. Ularning har biri o'ziga xos qiymatda energiyaga ega bo'lib, molekula

barqarorligini ta'minlaydi desa aslo xato bo'lmaydi. Kimyoviy molekulaning boshqa muhim xossalari shuningdek, uning qutbli yoki qutbsizligini kiritish mumkin. Ko'p hollarda, molekulani hosil qiladigan atomlarning elektron va proton majmualari, ma'lum bir ko'rinishlarda o'zaro joylashib, musbat va manfiy qutblar hosil qiladilar, xususan, suv molekulasiga bunga eng yorqin misoldir.

Qutbli molekular uchun dipol moment (μ) degan fizik-kimyoviy ko'rsatkich ham qabul qilingan bo'lib, uning o'lchov birligi "debay" yoki «kulon-metr» (Kl·m) da ifodalanadi. Qutbli molekularga elektr dipol momentiga ega bo'lgan molekularni ham kiritish mumkin. Umumiy holda $\mu = \sum q_i \cdot r_i$ ko'rinishida ifodalanadi. q_i – molekuladagi zarrachalar zaryadi, r_i – ularning radius – vektorlari.

Moddalar, molekularining qutbli ularning dipol momentlari va ularni tahlili bilan bog'liq ma'lumotlar ham ilmiy, ham amaliy ahamiyatga ega. Ular xususida keyinchalik batafsil fikr yuritimiz. Hozir esa, molekula simmetriyasi hamda uni tashkil etuvchi atomlar (atomlar guruxi)ning yo'llanma tebranma harakatlar to'g'risida mavjud ilmiy tushunchalarni bayon qilamiz.

8.2. Molekula simmetriyasi va aylanma-tebranma harakatlari

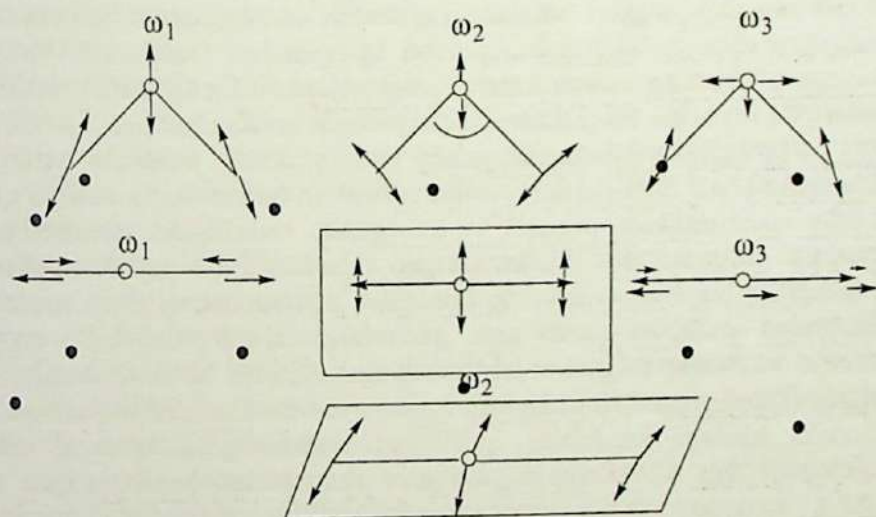
Har qanday modda molekulasida tarkibidagi atomlar, o'ziga xos simmetriya qonunlariga bo'ysungan holatda molekula ichida tegishli kimyoviy bog'lar bilan birgalikda uzluksiz aylanma va tebranma harakatda bo'ladilar. O'z navbatida bu molekula simmetriyasida muhim o'rin tutadi. Molekula simmetriyasini oddiy tasavvuri, bu molekula ichki tuzilmasining ko'zga tekisligidagi aksi deyish mumkin. Odatda, ko'zga yuzasi simmetriya tekisligi deb atalib δ (sigma) bilan belgilanadi. Molekulani hosil qiluvchi atomlarning o'rinlari almashinib molekula tuzilish shakli (konfiguratsiyasi) o'zgarishi – simmetriya bilan aniqlanishi jara yo ni deb yuritiladi.

Molekulaning simmetriya tekisligi (δ) ning koordinata sistemasidagi o'rni odatda h yoki δ indekslar bilan ifodalanadi. Qulay bo'lishi uchun ko'pincha dekart koordinat sistemi (XYZ) da simmetriya tekisligiga $\delta(x,u)$ $\delta(u,z)$ ko'rinishlarda ham ifodalanadi. Shuni ham bilib qo'yish kerakki, molekulada simmetriya markazi mavjud bo'lib, uni i bilan belgilanadi. Simmetriya markazini aniqlash uchun, molekuladagi atomlar markazlaridan bir-birlarini

birlashtiruvchi to'g'ri chiziqlar o'tkaziladi. Ana shu chiziqlar o'rtasida joylashgan nuqta agar undan qarama-qarshi teng masofada atom joylashgan bo'lsa, simmetriya markazi hisoblanadi. Simmetriyalanish jarayoni ma'lum chiziq simmetriya o'qi (uni R bilan ifodalanadi) atrofida bo'ladi.

Agar muayyan molekula R o'q atrofida 360° burchak ostida aylansa va shunda ham uning shakli (konfiguratsiyasi) o'zgarmay qolsa, xuddi shunday simmetriyalanish jarayoni «Sr-tartibli simmetriyalanish» deb ataladi. Simmetriya jarayoni bilan bog'liq molekulaga tegishli barcha ko'rsatkichlar, jumladan, δ (simmetriya tekisligi), R (simmetriya o'qi), i (simmetriya markazi) va boshqalar simmetriya elementlari hisoblanadi.

Molekulani tashkil etuvchi atomlarning molekula ichki harakatlari albatta molekulada qanday tartibli simmetriya mavjudligiga juda ham bog'liq. Misol sifatida, 36 – rasmda to'g'ri chizikli va to'g'ri chizikli bo'lmagan 3 – atomli molekulalar tebranma harakatlarini sxematik ko'rinishi ifodalangan.



36 – rasm. To'g'ri chizikli bo'lmagan (a) va to'g'ri chizikli 3 – atomli molekula tebranma harakati ko'rinishlari (sxema)

36 – rasmda to'g'ri chizikli bo'lmagan (a) va to'g'ri chizikli (b) konfiguratsiyalardagi 3 – atomli molekula (masalan, N_2O , SO_2 , SO_2)

va boshqalar) ning normal tebranishlari sxematik tarzda ko'rsatilgan. Ularda mavjud simmetriya yuzalaridan biri molekulaning o'z yuzasiga mos tushadi, simmetriya o'qi esa valentlik burchagi bissektrisasi bo'ylab yo'nalgan. W_1 va W_3 tebranishlar valentlik tebranma harakatda bo'lsa, W_2 – deformatsiyali tebranma harakat hisoblanadi va bu ayniqsa, to'g'ri chiziqli bo'lmagan holatdagi molekulada yaqqol farqlanadi.

8.3. Turli xil moda molekulari qutbliligini o'rganish fizik-kimyoviy eksperimental usullari

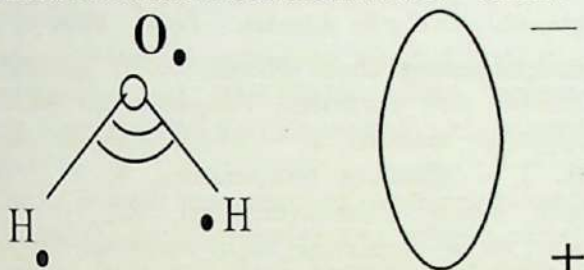
Yuqorida modda molekularining qutbli va qutbsiz bo'lishligi, qutblilikni vujudga keltiruvchi molekula tarkib tuzilmasiga xos asosiy omillar va boshqa bir qator ilmiy tushunchalar to'g'risida ma'lumotlari bilib olindi. Endi, molekula qutbliligi, xususan, dipol momentni aniqlash Debay eksperimental usullari haqidagi ilmiy axborot va xulosalarni bayon qilamiz.

Molekulalar tarkibidagi elektron va protonlarning qay tarzda joylashishiga qarab qutblilik vujudga kelishini Debay har tomonlama tahlil va tadqiq qilgan. Molekula qutblilik ko'rsatkichini belgilaydigan «dipol momenti» (μ) tushunchasini ham ilk bor Debay (1912) fanga kiritgan. Shuning uchun ham μ ning o'lchami birligi sifatida Kulonmetr (Kl.m) bilan birgalikda «Debay» ham qo'llaniladi.

Ma'lumki, xilma-xil tabiiy va sintetik moddalar mavjud. Ularning hosil bo'lishi kimyoviy, tabiati va tarkib-tuzilmalariga qarab oddiy va murakkab, organik va anorganik, shuningdek polimer, ya'ni yuqori molekulari birikmalarga ajratilishini yaxshi bilamiz. Moddalarning fizik-kimyoviy xossalari, tuzilishlari, ayniqsa, molekula tuzilmasi shakliga qarab ham guruhlarga ajratilishini bilib qo'yish kerak. Masalan, to'g'ri chiziqli vat egri chiziqli bo'lmagan, sis – va trans (konformatsiya yoki konfiguratsiya) kabilar. Ta'kidlash joizki, barcha turdagi moddalar qutbli va qutbsizligiga ko'ra 2 sinfga ajratiladi: bir xil kimyoviy element atomlaridan hosil bo'lgan azot (N_2), kislorod (O_2), vodorod (N_2), xlor (Sl) kabi moddalar molekulari qutbsizdir. Har xil element atomlari birlashishidan hosil bo'lgan molekularni olib ko'rilsa, ularning ayrimlari qutbli, boshqalari esa, qutbsiz bo'ladi. Shu narsa aniqlanganki, tarkibida elektromusbat hamda elektromanfiy atomlar bo'lgan holatlardagina

molekulalarda qutblilik yuzaga keladi. Masalan, eng oddiy kimyoviy birikma, lekin muhim hayotiy moddalardan hisoblanadigan suv molekulasini olib ko'ramiz.

Suvning molekulasini oddiygina qilib N_2O ko'rinishida kimyoviy ifodalash qabul qilingan. Uning qutbliligini nazarda tutgan holda, quyidagicha shakllarda tasvirlash mumkin (37 - rasm).



37 – rasm. Suv molekulasini qutbliligini kursatuvchi tasviriy shakllar

Tahlil va tadqiq ishlarini bajarganda, ayniqsa, yangi olingan moddalarni o'rganishda ularning «elektr dipol momentlari» aniqlaniladi. Gaz va suyuq holdagi birinchi vazifa sifatida birikmalarni analiz qilish maqsadida Debay tomonidan maxsus amaliy (eksperimental) usullar ishlab chiqilgan. Ular haqida batafsil ma'lumot keyinroq beriladi. Hozir esa, qutbli molekulalarga muayyan fizik omillar ta'siri bilan bog'liq ayrim zarur ilmiy tushunchalarni bayon qilamiz.

Qutbsiz molekulalardan farqli ravishda elektr maydoni ta'siriga uchragan qutbli molekulalar, o'zlarining ichki aylanma harakatlari energiyasi bilan bog'liq holatda, ma'lum darajada energetik qo'zgalgan bo'ladi. Molekula tuzilmasida energiya taqsimoti albatta ta'sir ko'rsatayotgan maydon kuchlanishiga muttanosib bog'liqlikda bo'lishligi ham tajribada isbotlangan.

Agar qutbli molekulani hosil qiladigan elementar zarrachalar (i) zaryadini l_i radiusining r_i bilan belgilansa, uning dipol momenti (μ) ni umumiy tarzda $\mu = \sum l_i \cdot r_i$ ko'rinishida ifodalash mumkin. Agar $\sum l_i \cdot r_i = 0$ bo'lsa, albatta $\sum l_i \cdot r_i = 0$ bo'ladi va molekula qutbsiz, ya'ni uning dipol momentiga ega emas degan xulosaga kelinadi.

Agar muayyan kuchlanishli elektr toki maydoni ta'sirida aslida qutbsiz bo'lgan modda molekulalari qutblanib, ular uchun ma'lum

qiymatda dipol momenti hosil bo'lsa, amalda bunday holatlar kuzatiladi, u holda, buni moddaning «induksiyalangan dipol momenti» deb ataladi.

Qutbli molekullardan iborat bo'lgan modda uchun, odatda, Debayning quyidagi tenglamasi mavjud:

$$P_m = \frac{E-1}{E+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3E_0} N_A \left(a_A + \frac{\mu_0^2}{3km} \right)$$

Bunday tenglamaning chap tomoni, ya'ni mazkur moddaning «molyar qutblanishi» deb yuritiladi. Tenglama ko'rsatkichlari: M – moddaning molekular massasi, ρ – elektr zaryadi zichligi, N_A – Avogadro soni, T – absolyut temperatura, K – doimiylik, ϵ – moddaning statik elektr o'tkazuvchanligi, R_m – modda molyar qutblanish darajasi va μ_0 – molekula dipol momenti. Debay aynan shu tenglamaga asoslangan gaz yoki bug' holida modda molekullari dipol momentlarini aniqlash maxsus usulini yaratgan. Yuqoridagi Debay tenglamasining ma'lum darajada o'zgartirib quyidagi ko'rinishda yoziladi:

$$P_m = \frac{E-1}{E+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3E_0} N_A \left(a_A + \frac{\mu_0^2}{3km} \right) = A + \frac{B}{T}$$

Bu tenglamada $B = \frac{1}{9E_0} N_A \frac{\mu_0^2}{K}$ agar V ning qiymati aniq bo'lsa, u

holda, $|\mu_0| = \sqrt{\frac{9BKE_0}{N_A}}$ Demak, tajribalar natijasida albatta, V qiymatini aniqlash zarur bo'ladi.

Aynan shunday vazifani bajarish uchun har xil temperaturada moddaning molyar qutblanishini baholash kerak bo'ladi. ϵ (dielektrik singdiruvchanlik) qiymati, amalda tajriba vaqtida foydalaniladigan, kondensatorning hajmiga qarab hisoblab topiladi, ya'ni $E = \frac{c}{c_0}$ Bu

yerda V_0 – kondensatorning boshlang'ich (vakuum) holatidagi elektr zaryadlari hajmi, V – esa, dielektrik modda (gaz, bug') bilan to'ldirilgandagi zaryadlari hajmi tajribalarni termostatlashgan (har bir tajriba harorati o'zgarmas ushlab turilgan) holatda o'tkazilishi kerak. Tajriba vaqtida modda (gaz yoki bug') ning bosimi, taxminan, 400-

500 Pa, va temperatura 100-150 °S oralig'ida bo'lishi maqsadga muvofiq. Moddaning zaryadlangan zarrachalari zichligi (ρ).

$$p = \frac{MP}{KT}$$

ko'rinishdagi tenglama yordamida topiladi.

Modda molekularining qutblanish ko'rsatkichi (R_m) ni $1/T$ bilan bog'liqlikda yoki aynan shu moddaning ancha past temperaturada qutblanishi natijasiga qarab hisoblab topiladi. Ancha past temperaturada esa, ta'kidlash joizki, «maqsadga muvofiq yo'naltirilgan qutblanish» (orientlangan polyarizatsiya) hech ham kuzatilmaydi.

Debaying 2-usuli ham mavjud. Uning vositasida suyuq modda (yoki erigan modda) molekulariga xos bo'lgan elektr dipol momenti aniqlanadi. Shuni ham ta'kidlash kerakki, gaz yoki gazsimon (bug') ko'rinishdagi kimyoviy moddalarning qutblanishini aniqlash ancha murakkab bo'lgani sabab ko'pincha, moddalarni qutbsiz erituvchilar bilan hosil qilgan nisbatan suyuq (past konsentratsiyali) eritmalarda qutblanishini o'rganish amalda ko'p uchraydigan holat desa bo'ladi.

Eng oddiysi 2 komponentli – muayyan erituvchida 1 ta modda erigan holatni ko'rib chiqamiz. Mazkur eritmani erituvchi (1) va erigan modda (2) bilan o'zaro kimyoviy ta'sirlashmaydigan, hamda eritma xossalari additiv xususiyatga ega bo'lgan holat deb qarab, aynan shunday shart-sharoitdagina tajriba va tahlil amallari olib boriladi. Bunday eritmaning additiv qutbliligini Klauzius – Mosotti tenglamasi bilan ifodalanadi, ya'ni:

$$\frac{E_{1,2} - 1}{E_{1,2} + 1} = \frac{1}{3E_0} n_1^p a_1 + \frac{1}{3E_0} n_2^p a_2$$

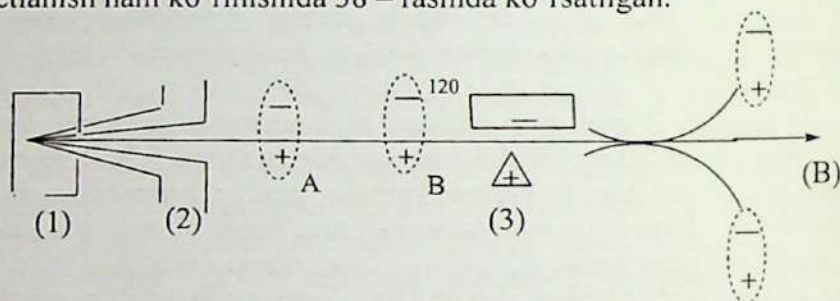
Bu erda: ε – elektr singdiruvchanlik (1,2 – komponentlar uchun), α – modda qutblanishi (1,2 – komponentlar uchun tegishli α_1, α_2), n – molekula soni (eritmadagi komponentlar uchun n_1, n_2) ε_0 – maydonning o'zgarmas elektr qiymati va ρ – qutblilik. Bir qator matematik ifodalashlarni bajarish natijasida eritmaning molyar qutblanishi ($r_{1,2}$) uchun quyidagicha tenglama hosil qilinadi:

$$P_{1,2} = \frac{E_{1,2} - 1}{E_{1,2} + 2} = \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{\rho_{1,2}} = N_1 P_1 + N_2 P_2$$

Bunda, ρ – elektr zaryadi zichligi (har bir komponent uchun o'ziga xos, $r_{1,2}$ – summarniy), $r_{1,2}$ – eritmaning summar qutblanishi,

M – molekular massa; N – har bir komponent uchun Avogadro doimiyligi. Shunday qilib, eritmaning umumiy qutbliligi va har bir komponentning molyar qutblik (ρ_i) ko'rsatkichlari aniqlangach, erigan modda dipol momentini topish unchalik qiyin bo'lmaydi.

Yuqorida bayon qilingan Debayning ikki xil tajriba usullaridan tashqari, qutbli molekula dipol momentini aniqlash bo'yicha yana «molekulalar tutash» usuli ham mavjud. Mazkur usulning texnik qurilmasi va unda kutbli molekularning notekis elektr maydonida chetlanish ham ko'rinishida 38 – rasmda ko'rsatilgan.



38 – rasm. Notekis elektr maydonida qutbli molekularning chetlashishi (sxema)

38 – rasmda: (1) – molekular manbai, (2) – diafragmalar, (3) – har xil kattalikda va yuza sirtiga ega bo'lgan elektrodlar bilan hosil qilingan notekis elektr maydoni hududi, (4) – detektor. Rasmda, shuningdek, qarama-qarshi orientirlangan A va V molekular notekis maydonda qanday orientirlanishiga qarab harakat yo'nalishlari (troektoriyalari) tasvirlangan. Qo'shimcha induksiyalangan dipol momentli molekula V yo'nalishida bo'ladi.

Elektr maydonida molekularning o'z yo'nalishlarini o'zgartirib markaziy chiziqdan chetlashishini tadqiq etganda, odatda, molekular bir-birlari bilan to'qnashmaydi deb faraz qilinadi. Aynan shunday shart-sharoitda molekulari tutami, ya'ni ma'lum yo'nalish (z) da harakat qiladigan molekular oqimi vujudga keladi. Qutbli modda molekularining dipol momentlarini aniqlashda keng qo'llanib kelinayotgan mazkur usul 1919 yilda O.Shtern tomonidan taklif qilingan. Ma'lum vaqt o'tgandan keyin O.Shtern va V.Gerlax birgalikda «notekis magnit maydoni»da «atomlar tutami»ning o'zgarishini ham o'rganib juda yaxshi natijalarni qo'lga kiritishgan. Xullas, gaz (bug') holatdagi molekular harakat tezligi taqsimlanishi,

shuningdek notekis elektr maydonida kichik moddaning zarrachalari harakati, ularning o'zaro ta'sir etish xolatlarini tadqiq etishda mazkur usullarning ahamiyati beqiyosdir.

Qutbli modda molekulari hamda normal sharoitda qutbsiz, lekin turli elektr-magnit maydonlari ta'sirida, induksiyalanib qutblilikka ega bo'lgan molekular dipol momentlarini aniqlash natijalaridan amalda keng foydalaniladi. Bu to'g'ri yetarli tushunchalarga ega bo'lish uchun ayrim ilmiy ma'lumotlarni bayon qilamiz. Jumladan, molekularni tashkil qiladigan barcha atomlar, atomlar guruhini va ular orasidagi bog'larni qutb (polyar)li deb qarab, molekulaning umumiy o'rtacha dipol momenti uning tarkibiy qismlari dipol momentlarining additiv vektori deb qabul qilinadi. U holda $\mu_0 = \sum \mu_i$ yozilishi mumkin.

Agar muayyan modda molekulasida mavjud bo'lgan kimyoviy bog'lar hamda ularni tashkil etuvchi qismlarining dipol momentlari qiymatlari ma'lum bo'lib, tajribada o'rganilayotgan modda molekulari o'rtacha dipol momenti (μ_0) o'lchansa, u holda, molekula tuzilishiga oid bir qator muhim ma'lumotlarga ega bo'lishi ham mumkin. Xususan, barcha tur dipol momentlar ma'lum bo'lganda nisbatan oddiyroq modda molekulasida tuzilishidagi valentlik burchaklarini topish mumkin. Shu bilan birga ichki aylanma (yoki tebranma) harakatlarini osongina izohlash imkoniyati ham tug'iladi.

Ko'plab organik modda molekularlardan bo'lishi muqarrar bo'lgan atomlar guruhlari asosan ikki xil, ya'ni tartibli va tartibsiz tuzilma ko'rinishida bo'ladi. Tartibli guruhlarga misol qilib – SN_3 , - SF_3 ,

- NO_2 , - C_6H_5 va boshqalarni, tartibsizga esa – NH_2 , - PH_2 , - $\text{C} - \text{Cl}$,

$\begin{array}{l} / \\ // \end{array}$
- $\text{C} - \text{OH}$ va hokazolar to'g'ri keladi. O'rnida, ta'kidlash kerakki, ikkinchi tur guruhlarning molekula tarkibidagi aylanma harakatlari qutbli molekular dipol momentlari qiymatlariga keskin ta'sir ko'rsatadi. Buni doimo nazarda tutmoq zarur.

Molekula tarkib-tuzilmalari, ularning tarkibiy qismlari o'rtasidagi bog'lar tabiati ma'lum bo'lgach, molekula konformatsiya tuzilishini tavsiflash imkoniyati paydo bo'ladi. Jumladan, molekula va uning tarkibiy qismlari dipol momentlari aniq bo'lsa, guruhlarning molekulada joylashish valentlik burchaklari topiladi, shundan so'ng, nisbatan osonlik bilan molekula «sis» yoki «tranc», shuningdek,

«vanna» yoki «kreslo» konformatsiyali tuzilishga ega ekanligini baholash mumkin. Yana bir muhim uslubiy fikrni bayon etamiz: molekula ichidagi atomlar yoki ular guruhi o'rtasidagi bog'larning qutbligi va dipol momentlarini aniqlashda, boshqa sohada bo'lganidek, «oddiy»dan – «murakkab»ga prinsipiga amal qilishi kerak bo'ladi. Masalan, organik birikmalarda uchraydigan eng oddiy kimyoviy bog' S – N ni, so'ngra unga yaqin bo'lgan boshqa bog'larni tahlil va tadqiq qilinsa maqsadga muvofiq bo'ladi.

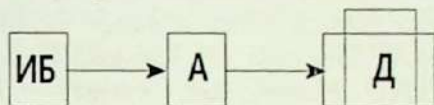
Xulosa qilinsa, demak, molekulaning elektrik dipol momenti kimyoviy nuqtai nazardan ham eng muhim ko'rsatkich hisoblanadi. U orqali, modda molekulasida mavjud elektr zaryadlar taqsimoti, elektronlar zichligi hamda molekula ichki tarkib – tuzilmasi (kimyoviy bog'larni ham) konformatsiyasi to'g'risida ilmiy ma'lumotlarga ega bo'linadi va pirovard natijada, muayyan modda xossalari to'g'risida aniq ilmiy fikr-mulohaza yuritish ham mumkin bo'ladi. Nihoyat, yuqoridagidek tahlil va tadqiq natijalari asosida mavjud moddadan qanday maqsadlarda samarali foydalanish mumkinligini aniqlash imkoniyati ham paydo bo'ladi.

8.4. Mass-spektrometriya usuli va moddalar tahlili-tadqiqida tutgan o'rni.

Nisbatan murakkab birikmalarning tarkibiy qismlari, har xil tuzilmalarini hamda ularning bir qator fizik-kimyoviy xossalarini aniqlashda mass-spektrometriya usulining ahamiyati beqiyos. Uning vositasida o'rganiladigan moddani muayyan fizik omil ta'sirida dastavval ionlarga ajratib, so'ngra ularning massasi, aniqrog'i, zaryadli zarracha massasining zaryadiga nisbati qiymatlari topiladi. Shu bilan birga, yana o'rganilayotgan har qanday yangi sintez qilingan yoki tabiatan noma'lum modda tarkib-tuzilmasi, uning ionlanish potentsiali va bir qator boshqa fizik-kimyoviy ko'rsatkichlari ham aniqlanadi.

O'tkazilgan ko'plab tadqiqot natijalariga ko'ra mass-spektrometriya usulini har xil kimyoviy reaksiya va fizik kimyoviy jarayonlarni tahlil etish uchun ham qo'llansa bo'lar ekan. Aynan shu usul bilan moddalarning kimyoviy o'zgarishlardagi issiqlik effektlari, xususan, ularning bug'lanish va sublimatsiya issiqliklari, ionlarga ajralish (dissotsiatsiyalanish) darajasi hamda reaksiya va jarayonlar muvozanat konstantalarini ham katta aniqlikda topiladi.

Mazkur usulning asl mohiyatini juda qisqa qilib ta'riflansa, ionlar massasi spektrlarini olish usuli deyish mumkin. Mass-spektrometr asbobi asosan 3 kismdan iborat bo'lib, uni sxematik tarzda, 39- rasmda kursatilgandek, tasvirlash mumkin:



39 – rasm. Mass – spektrometrning sxematik tarkib – tuzilmasi: IB – ionlanish bo'limi, A – analizator va D – detektor.

Demak, mass-spektrometr usulining asosiy vazifasi – modda ionlari massasi va zaryadi qiymatlari bo'yicha spektrogramma olishdan iborat ekan.

Mass-spektrometriya usulining ilmiy asoslarini birinchi bor 1912 yilda D.Tomson ishlab chiqqan va uning o'zi keyinchalik musbat zaryadli ionlar massasini aniqlaydigan spektrometr ilk nusxasini ham tayyorlagan.

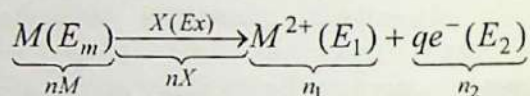
Mazkur sohada ilmiy izlanishlarni yanada rivojlantirgan D.Tomsonning shogirda F.Aston 1918 yilda ancha mukammal mass-spektrometrni tayyorlab, uning yordamida bir qator kimyoviy element izotoplarini tahlil qilgan va ular atomlarining massasini aniqlagan edi.

Hozirga paytda amalda ko'p qo'llanadigan mass-spektrometrlarning eng birinchi nusxasini amerikalik olim-mutaxassis A.Dempsr kashf qilgan. Uning analizator qismida ko'ndalang magnit maydoni qo'llanilib, undagi ion toklari elektrik usul bilan o'lchanadi. Eng zamonaviy mukammal ishlangan mass-spektrometr asboblari ham elektr ham qo'zg'almas (statik) magnit maydonlaridan foydalaniladi. Ularning analizator qismida esa, 2 xil zarrachalar tutamini fokslash jarayoni bajariladi.

39 – rasmda sxematik tarzda ko'rsatilgandek, mass-spektrometrning ionlanish bo'limi (IB) da tekshiriladigan moddadan yo musbat, yo manfiy, yoki ham musbat ham manfiy zaryadli ionlar sodir etiladi. Ularning massalari bir xil bo'lmaganligi hamda elektr yoki magnit maydoni ta'sirida, ionlar bir-biridan farq qilgan holda, alohida-alohida, tutam oqimlarini paydo qiladi. Yuqoridagi sxemaning aynan A (analizator) qismida ana shunday jarayon ro'y beradi. Ionlar tutami mass-spektrometrning D (detektor) qismida massalar taqsimoti bo'yicha o'ziga xos spektrni hosil qiladi. Demak, xulosa qilib ta'kidlash mumkinki, mass-spektrometrik tahlilda eng muhim bosqich,

bu moddaning ionlanish jarayoni hisoblanadi. Tadqiqotlarning aksariyati asosan musbat zaryadli ionlar tutami bilan ish yuritilishini ham ko'rsatib o'tish maqsadga muvofiq.

Musbat zaryadli ionlar hosil bo'lishi ko'pincha gaz fazasidagi molekula, atom yoki radikal ko'rinishidagi modda (M) qismlarining tezkor elektron, foton, ion yoki tez harakatlanadigan boshqa turdagi faol zarrachalar (X), shuningdek, yuqori kuchlanishli elektr maydoniga ega bo'lgan makroskopik jismlar bilan ta'sirlashishi tufaylidir. Xususan, musbat ionlar hosil bo'lish *ionlanish jarayoni* sxemasini qo'yidagicha ifodalash mumkin:



Bunda: nM , nX , n_1 , n_2 xajm birligi (1 sm^3) dagi zarrachalar soni; Ye_m , Ye_x , Ye_1 , Ye_2 – tegishli zarrachalarning energiyalari, q – ionlanish darajasi, ko'p hollarda uning qiymati 1 ga teng, shu sababli $n_1 = n_2$

Mass-spektrometrning IB (ionlash bo'limi) da tekshiriladigan modda zarracha (molekula)lari, ya'ni M, odatda, shu joydagi barcha boshqa zarrachalar bilan termik muvozanatda bo'ladi deb qaraladi. Shu bilan birgalikda, ma'lum zaryadli va faol X zarracha M ga nisbatan ko'prok energiyaga ega deb qaraladi. Boshqacha aytganda, Ye_x energiya M ning ionlanish potensialidan ancha yuqori. Demak, X zarrachasining ortiqcha energiyasi M_q^+ ion bilan Ye_2 energiyali elektron zarrachalari oralig'ida bo'ladi. Ionlanish jarayonlari uzluksiz amalga oshishi sabab, n_m va n_x lar o'zgarimas (turg'un) qiymatga ega.

Ta'kidlash kerakki, elektr maydoni yoki ancha yuqori zaryadli aktiv kabi zarracha fizik omillar ta'sirida modda zarrasi (atom, molekula va b.) ning elektronli tuzilmasining o'zgarishi, ularning energetik qo'zg'alish va ionlanish Frank – Kondon pritsipiga bo'ysunadi. Boshqacha ifodalansa, muayyan modda atom yoki molekulasining elektron qavatida 1 ta elektronning chiqib ketishi yoki qabul qilinishi kuzatilganda ham yadrolarining oralig'i o'zgarishsiz qolaveradi.

Ma'lum shart – sharoitlarda kimyoviy moddalar ionlanish jarayoniga uchrab, turli xil tarkib va tuzilmadagi ionlarni sodir etishadi. Misol sifatida, tetraxlormetan (SSl_4) ning ionlanish jarayonini ko'rish mumkin. Bunda SSl_3^+ , SSl_2^+ , SSl^+ , Sl^+ va S^+ musbat

ionlar majmui hosil bo'lishi aniqlangan. Mass-spektrometriya usuli bilan ana shunday ionlar ularga tegishli barcha sifat-miqdor ko'rsatkichlari bo'yicha aniq ma'lumotlar olinadi.

Hozirgi zamonda har tomonlama takomillashgan mass-spektrometr vositalaridan turli soha laboratoriyalarida keng foydalanilmoqda. Ularda tajriba natijalarini diagramma yoki spektrogramma ko'rinishida o'zi yozadigan moslamalar bo'lib, shu bilan birgalikda, maxsus fotoplyonka (yoki plastinka) da tahlil natijalari aks ettirilish imkoniyatlari ham nazarda tutilgan. Shunday mass-spektrometr asboblari ham mavjudki, ularda mukammal ishlangan avtomatik tizimi, EHM kabi vositalar o'tkaziladigan tahlil va tadqiq ishlarini yuqori darajada aniqlikda amalga oshirilishini ta'minlab beradi. Maxsus ilmiy manbalardan bu haqda yanada ko'proq ma'lumotlarni bilib olish mumkin.

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Atom tuzilishi haqida nimalarni bilasiz?
2. «Atom yadrosi», «elektron qavat», «elektron o'tishlar» kabi tushunchalarga izoh bering.
3. S va R – elektronlar bir-biridan qanday farqlanadi? Pauli prinsipi va «elektron juftligi» to'g'risida qanday tushunchaga egasiz?
4. Molekula simmetriyasi nimani tushuniladi?
5. Molekula ichki aylanma va tebranma harakatlari to'g'risida nima bilasiz?
6. Molekula qutbliligini ilmiy izohlang. Qaysi olim mazkur sohada muhim tadqiqotlar o'tkazgan?
7. Molekula qutbliligi qaysi birliklarda ifodalanadi?
8. Energetik qo'zg'alishlar qanday amalga oshiriladi?
9. Mass-spektroskopik tahlil usulida tajriba natijalari qay usulda olinadi?
10. Modda ionlanishi, ionlarning sifat va miqdoriy ko'rsatkichlarini tahlil qiladigan amaliy usul haqida ma'lumot bering.

IX BOB. SPEKTROSKOPIYA USULLARI

Tayanch ilmiy atama va iboralar

Ultrabinafsha; ko'rinadigan va infraqizil nurlar; nur to'liqin uzunligi; yorqinlik darajasi; to'liqin soni (chastota); moddalarning o'ziga nur yutishi; qaytarishi; yangicha nur tarashi; yutilish (absorbtsion) spektroskopiya; elektromagnit nurlanish spektri; tarkib-tuzilmasi; elektron qo'zg'olishi (o'tishlari). Kattaliklar: angstrom; mikrometr; ionometr va sh.u. Nefelometrik va turbidimetrik analiz. Lyuminescent (flyurometrik) analiz; atom-absorbtsion analiz; KN va IQ spektroskopiya; ichki molekular tebranma (valentli; deformatsion) harakatlari; spektr maksimum-minimum chizig'i (polosa). Nurlanish manbai; monoxromatlash; detektor; spektr yozish vositalari; kyuveta; elektron va yadro magnit rezonans spektrlari; elektron; proton; toq spinli elektron; paramagnetizm; tashqi magnit maydoni; kuchlanishi; gidromagnitli nisbat.

9.1. Spektr analizi usullari mazmun – mohiyati va turlari bo'yicha ilk saboq

Modda molekulari, hatto, uning kimyoviy bo'linmaydigan eng kichik zarracha atom ham murakkab tuzilishga ega ekanligini oldingi mavzularda bilamiz. Ana shunday kichik modda zarra, muayyan bir fizik omil (masalan, elektromagnit nurlanish) bilan ta'sir qilganda, ular tarkib-tuzilmasida o'zgarish sodir bo'ladi. Masalan, nurlanish ta'sirida molekulada 3 xil hodisa ro'y berishi muqarrar: ta'sir etayotgan nurlanishning molekulaga yutilib, atrofga undan qaytishi va molekulaga yutilishidan yangicha nurlanish taralishi. Har uchala hodisa natijasi spektrogrammalarda yorqin namoyon bo'ladi va molekulaga xos bo'lgan tarkib-tuzilma to'g'risida muhim ilmiy ma'lumot qo'lga kiritiladi. Shuni ham bilib quyish kerakki, har qanday nurlanish manбайдan ko'pincha 3 xil: ultrabinafsha (UB), ko'rinadigan va infraqizil (IQ) nurlar tarqaladi.

UB nur to'liqin uzunligi 0,40 mkm, ko'rinadigan 0,40 mkm dan 0,75 mkm gacha va IQ-nurlar esa 0,75 dan to 25 mkm gacha bo'ladi. IQ-nurlarning o'zi 3 toifada: 0,75-2,5 mkm; 2,5-25 mkm va 25 mkm dan ortiq to'liqin uzunligiga ega bo'lishi mumkin. Ma'lum bir spektroskopiya usuli bilan moddalar tahlili yoki tadqiqi o'tkazilganda

yuqoridagi 3 xil nurdan biri foydalaniladi. Tahlil natijasida, tekshirilayotgan modda tarkib– tuzilmasini ifodalaydigan spektrogramma olinadi. Bunda o'rganilayotgan modda zarrachasini muayyan nur ta'sirida energetik qo'zg'alishini xarakterlaydigan spektr chizig'i, aniqrog'i, minimum yoki maksimumlardan iborat «to'ltin yutilishi chiziqlari» namoyon bo'ladi. Qisqacha, ta'riflansa, spektrogramma deganda moddaga ta'sir etayotgan tashqi elektromagnit nurlanishning to'liq uzunliklariga bog'liq holda, ma'lum tartibda joylashgan chiziqlar majmui tushuniladi.

Agar biror bir moddaning tashqi elektromagnit nurlanish ta'siriga uchrashiga qadar, uning kichik zarrachasi (atom, molekula va hokazo) ning boshlang'ich energetik holatini Ye_0 , tashqi ta'sirdan keyingi holatini Ye_1 bilan belgilansa, energetik o'zgarish $Ye_1 - Ye_0 = \Delta Ye$ ko'rinishda ifodalanadi. Albatta, bunday o'zgarish «elektron o'tishlar» sababdir. Modda molekulasining tashqi ta'sir natijasida energetik holat o'zgarishi, so'zsiz modda molekulasiga bo'lgan ichki «aylanma» yoki «tebranma» harakatlar bilan birgalikda amalga oshadi. Xuddi shuningdek, modda, zarrcha, masalan, atom elektromagnit nurlanish ta'siriga uchrasa, uning elektronli tuzilishida ma'lum darajada o'zgarishlar sodir bo'lib, tegishli elektr signallar bu haqda «axborot beradi». Ikki va undan ortiq atomlardan tashkil topgan modda molekulasida, ana shunday o'zgarishlar tufayli, maksimum–minimumlardan iborat elektr signallar majmui hosil bo'ladi.

Turli xil kimyoviy moddalarni tahlil va tadqiq qilish uchun keng miqyosda foydalaniladigan spektral analiz usulini «Adsorbsion spektroskopiya» deb ataladi. Mazkur usul asl mohiyatiga ko'ra, tekshirilayotgan modda atom, molekula va hokazo zarrachasi o'ziga tushayotgan elektromagnit nurlanishni yutadi (adsorbsiyalaydi). Buning natijasida esa, zarracha tarkib–tuzilmasida yuqorida ta'kidlagandek o'zgarish ro'y beradi. Ayrim holatda esa, modda zarrachalari tomonidan ikkilamchi nurlanish yoki boshqa qandaydir fotokimyoviy o'zgarish sodir bo'lishi mumkin. Spektral analizlari amaliyotida qo'llaniladigin elektromagnit nurlanishlarga, nisbatan kuchli energiyali rentgen va gamma nurlar, hamda nisbatan pastroq energiya tutuvchi UB, IQ ko'rinadigan yorug'lik va boshqa nurlarni misol sifatida ko'rsatish mumkin.

9.2. Moddalarning elektromagnit nurlanish spektrlari.

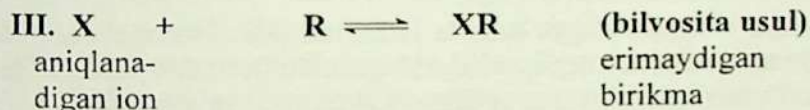
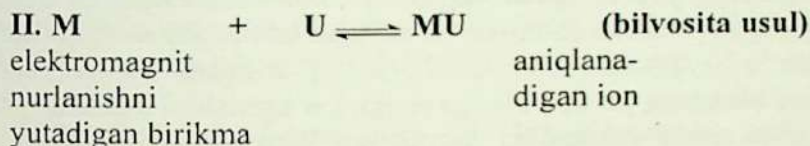
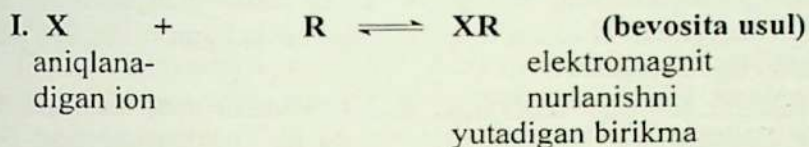
To'liqin nazariyasiga asoslanib takidlash mumkinki, hozirgacha aniqlangan nurlanishlar yo elektromagnit yoki boshqa bir turdagi maydon kuchlanishining o'zgarishini ifodalaydi. Elektromagnitli tebranishda yutiladigan kvant energiya miqdori muayyan modda molekulasining qo'zg'algan (Y_{e1}) va boshlang'ich (Y_{e0}) holat energiyalari farqi (ΔY_e), ya'ni $\Delta = Y_{e1} - Y_{e0} = h\nu$ dan iborat. Shu tarzda har qanday modda uchun elektromagnit nur yutilish (absorbsiya) spektri sodir bo'ladi. Bunday spektrning har bir chizig'i tegishli to'liqin uzunligi (λ) va chastotasi (ν) ga ega. Odatda, chastota deganda 1 sm masofadagi to'liqinlar soni tushuniladi. To'liqin uzunligini angstrom (A), nonometr (nm), mikrometr (mkm) da ifodalash qabul qilingan ($1A = 10^{-7}$ mm = 10^{-8} sm va $10A = 1\text{nm} = 10^{-3}$ mkm). Har kandy kimyoviy element atomi o'ziga xos, ya'ni aynan shu element uchun xarakterli bo'lgan nurlanish spektriga ega bo'lib, u tegishli to'liqin uzunligi qiymatlarida ifodalanadi. Masalan, natriy (Na) uchun sariq rangda spektr chizig'i qo'zatilib uning uzunligi qiymatlarining Na 0,5893 A yoki Na 589,3 nm yoxud Na 0,5893 mkm qo'rinishlarda yoziladi. Shu narsa ma'lumki, chiziqli spektrlar ko'pincha oddiy gaz va metallar bug'lari molekulalarining elektromagnitli nurlanishi tufayli sodir buladi.

Turli xil moddalarni tahlil va tadqiq etishda elektromagnit nurlanish bilan modda zarracha (atom, molekula, ion va b.) lari energetik holati o'zgarishi o'rganiladi. Bunda har xil absorpsion yutilish spektr analizi usullaridan foydalaniladi. Jumladan, analitik kimyo amaliyotida «Kolorimetriya», «Spektrofotometriya» va shunga o'xshash bir qator usullardan, umumshtirilgan holda, «Fotometrik analiz» nomi bilan foydalaniladi. Mazkur usul bilan tahlil etish ikki bosqichda bajarilishi mumkin: birinchisi, o'rganiladigan moddani elektromagnit tebranishli nurni o'ziga yutadigan (absorbsiyalaydigan) birikma eritmasidan ma'lum miqdorda olib, undan elektromagnit tebranishli nur yorqinligi darajasini aniqlash.

Amalda ushbu usul bilan deyarli barcha turdagi kimyoviy elementlar tahlil qilinishi mumkin. Lekin barcha turdagi modda zarrachalari ham, masalan, ionlar UB, ko'rinadigan va IQ - nurlari bir xil darajada yutavermaydi. Hozir mavjud bo'lgan fotometrik analiz

usullari 2 guruhga: to'g'ridan-to'g'ri, ya'ni «bevosita» va to'g'ridan-to'g'ri bo'lmagan – «bilvosita» turlarga ajratiladi.

Muayyan turdagi ionga nur yutilishini o'rganish yo'li bilan bajariladigan tahlil ishlari paytida asosan 3 xil kimyoviy o'zgarish kuzatilishi mumkin:



sxema ko'rinishida yuqorida keltirilgan uchinchi (III) xolatda cho'kma hosil bo'ladi. Cho'kmani ajratib olib tegishli erituvchida eritiladi. Shundan so'ng hosil kilingan eritma tarkibidagi yo X yoki R komponent fotometrik usul bilan aniqlanadi. Demak, bilvosita usullar bilan tahlil o'tkazilgan paytda elektromagnit tebranishli nurlarni o'ziga yutadigan moddalarning parchalanishi, shu bilan birga, cho'kma hosil bo'lishi va nihoyat, cho'kmani eritib, uning tarkibida bo'lishi mumkin bo'lgan komponentlarning aniqlash ishlari amalga oshiriladi.

Yuqorida ko'rsatilgan tahlil usullari orasida bevosita turi (I) suzsiz eng samarali hisoblanadi. Amalda bajarilishi bo'yicha III usul eng noqulaydir va shu sababli u juda kam ishlatiladi.

Analitik kimyo amaliyotida xususan quyida keltirilgan usullar keng miqiyosda qo'llaniladi.

Nefelometrik va turbidimetrik analiz usullari. Mazkur usullar vositasida ko'pincha tekshiriladigan moddalarning suyuqlik (yoki eritma) da muallaq osilgan holdagi zarrachalarning yutishi yoki o'zidan nur tarqatishi analiz qilinadi va muayyan tekshirilayotgan

moddalar mavjud yoki ularning yo'qligi aniqlanadi. Nefelometriyada odatda modda zarrachalari taratgan nur intensivligi o'lchansa, turbidimetriyada suyuqlik (eritma) dan o'tgan nurning yorqinlik darajasi o'lchanadi.

Lyuminessent (flyurometrik) analiz. Bunda o'rganiladigan modda molekularning energetik qo'zg'alishi natijasida o'zidagi ortiqcha energiyani chiqarishi bilan sodir bo'ladigan nurlanish yorqin (intensiv) ligi o'lchanadi.

Atom – adsorbsion spektral analiz. Mazkur usul tekshiriladigan modda atomlari tomonidan yorug'lik (ko'rinadigan) nur energiyasining yutilishiga asoslangan bo'lib, amalda keng qo'llaniladi. Uning negizida tekshirilishi kerak bo'lgan birikmada ma'lum tartibda namuna olib eritma hosil qilish, so'ng eritmani purkab, aerzol holatida alangaga yo'llab alanga rangini o'zgarishini kuzatish yotadi. Alanga ta'sirida eritmadagi komponent termik parchalanadi, ya'ni piroliz yordamida amalga oshadi.

Agar o'rganiladigan modda tarkibida metall zarrachalari bo'lsa, ular alanga ta'sirida yuqori darajada qizil, ma'lum to'lqin uzunligidagi nurlarni yoritib, o'ziga xos spektr chiziqlarini namoyon etadi. Bunday tahlil – tadqiq ishlari atom adsorbsiyali spektral analiz usuli bilan amalga oshiriladi.

Atom – adsorbsiyali spektral analizida hozirgi davri turli kimyo, fizika va geologiya yo'nalishlari, shuningdek, texnika va ishlab chiqarish sohalariga tegishli laboratoriyalarda modda va mahsulotlarni tahlil qilishda keng foydalaniladi. Shunday mukammal ishlangan spektro-fotometrilar mavjudki, ular yordamida bir vaqtning o'zida bir necha o'nlab elementlar tahlil qilinishi ham mumkin.

9.3. Kombinatsiyalangan nur (KN) va infraqizil (IQ) spektroskopiya usullari

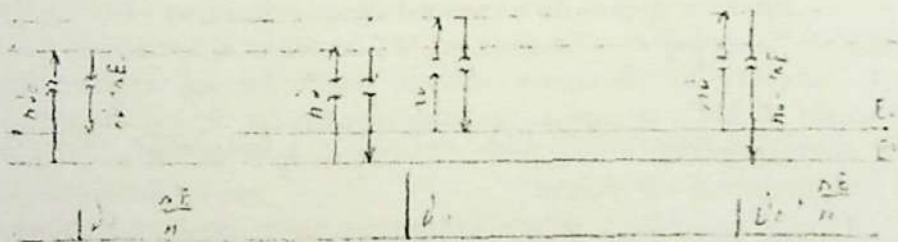
Yuqorida turli kimyoviy modda molekularlarda ichki aylanma va tebranma harakatlar bo'lishligi, mazkur xossa moddani chuqur tahlil va tadqiq qilishda muhim ahamiyat kasb etilishi ko'rsatib o'tilgan edi. Bunda KN va IQ spektroskopiya usullaridan keng foydalaniladi. IQ va KN ta'sirida tajribalarda olinadigan tebranma spektrlar, xuddi barmoq izlari kabi tegishli moddaning tarkib – tuzilmasini aniqlab o'zida aks ettiradi. Ushbu usullar yordamida, shuningdek, molekula simmetriyasi

va ichki tuzilishi to'g'risida ham ma'lumot olinadi. Aniqlangan atomlar (yoki atomlar guruhlari) ning tebranma chastotalari qiymatlari bo'yicha, hatto, modda termodinamik ko'rsatkichlari xususida ham ma'lumotlar ham qo'lga kiritiladi. Spekr yorqinlik darajasini xarakterlash miqdor analizi natijasida kimyoviy o'zgarish kinetikasi va muvozanat holati, hatto, texnologik jarayonni baholashga ham yordam beradi.

Dastavval kombinatsiyali nur (KN) spektroskopiya usulini ko'rib chiqamiz. Mazkur usul, deyarli bir vaqtda, ya'ni XX asrning 20 – yillari oxirida rossiyalik L.I.Mandelshtam va G.S.Landsberg hamda hind olimlari Ch.V.Raman va K.S.Krishnanlar tomonidan yaratilgan. Uning negizida kimyoviy molekula tomonidan, ma'lum bir fizik omil (nurlanish, masalan) ta'sirida o'zidan yangi nur tarqatish – sochish jarayoni yotadi.

Molekula taratadigan nur va kombinatsiyali nur ham boshlang'ich nurlanish chastotasiga ega bo'lib, uni r ye l ye y nurlanish deb ataladi. Bunda modda molekulasi energetik qo'zg'alib, nisbatan yuqoriroq energetik holatga o'tsa, buni s t o k s li o'zgarish deb yuritiladi (taralayotgan nur chastotasi pasayadi). Agar nurlanish natijasida, aksincha, molekula past energetik holatga o'tsa – a n t i s t o k s li o'zgarish (nur taratish chastotasining ortishi) ro'y beradi.

Kombinatsiyali nur taralishi natijasida molekula egallaydigan energetik holatlar (stoksli va antistoksli o'zgarishlar) oraliq'idagi energiyalar qiymatini $h\nu_0 + Y_e''$ va $h\nu_0 + Y_e'$ ko'rinishlarda ifodalanadi. Y_e'' va Y_e' energetik holatlar, shuningdek kombinatsiyali nurlanish spektrida oraliq o'tishlarni 40 – rasmda sxematik tarzda ifodalash mumkin.



40 – rasm. Molekulaning KN spektri oraliq o'tishlari

Biror modda molekulasi muayyan elektron holatiga ega bo'lib, kombinatsiyali nurlanish tufayli uning elektron tuzilishida energetik qo'zg'alish yuzaga kelgan paytda fl yu o r ye s s ye n s i ya hodisasi sodir bo'ladi. Bunda oddiygina misol – fosforli jism yuzasiga yorug'lik nur tushganda, yorqin nur taralishi (korongi kechada yo'l harakati belgilariningko'zga tashlanishi). Demak, kombinatsiyali nur taratish deganda modda molekularining, o'ziga xos ichki aylanma – tebranma harakatlari bilan bog'liq ravishda, ma'lum nurlanish ta'sirida o'zidan nur sochish tushuniladi. Masalan, yuqori tebranma harakatga ega bo'lgan molekulaga muayyan nurlanish bilan ta'sir qilindi deylik. Bunda, avvalambor, molekula induksiyalanadi. Undan taralgan nur spektrida, modda molekulasiga tushgan birlamchi nur chastotasi bilan birga, molekulaning induksiyalanishi bilan bog'liq taralgan nur chastotasi chiziqdari ham hosil bo'ladi.

Molekula yo'naltirilgan birlamchi nur energiyasini $Y_e = Y_{e0} \cos(\omega t)$ ko'rinishida ifodalansa, uning ta'sirida tebranma harakatidagi molekula dipol momentini $R(t) = a(q_i)$.

$E = a(q_i) E_0 \cos(\omega t)$ tenglamasi bilan aniqlash mumkin. Bunda: $a(q_i)$ – molekulasining qutblanish darajasi; q_i muayyan vaqt (t) davomida molekula tarkibiy qismlari tebranishlari koordinat qiymatlari. Molekula qutblanishi, ya'ni $a(q_i)$ ni quyidagi qator bilan ifodalanadi.

$$a(q_i) = \alpha_0 + (\partial \alpha)$$

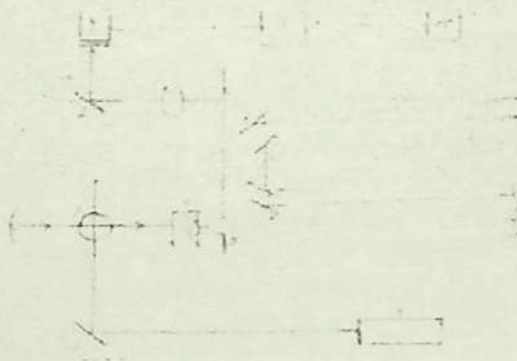
$q_i = q_{oi} \cos((\omega_1 + \sigma_i)t)$ ga teng deb, molekulaning induksiyalangan dipol momenti modulyatsiyasini, ya'ni $R(t)$ qo'yidagi ko'rinishda yozish mumkin:

$$P(t) = \left[\alpha_0 + \left(\frac{da}{dq_1} \right)_0 q_{oi} \cos(\omega_1 t + \sigma_1) E_0 \cos(\omega t) \right] = \alpha_0 E_0 \cos(\omega t) + \frac{1}{2} \left(\frac{da}{dq_1} \right)_0 E_0 q_{oi} \cos[(\omega - \omega_1)t + \sigma_1] + \frac{1}{2} \left(\frac{da}{dq_1} \right)_0 E_0 q_{oi} \cos[(\omega + \omega_1)t + \sigma_1]$$

Ushbu ifodalardan kelib chiqadigan xulosa shuki, molekulani tashkil qiluvchi atom (yadrolari) momentlarini induksiyalanishi tufayli tebranishlar modulyatsiyasi $\omega - \omega_1$ va $\omega + \omega_1$ chastotali chiziqdar bilan spektrda namoyon bo'ladi. Kombinatsiyali taralgan nur chastotasining

yorqinligi odatda molekularni qo'zg'atadigan boshlang'ich nurlanishning taxminan 10-8 qismiga teng bo'lishiga qaramay, mazkur usuldan amalda juda keng miqiyosda ishlatiladi. Ta'kidlash joizki, ushbu usul juda ko'p matematik ifodalardan foydalanishni taqazo qiladi. Keyingi yillarda, ayniqsa, EHM va boshqa avtomatlash tizimlarini qo'llanilishi tufayli, keyingi yillarda KN spektroskopiya usulining ancha mukammal texnik vositalari bunyod qilingan.

KN – taralish molekular spektroskopiya analiz usulining yana bir ustunlik jihati shundaki, u tekshirishlarni har xil, ya'ni juda yuqori va past temperaturalarda turli modda molekularlarining kimyoviy-reaksiya va jarayonlarga uchratib ham uning faolligini baholash imkoniyatiga ega. Shuningdek, zamonaviy KN – tarqatish spektrokopiya asboblari maxsus etalon (solishtiriladigan) modda namunasi joylashtirilgan ampula – kyuvetalar bilan ham jihozlangan bo'ladi.



41- rasm. KN tarqalish spektrofotometr sxemasi.

1 – lazer nur manbai; 2 – ko'zgular; 3 – kondensorli yoritgich moslamasiga joylashtirilgan modda namunasi (kyuvetada), 4 – analizator; 5 – 2 xil monoxromatlash uchun nur kirish, oraliq va chiqish darchalari; 6 – ob'ektiv linzalar; 7 – difraksion panjara; 8 – fotoelektronli ko'paytirgich; 9 – kuchaytirgich; 10 – spektr signallarini qabul qiluvchi moslama.

Rasmdagi chiziqlar _____ lazer nur tutami
 _____ elektr signallar.



42 – rasm. KN – taralish spektrometrii kyuvetalari

(A) – ko‘p yo‘nalishli gazlar solinadigan kyuveta; (B) – suyuq va kukunli moddalar uchun kyuveta (kapillyar), (V) – kattalik moddalar uchun kyuveta.

Mazkur usul yaratilib moddalar tahlili va tadqiqida ishlatila boshlangan dastlabki davrda, nur manbai sifatida simobli chiroqlardan foydalangan va bunda asosan mikrofotografik tarzda nisbatan oddiy spektrlar olingan. Hozirga paytda esa ikki va hatto uch martalab monoxromatlangan nurlar shu jumladan lazer nurlaridan foydalanadigan KN – taralish spektrograf qurilmalar ishlab chiqilgan bo‘lib ulardan moddalar tahlili va tadqiqida keng qo‘llanilmoqda. Ana shunday asbob (qurilma) sxemasi 41 – rasmda va unda qo‘llaniladigan kyuveta (modda namunasi solinadigan idish) larning sxematik ko‘rinishlari 42 – rasmga tasvirlangan.

KN – taralish spektroskopiya usulida boshlang‘ich nurlanish manbai sifatida lazer nurlardan foydalanish ko‘p qulayliklar yaratadi. Chunki bunday nur yuqori quvvat (10 vatt va undan ortiq)ga ega. Aynan shunday nur tufayli amalda har xil holatda: suyuq, gaz, qattiq, shu jumladan, qotishma moddalar bilan ular namunasi juda oz bo‘lganda ham bemalol samarador analiz olib borish ta‘minlanadi, tahlil qilinadigan modda gaz yoki suyuq bo‘lsa – 10^{-4} sm³, qattiq holda esa, – 10^{-4} g atrofida miqdor yetarli bo‘ladi. Mazkur usul bilan modda aralashmalari, metall kotishmalarni o‘rganish alohida ahamiyat kasb etadi. Bunda birikma tarkibidagi komponentlar nisbiy taksimoti uzaro joylashish holatlari tuzilmalari hamda har bir komponentning sifat va miqdor ko‘rsatkichlari hamda boshqa ilmiy ma‘lumotlar qo‘lga kiritiladi.

Ma‘lumki, molekula ichki tebranma harakati har doim undagi atom (yoki ion) larga tegishli valentlik burchagi va mavjud

bog'larning o'zgarishi bilan amalga oshadi. Shuning uchun ham molekula tebranishlarini valentlik va deformatsiyali tebranish xillarga bo'lib qaraladi. Valentlik tebranishda asosan molekuladagi kimyoviy bog'larning uzun-qisqa ko'rinishlar bo'lib o'zgarishi, lekin ular orasidagi burchak taxminan o'zgarmaydigan holat tushuniladi. Deformatsiyali tebranishda esa, aksincha, bog'lar orasidagi burchak o'zgaradi. Deformatsiyali tebranishda, shuningdek nafaqat ichki, balki molekulaga oid tashqi tebranishlar ham nazarda tutiladi: ichki tebranishda – molekulani tashkil qiluvchi atomlar orasidagi burchaklar o'zgarishi tushuniladi va hisobga olinadi.

Molekulaga xos umumiy tebranishni amalda o'rganish vaqtida unga tegishli muayyan strukturaviy element tebranish chastotasi (qaytarilish darajasi) ni aniqlash asosiy vazifalardan hisoblanadi. Demak, tajribada molekula tebranishi spektrogrammasi olinib, undan molekula va undagi barcha guruhlarga xos «xarakterli chastota» lar qiymatlari topiladi. Ana shunday ma'lumotlarni olishda, ayniqsa, IQ – spektroskopiya usulining ahamiyati beqiyos.

Ta'kidlab o'tish joizki, issiqlik energiyasini o'zida tutuvchi IQ– nurlarni XVIII asr oxirida U.Gershel kashf etgan edi. Keyinchalik IQ– nurlanish, 3 xil to'lqin uzunligi (λ)ga ega bo'lgan ($\lambda_1=0,75-2,5$, $\lambda_2=2,5-25$ va $\lambda_3=25$ mkm) nurlar majmuasidan tashkil topganligi ma'lum bo'ldi. Aytaylik, o'rganiladigan muayyan modda N ta atomdan tashkil topib to'g'ri chiziqli konformatsiyaga ega bo'lmasin. Ana shunday molekulaning tebranish erkinligi darajasi $3N - 6$ ga teng. Unga IQ – nurlar ta'sir etganda ma'lum to'lqin uzunlikdagi nurlar yutilib, molekulada tebranma harakatda bo'lgan atom (yoki atomlar guruhi) ga oid xarakterli chastotada nurlanish spektri kuzatiladi. Shu kungacha fanda ma'lum bo'lgan barcha tur atom yoki ionlar uchun tajribada olingan spektrogrammalardan aniqlangan «xarakterli chastotalar» qiymatlari qator ma'lumotnomalarda keltirilgan. Shu narsa aniqlanganki, olingan spektrlarda, masalan, -ON guruhining valentlik tebranma chastotasi $2500-3700 \text{ sm}^{-1}$, -SN uchun $2800-3100$, =S=O uchun $1600-1900$, -S = N uchun $2100-2300 \text{ sm}^{-1}$ dagi maksimumlarga to'g'ri keladi. Xuddi shunga o'xshash atomlar guruhlari uchun deformatsiyali tebranish chastotalari ham ma'lum bo'lib, ularning qiymatlari jadval ko'rinishida ma'lumotnoma (yoki maxsus ilmiy manba)lardi keltirilgan.

Odatda, spektral analizda tegishli miqdoriy qiymatlarni ifodalash uchun «to'lqin soni» yoki «nurlanish chastotasi» ko'rsatkichidan foydalaniladi, uni ν bilan belgilash qabul qilingan. U to'lqin uzunligi (λ) ga teskari qiymatda bo'ladi, ya'ni $\nu = \frac{1}{\lambda}$. Misol uchun, nur to'lqin uzunligi 1 mkm (10^{-4} sm) deb qabul qilinsa, u holda: $\nu = \frac{1}{10^{-4}} = 10^4 \text{ sm}^{-1}$ ko'rinishida yoziladi. Shunday qilib, «to'lqin soni» ni 1 sm masofadagi «nurlanish chastotasi» deyish mumkin.

Yuqorida bayon qilingan ilmiy tushuncha va ma'lumotlardan kelib chiqqan holda, ta'kidlash mumkinki, muayyan moddaga yo'naltirilgan IQ – nurlar molekulalarga yutilib (absorbsiyalanib) uning tarkib – tuzilmasidagi atomlar, atomlar guruhi va ular o'rtasidagi turli bog'lanishlarning energetik holatlari, umuman molekula tuzilmasidagi o'rinlarini to'lqin soni (nurlanish chastotasi) qiymatlarida ifodalaydi. Yanada oddiy ifodalasak, IQ – nur yutilishi chizig'i-polosasi spektrogrammada xos max.-min. nuqtali chiziqlar paydo bo'ladi.

Spektrogrammani miqdoriy tahlil qilish uchun Buger-Lambert-Ber tenglamasi: $I_\nu = I_{0\nu} e^{-K_\nu cd}$ dan foydalaniladi. Bunda: K_ν – ν chastotali nur yutilish ko'rsatkichi (ma'lumotnomalardan topiladi); s – modda konsentratsiyasi (molekulalar soni); d – tekshirilayotgan modda namunasining qalinligi; $I_{0\nu}$ va I_ν – moddaga tushgan boshlang'ich va undan o'tayotgan ν chastotali nurlar yorqinlik darajalari. Bordi-yu, tajriba vaqtida o'rganilayotgan modda miqdori s (konsentratsiya) ni aniqlash imkoni bo'lmasa, u holda, Buger-Lambert-Berning $I_\nu = I_{0\nu} e^{-K_\nu d}$ ko'rinishdagi tenglamasidan foydalaniladi. Ayrim matematik shartlarni qabul qilib, jumladan: $I_{0\nu}/I_\nu = T_\nu$ «o'tkazash,» $(I_0 - I_\nu)/I_0 = 1 - T = P$ «yutilish» deb ataladigan ifodalarni belgilab olib $D = \lg T = \lg(I_0/I_\nu) = K_\nu cd$ yozish ham mumkin, $D = K_\nu cd$

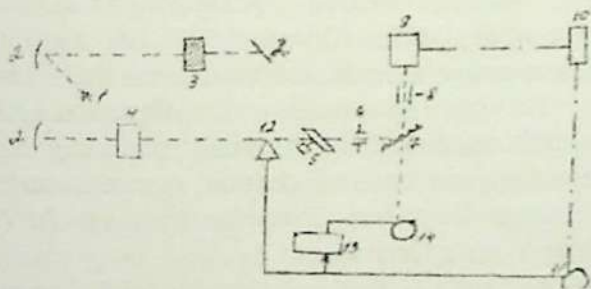
o p t i k z i c h l i k ko'rsatkichi hisoblanadi.

Shuni alohida ta'kidlash kerakki, moddaga nur tushganda, bunda nafaqat nurning modda tomonidan yutilishi, qisman uni modda molekulalari tomonidan sochib yuborilishi ham mumkin. Shuni hisobga olib Buger-Lambert-Ber tenglamasini $I_\nu = I_{0\nu} e^{-(K_\nu - K_\nu \rho)d}$ ko'rinishida yozish qabul qilingan. $K_{\nu\rho}$ – nur sochilish koeffitsienti.

Endi IQ-spektroskopiya usuli amaliyoti xususida batafsilroq ma'lumot beramiz. Zamonaviy IQ – spektrofotometrning ilk nusxalari XX asrning 60-chi yillarida yaratilib kimyoviy birikmalar tahlil va tadqiqida keng qo'llanila boshlandi. Ular yordamida asosan 2-xil yo'nalishli IQ nurlardan foydalangan holda, ham organik, ham anorganik birikmalar tebranma molekular spektrlari olinib, o'rganilayotgan molekular tarkib-tuzilmalari to'g'risida aniq ilmiy tushunchalarga ega bo'linadi. 43 – rasmda zamonaviy IQ – spektrofotometri tuzilmasining sxemasi berilgan.

IQ – nurlarni hosil qiladigan manba sifatida odatda silit (Si – karbidi) sterjni olib, unga elektr tokini yo'naltirib yuqori daraja (1000°S)da qizdiriladi. Fizik-kimyoviy tahlil va tadqiq qilish maqsadlari uchun IQ – nurlarning esa, qisqa to'lqin uzunligidagi 0,75-2,5 mkm dan foydalaniladi. Ularni hosil qilish uchun simobli lampalar juda qo'l keladi.

Spektrometrlarda qo'llaniladigan optik ko'zgular tizimlarini tayyorlash uchun LiF, NaCl, KBr, CsJ va boshqa anorganik tuzlardan foydalaniladi. Modda spektrini o'zida mujassamlaydigan spektrofotometr qismida maxsus gazlar joylashtirilgan bo'lib, ular nur ta'sirida qizishib, shu joydagi fotoelementga ta'sir etadi. Buning natijasida ta'sir kuchga uyg'un tarzda elektr signallari hosil bo'ladi va ular o'zi yozadigan moslamaga yo'naltirilib spektrogramma-texshiriladigan moddaga xos spektr chiziqlari namoyon bo'ladi.



----- ИК – нуллар,
 _____ механик боғланиш,
 электр сигналлар

43 – rasm. IQ – spektrofotometr tuzilish sxemasi:

1 – IQ nur manbai; 2 – ko‘zgular tizimi; 3 – tekshiriladigan moddadan tayyorlangan yupqa qatlam; 4 – solishtirish uchun nur oqimi va parallel fon kompensatori; 5 – taqsimlovchi modulyator; 6 – monoxromatorning nur kiradigan darchasi; 7 – nurni spektrlarga ajratadigan element (difraksion panjara yoki ko‘zguli prizma); 8 – monoxromatorning nur chikadigan qismi; 9 – nurni qabul qiladigan moslama; 10 – kuchaytirgich; 11 – motor; 12 – fotometrning ponasimon prizmasi; 13 – spektr namoyon bo‘ladigan qurilma (o‘zi yozadigan moslama); 14 – razvetka motori.

IQ – spektroskopiya usuli bilan tahlil va tadqiq o‘tkazish uchun modda namunasi quyidagicha uslubda tayyorlanadi:

1) Gazsimon modda (yoki muayyan birikma bug‘lari) germetik berk ishlangan maxsus idishga joylashtiriladi. Uning shakli naysimon bo‘lib, uzunligi 10 sm, tepa va past qismlari shishasimon tiniq qopqoqlar bilan berkitilgan bo‘ladi. Tekshiriladigan joylashtiriladigan moddasini mazkur idish maxsus vakuum kran (jumrak) lar bilan ham jihozlangan bo‘ladi. Hozirgi paytda modda namunasi solinadigan boshqacha idish (kyuveta) lar ham ishlab chiqilganki, ularning tuzilishi ancha murakkab. Masalan, ularda har xil shakldagi qaytargich ko‘zgular joylashtirilib, nurning kyuveta ichida turli xil yo‘nalish ko‘p masofa (1 m dan 10 m gacha) ni bosib o‘tishi mumkin. Ana shunday uslubdagi moslamalar so‘zsiz ko‘plab gazsimon moddalarni har tomonlama to‘la-to‘kis IQ-spektrini olish imkonini beradi. Shuni ham ta’kidlash joizki, bunday modda joylashtirilgan idish (moslama-kyuveta) lar, yuqoridagi ustunliklardan tashqari zarurat bo‘lganda, o‘rganilayotgan narsani qizdirish, termostatlash, hatto ular vositasida yoki bu turda muayyan jarayonni o‘tkazish imkoniyatlariga ham egadir. Bunday spektrofotometr idishlarda o‘rganiladigan gaz moddasi bosimini ma’lum darajada bo‘lishligi (aniq qiymatda uzluksiz ushlab turish) uchun qisman inert gaz, masalan, N₂ azot, Ar (argon) yoki boshqalar qo‘shilishi ham mumkin.

Suyuq holdagi yoki eritma ko‘rinishidagi moddalarni o‘rganish uchun ishlatiladigan idish (kyuveta)lar ham mavjud. Ularda tekshiriladigan suyuq modda qalinligi mm ulushidan to bir necha mkm gacha bo‘lishi mumkin. Amalda shunday idishlardan ham foydalanilidiki, ularda unchalik qalin bo‘lmagan qattiq qatlam (plastinka) lar oralig‘ida o‘rganiladigan suyuqliq tomchisi

joylashtirilib yupqa pardasimon nusxa (1 – 10 mg moddadan bir necha mkm qalinlikdagi parda) hosil qilinadi.

Suyuq holdagi toza modda emas, balki muayyan modda eritmasi o'rganilayotgan bo'lsa, solishtirish uchun, alohida idishga erituvchi joylashtirilib ham tekshiriladi.

IQ – spektroskopiya usuli bilan moddalarning eritmaları tahlil qilinishida erituvchi o'rnida, ko'pincha, CN_2F_2 , CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , H_2O , D_2O va boshqa suyuqliklar ham ishlatilishi mumkin.

3) Qattiq holatdagi moddalar, ya'ni turli xil oksid va tuzlar, kompleks birikmalar, shuningdek, murakkab tarkib tuzilmali birikmalar, polimer tahlili va tadqiqida ham IQ-spektroskopiya usulining ahamiyati katta.

Qattiq holatdagi moddalardan quyidagi tartibdan namuna tayyorlanib spektrlar olinadi: dastavval KVr , KCl yoki boshqa shunga o'xshash birikma qo'shib, katta kuch (bosim) ostida kukunsimon birikmadan yupqa modda qatlami (plastinka)lar tayyorlanadi. Bundan tashqari vazilin yog'i yoki boshqa tur immersiyali muhitda suspenziya hosil qilinib, shundan so'ng, yupqa modda qatlami (yoki pardasi) ni olish ham mumkin.

Amalda mayda dispersli (kukunsimon) birikmalar asosan KVr qo'shilgan holda preslanib, tekshiriladigan modda namunasi tayyorlaniladi. Demak, dastlab, maxsus moslama (maydalagich, tegirmon, elak va hokazo) lar vositasida yuqori darajadagi dispers holdagi birikma hosil qilinishi birlamchi-boshlang'ich amaliy ish hisoblanar ekan. Keyin yana shunday kukunsimon moddadan 2 – 3 mg olinib, unga 200 – 300 mg miqdorida, ya'ni 1:100 nisbatda KVr qo'shib, yaxshilab aralashtirilib so'ngra maxsus texnik qurilma (press) da siqiladi va mustaqil qatlam bunyod qilinadi.

Misol sifatida, paxta sellyulozasidan IQ – spekiroskopiya analizi uchun namuna tayyorlash uslubi xususida ma'lumot berish mumkin. Yuqorida ko'rsatib o'tilganidek, dastlab tarkibiga sellyuloza tutuvchi paxta yoki boshqa tabiiy (masalan, zig'ir, kanop va b.) tolachalarni maydalab, kukun hosil qilinib, so'ngra 5 – 10 t/sm² bosim ostida siqib (presslab) yupqa qatlam (plastinka) tayyorlaniladi. Ularning qalinligi odatda 10 – 40 mkm oralig'ida bo'lishi mumkin.

Tabiiy sellyuloza moddasini IQ – spektroskopiya usuli bilan tahlil (yoki tadbik) qilishning o'ziga xos jihatlari bor bo'lib, ularning ilmiy asoslarini bilib qo'yish foydadan holi emas, albatta. sellyuloza

o'z tarkib tuzilmasiga ko'ra ancha murakkab yuqori molekulari organik modda (tabiiy polimer) hisoblanadi. Tabiiy sharoitda u tegishli o'simliklar (paxta – g'oz, qamish, zig'irpoya, kanop, turli daraxtlar) tanasida fotosintez tufayli hosil bo'ladi. Uning negizida qand moddalarining polikondensatsiyalanish reaksiyasi yotadi. Molekulasi zanjirsimon tuzilishdagi glyukopironoz halqalardan tashkil topgan. Tabiiy sellyuloza tekstil, qog'oz ishlab chiqarish, kimyo va formasevtika, shuningdek, juda ko'p boshqa sanoat tarmoqlari uchun asosiy xom-ashyo hisoblanadi.

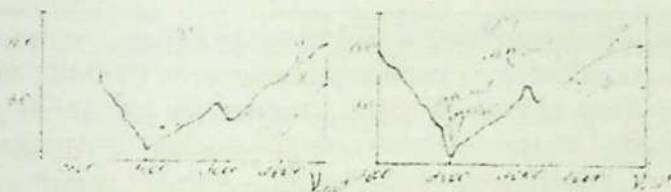
Sellyuloza moddasida juda uzun, zanjirsimon ulkan (makro) molekularning o'zaro joylashishi tarkibiga qarab, ham kristall, ham amorf fazalar bo'ladi. Kristall tuzilishdagi sellyuloza moddasining vodorod (N) bog'larini xarakterlash, ayrim hollarda esa, vodorod atomlarini uning izotopi – Deyteriy (D) bilan almashtirishga ham to'g'ri keladi. Boshqacha ifodalansa IQ – spektroskopiya usuli bilan tahlil o'tkazilganda, ko'pincha deyterlangan sellyuloza namunasidan foydalanishga to'g'ri keladi.

Qisqacha va umumiy holdagi spektr analizi ma'lumotiga ega bo'lish uchun 44 – rasmda tabiiy sellyuloza (1,2) va unga ma'lum darajada ishlov berilib hosil qilingan sun'iy ma'sulot gidratsellyuloza (3,4) larning o'zlariga xos boshlang'ich (1,3) hamda deyterlangan (2,4) namuna turlariga tegishli IQ – spektrlari ko'rsatilgan. Oldin ta'kidlab o'tilgandek, maxsus spektrogrammalar har bir birikma tarkibidagi u yoki bu turdagi kimyoviy guruhlar tebranma spektr chiziqlarida iboratligini ko'rsatib turibdi.

Rasmda quyidagi ma'lumotlarni bilib olsa bo'ladi: deyterlangan sellyuloza (2) molekula uchun 3400, 3500 va 3300 sm^{-1} IQ nur yutilish chastotalari qo'zg'atilgan bir paytda, deyterlangan gidratsellyuloza (4) uchun esa 3450, 3480 va 3170 sm^{-1} chastotalari xarakterli hisoblanadi. Bu, o'z navbatida, tabiiy sellyulozaga ishqor bilan ishlov berib, sun'iy sellyuloza olish jarayonida sellyuloza makromolekulasi tarkib tuzilmasida, ayniqsa, undagi -ON ning guruhlari keskin o'zgarganligini bildiradi. Shuni ham ta'kidlash joizki, IQ – spektroskopiya usuli natijasida chuqur aniqlikda molekula tuzilmasiga oid ko'plab aniq ma'lumotlarni beradi.

Табний целлюлоза

Гидратцеллюлоза



44 – rasm. Tabiiy va gidratsellyuloza tolachalarining boshlang'ich (o'ziga xos) va deyerlangan namunalarning IQ – spektrlari

9.4. Magnitli rezonans (EPR, YaMR) spektroskopiya usullari.

Turli xil moddalarni tahlil va tadqiq ejtishda paramagnit, ya'ni juft magnit rezonans spektroskopiya usullari, jumladan, elektron-paramagnit va yadroviy paramagnit usullardan keng foydalaniladi. Mazkur usullar xususida ma'lumotlarni bayon qilishdan avval yana bir bor modda molekulasini, ayniqsa uni tashkil qiladigan eng kichik kimyoviy zarracha – atomning tarkibi va tuzilmasi to'g'risida bir qator qo'shimcha ilmiy tushuncha va ma'lumotlarni quyida bayon qilamiz.

Yuqorida ta'rif berilganidek, har bir modda kimyoviy bo'linmaydigan eng kichik zarracha – atomlardan tashkil topadi. Atomlar birlashib molekula hosil qiladi. Molekular esa, har xil omillar ta'siri natijasida «ion», «radikal» va boshqa zarrachalarni ham hosil qilishi mumkin.

«Atom», «ion», «radikal» va «molekula» kabi zarralar «proton» va «elektron»lardan tuzilgan bo'lgan. Bu haqda yuqori atom tarkib-tuzilmasi to'g'risida ma'lumot berilganda batafsil gapirilgan edi: atom markazida musbat zaryadli protonlar atrofida esa, manfiy zaryadli elektronlar joylanib, ma'lum orbitallarda uzluksiz harakatda bo'ladi.

Atom, xuddi shuningdek, ion, radikal va molekula ham, o'zida juftlashmagan elektronlarni tutishi mumkin. Aynan shu holatli tuzilmaga ega bo'lgan modda zarrasiga xos fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar to'g'risida quyida fikr mulohaza yuritamiz.

Olib borilgan tadqiqot natijalariga ko'ra, ta'kidlash mumkinki, musbat zaryadga ega bo'lgan proton zarrachasi hamda manfiy zaryadli juftlashmagan elektron har ikkala zarracha spinli burchak magnit momentiga egadirlar. O'zgarmas kuchlanishli magnit maydoni bilan ta'sir qilinganda, mazkur zarralar qisqa to'lqinli energiyani

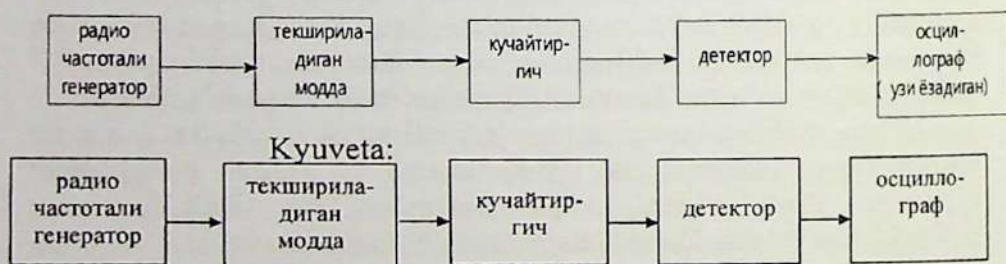
rezonanslangan holda yutib, o'ziga xos nurlanish spektrini hosil qilishadi. Agar shunday tajribada elektronlar qatnashsa, «Elektron paramagnit rezonans» (EPR) spektrlari kuzatiladi, yadro protonlari ishtirokida esa, «Yadroviy paramagnit rezonans» (YaMR) bo'ladi.

Shuni ham ta'kidlash joizki, proton va toq spinli elektronni tutgan modda zarrasi, odatda, xuddi kichik magnitga o'xshab kvantlangan energiyaga ega bo'lib, tashqi maydon ta'sirida rezonanslanib, o'zidan ma'lum to'lqin uzunligidagi nur chiqara boshlaydi. Aynan shu hodisa p a r a m a g n i t i z m hodisasi hisoblanadi.

Toq spinli (juftlashmagan) elektronlarni tutuvchi modda atom (ion, erkin radikal va molekularlarga ma'lum kuchlanishli magnit maydoni ta'sir etganda o'zgaruvchan kuchlanishli maydon hosil bo'lib, bunda albatta, e l y e k t r o n q o ' z g ' a l i s h l i (yoki elektron o'tishi) hodisasi kuzatiladi va EPR spektri olinadi. Odatda, erkin elektronlarga ega bo'lgan metall va yarim o'tkazgich moddalar uchun EPR spektrlari juda aniq namoyon bo'ladi.

Xulosa qilish mumkinki, EPR spektrini hosil qilish uchun eng muhim shart—bu tekshirilayotgan modda zarrachalarida juftlashmagan (toq spinli) elektronlar bo'lishi. Chunki toq holatdagi elektron spinli magnit momentiga ega bo'lib, tashqi magnit maydoni ta'sirida albatta rezonanslanib, «elektron qo'zg'alishi (yoki «elektron o'tishi») spektrlarini sodir etadi.

EPR spektrini olish uchun sxematik ko'rinishda 45 – rasmda ko'rsatilganidek, qurilmalar tizimidan foydalaniladi.



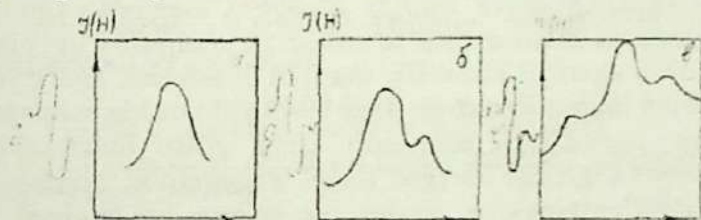
45-rasm. EPR qurilmalari tizimi va modda namunasi joylashtiriladigan kis ko'rinishi (sxema).

Amalda radiochastotali generator vositasida magnit maydoni hosil kilinadi va unda maxsus kyuvetada tekshiriladigan modda

namunasi joylashtirilgan buladi. Mazkur modda, albatta, o'z atomi(molekula)larida toq spinli, magnit momentiga ega bo'lgan elektron rezonanslangan holatda qo'zg'alib, EPR yutilish spektrini sodir etadi.

Magnit momentiga ega bo'lgan zarrachaning tashqi magnit maydoni ta'siriga uchrashi asosan $x=x||+ix||$ tenglamasi bilan ifodalanadi. Bunda $x||$ - tekshirilayotgan moddaga xos bo'lgan yuqori (dinamik) «magnitli qabul qilish»; $ix||$ - «yutilish» koeffitsenti. Aynan shunday holatlarda, haqiqatda yutilish spektri rezonansli ko'rsatkichga ega bo'ladi. O'z navbatida, bu mavjud magnit maydonning kuchlanish chastotasi (ν) ni o'zgartiradi va spektrda namoyon bo'ladi. 46 – rasmda EPR spektrlarining 3 xil ko'rinish tasvirlangan.

Endi, YaMR spektroskopiya usuliga oid ma'lumotlarni bayon qilamiz. Har qanday kimyoviy element atomining markazi, ya'ni yadrosi o'ziga xos magnit momentiga ega bo'lgan proton (musbat zaryadli zarracha) lardan tashkil topgan bo'ladi. Ma'lum sharoitda ular tashqi magnit maydoni ta'sirida rezonanslanib spektr hosil kiladi.



46 – rasm. EPR – spektrlarining 3 xil ko'rinishi. a, b, v – yutilish chiziqlari; g, d, ye – yutilish spektr chiziqlarining kub, aksial va romb simmetriyalarga uyg'un hosilalari.

YaMR spektroskopiya usuli vositasida odatda molekulasida vodorod atomlarini tutuvchi, masalan, gidridlar, ayrim polimer birikmalari, uglevodorod va shunga o'xshash moddalar tahlil va tadqiq qilinadi. Buning uchun kyuvetaga joylashtirilgan modda namunasi magnit maydoni ta'siriga uchratiladi.

Toq spinli yadroviy misol zarrachalarni tutuvchi kimyoviy element atomlari va ularning izotoplari mazkur usul bilan samarali o'rganilishi mumkin. Aynan shunday ma'lumot 7 – jadvalda keltirilgan. Tabiatda juda keng tarqalgan ^{12}S va ^{16}O larning yadrolari toq spinli emas. Shuning uchun ular magnit maydonida rezonanslanmaydi, ya'ni yadroviy rezonans kuzatilmaydi.

Tok spinli element yadrolari.

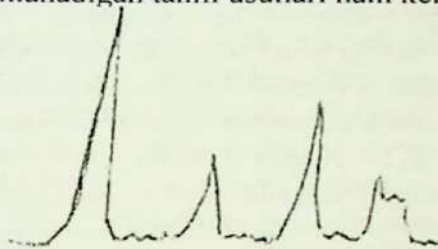
Element yadrolari	Kimyoviy element	Element yadrosining I spinlili kvant soni	Yadro (proton) ning d - faktori	γN – gidromagnit nisbat qiymati
^1H	Vodorod	x	5,585	26753
^2D	Deyteriy – vodorod izotopi	1	0,857	4107
^7Li	Litiy	3/2	2,171	10398
^{13}C	Karbon izotopi	x	1,405	6728
^{14}N	Azot	1	0,403	1934
^{15}N	Azot izotopi	x	0,567	2712
^{17}O	Kislород izotopi	5/2	0,757	3628

Odatda, spinli yadroga ega bo'lgan kimyoviy elementlar (yoki ularning birikmalari) muayyan magnit maydoni bilan rezonanslanib, ma'lum energiya (Y_e) ni o'ziga yutadi. Bu asosan radio to'lqinlarga xos chastotada sodir bo'lib, YaMR spektrini paydo qiladi. Demak, YaMR – spektroskopiya usulida muayyan element yadrolari tashqi magnit maydoni bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida ularning magnit momentlari o'zgarishi kuzatilib, ma'lum chastotada energiya yutilishi bo'ladi. Buni ilk bor Persel va Blox 1945 yili amalda aniqlaganlar.

Ilmiy manbalarga asoslanib, qayd qilish mumkinki, yadrosi magnit momentiga ega bo'lgan atom. Shuningdek, bunday atomlarni o'zida tutuvchi molekula, xullas $1/2$ spinga ega bo'lgan kimyoviy element (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F va b.) lar. Tashqi magnit maydonida 2 xil energetik holatlarda bo'ladi: birinchisi, bunda yadroning spinli kvant soni magnit maydoni kuchlanishi (N_0) yo'nalishiga uyg'un – parallel holat ($I = +1/2$) va ikkinchisi, N_0 ga teskari parallel bo'lgan ($I = -1/2$) holatlar. Anna shu 2 xil energetik holatlar farqi (ΔY_e) o'rganilayotgan element atomi yadrosining magnit momenti (μ), tashqi magnit maydoni kuchlanishi (N_0) hamda nurlanish chastotasi (ν) qiymatlariga bog'lik. Quyida ana shu bog'liqlik va boshqa ko'rsatkichlarni ifodalovchi, YaMR – spektroskopiya amaliyotida keng qo'llanadigan tenglamalar keltirilgan: $\Delta Y_e = 2\mu N_0$, $\Delta Y_e = h\nu$, $\mu = \frac{\gamma h}{2\pi}$ va $\mu = \frac{\gamma}{2\pi} H_{0(1-\sigma)}$. Bunda: h – Plank doimiysi, σ – ekranlash doimiysi va γ – atom yadrosini xarakterlaydigan giromagnitli nisbat.

47-rasmda YaMR-spektrining muayyan bir ko'rinishi aks ettirilgan.

Spektrogramma tahlilida, odatda, «Kimyoviy siljish» va protonlarning «spin-spinli» ta'sir konstantalari (doimiy kattaliklar) dan keng foydalaniladi. Shu bilan birgalikda, YaMR-spektrlarini identifikatsiyalash, etalon modda spektrlariga solishtirilgan holda, 3 turdagi: «keng chiziqlar», «yuqori darajali ajratish» va «relaksatsiyali» deb nomlanadigan tahlil usullari ham keng ishlatiladi.



47 – rasm. YaMR spektrogrammasi kurinishi.

Umuman, xulosa sifatida ta'kidlash mumkinki, yuqorida bayon qilingan, barcha spektroskopiya usullarini bajarish amaliyotida tahlil yoki tadqiq qilinayotgan modda uchun tegishli (UB elektronli, atom-absorbsion, KN va IQ, nihoyat, EPR va YaMR) spektrlar olingach, ularni tegishli etalon modda spektrlariga solishtirilib har biri identifikatsiyalanadi va izohlanadi.

Bilim nazorati uchun reyting savollari.

1. To'liq uzunligiga ko'ra necha xil nurlar mavjud? Yorug'lik nurlari spektrini izohlab bering.
2. Spektral analiz turlari va mohiyati haqida nima bilasiz?
3. UB (elektron) spektroskopiya usuli mazmun mohiyati nimadan iborat? UB (elektron) spektroskopiya usuli yordamida qanday moddalar tahlil qilinadi?
4. Elektromagnit nurlanish spektrlari haqida nima bilasiz?
5. Molekula ichki tebranma va aylanma spektroskopiya usullarining umumiy asoslari haqida ma'lumot bering.
6. Kombinatsiyalangan va infraqizil nurlarga asoslangan spektroskopiya usullari mohiyatini so'zlab bering.
7. EPR va YaMR – spektroskopiya usullari negizida qanday hodisa va jarayonlar yotadi? EPR – spektroskopiya usuli yordamida qanday moddalar analiz qilinadi?
8. YaMR – spektroskopiya usuli yordamida qanday moddalar analiz qilinadi?
9. EPR va YaMR – spektroskopiya usullarining afzalligi nimada?

X BOB. KRISTALL VA MORFOLOGIK TUZILISHLARNI TAHLIL VA TADQIQ QILISH FIZIK USULLARI

Tayanch ilmiy ibora va atamalar.

Amorf tuzilma; Kristall tuzilish, kristall panjara, morfologik tuzilmalar: mikrofibrilyar, fibrilla, mikrofibrilla, globula va boshqalar; monokristall; nur yoki elektronlar difraksiyasi; nur to'liq uzunligi chastotasi va yorqinlik darajasi; rentgenografiya, elektronografiya, neytronografiya va hakoza usullar; optik zichlik; elektron zichlik; polikristallik; rentgenogramma ko'rinishlari: debaegramma, lauegramma va boshqalar; uchlamchi tartib; mikroskop (zarrabin); yorug'lik va elektronmikroskopiya usullari; okkulyar, ob'ektiv kondensor va hokazo optik linzalar; monokulyar va binokulyar mikroskoplar; yorituvchi, emissiyali, rastrali elektron mikroskop turlari; ajratish qobiliyati; kattalashtirish imkoniyati; o'sish halqalari; paxta tolasining birlamchi, ikkilamchi va uchlamchi devorlari; fibrillyar tuzilmalar.

Insoniyat o'z tarixiy rivojlanishi davomida dastlab tabiatda mavjud bo'lgan xilma-xil modda mahsulot va materiallardan keng foydalanilgan. Hozirgi paytda ular kimyoviy sintez yo'llari bilan olinadigan va amalda keng miqiyosda ishlatilayotgan polimer (plastmassa) materiallari ham barchasi o'ziga xos ichki tuzilishlarga ega. Ular orasida kimyoviy tarkibi bir xil, ammo xossalari va ishlatilish jihatlari har xil bo'lganlari ham bor, masalan, qora kuya (ko'mir kukuni), grafit va olmos toshi. Ularning har jihatdan o'zaro keskin farqlanishi asosan ichki tuzilishlari sababdir, boshqacha aytganda, molekularning bir-biriga nisbatan ma'lum tarkibda yoki tartibsiz joylashishiga qarab mazkur karbon mahsulotlari xossalari bir-biriga aslo o'xshamaydi.

Oldingi mavzularda atom va molekular tuzilishi bo'yicha va ularni aniqlash usullari haqida batafsil ma'lumot berilgan edi. Endi, atom va molekularning o'zaro joylashishiga qarab sodir bo'ladigan, ichki tuzilish (tuzilma) larni tahlil va tadqiq qilish yo'l va usullari masalalari bo'yicha fikr yuritimiz. Dastlab, modda (yoki material) ichki tuzilishlarini aniqlaydigan mavjud zamonaviy fizik usullari haqida ma'lumot berishdan oldin, ichki tuzilmalarning o'zi qanday

shakl va ko'rsatkichlarga ega bo'lishi xususida mavjud umumiy tushunchalarni bayon etamiz.

10.1. Kristall va morfologik tuzilmalar to'g'risida umumiy ilmiy tushunchalar

Turli modda va materiallarning kristall va morfologik tuzilmalarini – atom, ion va molekularlar hosil qiladi. Ana shunday zarrachalar ma'lum shart-sharoitda bir-biriga nisbatan tartib bilan joylashib, har xil morfologik tuzilishlarni bunyod etishadi. Jumladan, muayyan zarrachalarining koordinat o'qlari (XYZ) yo'nalishlari bo'yicha davriy takrorlanadigan qat'iy tartibda joylashishidan kristall tuzilish (faza) vujudga keladi. Agar zarrachalarning o'zaro joylashishida hech qanday tartib bo'lmasa, u holda tartibsiz faza – amorf tuzilma hosil bo'ladi. Kristallik modda tuzilishlarining o'zi 3 xil ko'rinishda bo'lishi mumkin: «yaqin tartib», «uzoq tartib» va koordinat o'qlari (xyz) yo'nalishlarida bir xil tartibda kuzatiladigan «uchlamchi tartib». Ta'kidlash joizki, olmos kabi o'xshagan yaxlit kristall («monokristall» deb yuritiladigan) holatlarida aynan uchlamchi tartibda kristall tuzilishi namoyon bo'ladi.

Amorf, ya'ni hech bir tartibda yoki qoidaga bo'ysunmaydigan darajada, modda zarrachalarining xaotik joylashishi tufayli sodir bo'ladigan modda tuzilishiga misol qilib oddiy shisha (deraza oynasi) ning ichki tuzilishini ko'rsatish mumkin. Suyuq holatdagi suv ham amorf tuzilishga ega, muzlaganda kristallik tuzilishni hosil qiladi.

Kimyoviy birikmalar, ayniqsa, turli qattiq holdagi modda, mahsulot va materiallarning tuzilishlari tahlil va tadqiq etilganda, ularning molekulasini tuzilishi (kristall yoki amorf holat ko'rsatkichlari) ni aniqlash yetarli bo'lmaydi. Chunki muayyan har bir modda xossalari, yuqorida bayon qilinadigan kimyoviy va ichki fizikaviy tuzilishlardan tashqari, «ustmolekular tuzilmalar» ham belgilaydi. «ustmolekular tuzilma» deganda, avvalambor, muayyan bir yoki bir necha turdagi molekularlarning o'zaro bir-biri bilan birlashib, joylashishi bilan hosil bo'ladigan xilma-xil shakldagi morfologik tuzilmalarni tushunmoq kerak. Buni yanada yaxshiroq tasavvur etish uchun, misol qilib, sovuq (izg'irinli) tundan so'ng deraza oynasida turli shakldagi suv molekularidan hosil bo'ladigan tuzilmalarni,

shuningdek, turli shakldagi qor uchqunlarini ko'rsatish mumkin. Ular aynan suv molekulari sodir etadigan morfologik tuzilmalardir.

Tabiatda uchraydigan hamda sanoat miqyosida ishlab chiqariladigan juda qo'plab qattiq holdagi mahsulot va materiallari: ingichka tola, ip, yupqa parda (plyonka) va hokazolar o'z tarkibida har xil morfologik tuzilmalarni tutishadi. Tadqiqotlar natijasida bu isbotlangan. Ta'kidlash joizki, morfologik tuzilmalarning shakli va kattaligi modda (material) tabiatiga qarab turlicha bo'ladi. Ular yumaloq (sharsimon) ko'rinishda bo'lib, g l o b u l a deb nomlanadi. Ularning kattaligi ham har xil, ya'ni 1 mkm ning juda kam ulushidan tortib, bir necha 10 mkm gacha bo'lishi mumkin. Ana shunday tuzilmalarni «mikroglobula», «globula» va «makroglobula» deb atash qabul qilingan. Umuman, shunday morfologik tuzilma tizimini g l o b u l y a r tuzilma deb yuritiladi.

Oson kristallanadigan ham noorganik, ham organik shu jumladan, yuqori molekular birikma (polimer) lar ham, globulyar tuzilmalardan tashqari, ma'lum shart-sharoitda xilma xil anizodiametrik tayoqcha, plastinka, ipsimon tuzilmalarni ham hosil qiladilar. Xususan, ipsimon morfologik tuzilmalar, o'z navbatida, m i k r o f i b r i l l a, f i b r i l l a va m a k r o f i b r i l l a deb nomlanadi. Bunday morfologik tuzilmalar aksariyatining ichki qismida yuqori darajadagi kristall tuzilishlar mavjud.

Yuqorida ko'rsatilgandek, kimyoviy modda – mahsulot yoki materiallardan kuzatiladigan turli-tuman ko'rinishdagi tuzilmalar, odatda, «polimorfizm» deb ataladi. Tabiatda uchraydigan turli mineral jins yoki tolasimon (masalan, jun, paxta va shunga o'xshash) xom ashyo mahsulotlari, xuddi shuningdek, sintez qilib olingan ko'plab polimer materiallari: sun'iy tola, plyonka va boshqalar ham polimorf tuzilmalardan tashkil topgan bo'ladi.

Har kanday kristall tuzilishni chuqur tahlil yoki tadqiq qilishda rentgen va elektron difraksiyasi usullaridan foydalanilsa, tegishli morfologik tuzilmalarni tadqiq qilish uchun esa, asosan yorug'lik hamda elektron mikroskopiya usullari juda qo'l keladi.

Xulosa tarzida ta'kidlash mumkinki, tabiiy yoki sintez qilib olingan biror yangi moddani ma'lum maqsadda ishlatishdan avval, nafaqat uning sifat miqdor analizlari molekular tuzilishi, albatta, uning strukturaviy (kristall yoki amorf) tuzilishi bo'yicha zarur ma'lumotlar

ham olinadi. Aynan shu maqsadda zamonaviy difraksiya usullaridan foydalaniladi.

10.2. Nurlar difraksiyasiga asoslangan usullar.

Qattiq holatdagi ham tabiiy, ham sintetik moddalar, tayyor mahsulot va materiallar o'zida albatta kristall tuzilmalarni tutishligi ko'pchilik mutaxassislariga ma'lum. Kristallik panjarani atom, ion va hatto molekular ham hosil kiladilar. Buning uchun ana shunday modda zarrachalari koordinata sistemasi 3 ta o'qlari yunalishlarida juda yuqori tartibda joylashgan bo'lishlari kerak. Shunday tuzilmaga muayyan quvvatli nur, masalan, rentgen nuri yoki tezkor elektronlar oqimi bilan ta'sir qilinganda difraksiya hodisasi kuzatiladi. Oddiy qilib ifodalanganda, atomlar (yoki ionlar) dan tashkil topgan modda kristall panjarasidan nur o'tganda, uning bevosita atom yoki ion zarrachalariga tushganlari ularni aylanib o'tadi – difraksiyalanadi.

1912 yilda ilk bor kristallarni o'rganib, rentgen nuri difraksiyasi, 1927 yilda esa, elektron difraksiyasi hodisalari, so'ngra tahlil usullari ham kashf qilingan. Difraksiya usullari vositasida, avvalambor, moddalarning atomli tuzilishi, ya'ni kristall panjarasida atomlar (yoki ionlar) ning joylashishi bo'yicha ma'lumotlar olinadi. Difraksiyali tasvirni turli nurlanish yoki elementar zarracha (elektron, neytron va boshqa) lar oqimini kristalli tuzilmalarga yo'llab olish ham mumkin. Faqat, bunda asosiy shart, tegishli zarrachalar oqimini yoki nur to'lqin uzunliklari ma'lum qiymatda, ya'ni 1A ($1\text{A}=10^{-7}\text{mm}$) yoki undan ham kichik bo'lishi zarur. Shundagina kristallarning atomli tuzilishi tasviri – difraksiyasi hosil bo'lishi mumkin.

Muayyan elektromagnit nurlanishning to'lqin uzunligi (λ) bilan undagi ma'lum chastota (ν) dagi energiya (Ye_ν) o'rtasida ko'yidagicha bog'liqlik bor:

$$\lambda = \frac{V}{\nu} = \frac{V}{E_\nu} h \quad (1)$$

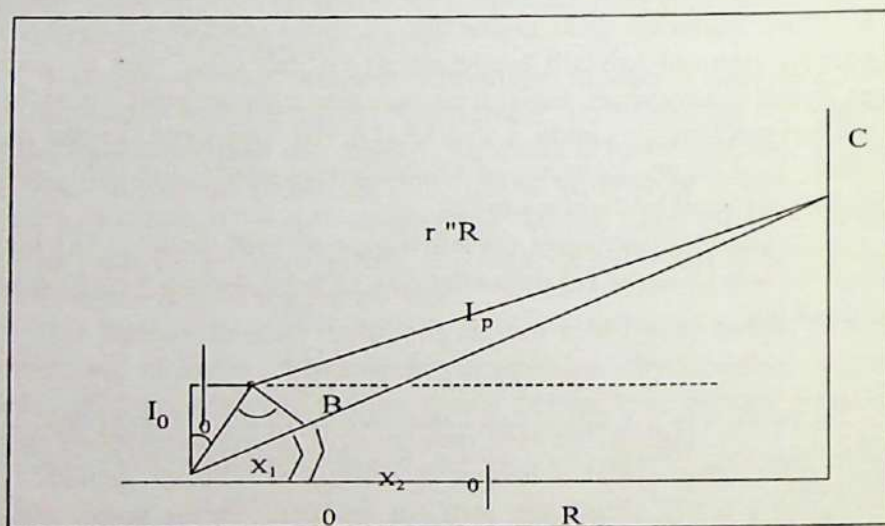
Bu yerda Ye_ν – ν chastotali foton nur zarrachasi energiyasi, V – harakatdagi nur tezligi, λ – uning to'lqin uzunligi va h – Plank doimiyligi.

Ma'lum quvvatdagi nur (yoki zarrachalar) oqimining tabiati hamda ularning fizik ko'rsatkichlarini belgilaydigan matematik ifodalar juda ko'p. Misol uchun, yuqorida keltirilgan tenglamadan

tashqari, to'liqin uzunligi uchun De Broyl topgan boshqa ifoda ham bor: $\lambda = h/(mv)$. Bunda m – harakatdagi har qanday elementar zarracha massasi, v – uning odatdagi harakat tezligi.

Difraksiya hodisasi kuzatilishining asosiy sharti shundan iboratki, to'liqin uzunligi (λ) nurlanishni taratadigan (sohadigan) atomlarning o'rtacha oraliq masofasiga yaqin, hatto undan kam bo'lishi kerak. Sxematik ko'rinishda, 48 – rasmda ikki nuqtadan nur taralish difraksiyasi aks ettirilgan. Amalda 3 xil difraksiya usullari: rentgenografiya, elektronografiya va neytronografiyadan keng foydalaniladi. Ta'kidlash joizki, rentgen nuri, tez harakatlanadigan elektronlar va neytron zarrachalar oqimlari to'liqin uzunliklari bir-biridan keskin farqlanadi, albatta. Har tomonlama hisob-kitob qilinib, qanday modda tadqiq qilinayotganini, shuningdek, qaysi nur manbadan difraksiya usulida foydalanish maqsadga muvofiqligidan kelib chiqib, amalda u yoki bu difraksiya usuli ishlatiladi.

Ma'lum bo'lishicha, rentgen nuri to'liqin uzunligi (λ_p) qiymati tezkor elektronlar oqimi hamda neytronlar oqimi to'liqlari uzunligidan nisbatan yuqori bo'lib, taxminan, 10-1 nm ga teng ($\lambda_p = 10^{-1}$ nm).



48 – rasm. r oraliq masofada joylashgan ikki A va B nur tarqatuvchi markazlarga tushayotgan I_0 nur to'liqining difraksiyalanish

sxemasi: VO va OA| kesmalar – AV chiziq (oraliq masofani belgilaydi) ning tushayotgan I_0 va taralayotgan I_p yo'nalish proeksiyasi; R – A markazidan o difraksiya surati tushiriladigan jism yuzasigacha bo'lgan masofa; θ – taralish burchagi, S – difraksiya suvrati tushiriladigan nuqta, x_1 va x_2 bir – biriga teng burchaklar.

Elektronografiya usulida, masalan, 40 – 60 kV elektr kuchlanish bilan hosil qilingan tezkor elektronlar oqimi to'liq uzunligi (λ_e) o'rtacha $5 \cdot 10^{-3}$ nm ga teng. Nihoyat, difraksiya uchun ishlatiladigan neytron zarrachalari oqimi, odatda, yadroviy reaktorda hosil qilinadi, tabiiyki, ularning to'liq uzunligi ancha past.

Shunday qilib, moddalar tahlili va tadqiqining difraksiya amaliyotida asosan oldingi 2 usul: rentgenografiya va elektronografiyadan ko'proq foydalaniladi. Bunga sabab, birinchidan, mazkur usullarda qo'llaniladigan rentgen nuri yoki tezkor elektron oqimini hosil qilish, uni boshqarish va ular orqali kristall tuzilma difraksiya tasvirini olish ancha arzon, ikkinchidan, ularni amalga oshirish texnika xavfsizligi nuqtai – nazaridan ham yuqori darajada maqbul hisoblanadi.

Quyida kristall tuzilmali moddalarni tahlil va tadqiq qilishda difraksiya usullarining mazmun – mohiyati, umuman, difraksiya hodisasining ilmiy asoslari xususida batafsil to'xtaymiz.

Muayyan modda kristall tuzilishini difraksiya usuli bilan o'rganish paytida tarqalgan nur yorqinlik darajasini nurning jismdan tarqalish burchagiga bog'liq holda o'lchanadi. Buning natijasida, tekshirilayotgan modda tuzilish ko'rsatkichlariga bog'liq ravishda, nur yorqinligining taqsimlanish bo'yicha aniq ma'lumotga ega bo'linadi. Albatta, rentgen nuri, elektronlar hamda neytronlar oqimlarining o'z tabiatlariga xos tarzda, shuningdek, ularning muayyan modda bilan ta'sirlashuvida bir-biridan farqli xususiyatlarni namoyon etishi tufayli ham qo'lg'a kiritiladigan ma'lumotlar salmog'i va modda tuzilishini xarakterlash darajasi ham bir xil deb bo'lmaydi.

Odatda, rentgen nurlari atom va molekulalar tarkibidagi elektronlar tomonidan tarqaladi (sochiladi). Elektronografiya usulida elektron oqimi difraksiyasi moddadagi atomlar yadrosi va elektronlari vujudga keltirilgan elektr maydoni tufayli sodir bo'ladi. Nihoyat, neytronlar difraksiyasi paytida esa tekshirilayotgan modda tuzilmalaridagi yadroviy kuch ta'sirida difraksiyasi hodisasi yuzaga

keladi. Har bir difraksiya usulida, demak, nur tarqalish yorqinligi kristall panjaradagi atomlar tabiati, ya'ni nurlarni tarqatish qobiliyatini belgilar ekan.

Rentgenografiya, elektronografiya neytronografiya difraksiya usullarining bir biriga o'xshashligi, ular o'rtasidagi umumiylik shundan iboratki, uchchalasi ham strukturaviy tahlilga tegishli asosiy masala – modda kristall tuzilmasidagi molekula yoki atom (ion) lar og'irlik markazlari koordinatalarini aniqlashga qodir. Uchchala usul nihoyasida, o'rta hisobda, shaklan o'xshash difraksiyali tasvir olinadi. Shu bilan birgalikda, mazkur usullarga xos bulgan difraksiyali nur tarqatish yorqinlik darajasi, taxminan, quyidagicha nisbatda bo'lishligi ham ma'lum: $I_p:I_e: I_n \approx 1:106:10^{-2}$. Bu shundan dalolat beradiki, rentgen nuri va neytronlar oqimi difraksiyalardan farqli ravishda, elektronografiyada ancha yuqori darajada kristall zarrachalarining nur taratishi kuzatiladi.

Darhaqiqat, elektronografiya usuli yordamida yupqa modda pardasi, hatto, gaz holatidagi moddalar molekularining atomlari tuzilishlari, kichik o'lchamli nihoyatda nozik kristall tuzilmalarni tahlil va tadqiq qilinadi. Bunda o'rganiladigan modda namunasi juda kichik o'lchamda (10^{-6} - 10^{-5} sm) bo'lishligi mazkur usulning kamchiligi hisoblanadi.

Rentgen nuri va neytronlar difraksiya usullari asosan qattiq modda (mahsulot, material va b. tuzilishlarini tahlil va tadqiq kilishda ancha samarali hisoblanadi. Amaliy jihatdan mazkur usullarning beqiyos ahamiyati shundan iboratki, ko'plab tayyor mahsulot: tola, ip, parda-plyonka, plastinka ko'rinishda hamda boshqa tayyor materiallarini ham ishlov bermasdan to'g'ridan-to'g'ri difraksion tahlil (yoki tadqiq) ga uchratish mumkin. Bunda o'rganiladigan modda namunasining qalinligi 1 mm atrofida bo'ladi. Neytron zarrachalari difraksiyasi usulidan foydalanilganda, modda qalinligi bundan ham kattaroq bo'lishi mumkin.

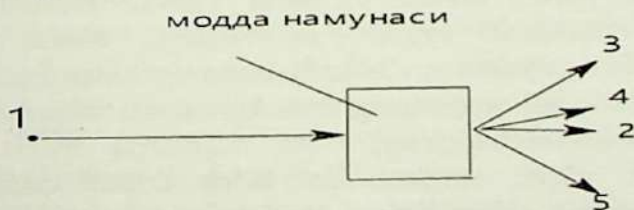
Turli xil sohalarda rentgenografiya usuli keng qo'llanishini hisobga olgan holda, quyida kristall tuzilishli moddalarni tahlil qilish rentgen difraksiya usuli to'g'risida batafsil ma'lumot beramiz.

10.3. Rentgen nuri difraksiyasi usuli.

Rentgen nuri – musbat zaryadli alfa-zarrachalar oqimi. Uni hosil qilish uchun alohida tanlangan metall katod va anodli maxsus qurilma barpo qilinib, yuqori kuchlanishli (80-100 kVolt) elektr toki ta'sirida, vakuum sharoitida katod qizdiriladi. Aynan shunday tarzda sodir etiladigan rentgen nuriga misol qilib SuK_{α} ni ko'rsatish mumkin. U 10^{18} - 10^{19} sek⁻¹ chastotali (ν) elektromagnit nurlanish bo'lib, to'liq uzunligi (λ) $1,5 \text{ \AA}$ atrofida ($1 \text{ \AA} = 10^{-8} \text{ sm}$). Rentgen nuri difraksiyasi yordamida yaxlit kristall (monokristall)lar, shuningdek, boshqa turli darajadagi kristall tuzilishga ega bo'lgan qattiq jism (modda va material) lar tahlil (yoki tadqiq) qilinadi.

Rentgen difraksiyasi amaliyotida, odatda, nur hosil qilingach, amalda uni maxsus filtr vositasi bilan monoxromatlanib, ya'ni muayyan to'liq uzunligidagi nurlar tutami hosil qilinib, so'ngra modda namunasiga yo'naltiriladi.

49 – rasmda ko'rsatilgandek, rentgen nuri tekshiriladigan moddadan o'tib, difraksiya tasvirini hosil qiladi. Shuni ta'kidlash joizki, rentgen difraksiyasi suratida yorqinlik va shakllarda difraksiya nuqtalar – reflekslar majmuini aniq ko'rish mumkin. Ularni maxsus fizik asbob – vositalar yordamida o'rganilib, xarakterli ko'rsatkich (yorqinligi, elektron zichligi, markaziy nurdan uzoq-yaqinligi va boshqa) lar qiymatlari topiladi. Natijada, monokristall yoki modda kristall fazasining tuzilishiga oid hamda undagi atom, ion, molekula kabi eng kichik zarrachalar joylashish tartibi, bilan bog'liq ma'lumotlar qo'lga kiritiladi.



49 – rasm. Rentgen difraksiyasini olish sxemasi: 1 – birlamchi (boshlang'ich) rentgen nuri; 2 – moddadan o'tgan birlamchi nur; 3 – fotoelektronlar hosil qiladigan amorf galo; 4 – modda kristall

tuzilmasidan tarqalgan difraksiya reflekslari; 5 – rentgen nuri umumiy foni.

Yuqorida ko‘rsatilgandek, rentgenografik tahlil ishlarini bajarish vaqtida bir qator matematik ifodalarni ham qo‘llab, tegishli hisob-kitoblar qilinadi. Jumladan, quyidagi tenglamani ko‘rsatish ham mumkin:

$$\vec{r}_i = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

Bunda: \vec{r}_i - vektorli qiymatga ega bo‘lgan oraliq masofa (radius), ya’ni koordinata o‘qlari bog‘lanishidan tegishli yo‘nalishdagi zarrachagacha bo‘lgan masofa; a_1, a_2, a_3 – koordinat o‘qlari (x,y,z) ga mos kristall panjara o‘qlari; l_1, l_2, l_3 – butun sonlar (raqamlar).

Har kanday kristall panjaradagi hajmida taqsimoti, ularning zichligi, zaryadlari miqdori kabi ko‘rsatkichlar odatda rentgen nuri ta’sirida o‘zgaradi. Bunga sabab – zarrachalar qo‘zg‘alishi, tebranishi va boshqa jarayonlardir. Bundan tashqari rentgen difraksiyasi amalga oshayotgan paytda, tekshirilayotgan modda birlamchi (boshlang‘ich) nur chastotasiga teng bo‘lgan ikkilamchi elektrmagnit to‘lqinlar ham paydo bo‘lib, atrofga tarqaladi. Bunday ikkimlamchi nurlanishlar, ma’lum qonuniyatlar asosida, interferensiyalanishi – o‘zaro birlashishi va buning oqibatida muayyan yo‘nalish bo‘yicha kristall panjarada atomlar strukturasi bilan bog‘liq reflekslarni hosil qiladi. Turli reflekslar majmuidan iborat difraksiya rasmi, odatda, difraktogramma rentgen difraksiyasida rentgenogramma deyiladi.

Olingan har bir difraktogramma (rentgenogramma) ni har tomonlama tahlil etishda modda tuzilishiga oid eng muhim matematik ifodalar, jumladan, Fure qatoridan foydalaniladi. Shuni alohida ta’kidlash joizki, kristall panjarani bunyod etuvchi atomlarning elektron zichliklari aynan Fure qatoriga binoan taqsimlanishi mutaxassislarga yaxshi ma’lum. Elektron zichliklarning qiymatlari esa muayyan kristall panjaraning 3 ta koordinata o‘qi bo‘yicha davriy takrorlanish xususiyatiga ega.

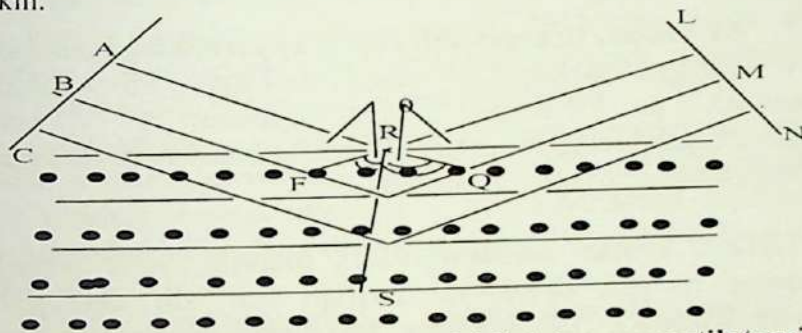
Fure qatori tenglamasiga ko‘ra kristall panjara elektron zichligining taksimlanishini quyidagicha ifodalash qabul qilingan:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{-\infty}^{+\infty} A_h - e^{2\pi i(\vec{r}, \vec{h})}$$

Bunda: h – bir-biriga qo‘shiladigan qarama-qarshi panjara o‘qi (yo‘nalish) vektorlari, A_h – uch xil taqsimlanish koeffesientlari, ya’ni

h_1, h_2, h_3 indekslariga mos bo'lib, $Ah=A(h_1, h_2, h_3)$ ko'rinishida ifodalash ham mumkin; ρ – 1 sm kub hajm birligidagi elektronlar zichligi.

Rentgen difraksiyasi usuli bilan monokristall, masalan, olmos toshiga o'xshagan jism o'rganilayotgan holatlarda, tabiiyki, u kub, romb yoki boshqa kristallik singoniyalarning biri ko'rinishida bo'lishi muqarrar, albatta. Anna shunday kristallik panjara tuzilishi, sxematik tarzda, 50 – rasmda ko'rsatilganidek, bir tekislikda ifodalash ham mumkin.



50 – rasm. Kristall panjara 1 ta tekisligining sxematik tasviri.

O'rganiladigan har qanday kristall jism tuzilishi (panjara) bo'g'inlarida muayyan modda zarrachasi, masalan, atom, ion, molekula yoki uning ma'lum bo'lagi, rasmda aks ettirilgandek, barcha yo'nalishlarda juda tartibli joylashishi sabab, hkl kristall tekisligi yuzalarini paydo qiladi. Anna shunday kristall tekisligi yuzalar oralig'ini odatda d_{hkl} bilan belgilanadi.

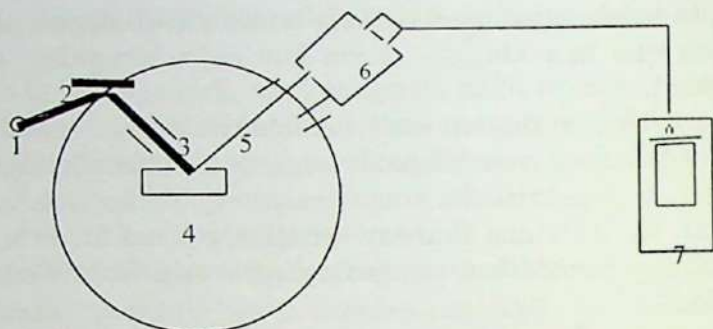
Kristall panjara tushayotgan rentgen nurlari Vulf-Breg qonuniga bo'ysungan holda difraksiyalanadi. Buning matematik ifodasi:

$$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin^{\theta}$$

Mazkur tenglamadan $d_{hkl} = n\lambda / 2\sin^{\theta}$ kelib chiqadi.

Tenglamadagi d_{hkl} – kristall panjara tekisliklari yuzalari oralig'i. Ye (angstrom) da o'lchanadi; λ – rentgen nuri to'lqin uzunligi; n – kristall panjara tekisliklaridan qaytadigan nur to'lqin uzunliklari ($\lambda_1 \lambda_2 \lambda_3$) orasidagi farq, odatda, butun sonlarda ifodalanadi.

Rentgen difraksiyasi usulini amalda qo'llash uchun maxsus rentgen apparatlaridan ishlab chiqilgan. Ular yordamida, nafaqat yaxlit kristalllar, turli darajada o'zida kristall fazani tutuvchi – polikristall moddalar ham o'rganiladi. 51 – rasmda amalda ishlatiladigan rentgen apparatining asosiy sxemasi ko'rsatilgan.



51 – rasm. Rentgen difraksiya apparatining sxemasi:

1 – rentgen trubkasi; 2 – modda namunasi; 3,5 – kollimator moslamalari; 4 – etalon kristall panjara; 6 – taralgan (difraksiyalangan) rentgen nurini qabul qilish moslamasi (detektor); 7 – difraktogramma yozadigan moslama.

Turlicha kristall fazalarni o'zida tutuvchi, ya'ni polikristall moddaning rentgen difraksiya suratlari har xil: debaegramma (uzluksiz halqalar), Lauegramma (diagonal, ekvator va boshqa yo'nalishlarda joylashgan har xil reflekslar majmui) va boshqa nomlar bilan ataladi.

Tarkibida turli xil kristall fazalarni tutadigan moddalar, jumlasiga yuqori molekularli birikma (polimer) larni ham kiritish mumkin. Ularning ko'plab turlari tabiatda mavjud. Shu bilan birga sintetik yo'llar bilan juda ko'p polimerlar olinib hozir amalda ulardan keng foydalanilmokda. Anna shunday polimerlar va ulardan tayyorlangan pardasimon ma'mulotlar, tola (ip) lar hayot faoliyatimizda ko'plab uchraganmiz, albatta. Ko'p hollarda ular katta kuch ostida cho'zilib, orientlangan (tortilgan) holatlarda bo'ladi. Tabiiyki, ana shunday polimerning kristallik fazalari, mavjud tuzilmalari muayyan yo'nalish bo'yicha cho'zilgan bo'ladi. Ularni rentgen difraksiyasi usuli bilan tadqiq qilinganda, o'ziga xos difraktogramma hosil bo'ladiki, ularni «teksturogramma» deb ataladi. Tabiiy paxta, zig'ir poya va kanop, va boshqa tolalar, shuningdek, maxsus orientlangan polietilen (PE), polipropilen (PP) va hokazo polimer tola (yoki plenka) lariga tekstrugrammalarni aynan rentgen difraksiyasi usuli bilan olib tahlil qilinadi va tegishli ilmiy xulosalarga kelinadi.

Nihoyat, rentgen struktur analiz amaliyoti natijalari xususida quyidagi ma'lumotlarni ham bilib quyish zarur. Jumladan, tekshiriladigan modda, jism yoki tayyor mahsulot (material) to'ri hamda ilmiy yechilishi kerak bo'lgan vazifa mohiyatidan kelib chiqqan holda, u yoki bu turdagi rentgen difraksiya usullaridan foydalanishga to'g'ri keladi. Birgina misol, orientlangan polimer materiallarni o'rganish uchun ionizatsiyali universal rentgen apparatlaridan foydalanib, ulardagi tekstura paydo qiladigan mayda kristall tuzilmalar kattaligi, kristall yuza tekisliklari oraliq qiymati (d_{hkl}), modda difraktogrammasiga tegishli elektropitik zichlik qiymati va boshqa fizik strukturaviy ko'rsatkichlar aniqlanib, tekshirilayotgan ob'ekt tarkib tuzilmasi har tomonlama baholanadi.

Yaxlit kristall tuzilishiga ega bo'lgan monokristall masalan, olmosga o'xshash nusxalarni rentgen difraksiyasi bilan tahlil yoki tadqiq qilishda maxsus moslama – goniometrlardan foydalaniladi. Ularning turlari ham xilma-xil (Vaysenberg, Zuber-Shibold va shunga o'xshashlar).

Rentgen struktura tahlilini yuqori darajadagi aniqlik bilan amalga oshirish imkonini yaratuvchi ko'plab zamonaviy rentgen apparat va texnik vositalarini hozirgi paytda Yaponiya, AQSh, Germaniya va boshqa mamlakat firmalari ishlab chiqarishadi. Ularning aksariyati avtomatik tizim, EHM va hokazolar bilan jihozlangan. Shuning uchun ham kristall tuzilmalar, polikristall modda va materiallar ichki tuzilishi to'g'risida muhim ilmiy ma'lumotlarga tezlik bilan ega bo'linmoqda. Xususan, mazkur sohaga oid chop etilgan juda ko'plab ilmiy axborot va adabiyotlar, o'tkazilayotgan ilmiy anjumanlar fikrimiz dalilidir. Turli xil ilmiy asbob va vositalar kabi, hozirgi zamon rentgen struktura apparatlari, xuddi shuningdek mukammal ishlangan elektronograf yoki neytronograflar ham ancha yuqori darajada baholanishini ham bilib qo'yish kerak. Qanchalik ilmiy tahlil va tadqiq asbobi mukammal bo'lsa, shuncha qimmat turadi, bu ko'pchilikka yaxshi ayon.

10.4. Yorug'lik (optik) mikroskopiya usuli va uning yordamida moddalarni tadqiq qilish.

Insoniyat tarixida o'z yashash makoni, atrof-muhit va tabiiy unsurlar bilan doim qiziqib, ular to'g'risida aniq tushunchalarga ega

bo'lishga, idrok etishga intilgan. Bunda odamzod o'z ko'zi bilan bevosita ko'rish jarayoni asosiy o'rin tutgan, albatta.

Ma'lumki, oddiy ko'z bilan muayyan narsani aniq ko'rish uchun oraliq masofa o'rtacha 250 mm, ko'riladigan modda zarrasi kattaligi esa 0,1-0,2 mm dan ortiq bo'lishi zarur. Demak, inson o'zining ko'rish qobiliyati chegaralangan. Ana shunday paytlarda turli kattalashtiruvchi vositalar: lupa, kuzoynak durbin, mikroskop, teleskop kabilar juda qo'l keladi.

Hozirgi paytda, fan-texnika maqsadlari uchun xilma-xil yorug'lik (optik) mikroskoplardan keng foydalaniladi. "Mikroskop" atamasi "mikro"- juda kichik va "skopeo"- "qarayman" lardan tuzilgan. Demak, u "oddiy ko'z bilan ko'rib bo'lmaydigan muayyan jism yoki uning" kichik bir bo'lagini ko'p marta kattalashtiradigan optik asbob. Boshqacha, ifodalansa mikroskopik «okulyar», «kondensor», «ob'ektiv» va hakoza nomlardagi linza-(shisha)lardan iborat muayyan optik buyumlar tizimi. Unda turli xil nurlari (ko'rinadigan ultrabinafsha, infraqizil kabilar) dan foydalanib kichik zarra yoki tuzilma ko'p marta kattalashtirib o'rganiladi.

Mikroskoplar va ular yordamida muayyan moddalarni tadqiq qilish usuli birdan paydo bo'lmagan, albatta. Umumbashariyat taraqqiyotiga nazar tashlansa, kishilik jamiyati har doim o'z ehtiyojini asosan tabiiy unsurlar hisobiga qondirishga intilgan. Fan-texnika rivojlanishi bilan keyinchalik, hatto tabiatda umuman bo'lmagan narsalarni ham yaratish sintez qilishga erishilgan. Masalan, kimyo sohasida mazkur masalada katta yutuqlar ham qo'lga kiritilgan. So'zsiz, bu kabi ishlarda turli ilmiy asbob va usullardan keng foydalaniladi. Mikroskopiya ana shunday usullar jumlasiga kiradi.

Tibbiyot, ya'ni inson salomatligi bilan bog'liq sohani misol uchun olib ko'raylik. Tirik organizm to'qimalarining turli qismlari yoki har xil mikroob, bakteriya va boshqa xil mikroorganizmlarni aynan mikroskopiya usuli bilan o'rganish natijasida ko'plab ilmiy-amaliy masalalar hal etiladi. Xuddi shuningdek, geologiyaning minerologiya yo'nalishida har xil minerallarning tarkib tuzilmalarini mikroskop vositasida chuqur o'rganiladi. Natijada, tekshiriladigan mineral to'la tavsiflanib, undan qaysi maqsadlarda foydalanish aniqlaniladi. Bu kabi ishlar hozirgi davrda juda keng ko'lamda olib borilmoqda.

Mikroskop asboblarning yaratilishiga qadar o'tgan davrlarda ham ko'plab olimlar keng sur'atda har xil ilmiy izlanishlar olib borishgan. Sharqning buyuk mutaffakiri Abu Ali ibn Sino tadqiqotlarini misol uchun ko'rsatib o'tsa o'rinli bo'ladi. X-asrda ham ibn Sino odam ko'zini tuzilishini, uning ko'rish jarayonini chuqur o'rgangan inson, ko'zi bilan muayyan modda zarrasini, kattaligini aniqlashi va izohlay olishi asoslarini ilk bor ibn Sino aniqlagan. Xususan olim ilk bor ishlatgan «ko'z nervi», «gavhari» (shishasimon jism), «ko'z to'qima» (tuzilmasi) kabi. Bir qator ilmiy atama va tushunchalari hozirgi oftalmologiyasida ham muhim ahamiyatga egadir.

Bir qator manbaalarda keltirilgan ma'lumotlarga qaraganda, inson ko'zini chuqur o'rganib, umuman muayyan narsani nur bilan yoritib, uning tasvirini kattalashtirish bilan ham qiziqqan olim. Keyinchalik mikroskop, teleskop kabi turli kattalashtiradigan asboblarni yaratgan degan fikrlar ham mavjud. Jumladan, umrining oxirida ibn Sino o'z shogirdlari bilan Eronning shimoliy qismida joylashgan Hamadon shahrida katta ilmiy markaz-observatoriya tashkil qilgani ham ma'lum.

Mikroskoplarning turlicha xillarining bunyod etilishi, so'ngra mikroskopiya usulining umuman muhim fizik kimyoning tadqiqi yo'nalishi sifatida shakllanishi tarixida juda ko'p olim va mutaxassislarning dunyodagi xizmatlari katta. Ko'plab manbalarda qayd qilinishicha eng avvalo mikroskopiyaning ilmiy asosi ishlab chiqilgan, ya'ni har xil shisha (botiq, qavariq va boshqa ko'rinishidagi linza) lardan foydalangan holda, mayda zarracha yoki tuzilma bo'lagini kattalashtirishga erishilgan. Ayniqsa, XVI-asrda Niderlandiya, shimoliy Italiya va boshqa yurtlarda ilk bor kattalashtirib ko'rsatadigan ko'zoynak nusxalaridan foydalanilib boshlanganligi ma'lum. Nihoyat, 1590 yilda Z.Yansen (Niderlandiya) tomonidan mikroskopning muayyan bir nusxasi tayyorlanishi haqida ma'lumotlar ham bor.

Ta'kidlash joizki, yorug'lik mikroskoplarining mukammal turlari keyinchalik yaratilib, ulardan amalda keng foydalanila boshlangan, jumladan italiyalik buyuk olim G.Galiley XVII-asrning boshlaridayoq o'z ishlarida mikroskopni ko'p ishlatgani aniq. Shundan keyingi davrlarda olib borilgan turli xil ilmiy-tadqiqot ishlarida mikroskoplardan olimlar ham keng miqyosda foydalanishgan. Bu

haqda ko'plab misollar keltirish mumkin: R.Guk (1665 yil) tirik organizm to'qimalari asosida har xil hujayralar yotishligini mikroskop yordamida ko'rgan. A.Levenjuk esa, 1673-1677 yillarda aynan mikroskop orqali mikroorganizmlar mavjudligini isbotlagan. Bunday dalillarni, mikroskopiya usuli bilan bajarilgan ilmiy kashfiyotlarni ko'plab ko'rsatish mumkin.

Xullas XVIII-asr ayniqsa XIX va XX asrlarda mazkur sohada olib borilgan ilmiy izlanishlar, tadqiqotlar va kashfiyotlar ko'lami nihoyatda ortgan desa to'g'ri bo'ladi. Masalan, 1770 yilda L.Eyler mikroskop optikasi bilan bog'liq bir qator muhim hisoblash usullarini ishlab chiqqan bo'lsa, J. Amichi 1827 yilda ilk bor mikroskopda immersiyali ob'ektiv foydalanish zaruriyatini taklif etgan. 1850 yilda G. Sorbi qutblangan nur orqali kichik zarrachalarni kattalashtiradigan mikroskop nusxasini yaratib, amalda undan foydalanganligi ma'lum. Yuqorida ko'rsatib o'tilganlardan tashqari E. Abbe (1872 yil), J.Sirks (1893 yil), R. Zigmondi va G. Zidentolf (1903 yil), F. sermike (1935 yil) kabi juda ko'p olimu mutaxassislar mikroskopiya usulini rivoj topishi va mukammalashuvida katta hissa qo'shishgan.

Amalda asosan Monokulyar va Binokulyar yorug'lik mikroskoplari ishlatiladi. Monokulyar mikroskop bitta okulyarli bo'lib tasvirni bir ko'z bilan kuzatishga mo'ljallangan bo'lsa, binokulyarda ikkita okulyar va ikki ko'z bilan ko'rishga moslashgan. So'zsiz, ikkinchi tur yorug'lik mikroskoplari ishlash uchun ancha qulay va boshqa bir qator ustunliklarga ega. Shuning uchun ham ulardan amaliyotda omilkorlik bilan ko'proq foydalaniladi.

Endi eng oddiy monokulyar mikroskop tuzilmasi to'g'risida quyidagilarni bilib qo'yish kerak bo'ladi. Undagi asosiy qismlarga ko'rish trubasi (tubus), tayanch ustuni (shtativ), modda namunasi joylashadigan stolcha yorug'likni to'g'rilaydigan ko'zgu, har xil optik linzalar va mikroskopning tagi (asosi) kiradi. Okulyar tubus ichiga joylashtiriladi. Mazkur vosita orqali kichik zarra yoki modda (jism) tuzilishi tasvirini ko'rish mexanizmi to'g'risida quyidagilarni ta'kidlasak, so'zsiz o'rinli bo'ladi.

Mikroskop ko'rish trubasidagi mavjud optik linzalar tizimi bilan mikroob'ektiv barpo qilinadi. Tadqiq qilinadigan modda kondensonyoritgich bilan yoritiladi. Mikroskop ob'ektivi vositasida kuzatiladigan tasvirning haqiqiy, kattalashtirilgan, shuningdek to'ntarilgan ko'rinishlarini hosil qilib, ularni okulyar orqali kuzatiladi.

Ob'ektiv linzaning vazifasiga, shuningdek kuzatilayotgan tasvirni kattalashtirilgan holda, negativ shaklini sodir etish kiradi.

Yorug'lik mikroskopiyasidan shu narsa ham ma'lumki, miqdoriy jihatdan, tasvirning umumiy kattalashishini baholash uchun ob'ektivning chiziqli kattalashtirish ko'rsatkichini okkulyarning kattalashtirish burchagi qiymatiga ko'paytirish kerak ($G = \beta \cdot G_{ok}$). Odatda, mikroskop ob'ektivi modda tasviri (yoki muayyan tuzilma bo'lagi)ni 6,3 dan 100 martaga, okulyarli esa 7-15 marotaba kattalashtirish xususiyatiga ega. Solishtirish maqsadida, oddiygina misol, ko'zoynak vositasida mitti narsa (yoki o'qiytgan varaqdagi harflar) bir necha martagina kattalashtirishini tasavvur eting.

Yuqorida tuzilishi qisqacha bayon qilingan monokulyar mikroskoplardan binokulyarning farqi ancha katta bo'lishini ko'rsatib o'tish joiz. Uning ustunligi, nafaqat ikkala ko'z bilan tasvirni bevosita ko'rish imkoniyati mavjudligida, balki unda ancha murakkab optik tizimda turli linzalar joylashgani sabab modda tasvirini yuqoriroq darajada kattalashtirib ko'rish, rasmga olish va boshqa qulayliklardan tashqari yana butun bir modda o'zgarishi – jarayonni kuzatish ham mumkinligida. Lekin ham monokulyar, ham binokulyar mikroskoplar karalik ajratish oddiygina ifodalasak, «ko'rish qobiliyati», xuddi odam ko'zi kabi chegaralangan. Shuningdek, yorug'lik mikroskoplarida moddani yoritish uchun qo'llaniladigan nurning difraksiyalanishi tufayli, ularda tasvirning kattalashtirilishi 3500 martadan oshmaydi ham. Mazkur ko'rsatkichni oshirish uchun ko'rinadigan yorug'lik nuri o'rniga muayyan qisqa to'lqinli nurlardan foydalanish kerak bo'ladi.

Mikroskop yordamida ko'riladigan muayyan tasvir aniqligi va undan hosil qilinadigan ilmiy axborot ko'lami, xuddi inson ko'ziga xos bo'lganidek, muhim ko'rsatkich-«kattalikni ajratish» (yoki oddiygina – «ko'rish qobiliyati») bilan juda ham bog'liq. Mikroskopning ajrata olish ko'rsatkichi, o'z navbatida ob'ektiv aperturasi, yorug'lik nurining to'lqin uzunligi va boshqa omillarga bog'liq.

Yorug'lik nurining modda elementar zarrachalari bilan ta'sirlashuvida, difraksiya hodisasi kuzatilishi sabab, nuqtaning mikroskopda halqa ko'rinishda tasviri hosil bo'ladi. Halqa diametri (d) $d = 1,22 \lambda / A$ tenglama bilan ifodalanadi. Bu yerda: λ - nur to'lqin uzunligi, A-ob'ektiv aperturasi. O'z navbatida $A = n \cdot \sin \alpha$ ga teng. Bunda: n – muhitning yorug'lik nurini sindirish ko'rsatkichi, α – esa

mikroskopga tushgan birlamchi nur bilan ob'ektiv linzaga tushayotgan nur orasidagi burchak. Ob'ektiv aperaturasi (A) 500-1000 bo'lganda mikroskopning «kattalashtirish samarasi» ijobiy (foydali) darajada bo'lishi aniqlangan.

Yorug'lik mikroskoplarida qo'llaniladigan ob'ektiv linza sifatida odatda bir-biriga qavat-qavat qilib jips yopishtirilgan sharsimon (sferik) shisha jismdan foydalaniladi. Bundan tashqari, ob'ektiv linza o'rnida optik shaffof suyuqlik to'lg'azilgan «immersiyali ob'ektiv» deb ataladigan vosita ham keng qullaniladi. Ularga tushgan yorug'lik nurining sochilishi, ya'ni difraksiyalanishi nisbatan past darajada bo'ladi.

Oldin ta'kidlaganimizdek, olim va mutaxassislar tomonidan ko'plab o'tkazilgan tadqiqotlar natijasiga ko'ra, moddalarni mikroskopda yoritish uchun ko'rinadigan yorug'lik nuridan boshqa, muayyan to'liq uzunligiga ega bo'lgan nurlardan foydalanilsa, tasvir aniqligi ham ularning kattalashtirilganlik darajasi ham anchagina yuqori bo'ladi. Bunga darhaqiqat, UB, IQ va boshqa nurlarni ishlatishga asoslangan mikroskoplar misolida ishonch hosil qilish mumkin. Masalan, bitta ijobiy ko'rsatkich: agar ko'rinadigan yorug'lik nuriga asoslangan mikroskopning «ajratish» ko'rsatkichi 0,2 mkm bo'lsa, UB nurli mikroskopda u 0,1 mkm ga teng, undan ham hatto past bo'lishi mumkin.

Bir qator shaffof modda, jism va buyum tuzilmalarini tadqiq qilish uchun nurdar interferensiyasiga asoslangan optik sistemalardan foydalanish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Ana shundaylarga fazakonstrastli va interferensiyali mikroskoplarni ko'rsatish mumkin. Fan-texnikaning turli maqsadlari uchun, yuqoridagilardan tashqari, yana qutbli, lyuminissent, IQ, rengent, lazer va hokazo nurlar bilan ishlaydigan amalda keng qo'llaniladi. Shu bilan birga metallografik, stereoskopik, proeksiyalaydigan va boshqa mikroskop turlari mavjudligini ham ko'rsatib o'tish o'rinli.

Bir qator kimyo laboratoriyalarida oddiy yorug'lik nuri bilan, lyuminissent va fazakonstrastli mikroskoplar ko'proq ishlatilsa, tibbiyot (meditsina) maqsadlari uchun flyuorografik va rengenografik mikroskoplar nisbatan ko'proq qo'l kelishini ko'rsatib o'tish joiz. Albatta, buning negizida ma'lum darajada asosli omillar yotadi. Ularning ayrimlarini ko'rsatib o'tamiz. Masalan, lyuminissent mikroskopiya tekshirilayotgan ob'ektiv UB yoki yorug'lik nuri

spektridagi ko'k nur ($\lambda=0,27-0,40$ mkm) dan foydalaniladi. Aynan shunday nurlar bilan modda ta'sirlashib, energetik qo'zg'alib, flyuoressensiyalanish hodisasini sodir etadi. Bunda tekshiriladigan modda xususida haqiqatdan ham zarur ilmiy ma'lumotlarga ega bo'linadi.

Faza-kontrastli mikroskoplarda ob'ektiv linza vositasida nur fazasi o'zgartirilib modda zarrachasi yoki uning tuzilish fragmentining yoritilishi, tasvirning turli fazada namoyon bo'lishi ta'minlanadi. Ko'plab mineral jins, polikristallik materiallarini aynan shunday usul bilan tadqiq qilish ancha ijobiy natijalarga olib kelishi mumkin, bu amalda isbotlangan ham.

Xullas, hozirgi davrda ancha mukammal optik tizimga ega bo'lgan quyidagi optik mikroskoplar tadqiqot ishlarida keng miqyosda foydalanilmokda, jumladan:

- shaffof (optik tiniq) modda (yoki jism) lar tarkibi tuzilmasini o'rganadigan faza kontrasli hamda interfresion mikroskoplar;
- qutblangan nurga asoslangan mikroskoplar;
- lyuminissiyalanadigan moddalarni tadqiq qilish uchun mo'ljallangan UB nurli mikroskoplar;
- IQ, rentgen va lazer nurlari bilan ishlaydigan maxsus tadqiqot ishlariga mo'ljallangan mikroskoplar turkumi;
- televidenie maqsadlari uchun qo'llaniladigan maxsus mikroskoplar.

Ta'kidlash joizki, yuqoridagilardan boshqa yana bir qator maxsus mikroskoplar ham mavjud. Ular orqali o'ta nozik va murakkab tahlil va tadqiqotlar amalga oshiriladi. Masalan, tibbiyotda inson ichki organlarini tekshirish, turli operatsiyalarni bajarish va hakozi ishlarni bajarilishini ko'rsatish mumkin.

Ko'pchilik yaxshi biladiki, O'zbekiston dunyoda paxta yetishtiradigan yirik mamlakat, jumladan paxta xomashyosini tayyorlash salmog'i bo'yicha beshinchi o'rin, paxta tolasini sotish bozorida esa ikkinchi o'rinda turadi. Paxtachilik umuman xalqimiz va barcha mutaxassislarimiz uchun yaxshi tanish soha ekanligini nazarda tutib, paxta tolasiga tabiiy polimer (sellyuloza) materiallari fizik-kimyoviy xossalarini aniqlashida, ayniqsa mikroskopiya usuli muhim o'rin tutganligini alohida qayd qilish maqsadga muvofiq.

Paxta tolasini yorug'lik mikroskopi bilan ilk bor XX asrning 20-yillarida Bolss tomonidan o'rganilgan. U maxsus usullarni qo'llab,

paxta tolalaridan ko'ndalang kesma (xuddi yupqa piyoz kesmalariga o'xshagan) lar tayyorlab, ularni ayrim birikmalar bilan qayta ishlab, mikroskop vositasida o'rgangan. Ma'lum bo'lishicha, paxta tolasida ko'ndalang kesimida ko'plab halqalar mavjud bo'lib, ular paxta vegetatsiyasi davrida, tola shakllana boshlagan bosqichda, har bir kecha-kunduzda birtadan hosil bo'lar ekan. Daraxtlar ko'ndalang kesimlarida kuzatiladigan yilning «o'sish halqalari» kabi, paxta tolasida kesimida ko'rinadigan halqasimon tuzilmalarni Bolss «tolaning o'sish halqalari» deb atagan. Paxta tolasida mikroskop yordamida ko'rinadigan halqalarni olim sharafiga, «Bolss halqalari» deb ham atashadi.

Chunki aynan Bolss birinchi marta paxta tolasida morfologik tuzilishini chuqur tadqiq qilgan olim hisoblanadi.

Shuni ham ta'kidlash joizki XX-asr boshlarida boshqa fizik-kimyoviy va fizik usullar ham rivoj topib (masalan, rengent difraksiyasi usuli shu jumladan), ular vositasida ham dastavval tabiiy selluloza tolalari (paxta, kanop, zig'irpoya, yog'och va sh.o'') chuqur tadqiq qilingan. Masalan, rengent struktura usuli bilan Meyer tabiiy selluloza tolalari, shu jumladan paxtani tekshirib ko'rib, ularning polikristallik tuzilishga ega ekanligini ilk bor, Bolss tadqiqotlari o'tkazilgan aynan bir davrda ko'rsatib bergan. Albatta, paxta va boshqa tabiiy selluloza mahsulotlari, shuningdek, boshqa yuqori molekulali birikma (misol uchun, kauchuk ham)ni har xil usullar bilan tadqiq ishlari Bolss va Meyer ma'lum. Chunki bunday tolalar tabiatning buyuk in'omi (mo'jizaviy tolalar) sifatida insonlar hayot-faoliyatida alohida ahamiyat kasb etganligi ko'pchilikka ayon.

XX asrning 60-70 yillarida, ayniqsa O'zbekiston olimlari tomonidan paxta va boshqa tabiiy selluloza tolalari, nafaqat ularning yetilgan nusxalari, hatto o'sish jarayonida-sutkalik shakllanishida ham namunalar olinib, yorug'lik va elektron mikroskopiya IQ-spektroskopiya va rentgen difraksiyasi kabi har xil zamonaviy usullar bilan kompleks tadqiqotlar o'tkazilgan. Olingan ilmiy natijalar asosida, so'zsiz sellulozaning tabiiy shart-sharoitida biosintezini, uning fibrillogenezi va boshqa jarayonlariga oid qonuniyatlar ham mukammal ishlab chiqilgan. Bu kabi ilmiy tadqiqotlarning ahamiyati. Ulardan amalda foydalanish va boshqa ko'plab ilmiy amaliy muammolar bir qator adabiyotlar, shu jumladan, ilmiy monografiya va risolalarida ham o'z aksini topgan. selluloza va uning hosilalarini qayta

ishlab yangi turdagi tola, ip, pleyonka (pardali) va boshqa maqsulot, materiallarni ishlab chiqarish texnologiyalarini yaratish uchun yuqorida ko'rsatib o'tilgan tadqiqotlarning ahamiyati juda katta.

10.5. Elektron mikroskopiya usuli.

Moddalar tarkib-tuzilmasini bevosita tahlil va tadqiq qiladigan omilkor fizik usul hisoblanadi. Uning asosida elektronlar oqimida tekshirilayotgan ob'ektni yoritish va mikroskopik tasvirini olish jarayonlari yotadi. Bunda ishlatiladigan asbob elektron mikroskopining bir-biri bilan uzviy bog'liq bir necha qismdan iborat ekanligini ta'kidlash zarur. Turli morfologik tuzilmalarni tahlil yoki tadqiq qilishda elektron mikroskopiya usulining samaradorligini nafaqat elektron mikroskopi asbobining optik tizimi, balki o'rganiladigan ob'ekt tabiatiga ham bog'liq. Xususan bunda moddaning elektronlar bilan ta'sirlashuvi va buning natijasida fizik-kimyoviy o'zgarishi ham hisobga olinishi kerak.

Umuman elektron mikroskopining ishlash prinsipi yorug'lik mikroskopidan keskin farq qilmaydi. Ob'ektni yoritish uchun oddiy mikroskopda yorug'likning ko'rinadigan (yoki ultrabinafsha va boshqa) nurlaridan foydalanilsa, elektron mikroskopiyada katta tezlikda harakatlanuvchi elektronlar, oddiy shisha linzalar o'rnida esa, elektromagnit maydonlari ishlatiladi.

Yorug'lik mikroskopi ajratish qobiliyatini asosan nur difraksiyasi belgilasa, elektron mikroskopiyada, difraksiya hodisasi bilan birgalikda elektromagnit maydonlarida kuzatiladigan aberatsiya – elektronlarning fokuslanmasligi bilan ham belgilanadi. Shunga qaramay, elektron mikroskopining ajratish qobiliyati ancha yuqori, ya'ni bir necha A ga teng ($1\text{A}=10^{-10}\text{ m}$) Xuddi shuningdek, elektron mikroskoplarining modda tasvirini kattalashtirish darajasi ham ancha katta, jumladan, bir necha o'n mingdan yuz minglargaacha. Albatta, yuqorida ta'kidlangandek, ko'p narsa tekshiriladigan ob'ektga ham bog'liq.

Masalan, tekshirilayotgan ob'ekt qalinligi, modda zichligi va tuzilishi bilan bog'liq ravishda elektronlarning ma'lum qismi o'z yo'lini o'zgartirmasdan bemalol ob'ektdan o'tsa, anchagina qismi modda bilan ta'sirlashib, quvvati, yorqinligi va boshqa ko'rsatkichlari o'zgargan holda, yo'lini davom ettiradi. Ana shunday turlicha

o'zgarigan elektronlar, pirovard oqibatda, ob'ekt tasvirini kuzatuv ekranida hosil qiladi. Bunda so'zsiz o'rganilayotgan modda namunasining qalinligi hamda uning ko'p xossalari va elektronlar oqimi ko'rsatkichlari o'rtasida ma'lum bog'liqlik ham mavjud.

Agar modda bilan ta'sirlashadigan har bir elektron kamida atomlar zarracha bilan bir marta ta'sirlashadi deb faraz qilinsa, mazkur tenglamaga ko'ra, tekshirilayotgan ob'ekt qalinligi qanchalik yupqa bo'lsa, olinadigan elektron mikroskopik tasvir shunchalik aniq va yorqin namoyon bo'ladi.

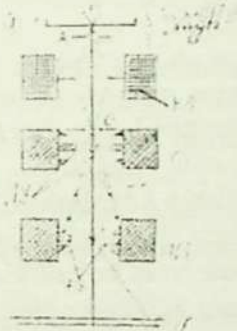
Modda qalinlashishi bilan, suvsiz, unda elektronlarning yutilib qolishi ortadi, tasvir noaniq bo'ladi, hamda boshqa ko'ngilsiz hodisa kuzatilishi ham mumkin.

O'tkazilgan tajriba va kuzatishlar shundan dalolat beradiki, agar ob'ekt qalin bo'lsa, unda elektronlarning yuqori darajada yutilishi natijasida, bir qator qaytmas jarayon (fizik-kimyoviy o'zgarish)lar bo'lishi mumkin. Suyulish, parchalanish (destruksiya), bug'lanish kabilar shular jumlasiga kiradi. Misol sifatida, quyidagicha ma'lumot keltirish ham mumkin. Faraz qilaylik 70 kV li kuchlanishda modda namunasiga 35 Vt/sm^2 quvvat bilan ta'sir qilinganda, mazkur ob'ekt harakati $1100 \text{ }^{\circ}\text{S}$ gacha ko'tarilar ekan. Demak, elektronlar ushlanib qolmasligi uchun elektron mikroskopiya usulida o'rganiladigan modda namunasining qalinligi yuqori bo'lmasligi kerak. Tajribalar shuni ko'rsatadiki, preparat qalinligi 100-200 A atrofida bo'lishi yaxshi samara berar ekan.

Elektron mikroskopiya tekshiriladigan muayyan sharoitda bo'lib, elektron oqimi ta'sirida darxaqiqat, qizishi, ionlanishi, kuchli darajada elektronlar bilan zaryadlanishi va hokazo o'zgarishlarga uchraydi. Aynan shunday o'zgarishlarga uchratmasligi uchun, o'rganiladigan moddaning kimyoviy va fizik-kimyoviy xossalari hisobga olgan holda, metallik preparat qalinligi 0,03 mkm, organik birikmada esa 0,1 mkm atrofida bo'lishi tegishli uslubiy qo'llanma (yoki ko'rsatma)larda ham belgilab berilgan. Shunday talabga, asosan bevosita usullar bilan preparatlarni tayyorlab, yorituvchi elektron mikroskoplari bilan tadqiqotlar amalga oshirilganda qat'iy rioya qilinadi. Ancha noqobil (qo'pol) yoki bevosita usullar bilan elektron mikroskopik kuzatish uchun ob'ekt tayyorlash imkoni bo'lmagan paytlarda, tasvir izini o'rganish mumkin bo'lgan bilvosita usullardan foydalanishga to'g'ri keladi. Bu haqda batafsil ma'lumotlar beriladi.

Amalda keng qo'llanadigan elektron mikroskoplari asosan elektronlar bevosita moddadan o'tadigan, ya'ni yorituvchi turlari hisoblanadi. Bunda elektronlar bilan o'rganiladigan ob'ekt yoritiladi. Modda tarkib-tuzilmasi tasvirini hosil qilish mexanizmi va qonuniyatlari yorug'lik mikroskopiya-sidan farq qilmaydi. Elektron mikroskoplarda shisha linzalar vazifasini qar xil elektr magnit maydonlar o'taydi. Optik linza kabi, har bir «elektromagnit linza» ham o'ziga xos fokus oralig'i hamda «asosiy yuza sirti»ga ega.

Nur o'tkazuvchi (yorituvchi) elektron mikroskopning optik tizimini sxematik tarzda 52-rasmdagi ko'rinishda ifodalash mumkin. Bunday elektron mikroskop yoritish tizimi, ob'ekt joylashadigan kamera, turli fokuslovchi sistemalar, tasvir ko'rinadigan fluoressensiya ekrani hamda rasm olinadigan fotokamera.



52-rasm. Nur o'tkazuvchi (yorituvchi) elektron mikroskop sxemasi.

Rasmda sxematik tarzda ko'rsatilgandek, elektron mikroskopning yoritish tizimi 3 ta elektrod, ya'ni katod (K), fokuslovchi elektrod (FE) va anod (A)dan tashkil topgan. «Elektron tub» dan iboratdir. Bundan boshqa optik tizimlarni ham ko'rsatish mumkin. «Kondensor», «ob'ektiv» va «proeksiyalaydigan» linzalar majmui (KL, OL va PL) aynan shunday tizimlardan hisoblanib, elektronlar oqimini boshqaruvchi muhim vositalar hamdir.

Elektron mikroskopni ishga tushirish, dastavval, turli elektr nasoslarini faoliyatini boshlab, elektr mikroskopli ichki qismi (kolonkasi)da yuqori vakuum vujudga keltirishdan iborat bo'ladi. Elektronlar harakat-faoliyatini to'la ta'minlash uchun 10^{-4} - 10^{-5} mm sim. Ust. darajasida vakuum hosil qilinadi. Ana shunday sharoitda bir

necha 10 mingdan 100 minggacha kV kuchlanishli elektronlar oqimi tezkor harakatda bo'lishi aniq. Ta'kidlash joizki, dastlab «elektron tubi»dan o'tilib chiqadigan, katta quvvat va tezlikda harakatlanadigan elektronlar tekshiriladigan ob'ekt (O) dan o'tib, ob'ektiv linzaning aperturasi diagrammasi (AD) vositasida ma'lum shaklga ega bo'ladi. O'rganiladigan ob'ektga xos elektromikroskopik tasvirni o'zida mujassamlantirgan elektronlar oqimi ob'ektiv linzaning fluoressensiyali ekran joylashgan yerda ariq namoyon qiladi. Ekran markazida kichik tirqish mavjud bo'lib, undan o'tgan elektronlar modda tasvirini proeksiyalaydigan linzaga uzatadi.

Mikroskopda tasvirni ko'rish uchun maxsus qismda kuzatish diafragmasi (KD) ham joylashgan bo'ladi. Undan ancha kattalashtirilgan tasvir ekran (E) da har tomonlama kuzatilib, tahlil qilinib, so'ngra lozim bo'lsa, fotografiyasi (F) fotoplastinka yoki plyonkaga tushiriladi.

Muayyan ob'ektni chuqur tadqiq qilish zarur bo'lgan holatlarda, odatda, bevosita elektron mikroskopining o'zida modda tasvirini 10-15 ming marta kattalashtirilgan shaklini fotoplyonka (plastinka)ga o'tkazib, keyin olingan negativni «yorug'lik kattalashtirgich» vositasida yana 8-10 marta kattalashtirilsa, o'rtacha modda tasviri bir necha 100 ming marta kattalashishiga erishiladi. Bunda ajratish jarajasi bemalol 50 chiziq/mm ko'rsatkichida bo'lishi muqarrar.

Yuqorida, elektron mikroskoplarining turlari ko'p bo'lib, ular orasida amalda keng qo'llaniladigan turi «yorituvchi elektron mikroskoplari» deb ta'kidlab o'tildi. Ularning yana bir ustunligi shundaki, ular yordamida bir vaqtning o'zida ham elektron mikroskopik tasvir, muayyan kristall hududning elektron mikrodifraksiyasini olish mumkin. Bunda mikrodifraksiya olinadigan modda bo'lagi 0,02-1 mkm kattalikda bo'lishi kifoya.

Amalda keng foydalaniladigan elektron mikroskoplariga albatta, skanerlaydigan elektron mikroskoplarni ko'rsatib o'tish kerak. Ularda nihoyatda ingichka (bir necha 10 A diametrga ega bo'lgan) elektronlar tutami ishlatiladi. Xuddi televizor trubasidagi kabi elektronlar oqimi modda sirtida skanerlanadi. Ob'ekt tarkib-tuzilmasini bunday elektron mikroskopda bevosita (to'g'ridan-to'g'ri, xuddi yorituvchi mikroskoplardagi kabi) o'rganib bo'lmaydi. Ko'pincha ob'ekt sirti oltin kabi ayrim nodir metall bilan vakuumda qoplanib, so'ngra skanerlab o'rganiladi. Fan texnika sohalarida

muammo va vazifalardan kelib chiqib elektron mikroskoplarining boshqa turidan ham foydalaniladi. Jumladan, «emissiyali», «qaytaruvchi», «soyali», «ko'zguli» kabi elektron mikroskoplar ham mavjudligini ko'rsatib o'tish mumkin. Tabiiyki ularning ishlash prinsiplari nafaqat yorituvchi elektron mikroskoplar, hatto o'zaro bir-biridan keskin farqlanadi. Masalan, qaytaruvchi elektron mikroskopida modda tasvirini ob'ektdan qaytgan elektronlar hosil qiladi. Ular vositasida aniq kristall panjarasiga ega bo'lgan metallar yoki metallashgan jism yuzi sathlari tasviri samarali o'rganiladi.

Emissiyalovchi elektron mikroskopda ob'ekt tasviri u emissiyalab tarqatgan elektronlar tomonidan hosil qilinadi. Elektronlar emissiyasi asosan ob'ektni isitish, kuchli yoritish ion yoki boshqa elementar zarrachalar bilan kuchli ta'sir qilish hisobiga paydo bo'ladi. Soyali elektron mikroskopda maxsus elektron zont mavjud bo'lib, u elektronlar manbai vazifasini o'tab, fluoressentli ekran yoki fotoplastinkada tekshiriladigan ob'ekt soyasining tasviri sodir bo'ladi. Nihoyat, ko'zguli elektron mikroskoplarda eng muhim optik qism – elektron ko'zgu hisoblanadi. Bundan mikroskoplar yordamida metallmas ob'ektlarni o'rganish maqsadga muvofiq hisoblanadi. Deyarli barcha turdagi elektron mikroskoplarida, o'rta hisobda 30-100 kV kuchlanishda barqaror elektronlar oqimi hosil qilinadi deyilsa, aslo xato bo'lmaydi.

Ma'lumotlarga e'tibor berilsa, ilk bor «elektron mikroskopiya» usuli XX asrning 30 yillarida paydo bo'lib, dastavval, turli virus, bakteriya va shunga o'xshash mikroorganizm hujayralari tasvirini olishga erishilgan. So'ngra sitologiya, mikrobiologiya, kristallografiya, geologiya, kimyo va boshqa juda ko'p fan va texnika sohalarida mazkur usul keng qo'llaniladi.

Elektron mikroskopik tadqiqotlar uchun ob'ektlarni maxsus usullar vositasida tayyorlanadi. Ularga misol qilib, tekshiriladigan moddani maydalash (dispergatsiyalash), turli xil kesma (qirqim)lar olish, sirt tasviri izini boshqa bir asosga ko'chirish (replika) kabi usullarini ko'rsatish mumkin. Maydalash jarayoni, nafaqat mexanik, balki shuningdek turli fizik omillar (masalan, ultratovush) vositasida ham bajarilishi mumkin. Buning uchun maxsus dezintegrator (ultratovush bilan maydalash) texnik vositalari ham sanoat miqyosida ishlab chiqariladi.

Bir qator organik materiallar, ayniqsa, tirik organizm qismlari va polimer materiallari ichki tuzilmalarini elektron mikroskopik tadqiqida kesma (qirqim)lar olish usuli keng ishlatiladi. Odatda ularni olish usuli nisbatan murakkab bo'lganligi sabab, maxsus apparat (mikrotom va ultramikrotom)lardan foydalanib, tayyorlaniladi. Umuman elektron mikroskopik preparatlarni tayyorlash o'zi o'ta muhim soha hisoblanib, bu jabhada ko'plab olim va mutaxassislar chuqur tadqiqotlar olib borishgan ham. Mazkur soha haqida to'la ma'lumotlarni maxsus ilmiy-texnik adabiyotlardan bilib olish mumkin.

10.6. Yorug'lik va elektron mikroskopiya usullari bilan paxta tolasi morfologik tuzilishini o'rganish natijalari.

Ma'lumki, O'zbekiston Respublikasi hozirgi paytda paxta yetishtirish salmog'i bo'yicha dunyoda beshinchi, tola va boshqa mahsulotlarni sotish bo'yicha esa, AQSh dan keyin ikkinchi o'rinni egallab turibdi.

Paxta, umuman olganda insoniyat uchun yaratganning bebaho in'omi. U ust-bosh va xilma-xil turmush jihozlari, oziq-ovqat, yoqilg'i va boshqa ko'plab mahsulotlar manbai. Paxta tolasidan tashqari uning chigiti, g'o'za bargi va boshqa qismlari turli-tuman biologik faol moddalarni o'zida tutishligi tufayli, kimyo sanoati uchun zarur xom ashyo manbai bo'lib ham xizmat qiladi.

Paxta tolasining 96-98 % α -sellyuloza tabiiy polimer moddasidan iborat bo'lib, u quyosh energiyasi ta'sirida, polikondensatsiyalanish mexanizmi asosida, qand moddasidan g'o'za tanasi (ko'sagi)da hosil bo'ladi. Tabiatda g'o'za turlari, shu bilan birga, olimlar yaratgan paxta navlari juda ko'p. Biroq paxta tolasi, uning tarkib-tuzilmasi, xususan, morfologik tuzilmalari, o'rta hisobda bir xil ko'rinishga ega. Buni yorug'lik mikroskoplari bilan o'tkazilgan tadqiqotlar yaqqol ko'rsatgan. Ayrim strukturaviy farq elektron mikroskopiya bilan aniqlanishi mumkin. Ta'kidlash kerakki, paxta tolasining morfologik tuzilishlarini tadqiq etish XX-asrning boshlaridan to shu kungacha davom etib kelmoqda. Oldin ko'rsatib o'tilganidek, elektron mikroskoplari kashf etilishi bilan, XX-asrning 50-70 yillarida ayniqsa bunday tadqiqotlar intensiv amalga oshirilib, natijada, sellulozaning tabiiy fibrillojenezi bo'yicha aniq ash'yoviy

ilmiy dallilarga ega bo'linadi. Quyida paxtaning O'zbekistonda yetishtiriladigan uzun tolali 108-F naviga oid mikroskopik va elektronmikroskopik tadqiqot natijalarini bayon qilamiz. O'z o'rnida ko'rsatib o'tish kerakki, tadqiqotlar uchun maxsus, g'o'za gullashidan 10 kun o'tgandan boshlab, to to'la yetilguncha, har 5 kunda (butun vegetatsiya davrida) tola namunalari olinib, ularga ma'lum ishlovlar berilgach, yorug'lik binokulyar mikroskopi (MBI-6) va elektron mikroskoplari UETV-100 va «TESLA»lar bilan har tomonlama o'rganilgan.

Yorug'lik mikroskopida o'tkazilgan tadqiqotlar nafaqat paxta tolasining «o'sish halqalari», shuningdek spiralli ko'rinish vegetatsiya davrida qanday o'zgarishi tola eni va boshqa ko'rsatkichlari shakllanishi bilan bog'liq ma'lumotlarni olish imkonini beradi. Masalan, g'o'za gulidan to ko'sak to'la ochilgunga qadar paxta tolasining eni va burama yarim uzunligi, o'sish halqalari bilan birga doim o'zgarishda bo'ladi. Xususan tola eni va yarim spiralli eni qiymatlari, gullashdan keyingi 30 kunda maksimum, ya'ni 22,6 va 195 mkm ga teng bo'lishi aniqlangan. Shundan keyin bu qiymatlar ma'lum darajada kamayishi ham mumkin.

Tekshirilgan 108-F paxta navi uchun tolaning to'la shakllanib pishib yetilishi, g'o'za gullashidan keyingi 60 kunga to'g'ri keladi. Bu paytda mikroskopik kuzatishlar ko'rsatishicha, tola eni 19 mkm, uning yarim spiralli uzunligi esa 162 mkm gacha o'zgarib, keyin bu qiymatlar o'rta hisobda saqlanib qolar ekan. Gullashdan keyingi 10 - kundan boshlab sellyulozaning intensiv fotosintezi, toлада o'sish halqalarining paydo bo'lishi boshlanishi ham aynan yorug'lik mikroskopi bilan olib borilgan tadqiqotlar orqali aniqlangan. Jumladan, paxta tolasining 20 kunligida 10 ta ko'ndalang «o'sish halqasi», 25 kunlikda -15, 20-30 va hakoza topilgan ham.

Keyingi mikroskopik kuzatishlar shundan dalolat beradiki, 50 kunlik paxta tolalarida 40 ta halqa o'rniga 37 ta aniqlangan va bundan yangi halqalar hosil bo'lishi kuzatilmagan. Natijada, shunday xulosa chiqarish mumkin, ya'ni paxta tolasining shakllanishi aniqrog'i halqasimon morfologik tuzilishining tugash davri g'o'za gullagandan keyingi 45-50 kunlarga to'g'ri keladi. Ehtimol, aynan shu kunlarda sellyuloza tabiiy polimerning sintez jarayoni ham tugasa kerak.

Quyida elektron mikroskopiya usul bilan paxta tolasini butun vegetatsiya davomida o'rganish natijalari bo'yicha qisqa ma'lumotlar

keltiramiz. Tolalar ichki tuzilmalarini aniqlash maqsadida kompleks usullarni qo'llab elektron mikroskopda ko'rish uchun, preparatlar tayyorlangan, jumladan dispergatsiyalash (maydalash, fragmentlash), replikalash (tuzilma tasvirini boshqa yuzaga ko'chirish,) ko'ndalang va tola uzunasi bo'yicha yupqa qirqimlar olish, kislotali gidroliz va boshqalarni ko'rsatib o'tish mumkin. Albatta, mazkur preparativ usullarini amalga oshirganda ultratovush dezintegratori, ultramikrotom va boshqa texnik vositalardan keng foydalanishini ham ta'kidlash zarur.

Elektron mikroskopik tadqiqotlar natijasida shu narsa aniqlanganki, paxta tolasining qavatsimon tuzilishi-«usish halqalari» uzun, ipsimon shaklidagi, «mikrofibrillar» va shunga o'xshash nomdagi strukturaviy unsurlardan tashkil topar ekan. Har bir halqa, o'z navbatida, ancha yupqa bir necha halqachalardan iborat bo'lib, halqachalarni esa fibrillyar tuzilmalar, bir-biri bilan tartibli jipslashgan, hosil qilar ekan.

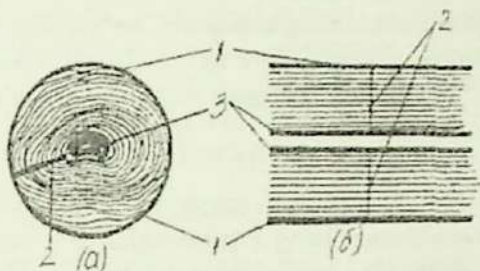
Darhaqiqat, g'o'za gullashida 10-15 kun o'tgach, tola va uning tarkib-tuzilmasi intensiv ravishda shakllana boshlar ekan. Bu degani – sellyuloza (tabiiy polimer) makromolekulalari, ular asosida, fibrillyar tuzilma va butun morfologik unsurlar tola ichida vujudga kela boshlaydi degani. Ma'lum bulishicha, zich fibrillyar tuzilma aynan 35-kunlik paxta tolasida kuzatiladi. Elektron mikroskopik tadqiqotlar bilan yana ana shu narsa aniqlanganki, sellyulozaning qavatsimon morfologik tuzilmasi tola ko'ndalang kesimining juda katta qismini egallab, asosan tolaning ikkilamchi devorini tashkil etar ekan. Undan keyin, uchlamchi devor va nihoyat markaziy kanal «(bo'shlik) joylashgan bo'ladi». Paxta tolasining tashqi sirti-birlamchi devor hisoblanadi. Shuni alohida ta'kidlash joizki, paxta tolasini birlamchi va uchlamchi devorchalari ancha yupqa (mkm atrofida) bo'lib, biroq o'ziga xos fibrillyar tuzilishiga egadir.

Yorug'lik va elektron mikroskopiya usullari bilan o'tkazilgan turli xil kuzatuvlar natijasiga ko'ra quydagicha ilmiy mulohaza yuritish mumkin:

Paxta tolasida, selyulozaning tabiiy fotosintezi va uning zanjirsimon makromolekulalari hosil bo'lishi bilan birga, bir vaqtning o'zida, fibrillyar tuzilmalar hamda ular asosida tola ichki qavatlari («o'sish halqalari») ham paydo bo'ladi. Yuqorida ta'kidlagandek, har bir kecha kunduzda bitta halqa hosil bo'ladi va bu jarayon gullashdan

keyingi 45-50 kungacha davom etadi. Bunda tolaning tashqi ko'rinishi ham shakllanishida davom etadi va to'la yetilib pishgan paxta tolasida jami 37 ta o'sish halqasi mavjudligi aniqlangan (tez pishar) boshqa navlar va Misr paxta tolasini halqalar soniga nisbatan ancha ko'p.

53-rasmda paxta tolasini ko'ndalang va to'la uzunasini kesmalari va tola ikkilamchi devor tarkibidagi «o'sish halqalari» sxemasi ko'rsatilgan. Davrqaqiqat, paxta tolasining asosiy qismini halqasimon (qavat-qavat) tuzilishidagi ikkilamchi devor tashkil qilgan ekan.

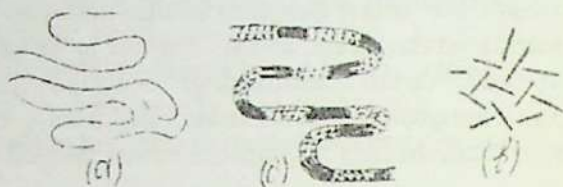


53-rasm. Paxta tolasining ko'ndalang (A) va uzunasiga (B) olingan kesma (qirqim)lari yorug'lik mikrofotografiyasi: bir tola birlamchi devori, 2 - ikkilamchi devor qatlam (qavat)li tuzilmalari, 3 - uchlamchi devor va markaziy bo'shliq («kanal»).

Shuni ham ta'kidlash joizki, tolaning qatlamli morfologik tuzilmasini vujudga keltirishda asosiy – eng boshlang'ich element mikro fibrilla hisoblanadi. Elektron mikroskopik tadqiqotlar natijalariga ko'ra u ingichka ipsimon shaklda, ichki nozik tuzilishi bo'yicha bir jinsli (bir xil) emas. Unda amorf va kristall fazalar ma'lum ketma-ketlikda takrorlanib turadi. Paxta sellyulozasini kislotali gidrolizlab, elektron mikroskopida ko'rilganda, aynan anizodiametrik (300 dan 1200 Å) kristallar ya'ni mikro fibrillarning yuqori tartibli qismlari yaqqol ko'zga tashlanadi. 54-rasmda mikro fibrillarning umumiy ko'rinishi, ichki nozik tuzilmasi va kristallitlar sxematik ifodalangan.

Nihoyat, xulosa qilib ta'kidlash mumkinki, elektron mikroskopiya usullari tufayli tabiiy polimer moddasi – sellyulozaning tabiiy sharoitda fibrillo genezi bo'yicha bevosita ashyoviy dalillar olingan. Xususan, paxta tolasining turli xil morfologik tuzilmalari

aniqlangan. Bu kabi ma'lumotlar sellulozani kimyoviy modifikatsiyalash yoki uning turli xil hosilalarini qayta ishlash uchun juda ham asqotadi.



54-rasm. Paxta sellulozasining morfologik tuzilmalari: (A) mikrofibrillarining umumiy ko'rinishi; (B). Mikrofibrillar ichkituzilmasi (amorf va kristall uchastkalaridan iborat); (V) gidrolizlangan selluloza kristallitlari

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Kristallomorfologik tuzilmalar to'g'risida nimalar bilasiz? Ular o'rtasida umumiylik va farq nimalardan iborat?
2. «Globula», «fibrilla», «monokristall» va boshqa tushunchalarga tavsif bering.
3. Nur yoki elektron difraksiyasi xususida nimalar bilasiz? Bu hodisadan amalda qanday foydalaniladi?
4. Rengent va elektron difraksiya usullari ilmiy asoslari va mohiyati to'g'risida ma'lumot bering.
5. Difraksiya usulidan amalda foydalanishda asosiy qanday qonun ifodasi ko'proq ishlatiladi? d_{hkl} nima?
6. Yorug'lik mikroskopiya usuli to'g'risida nima bilasiz?
7. Elektron mikroskopiyaning afzalliklari nimada?
8. Elektron mikroskoplarning qanday turlari mavjud?
9. Elektron mikroskoplar zarrachalarni necha martagacha kattalashtirib ko'rsata oladi?
10. Paxta sellulozasini kislotali gidrolizlab, elektron mikroskopida ko'rilganda qanday tuzilish ko'zga tashlanadi?
11. Elektron mikroskoplar yordamida qanday moddalar analiz qilinadi?

XI BOB. FIZIK-KIMYOVIY BIRLIKLAR IFODALARINING XALQARO SISTEMASI VA AYRIM FIZIK-KIMYOVIY ATAMALAR IZOXI.

Tayanch ilmiy ibora va atamalar.

Akkumlyatsiya, Amfoterlik, Assotsiat, Atom, Bosim, Valentlik, geterogen va gomogen sistema; Dissotsiatsiya, Diffuziya, Zichlik, Izomorfiizm, Izoterma, Izobara, Kataliz, Kimyoviy muvozanat, Kondensatsiya, Molekula, Monitoring, Neytron, Proton, Radikal, Sintez, Sorbsiya, Struktura, Sublimatlanish, Texnologiya, Transformatsiya, Faza, filtrlash, Fotoliz, Ekzogen va Endogen jarayonlar; ekzotermik va endotermik reaksiyalar; ekstraksiya, elektromanfiylik, elektroliz, elektron, eritma va eritma konsentratsiyasi, yadro reaksiyalari va boshqalar.

11.1. Umumiy tushunchalar.

Har qanday tahlil yoki tadqiq ishlaridan keyin, olingan tajribalar natijasiga ko'ra, modda yoki muayyan sistemaning fizik-kimyoviy xossalari ma'lum birliklarda ifodalanadi. Ularning har biri o'ziga xos o'lchamga ega, albatta, masalan, zichligi (g/sm^3), harorati (Selsiy – $^{\circ}\text{S}$ yoki Kelvin-K) va boshqalarni ko'rsatish mumkin.

Ilmiy texnik tadqiqot ishlari, turli moddalar tahlilida olingan ma'lumotlar ifodasida chalkashliklar oldini olish maqsadida xalqaro miqyosida fizik-kimyoviy ko'rsatkich va kattaliklar ifodalanishi kelishib olingan. Maxsus tizim ham mavjud. Jumladan, hozirgi zamon birliklar tizimi (SI-systeme international) har xil o'lcham va og'irliklar bo'yicha 1960 yilda o'tkazilgan xalqaro anjumanda qabul qilingan bo'lib, shundan keyingi bir qator konferensiyalarda ham tartibga solingan.

Hozirgi amalda qo'llanilayotgan xalqaro birliklar tizimi, ta'kidlash joizki, muayyan o'tgan katta vaqt oralig'ida sinalgan shuningdek, rasmiylashtirilgan (normativ) ko'plab tartib – qoidalar majmui desa ham bo'ladi. Fan-texnikaning boshqa sohalariga qaraganda, xususan, kimyo fani va sanoatning deyardi barcha yo'nalishlarida modda tarkib tuzilmasi hamda fizik-kimyoviy xossalarni o'zgarishi muqarrar bo'ladi. Shunday paytda so'zsiz har modda, har amalga oshgan jarayon fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarini

aniq ifodalash zarurati tug'iladi. Aynan shunda birliklarning xalqaro tizimi mavjudligi muhim rol o'ynashini alohida qayd qilish kerak.

Har bir iqtidorli o'quvchi-talaba yoki yosh mutaxassis, shuningdek, fizik-kimyoga tegishli ilmiy texnik ibora, atama mohiyatlarini ham chuqur anglab olishi unga muhim ahamiyat kasb etadi. Shuning uchun mazkur soha bo'yicha zarur ma'lumotlar berilishini maqsadga muvofiq hisoblab, quyida eng muhim fizik-kimyoviy birliklar ifodalarini hamda bir qator ilmiy atamalar izohini keltirdik.

11.2. Muhim fizik-kimyoviy birliklar.

Fizik kattaliklar majmuini odatda birliklar sistemasi (tizimi) deyish mumkin. Muayyan sistemaga taa'luqli va shartli holda bir-biridan farqlanuvchi fizik kattaliklar asosiy sistema birliklarini tashkil etadi. Buni 8-jadvaldan yaqqol ko'rsa ham bo'ladi.

8-jadval.

Xalqaro sistema (SI) asosiy birliklarining nomi va ifodalanishi.

T/r	Fizik kattaliklar	Birlik nomi	Simvoli	Belgilanishi	
				o'zbekcha	xalqaro
1.	Vaqt	sekund	τ t	s	s
2.	Uzunlik	metr	l	m	M
3.	Modda miqdori	mol	n	mol	mol
4.	massa (vazn)	kg	m	kg	kg
5.	Nur kuchi	Kandela	j	kd	cd
6.	Termodinamik harorat	Kelvin	T	K	K
7.	Elektr toki	amper	I	A	A

9 – Jadvalda bir kator fizik va fizik-kimyoviy kattaliklar ifodasi va birliklari ko'rsatilgan.

Bir qator muxim fizik va fizik-kimyoviy kattaliklar va ularning birliklari

T/r	Kattalik nomi	Ifo-dasi	B i r l i k		
			nurlanishi	ifodalanishi	
				o'zbekcha	xalqaro
1	2	3	4	5	6
1.	Alsorbsiya (yuza konsentratsiyasi)	G	Sm ² ga to'g'ri keladi	mol/sm ²	mol/sm ²
2.	Solishtirma adsorbsiya	g	g/sm ² ga to'g'ri keladigan mol	mol/g·sm ²	mol/g·sm ²
3.	Vaqt	τ,t	sekund	s	s
4.	Balandlik	h	Metr	m	m
5.	Dinamik qovushqoqlik	η	Palkal-sekund	Pa·s	Ra·s
6.	Bosim	r	paskal	Pa	Ra
7.	Diametr	d	Metr	m	m
8.	Dipol moment	μ	Kulon-metr	Kl·m	Kl·m
9.	Uzunlik	l	Metr	m	m
10.	To'liqin uzunligi	λ	Sm/pikometr (10 ⁻¹² m)	sm, pm	sm, pm
11.	Ionli nurla-nish, yutilish dozasi	D	Grey	Gr	Gy
12.	Elektr zaryadi	Q	Kulon	Kl	Kl
13.	Elektron zaryad	E	Kulon	Kl	Kl
14.	Eritmaning kuchi	I	Kg/mol	mol/kg	mol/kg
15.	Modda (V) miqdori	n _B	Mol	mol	mol
16.	Issiklik miqdori	Q	Joul	J	J
17.	Elektr miqdori	Q,q	Kulon	Kl	Kl
18.	Reaksiya tezligi, konstantasi	K'	Sm ⁻¹ (1-tar-tibli), mol. sekundga litr	s ⁻¹ , l/(mol·s)	s ⁻¹ l/(mol·s)

			(2-tartibli)		
19.	Kimyoviy muvozanat konstantasi	K	Muvozanatni sodir etuvchilar soniga bog'lik	-	-
20.	D-moddaning molyar konsentratsiyasi	$C_m(B)$	Mol/kg da	mol/kg	mol/kg
21.	V-moddaning molyar konsentratsiyasi	C_B yoki $S(V)$	Mol/litrga	mol/l	mol/l
22.	V-modda massa (miqdor) konsentratsiyasi	ρ_B, δ_B	Gr/litrga	g/l	g/l
23.	V-modda ekvivalentlarining molyar konsentratsiyasi	$S_{ek}(V)$	Mol/litrga	mol/l	mol/l
24.	Diffuziya koefitsienti	D	Metr kv.sekundga	m^2/s	m^2/s
25.	Qutblanish koefitsienti	α	sm^3	sm^3	sm^3
26.	Massa	m	Kilogramm	kg	kg
27.	V-modda molyar massasi	Mv	g/mol	g/mol	g/mol
28.	Elektr kuchlanish	U	Volt	V	V
29.	Elektr maydoni kuchlanishi	E	Volt/metruga	V/m	V/m
30.	Sirt tarangligi	σ	Nyuton metrga	N/m	N/m
31.	Hajm	V	Metr ³ , litr	m^3, l	m^3, l
32.	Molyar hajm	Vn	Litr.molga	l/mol	l/mol
33.	Solishtirma hajm	Vm, v	Litr. Kilogrammga	l/kg	l/kg
34.	Zichlik	ρ	Gr.sm ³ ga	g/sm^3	g/sm^3

35.	Maydon	S, A	Metr kvadrat	m^2	m^2
36.	Ionlar harakatchanligi	i	Metr kvadrat volt sekundga	$m^2(V \cdot s)$	$m^2(V \cdot s)$
37.	Kimyoviy potentsial	μ	Joul molga	J/mol	j/mol
38.	Elektr potentsiali	V, ϕ	Volt	V	V
39.	Molyar o'tkazuvchanlik	Lm	Simens-metr kvadrati molga	$sm \cdot m^2 / mo$ l	$sm \cdot m^2 / m$ ol
40.	Solishtirma elektr o'tkazuvchanlik	σ, ϕ	Simens-metr	sm/m	sm/m
41.	Ish	W	Joul	J	J
42.	Molyar refraksiya	Rn	Kulon-metr kvadrati vatt molga	$Kl \cdot m^2 (V \cdot mol)$	$Kl \cdot m^2 (V \cdot mol)$
43.	Kuch	F, P	Nyuton	N	N
44.	Tok kuchi	I	Amper	A	A
45.	To'g'ri chiziqli tezlik	v	Metr sekundga	m/s	m/s
46.	Elektr qarshiligi	R, r	Om	Om	Ω
47.	Oquvchanlik	ϕ, ψ	Paskal ⁻¹ -sekund ⁻¹	$Pa^{-1} \cdot s^{-1}$	$Pa^{-1} \cdot s^{-1}$
48.	Temperatura (harorat)	T, t	Kelvin, sel-siy gradusi	K, °C	K, °S
49.	Issiqlik sig'imi	C	Joul Kelvinga	J/K	J/K
50.	Molyar issiqlik sig'imi	Cn	Joul/mol Kelvin	J/mol · K	J/mol · K
51.	Issiqlik o'tkazuvchanlik	λ	vatt metr Kelvinga	$Vt/m \cdot K$	$W/m \cdot K$
52.	Chastota	v	Gers	Gs	Hz
53.	Energiya (quvvat)	E	Joul	J	J
54.	Ichki energiya	U	Joul	J	J
55.	Gibbs erkin energiyasi	G	Joul/molga	J/mol	J/mol
56.	Ionlanish	Ei	Joul/molga	J/mol	J/mol

	energiyasi				
57.	Entalpiya	H	Joul/molga	J/mol	J/mol
58.	Entropiya	S	Joul/mol- Kelvinga	J/mol·K	J/(mol·K)

Muayyan bir kimyoviy birikma (yoki sistema, jarayon borishi) sifati, fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarini jadvalga keltirilgan birliklarda ifodalash qabul qilingandir. U yoki bu birlikning jahonda qabul qilingan xalqaro ifodasi bilan mamlakat hududida foydalanish o'sha xalq tilidagi ifodasi ham mavjud. Misol sifatida solishtirish uchun o'zbek tilidagi ifodasi jadvalda ham berilgan.

Lekin shuni alohida ta'kidlash zarurki muayyan bir ilmiy manbaa (kitob, maqola yoki axborot matni)da, bir vaqtning o'zida, ham o'zbekcha (masalan, O'zbekistonda), xalqaro ifodalanishga yo'l qo'yish mumkin emas. Aks holda, chalkashliklar kelib chiqishi muqarrar. Bir qator mashhur olimlar nomi bilan ko'p fizik-kimyoviy ko'rsatkich va birliklar nomlanadi, masalan, Amper, Volt, Joul Paskal, Kelvin va boshqalar shular jumlasiga kiradi. Demak, misol qilib ko'rsatilsa, temperaturani Kelvin, bosimni Paskal, energiya (quvvat) ni Joul bilan belgilashda olimlar nomining boshlangich harflarini lotin shriftida – tok kuchini A (Amper), kuchlanishni – V (Volt), bosimni Ra (Paskal) kabi ko'rinishlarda ifodalash kerak bo'ladi.

Bir qator xossa yoki ko'rsatkichlarning kichik juda qiymatlardan amalda foydalanish zarur bo'ladi. Kichik qiymatlarda, xuddi jadvalda ko'rsatilgandek, ifodalash maqsadga muvofiq, jumladan, energiya yoki ish birligini J(Joul) ishlatiladi. Shu bilan birgalikda kJ (kilojoul) bo'lishi ham mumkin. Bundan tashqari, ta'kidlash joizki, ayrim fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar ikki yoki uch xil birliklarda ifodalanishi mumkin, ya'ni temperatura – °S va K, hajm – m³ va cm³, bosim – Ra va Atm. kabilarni ko'rsatsak bo'ladi.

Shunday qilib, yuqorida modda (yoki mahsulot, jism, material va boshqa) lar hamda muayyan unsurlar tizimini harakterlaydigan muhim fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar birliklari ifodalangan. Ulardan amalda foydalanganda ta'kidlagandek, muayyan fizik-kimyoviy birliklar zamon talabida to'g'ri ifodalanganda, nafaqat turli chalkashlar oldi olinadi, shuningdek, bunday ma'lumot muhim ilmiy va amaliy ahamiyat ham kasb etadi.

Bilimlarni nazorat qilish uchun savollar.

1. Moddalarning asosiy fizik-kimyoviy ko'rsatkichlariga nimalar kiradi?
2. Fizik-kimyoviy ko'rsatkich nima-yu, birlik nima? Ularning mazmun va mohiyatlari haqida ma'lumot bering.
3. Birliklar ifodalanishi xalqaro tizimi qachon qabul qilingan? Buning ahamiyati nimada?
4. Eng muhim fizik-kimyoviy ko'rsatkichlarga nimalar kiradi?
5. Moddalar tarkib-tuzilmasini ifodalaydigan asosiy ilmiy atamalarga misollar keltiring.
6. Birliklarni xalqaro sistemaga solishning qanday afzalliklari bor?
7. Olimlarning nomlari bilan yuritiladigan xalqaro birliklarni sanab bering.
8. Asosiy sistema birliklarini nimalar tashkil etadi?
9. Juda kichik birliklarda ifodalanadigan fizik kattaliklarga misollar keltiring.
10. Juda katta birliklarda ifodalanadigan fizik kattaliklarga misollar keltiring.

11.3. Fizik-kimyoviy xossalarni ifodalaydigan ayrim ilmiy atamalar izohi.

1. **Absolyut qiymat** – mutloq qiymat.
2. **Akkumulyatsiya** – jamlangan, yig'ilgan energiyani sarflash.
3. **Allotropiya** – bir qator kimyoviy elementlarga xos xususiyat, ya'ni tarkiban bir xil, lekin turli miqdordagi atomlardan iborat molekulyar moddalar sodir bo'lish, masalan, oksigen (O) ning kislorod (O₂) va ozon (O₃) gazlarini hosil bo'lishi.
4. **Amfoterlik** – ayrim kimyoviy moddalarning sharoitga bog'liq holda kislotali yoki asoslik (ishqorli) xossalarni namoyon etish xususiyati.
5. **Analiz** – tahlil, analiz.
6. **Anion** – manfiy zaryadli ion.
7. **Anomaliya** – belgilangan me'yor (maarom, daraja)dan chetlashish, anomal hodisa.
8. **Assotsiat** – uyushma, birlashma, murakkab tarkib-tuzilmali birikma.

9. **Assotsiatlanish** – uyushish, birlashish jarayoni.

10. **Atmosfera** – Yer havo qobig‘i, jami massasi $5,15 \cdot 10^{15}$ t, tabiatan tarkibini 78,8 foiz azot (nitrogen) va qolgani inert (argon, geliy va boshqa) gazlar tashkil qiladi.

11. **Atom** – kimyoviy elementlarning eng kichik zarrachasi. Uni kimyoviy yoki mexanik yo‘l bilan bo‘lib bo‘lmaydi, faqat fizik parchalanish, ya‘ni yadroviy bo‘linishi mumkin.

12. **Aerozol** – qattiq yoki suyuq modda zarrachalarining gazlar bilan hosil qiladigan muallaq holatidagi aralashmasi. Tabiiy aerozolga tuman, bulutni misol qilib ko‘rsatish mumkin. Parfyumeriya mahsulotlari orasida keyingi paytda ko‘plab aerezollarni uchratish mumkin.

13. **Barometr** – bosim o‘lchagich asbob.

14. **Balans** – teng, muvozanat holat.

15. **Bosim** – muayyan modda zarrachalarining biror bir jism sirtiga ko‘rsatadigan ta‘sir kuchi, Ra (Paskal), atom (atmosfera) hamda mm.sim. ust. birliklarda ifodalanadi ($1 \text{ atm} = 101325 \text{ Ra} = 760 \text{ mm.sim.ust.}$)

16. **Valentlik** – kimyoviy elementni xarakterlaydigan fizik-kimyoviy ko‘rsatgich bo‘lib, valentlik deganda ayni atom boshqa atomlar bilan bog‘langan elektronlar juftligi tushuniladi. Boshqacha ifodalansa, muayyan element atomining qo‘shni atomlar bilan kimyoviy bog‘lanishning miqdoriy darajasini belgilaydigan ko‘rsatgich, masalan, N-1, O-2, Al-3 valentlik bo‘ladi va hokazo.

17. **Variant** – tur, xil, nav.

18. **Vodorod bog‘lanish** – kimyoviy bog‘lanishning o‘ziga xos turi bo‘lib, u molekulararo va ayrim modda molekulari ichida, N atomi vositasida hosil bo‘lishi mumkin. U odatda nuqtalar bilan belgilanadi (kovalent bog‘lanishga qaraganda 15-20 marta bo‘sh), masalan, $=O \dots N$ -ko‘rinishda. Misol sifatida, suv yoki sirka kislotada dimerining hosil bo‘lishida namoyon bo‘ladi.

19. **Galvanotexnika** – Italiyalik olim Galvani nomi bilan ataladigan, elektrotexnikada, metall tuzlari eritmasidan elektr tokini o‘tkazib metall buyum, mashina mexanizm qismini metall bilan qoplash sohasi.

20. **Geterogen va gomogen sistema** – chegara sirtlari bo‘lgan, fizik-kimyoviy ko‘rsatkichlari ham har xil, shuningdek boshqa xususiyatlari bilan farqlanadigan bir jinsli bo‘lmagan va bir jinsli sistema.

21. **Gigrometr** – namlik o'lchagich asbobi.
22. **Gipoteza** – ilmiy faraz, g'oya.
23. **Gradient** – fizik-kimyoviy ko'rsatkich, gradient.
24. **Degradatsiya** – buzilish, aynish. Ko'pincha yer (tuproq sifatiga nisbatan ishlatiladigan tushuncha).
25. **Denudatsiya** – tabiiy mineral jinslarning turli omillar sabab yemirilishi. Tub ma'nosi – ochilib qolish.
26. **Deflyatsiya** – asosan shamol ta'sirida tabiiy unsurlarning o'zgarishi, nurashi.
27. **Divergensiya** – ayrilish, ajralish, o'ziga xos bo'lgan ayrim tarkibiy qismlarga bo'linish jarayoni.
28. **Dissotsiatsiya** – biror suyuqlik (erituvchi) da muayyan kimyoviy birikma (tuz, kislota, ishqor va boshqa) ning ionlar (kation va anion) ga ajratish jarayoni.
29. **Diffuziya** – muayyan muhit (suyuq yoki gaz)da issiqlik harakati natijasida modda zarrachalarining tekis tarqalib, pirovard oqibatda, mavjud hajmining har bir nuqtasida ular konsentratsiyasining tenglashishi kuzatiladigan jarayon.
30. **Yonish** – juda qisqa vaqt orasida moddaning to'la oksidlanishi. Bunday jarayon natijasida katta miqdorda issiqlik ajratish, atrofga nur taratilishi kuzatiladi.
31. **Zichlik** – muayyan modda (jism, har xil aralashma)larning asosiy fizik-kimyoviy ko'rsatkichi bo'lib, eng kichik modda zarrachalari: molekula, atom, ionlarning o'zaro joylashishida sodir bo'ladigan bo'shliqlar darajasini ifodalaydi. Shuningdek uni «moddaning hajm birligidagi massasi» deb ham qaraladi, o'lchov birligi g/sm^3 .
32. **Izobara** – bosim chizigi, ya'ni muayyan kimyoviy sistemaning turg'un bosim, lekin vaqt yoki haroratga bog'lik ravishda fizik-kimyoviy o'zgarishining grafik ifodasi.
33. **Izomeriya** – organik birikmalarning bir xil tarkib va molekular massasiga ega bo'lgan lekin turlicha tuzilish va xossalarda namoyon bo'lishi.
34. **Izomorfizm** – kimyoviy tarkibi bir-biriga o'xshash bo'lgan moddalarning bir xil ko'rinish (shakl)da kristallik holatlari.
35. **Izoterma** – harorat chizig'i, muayyan vaqt va bosim qiymatlari oralig'ida, lekin turg'un temperaturasida amalga oshadigan fizik-kimyoviy jarayonning grafik ifodasi.

36. **Izotoplar** – atom massalari har xil, protonlari bir xil, lekin turli miqdorda neytronlarga ega bo'lgan kimyoviy element turlari tabiatda uchraydi.
37. **Indikatorlar** – muayyan suyuqlikning kislota yoki ishqorli muhiti (rN ko'rsatkichi)ni aniqlaydigan birkmalar. Ular asosan organik moddalardan tayyorlaniladi.
38. **Intensiv** – jadal, kimyoviy reaksiya yoki jarayonning bajarilish vaqti bilan bog'liq tushuncha.
39. **Ionlar** – kimyoviy moddaning biror suyuqlikda erishi hosil qiladigan musbat va manfiy zaryadli juda kichik zarrachalari. Musbat zaryadlisi «kation», manfiy – «anion» deb ataladi.
40. **Ionli bog'lanish** – elektromanfiylik xossasi turlicha bo'lgan atomlar yoki atomlar guruhlarini o'rtasidagi bog'lanish, masalan, natriy xlorid (osh tuzi) molekulasidagi natriy kationi (Na^+) va xlor anioni (Cl^-) orasidagi bog'lanish.
41. **Kataliz** – amalga oshgan kimyoviy reaksiya yoki jarayonda o'zgaraydigan, reaksiya (jarayon)ni tezlatuvchi moddalar haqida hamda katalitik o'zgarishlarni o'rganadigan fizik-kimyoning bir bo'limi.
42. **Kation** – musbat zaryadli ion (eriganda erkin holda hosil bo'ladigan modda zarrachasi).
43. **Kimyoviy modda** – molekullari bir xil yoki har xil element atomlaridan tashkil topgan birikma, masalan kislorod gazi (O_2), ozon (O_3), karbonat angidrid (SO_2), suv (N_2O), osh tuzi ($NaCl$), sirka kislotasi (SN_3SOON), etil spirti (S_2N_3ON) va hokozolar.
44. **Kimyoviy muvozanat** – ikki yoqlama ya'ni, «to'g'ri» va «teskari» yo'nalishlarda boradigan kimyoviy reaksiyalarning tezligi yoki boshqa ko'rsatkichlari bir xil darajada bo'lgan holat. Odatda, u «muvozanat konstantasi» deb ataladigan ko'rsatkich (K) qiymati bilan ifodalanadi. Misol uchun, $K=1$ bo'lganda kimyoviy muvozanat vujudga keladi.
45. **Komponent** – tarkibiy qism, unsur.
46. **Kondensatsiya** – suv bug'i va boshqa bir qator gazlarning suyuq holatga o'tish jarayoni.
47. **Kreking** – neftni kayta ishlash («xaydash») zavodlarida qo'llaniladigan texnologik jarayon. Mazkur usul bilan benzin, kerosin, dizel yonilg'isi va boshqa unsurlar ajratib olinadi. Kreking

jarayonining termik va katalitik turlari mavjud bo'lib, ularning har ikkalasidan foydalaniladi.

48. **Kristall** – modda (jism) ichki tuzilishining yuqori darajada tartibli holati, masalan, uglerodning kristallik tuzilmadagi birikmasi – olmosdir.

49. **Kriteriy** – mezon, yagona o'lchov.

50. **Makro** – katta, ulkan, juda yuqori daraja.

51. **Maksimum** – eng ko'p, eng yuqori, eng katta qiymat.

52. **Massa** – vazn, og'irlik, massa.

53. **Masshtab** – miqyos, karrali o'lcham.

54. **Material** – modda, mahsulot, ma'lumot (axborot), material.

55. **Metod** – usul, uslub, metod.

56. **Migratsiya** – ko'chish, ko'chib o'tish, o'rnini o'zgartirish.

57. **Mikro** – juda ham kichik, juda oz miqdorda, juda ham kam darajada, mikro.

58. **Minimum** – nihoyatda ham kam, oz miqdor, juda past darajada qiymat.

59. **Molekula** – muayyan moddaning barcha kimyoviy xossalarini o'zida namoyon etadigan zarracha uni kimyoviy bo'lib (parchalab) bo'lmaydi, o'ziga xos tarkib va tuzilmaga ega.

60. **Monitoring** – muayyan tabiiy unsur (muhit), masalan, havo (atmosfera), suv havzasi, yer sathi – hudud, shuningdek, ularni tashkil qiladigan ma'lum bir tur o'simlik, hayvonot olami tabiiy mineral manbaa holatini, sifat va miqdor ko'rsatkichlarini uzluksiz nazorat qilish, tahlil qilib baholash va olingan ma'lumotlar asosida kerakli chora-tadbirlar belgilash, ahvolni yaxshilash yo'llarini ishlab chiqish yagona yaxlit tizim (ekokimyoviy monitoring).

61. **Neytron** – elementlar atomlari yadrosida mavjud bo'lgan, elektron massasining 1838,6 qismiga teng, zaryadsiz («nul») bo'lgan elementar zarracha. Uni 1932 yilda J.Chedvig kashf etgan, yadroviy reaksiyalarda muhim o'rin tutadi.

62. **Optimal** – eng maqbul, eng muvofiq, eng o'ng'ay, optimal.

63. **Agrogenoz** – tog'larning hosil bo'lish jarayoni.

64. **Parnik effekti** – «havo dimiqishi». Yer yuzida mavjud transport, energetik, turli vositalar va ishlab chiqarish korxornalari faoliyati natijasida atrofga chiqarib tashlanayotgan qizigan holdagi gaz, gazsimon birikmalar ta'sirida yuzaga kelgan ekokimyoviy muammo.

65. **Plazma** – texnik sohasida: to'la ionlangan gaz moddasi.

66. **Polimerlar** – zanjirsimon tuzilishdagi makromolekulalardan tashkil topgan organik birikmalar. Ularning tabiiy (sellyuloza, kauchuk va boshqa), sintetik (polietilen, polistirol, polivinilxlorid va hakoza) va sun'iy (viskoza, asetat selluloza va shunga o'xshash) turlari mavjud.

67. **Polimetalli ma'danlar** – tarkibida juda ko'plab metallarni tutgan tabiiy mineral jinslar.

68. **Polipeptidlar** – aminokislotalar molekularining o'zaro birikib hosil qiladigan to'g'ri chiziqli tuzilishdagi oqsil birikmalari (tabiiy polimerlar).

69. **Proton** – grekcha «protos» - «birinchi» degan so'z, har qanday kimyoviy element atomi yadrosidagi musbat zaryadli, elektron massasidan 1838 marta katta. $1,6726425 \cdot 10^{-24}$ g bo'lgan elementar zarracha.

70. **Protsess** – jarayon.

71. **Radiatsiya** – nur va energiyaning sochilishi, tarqalishi (fizik ko'rsatkich).

72. **Radikal** – juftlashmagan (toq) elektronni tutuvchi, kimyoviy faol atom yoki atomlar guruhi. Misol uchun, suvga kuchli nur ta'sir etganda vodorod va gidroksid radikallari (N^{\bullet} va ON^{\bullet}) hosil bo'ladi.

73. **Reaksiya** – ta'sirlashish, kimyoviy o'zgarish jarayoni.

74. **Reforming** – neftni qayta ishlaydigan korxonalarda qo'llanadigan jarayonlardan biri, masalan, benzin olish paytida ma'lum bosim ostida, katalizator ishtirokida vodorod bilan ayrim mahsulotlarni to'yintirish (gidrogenlash) jarayoni.

75. **Sekund** – soniya.

76. **Silikatlar** – tarkibida nisbatan ko'p SiO_2 bo'lgan shu bilan birgalikda boshqa oksid (SaO , Al_2O_3 , Na_2O va boshqa) lar bo'lgan mineral cho'kindi jinslar. Shisha sanoati uchun xom ashyo vazifasini o'taydi.

77. **Sintez** – kimyoviy reaksiya natijasida yangi birikma hosil qilish.

78. **Sirt xodisalari** – suyuq yoki qattiq jism yuzasida, hamda fazolar chegarasida amalga oshadigan sorbsiya, diffuziya, korroziya va shunga o'xshash jarayonlar.

79. **Sifat analizi** – analiz usullarining bir turi. Bunda tahlil qilinadigan muayyan birikma yoki aralashma tarkibi aniqlaniladi, masalan, eritma tarkibidagi mavjud kation, anion va boshqa zarrachalarni topish.

80. **Smog** – qurumli tuman, aerazol.

81. **Sorbsiya** – shimilish, yutilish jarayonlari. Agar mazkur jarayon muayyan modda (jism) yuza sirtida amalga oshsa – «absorbsiya», butun hajmda esa «adsorbsiya» deb ataladi. Sorbsiya jarayonining aksi «desorbsiya» deyiladi.
82. **Stabil** – barqaror, o'zgarmas, bir xil tarzda bo'lish.
83. **Standartlash** – fan, ilmiy-tadqiqot, ishlab chiqarish, texnika, texnologiya va iqtisodiyot sohalarida takrorlanib turadigan masala (vazifalar) yechimini optimal daraja va ko'rsatkichlarini tartibga solish, andozalash, shuningdek, tayyor mahsulotlar hamda ularni ishlab chiqarish, ishlatilishi qoidalarini belgilash.
84. **Struktura** – tuzilma, struktura.
85. **Sublimatlash** – moddaning qattiq holatdan, suyuqlanmasdan, to'g'ridan-to'g'ri bevosita gaz (bug') holatiga o'tish, masalan, yod kristallining bug'lanishi.
86. **Suspenziyalar** – suyuqlik muhitida bir tekis tarqalib, kattaligi 1 mkml zarrachalardan tashkil topgan geterogen sistemalar, misol qilib, loyqa suv, qatq zardobi va shunga o'xshashlarni ko'rsatish mumkin.
87. **Temperatura** – harorat, issiq-sovuq darajasini belgilaydigan fizik-kimyoviy ko'rsatkich, selsiy ($^{\circ}\text{S}$) va Kelvin (K) shkalalarida birligi ifodalanadi.
88. **Texnologiya** – lotincha «Texnos» - hunar, mahorat, san'at, amalga oshira bilish ma'nolarini anglatadi. Muayyan modda (mahsulot, jism, material va boshqa)ga ishlov berish usullari yoki turli bosqichli ishlar majmui.
89. **Transgressiya** – dengiz va okean suvlarining ko'tarilib, qirg'og'idan toshib, yon bag'ridagi quruqliklarni suv bosishi.
90. **Transformatsiya** – boshqacha tuzilish, shaklga o'tish, o'zgarish jarayoni. Masalan, ma'lum bir fizik omil ta'sirida modda tuzilmasi, ko'rinishining tubdan o'zgarishi. Eng oddiy misol temperatura ortishi bilan muayyan bir qattiq jismning suyuqlanishi.
91. **Tuproq eroziyasi** – suv, shamol va boshqa turli omillar sabab yerning unumli qatlami (tuproq)ning buzilishi, yemirilishi.
92. **Utilizatsiya** – ishlab chikarish korxonlari, hamda odamlarning kundalik hayoti-faoliyati natijasida hosil bo'ladigan bir qator chiqindi moddalardan qayta foydalanish.
93. **Faza** – ma'lum bir moddaning fizik-kimyoviy holati, tuzilish darajasi. Masalan, bir idishda 0°S da suv, tuz va ularning bug'lari bo'lgan holati – aynan 3 fazali sistemadir.

94. **Fakt** – dalil, aniq bir narsa, ashyoviy ma'lumot.
95. **Filtrlash** – modda, mahsulot, material kabi turli xil vositalar orqali muayyan bir suyuqlikni har xil geterogen aralashmalardan tozalash jarayoni. Bunga misol qilib qum vositasida loyqa suvni tiniqlatish. Filtr materiallari tabiiy va sun'iy bo'lishi mumkin.
96. **Forma** – shakl, ko'rinish, tarz.
97. **Fotoliz** – ultrabinafsha yoki boshqa kuchli nur ta'sirida muayyan bir kimyoviy birikmani tashkil etuvchi qismlarga parchalanish jarayoni.
98. **Fotosintez** – tabiiy unsurlarda, quyosh nuri va energiyasi ta'sirida, oddiy moddalar asosida ancha murakkab organik birikmalarning hosil bo'lishi, masalan, o'simliklarda boradigan reaksiya:
 $6\text{SO}_2 + 6\text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{S}_6\text{N}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$. Bunda karbonat anhidridi va suvdan qand moddasi hamda sof kislorod gazi sintez bo'ladi.
99. **Ekzogen jarayonlar** – lotincha «ekso»- tashqi, «genes»- yaratilgan degani. Misol qilib, yerning tashqi qattiq qavati (litosfera)da turli organik va anorganik unsurlarning paydo bo'lishi, ularning xilma-xil biogeokimyoviy o'zgarishlarga uchrashi jarayonlarini ko'rsatish mumkin.
100. **Ekstraksiya** – ma'lum tabiiy unsur (yoki aralashma)dan muayyan bir kimyoviy modda(lar)ni suyuqlik ta'sir etib ajratib olish, masalan suv yoki biror bir organik erituvchi bilan muayyan o'simlik tarkibidagi shifobaxsh birikmalarni ajratib olish. Shuningdek, ma'lum suyuqlik vositasida turli aralashmalardan aniq bir tarkib-tuzilmadagi kimyoviy moddani ajratib olish jarayoni.
101. **Elektrmanfiylik** – kimyoviy elementlarga xos bo'lgan fizik-kimyoviy ko'rsatkich, biror element atomining o'ziga elektron biriktira olish qobiliyati, masalan, suv molekulasi aynan kislorod atomining 2 ta vodorod atomidan 1 tadan elektronni o'ziga biriktirishi bilan sodir bo'ladi, ya'ni N:O:N.
102. **Elektroliz** – elektr toki ta'sirida nisbatan murakkab kimyoviy moddaning tashkil etuvchi oddiy unsurlarga parchalanishi, jumladan, suvning vodorod va kislorod gazlarga ajralish jarayoni.
103. **Elektron** – massasi $0,9109534 \cdot 10^{-27}$ g, zaryadi $1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Kulon bo'lgan elementar zarracha. Barcha element atomlarida mavjud bo'lgan, manfiy zaryadli zarrachalar. Elektr toki aynan elektronlar oqimidan iborat.

104. **Endogen jarayonlar** – Yer ichki qismi (yadro, magma) energiyasi tufayli amalga oshgan geokimyoviy jarayonlar. Aynan shunday jarayonlar sabab, yerosti qatlamlarida tektonik harakat, vulqon otishlari, tog‘ ko‘chishi va hakoza yerusti manzarasi (landshafti) o‘zgarishlari kuzatilgan.

105. **Entropiya** – muayyan modda yoki sistemaning foydasiz energiyasi darajasini belgilaydigan fizik-kimyoviy holat.

106. **Eritmalar** – 2 va undan ortiq kimyoviy modda mayda zarrachalarining (molekula yoki ionlarning) bir tekis aralashib hosil qilgan suyuq holdagi gomogen sistemasi. Bunda komponentlardan biri erituvchi, qolganlari erigan modda hisoblanadi. Qattiq eritma («qotishma»)lar ham bo‘ladi.

107. **Eritma (yoki aralashma) dagi modda konsentratsiyasi** – erigan modda(lar) miqdoriy ko‘rsatkichi –foiz, molyar, normal va molyar ifodalari bor.

108. **Erkin radikal** – erkin valentlikka ega bo‘lgan, ya’ni tashqi orbitasida juftlashmagan elektron tutgan kimyoviy modda bo‘lakchalari – kimyoviy o‘ta faol zarrachalar. Ularning aksariyati beqaror.

109. **Eroziya** – lot. «erisio» - yemirilish, nurash. Tog‘ mineral jinslari, q/x yerlari, tuproqlarning suv, shamol va boshqa omillar ta’sirida nurashi, buzilishi, yemirilishi.

110. **Yadro reaksiyalari** – elementar zarracha (masalan, neytron) vositasida nisbatan og‘ir element atomlarining yadrolarini bo‘linish jarayonlari. Ilk bor, 1919 yilda E.Rezerford α -zarrachalar bilan azot yadrosini parchalab, pirovard oqibatda, kislorod atomlarini hosil qilgan. Hozirgi davrda yadroviy reaksiyalar asosida atom energetikasi (AES) rivoj topgan.

111. **Qotishmalar** – 2 va undan ortiq metallar aralashmasini qizdirish bilan hosil qilinadigan bir jinsli, qattiq eritmalar. Metalmas qotishmalar ham mavjud masalan, granit, marmar, silikat, shisha va boshqalar.

112. **Qutbli kovalent bog‘** – elektromanfiyligi bir-biriga yaqin element atomlari o‘rtasida hosil bo‘ladigan kimyoviy bog‘.

113. **Qutbsiz kovalent bog‘** – kimyoviy bir xil turdagi atomlar orasida, masalan, vodorod atomlari, kislorod, azot va boshqalar o‘rtasida sodir bo‘ladigan bog‘lar va buning natijasida vujudga keladigan gaz (N_2 , O_2 , N_2 va boshqalar) lar.

114. **Havo namligi** – atmosfera muhitidagi suv bug‘ining miqdoriy ko‘rsatkichi. Yer yuzida harorat qancha yuqori bo‘lsa, havo namligi shuncha yuqori bo‘ladi, jumladan: 1 m³ havoda 200 °S harorat bo‘lganda 17 g,

1m³ havoda 100 °S harorat bo‘lganda 9 g,

1m³ havoda 0 °S harorat bo‘lganda 5 g,

1m³ havoda 20 °S harorat bo‘lganda 1 g miqdorda suv bug‘i bo‘lishi mumkin. Suv bug‘lari bilan «to‘yingan» havo massasi harorat pasayishi bilan yog‘in-sochinni sodir etadi.

ADABIYOTLAR

1. Айвазов Б.В. Введение в хроматографию, М, «Высшая школа», 1983 г. 240 с.
2. Вайнштейн Б.К. Структурная электронография, М., Изд. АНССР, 1956 г. 314 с.
3. Вилков Л.В., Пентин Ю.А. Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия. М., «Высшая школа» 1987 г. 367 с.
4. Детерман Г.Гел-хроматография, М., «Мир» 1970 г. 252 с.
5. Естратова К.И., Куриан Н.А., Малахова Е.Е. Физическая и коллоидная химия. М., «Высшая школа» 1990 г. 487 с.
6. Жбанков Р.Г., Марупов Р.М. и другие. Спектроскопия хлопка. М., «Наука» 1976 г. 248 с.
7. Каргин В.А., Слонимский Г.Л. Краткие очерки по физико-химии полимеров. М., изд. Мосунив., 1960 год 176 с.
8. Кедров Б.М.. Развитие понятия элемента от Менделеева до наших дней, М-Л., «госизд. Техн.-теорет. Лит.» 1948 г. 248 с.
9. Лукьянов А.Б. Физическая и коллоидная химия. М., «Химия» 1988 г. 288 с.
10. Ляликов Ю.С. Физико-химические методы анализа. М., «Химия» 1973 г. 536 с.
11. Нефедов П.П., Лавренко П.Н. Транспортные методы в аналитической химии полимеров. Л-Д, «Химия» 1979 г. 232 с.
12. Пинес Б.Я. Лекции по структурному анализу. Харьков. Изд. Харк.Гос.Унив., 1957 г. 455 с.
13. Порай-Кошиц М.А. Практический курс рентгеноструктурного анализа. Т.2, М., Изд.МГУ 1960 г. 632 с.
14. Рафиков С.Р., Бутов В.П., Монаков Ю.Б. Введение в физико-химию растворов полимеров. М., «Наука» 1978 г. 328 с.
15. Степин Б.Д. Применение международной системы единиц физических величин в химии. М., «Высшая школа» 1990 г. 96 с.
16. «Теоретические основы газовой электронографии». М., Изд. МГУ, 1974 г. 227 с.
17. Усмонов Х.У., Разиков К.Х. Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. Т., «Фан» 1974 г. 177 с.
18. Эллиот А. Инфракрасные спектры и структура полимеров (пер.с.англ.), М., «Мир» 1972 г. 159 с.

AMONOV M.R., NIYOZOV E.D.

**NOORGANIK BIRIKMALARNING ZAMONAVIY USULLAR
BILAN TADQIQOTI**

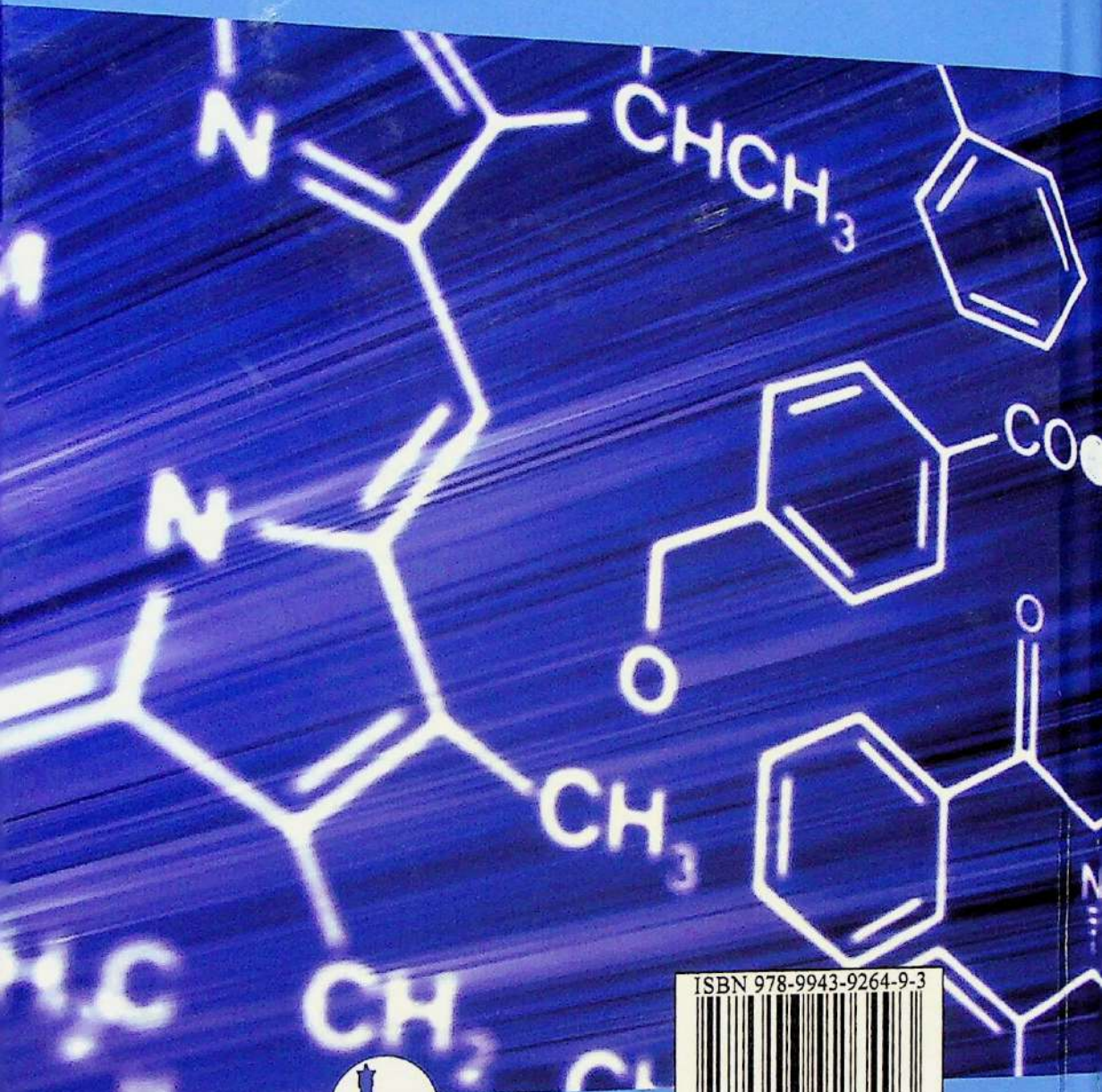
darslik

<i>Muharrir:</i>	<i>A. Qalandarov</i>
<i>Texnik muharrir:</i>	<i>G. Samiyeva</i>
<i>Musahhih:</i>	<i>Sh. Qahhorov</i>
<i>Sahifalovchi:</i>	<i>M. Bafoyeva</i>

Nashriyot litsenziyasi AI № 178. 08.12.2010. Original-maketdan bosishga ruxsat etildi: 13.03.2023. Bichimi 60x84. Kegli 16 shponli. «Times New Roman» garn. Ofset bosma usulida bosildi. Ofset bosma qog'ozi. Bosma tobog'i 14,5. Adadi 100. Buyurtma №111.

“Sadridin Salim Buxoriy” MCHJ
“Durdona” nashriyoti: Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko'chasi, 11-uy.
Bahosi kelishilgan narxda.

“Sadridin Salim Buxoriy” MCHJ bosmaxonasida chop etildi.
Buxoro shahri Muhammad Iqbol ko'chasi, 11-uy. Tel.: 0(365) 221-26-45



ISBN 978-9943-9264-9-3



9 789943 926493