

К. РОЗИҚОВ, Э. ЎРИНОВ,
М. ҚОДИРХОНОВ

МОДДАЛАР ТАҲЛИЛИ
ВА ТАДҚИҚИНИНГ
ФИЗИК - КИМЁВИЙ
УСУЛЛАРИ



ТОШКЕНТ-2003

Р-64

**К.РОЗИҚОВ, Э.ЎРИНОВ,
М.ҚОДИРХОНОВ**

**МОДДАЛАР ТАҲЛИЛИ
ВА ТАДҚИҚИНИНГ ФИЗИК -
КИМЁВІЙ УСУЛЛАРИ**

Ўқув қўлланма

*Ўзбекистон Республикаси Олий ва ўрта махсус таълим вазирлиги
олий ўқув юрталараро илмий-услубий бирлашмалар фаолиятини
мувофиқлаштирувчи кенгаши томонидан ўқув қўлланма
сифатида тавсия этилган*

9 2 2 8 2

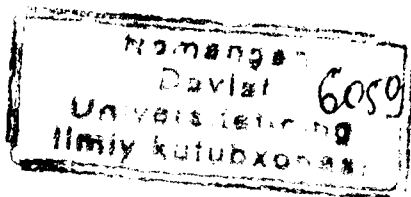
**«ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ ЭНЦИКЛОПЕДИЯСИ»
ТОШКЕНТ – 2003**

Мазкур қўлланма «Физик-кимёвий анализ усуллари», «Илмий тадқиқот ишлари асослари», «Аналитик кимё» ва шунга ўхшаш фанлар бўйича билим олувчи талабаларга мўлжалланган. Ундан, шунингдек, магистрантлар, аспирантлар ва турли тоифадаги илмий ходимлар ҳам самарали фойдаланишлари мумкин.

Тақризчилар:

Академик М.А.АСҚАРОВ

Профессор А.АБДУСАМАТОВ



Ҳар бир мамлакатнинг иқтисодий ривожини сўзсиз замонавий фан - техника ва технологияларга асосланган ишлаб чиқариш саноат соҳалари туфайли таъминланади. Бунда, албатта, етарли даражада хом-ашё манбалари ва ҳар бир соҳа бўйича етук мутахассис кадрлар алоҳида ўрин тутади. Шунинг учун ҳам мустақилликка эришгач, Республикамизда айнан шу масалаларга эътибор қаратилди.

Мамлакатимизда ер ости қазилма бойликлари, ер юзасида мавжуд бўлган хом-ашё манбалари етарли даражада бор. Таъкидлаш ҳам мумкинки, Д.И. Менделеевнинг элементлар даврий системаси жадвалидаги барча табиий элементлар, шу жумладан, жуда кўплаб нодир ва рангли металлларни таркибида тутувчи манбалар сероб деса бўлади. Мамлакатимиз ерида, ажойиб иқлим-шароит туфайли, хилма-хил турда қишлоқ хўжалик маҳсулотлари етиштирилади. Бу кўпчиликка яхши аён, албатта.

Истиқлол сари йўл тутиб шаҳдам қадамлар билан ривожланаётган юртимизда, айниқса сўнгги йилларда, иқтисодиётнинг деярли ҳамма жабҳаларида барча тур табиий модда ва маҳсулотларни қайта ишлайдиган замонавий завод ва фабрикалар, хўжаликлар бунёд этилиб, улар самарали фаолият кўрсатишмоқда. Кадрлар тайёрлаш масаласига ҳам ниҳоятда катта эътибор берилмоқда. Хусусан, ҳар томонлама етук мутахассис кадрларни етиштириб чиқариш бўйича Республикамизда 1997 йилда қабул қилинган Миллий Дастур бу борада муҳим асос вазифасини ўтайди.

Кадрлар тайёрлаш дастурига биноан жуда кўплаб Академик Лицей ва Касб-хунар Коллежлари, Бакалавр ва Магистрлар тайёрланадиган бир неча ўнлаб олийгоҳлар ҳозир фаолият кўрсатишмоқда. Уларнинг аксарияти, айниқса, турли хил техника соҳалари бўйича мутахассисларни тайёрлаш вақтида талабаларга ҳар хил кимёвий фанлардан чуқур билим беришга йўналтирилган. Бундан ташқари, таъкидлаш ҳам ўринлики, турли хил табиий фанлар, ҳамда техника йўналишлари бўйича илмий-тадқиқот ишларини ўтказиш марказлари, махсус лаборатория ва институтлар ҳам юртимизда мавжуд. Уларда хилма-хил модда, маҳсулот ва материалларни ҳар томонлама таҳлил ва тадқиқ қилиниши муқаррар. Бунинг учун ҳам ҳар бир тадқиқотчи, ишчи, илмий ҳодим замонавий таҳлил ва тадқиқотнинг

Ўтказилишини таъминлайдиган усуллардан фойдаланишини тақозо этади. Юқоридагилардан келиб чиққан ҳолда, мазкур қўлланма тайёрланилиб, унда моддаларни физик-кимёвий анализ қилиш, айрим ҳолларда, ҳатто, чуқур тадқиқ ўтказиш физик усуллари ҳақида зарур маълумотлар баён қилинган. Уйлаймизки, уларни етарли даражада ўзлаштириб олинса, ҳар бир илмий-техник масалага ижодий ёндошилса, ҳар қандай модда, маҳсулот ва материалнинг кимёвий таркиби, тузилиши ва хоссалари хусусида аниқ маълумотларни қўлга киритилиши, муҳим хулосаларни чиқарилиши ҳам муқаррар бўлади.

Мазкур қўлланмада, даставвал, ҳар бир тадқиқотчи билиши зарур бўлган, унинг фикр-мулоҳаза юритиши учун фойдадан ҳоли бўлмаган илк маълумотларни бериш мақсадида, моддаларни таҳлил ва тадқиқ қилиш бўйича узоқ даврлардан бошлаб қўлланиб келинаётган анъанавий кимёвий анализ усуллар хусусида ҳам бир қатор умумилмий тушинчалар келтирилган. Шунингдек, у ёки бу турдаги физик-кимёвий ҳамда физик усулларга оид берилган маълумотлар орасида айрим илмий назариялар ҳам маълум даражада ёритилганки, асло, фойдадан холи эмас.

Турли-туман модда ва бирикмаларни физик-кимёвий таҳлил ва тадқиқ қилиш пайтида ишлатиладиган айрим лаборатория жиҳоз ва ускуналари, илмий-техник воситалар, улардан оқилона фойдаланиш масалалари ҳам тажриба ўтказиш услубияти баёни вақтида етарли ёритилган. Хуллас, тавсифланган барча маълумотлар ўқувчи-талаба ёки ишчи-ходимнинг амалий фаолияти учун фойдали бўлади деган фикрдамиз. Сўзсиз, қўлланмадан турли тоифадаги ходим ва мутахассислар, ўқитувчи-педагоглар ҳам ўз фаолиятларида унумли фойдаланишлари мумкин. Мазкур қўлланманинг 1, 6, 8-11-боблари проф. К.Х.Розиқов 3,4,5,7-боблари проф. Э.Ў.Ўринов, 2,6-боблар к.ф.н. М.Қодирхонов томонидан ёзилган. Қўлланмани тайёрлашда қимматбаҳо фикрлари, маслаҳатлари билан кўмаклашган академик М.Асқаров ва профессор А.Абдусаматовга муаллифлар ўз миннатдорчиликларини билдирадilar. Модда таҳлили ва тадқиқи бўйича илк бор тайёрланган ушбу қўлланмада сўзсиз бир қатор камчиликлар ҳам бўлиши муқаррар. Шунинг учун муаллифлар олдиндан билдирилган ҳар бир беғараз таклиф ва тавсиялар бўйича ўз миннатдорчиликларини изҳор қилишади.

МОДДАЛАРНИ ТАҲЛИЛ ВА ТАДҚИҚ ҚИЛИШНИНГ АНЪАНАВИЙ КИМӨВИЙ УСУЛЛАРИ ТЎҒРИСИДА ҚИСҚА ТУШУНЧА – МАЪЛУМОТ

Маълумки, ҳар қандай ишлаб чиқариш соҳасида, албатта, маълум турдаги хом-ашё модда ва маҳсулотлардан фойдаланилади. Улар табиий, сунъий, яъни кимёвий ҳосил қилинган бўлиши мумкин. Ана шундай хом-ашё маҳсулотларининг талаб даражасида сифат-миқдор кўрсаткичларга эга эканликларига тўла ишонч ҳосил қилиш учун, авваламбор, улар бошланғич анализлардан ўтказилиши мақсадга мувофиқ. Агар ишлатиладиган минерал модда, маҳсулот табиий бўлса, унинг заҳираси, таркиби ва бир қатор хоссалари бўйича керакли маълумотларга эга бўлиш зарур. Анализнинг бу каби турлари махсус фан - “Аналитик кимё”да “Сифат ва Миқдор” анализи деб аталади.

“Сифат ва Миқдор” анализини ўтказиш учун ўрганиладиган бирикма ёки маҳсулотдан маълум миқдорларда намуналар олиниб, кимёвий лаборатория шароитларида тажрибалар олиб борилади. Албатта, бундай анализ ишларининг асосий мақсади муайян фан йўналиши ёки техника соҳаси вазифалари билан боғлиқ. Мисол учун, кўрсатиб ўтиш мумкинки, Геологияда текшириладиган ҳар бир табиий манбанинг, биринчи галда, ундаги фойдали компонентларнинг сифат ва миқдор кўрсаткичларини аниқлаш энг муҳим вазифа бўлса, доришунослик ёки тиббиёт учун ўрганилаётган ҳар қандай модданинг биологик активлик хусусиятлари ва бошқа хоссаларини аниқлаш, шу жумладан, кимёвий таркибини билиш - асосий мақсад ҳисобланади. Сўзсиз, ҳар қандай мақсадлар учун чуқур таҳлил ўтказиш шартдир.

Турли-туман техника мақсадлари, ҳамда у ёки бу саноат тармоғи ишлаб чиқаришида қўлланиладиган ҳар қандай модданинг аниқ кимёвий таркибини, молекуласи тузилиши ва хоссаларини илмий асослашга ҳар доим катта эътибор қаратилади. Чунки бундан охириги эришиладиган мақсад натижаси турлича бўлиши муқаррар. Шу сабабдан ҳам, авваламбор, моддалар “Сифат ва Миқдор” анализларга учра-

тилади. Шунинг ҳам таъкидлаб ўтмоқ керакки, мавжуд усуллардан фойдаланишда нисбатан кўпроқ вақт сарфлашга тўғри келади. Шу билан биргаликда, айрим ҳолларда ҳатто, қўлга киритилган маълумотларнинг аниқлик даражалари жуда ҳам юқори бўлмайди. Шунга қарамасдан, анъанавий кимёвий таҳлил ва тадқиқ усулларида ҳозирги пайтда ҳам фойдаланишга тўғри келмоқда, десак хато бўлмайди. Бундан ташқари, таъкидлаш ҳам мумкин, замонавий усулларнинг аксарияти анча қиммат турадиган техник воситалар билан жиҳозланган ҳамки, уларга эга бўлиш учун катта маблағ талаб этилади. Шунинг учун ҳам қадимдан маълум бўлган аналитик усуллар амалиётда кенг ишлатилиб келинмоқда.

Умуман, анъанавий кимёвий таҳлил усулларида нима-лар кириши, илмий асослари, тажрибаларнинг туб моҳияти, услуги ва ҳоказолар тўғрисида айрим маълумотларни билиш муҳим аҳамият касб этади. Қуйида ана шу ҳақда гап боради.

Биринчи навбатда, текшириладиган модда ва маҳсулотлар кимёвий жиҳатдан 2 хил - органик ёки ноорганик бўлиши мумкин. Органик бирикмалар - нисбатан мураккаб таркиб ва тузилмалар, ўсимликлар ҳамда тирик жонзотлар маҳсулотлари ҳисобланса, ноорганик бирикмаларга, одатда, турли кимёвий элементлар оксид ва тузлар, минерал кислота ва асосларнинг бирикмалари, шунингдек, маълум ҳолатларда, соф элементларни киритиш мумкин. Ана шундай хилма-хил таркиб-тузилмаларга эга бўлган маҳсулотларни кимёвий анализ қилиш учун, дастлаб, улардан эритмалар тайёрлашга тўғри келишини ҳам кўрсатиб ўтиш жоиз.

Кўплаб турдаги ноорганик моддалар учун эритувчи сифатида сув, кислота ва асос ҳамда айрим органик суюқ бирикмалар, яъни органик эритувчилардан фойдаланилади. Тайёрланган сувли эритмаларда кимёвий модда ва бирикмаларнинг аксарияти катион ва анион - мусбат ва манфий зарядли ионларга ажралади. Ана шундай ионларни аниқлаш мақсадида кўпинча олдиндан кимёвий таркиб-тузилма ва хоссалари яхши ўрганилган маълум турдаги бирикмалар - реагентларни тайёрлаб, сўнгра улар билан эритмага таъсир қилинади. Бунда реагент молекулалари у ёки бу турдаги ион билан ўзаро таъсирлашади, яъни реакцияга киришади. Айнан шундай реакциялар, одатда, тез ва охиригача кетади,

натижада маълум кўрсаткичлардаги янги модда ҳосил бўлади.

Органик моддалардан иборат бўлган намуналарни анализ қилиш учун дастлаб уларни “минераллаш” зарур. Бунинг учун текшириладиган бирикма намунасини ё қиздириб, ёки концентранган минерал кислоталар билан таъсирлаштириб, оддий ноорганик моддаларга парчаланadi. Агар сувда эримайдиган органик бирикмалар бўлса, уларни органик эритувчи, масалан, спирт, ацетон, бензол ёки бошқа турдаги суюқликларда эритиб тегишли эритмалар ҳосил қилинади.

Таъкидлаш жоизки, эриган ҳолатда ҳам, органик бирикмалар билан ўтказиладиган кимёвий реакциялар жуда секин амалга ошади ва кўп ҳолларда охиригача бормайди. Одатда, органик моддаларнинг реакциялари бир хил йўналишда кетмай, ҳар хил ҳосилаларни содир этиши муқаррар. Шунинг учун ҳам таркибида органик бирикмалар бўлган объектларни анализ қилиш ҳолларида эса, ҳатто, физик усуллардан фойдаланилади. Мисол учун, замонавий хроматография ва спектрал усулларни кўрсатиш мумкин. Айнан шу усуллар кўплаб лабораторияларда мавжуд.

Ҳар қандай анализни амалга ошириш билан асосан 2 хил мақсадга эришилади: **биринчи**, кимёвий таркибни аниқлаш ва муайян компонентнинг сифат ва миқдор кўрсаткичларини баҳолаш; **иккинчиси**, ўрганилаётган бирикманинг комплекс физик-кимёвий хоссалари, шунингдек, айрим физик кўрсаткичларини ҳам аниқлаш. Демак, моддаларни шу тарзда анализга учратиш уларнинг кимёвий таркиби, тузилиши ва сифат-миқдор кўрсаткичлари тўғрисида аниқ маълумотларни қўлга киритилади.

Юқоридагилардан келиб чиқиб, ҳозирги пайтда анализларнинг мавжуд бўлган қуйидаги хилларини кўрсатиш ўтиш мумкин:

1. Элемент анализи - муайян бир аралашма бирикмаларда қандай кимёвий элементлар борлиги ва уларнинг ҳар биридан қанча миқдорда иштирок этаётганини тажриба ўтказиб, сўнгра керакли ҳисоб-китоб ишларини бажариб топиш;

2. Фазалар анализи - текшириладиган системадаги мавжуд бўлган фазалар ва уларнинг таркиби хусусида аниқ маълумот олиш. Масалан, пўлат таркибида углерод элемен-

ти графит ва карбид кўринишларида бўлиши мумкин. Бунда асосий вазифа - углерод элементи қанча графит ва қанча карбид ҳолидалиги аниқланилади;

3. Молекуляр анализ - муайян модда молекуласининг борлиги ва унинг кимёвий тузилишини баҳолаш. Мисол учун, атмосфера ҳавоси ёки текширилиши зарур бўлган бирор газ аралашмасида бўлиши мумкин бўлган CO , CO_2 , SO_2 , NO_2 , N_2 , O_2 , H_2O буғи, H_2 ва ҳоказоларни аниқлаш;

4. Функционал анализ - айниқса органик бирикмалар молекулаларининг таркиби, одатда, ҳар хил элементлардан тузилган функционал гуруҳлар, масалан амин - NH_2 , нитро - NO_2 , нитрозо - NO , сульфо - SO_3 , гидроксил - OH , карбоксил - COOH ва ҳоказоларни, улар мавжуд бўлган ҳолларда топиш.

Моддаларни ана шундай кимёвий анализи пайтида, деярли барча ҳолатларда, ўрганилаётган бирикма намунасига аниқ бир таркибдаги модда - реагент билан таъсир қилинади, бошқача ифодаланса, кимёвий реакция ўтказилади. Моддаларнинг агрегат ҳолатларига боғлиқ равишда, амалга ошириладиган кимёвий реакцияларнинг бажарилиш тартиби ва шарт-шароити бир-биридан фарқланиши ҳам мумкин. Энг муҳими, ҳар доим асосий эътиборни реакцияларнинг мақсадга мувофиқ тарзда бир йўналишда кетишини таъминлашга қаратиш керак бўлади. “Физик-кимёвий” усуллар билан анализларни ўтказишда эса, бутун эътибор қўлланиладиган техник воситаларнинг ишга тайёрлиги ҳамда бирикма намунасини бошланғич тажриба ўтказиш кўрсаткичларига қаратилмоғи зарур бўлади. Бу билан керакли якуний натижалар ва аниқ илмий маълумотларга эга бўлиш таъминланади.

Аниқ бир мисол сифатида, қаттиқ ҳолдаги ҳар хил моддалар аралашмасини “Кимёвий анализ”га учратиш тартиби ва бунда бажариладиган ишлар мазмун-моҳияти билан танишиб чиқсак ҳам бўлади. Амалий ишлар бир неча босқичда бажарилади:

- ✓ ўрганиладиган бирикма-маҳсулотнинг турли қисмларидан нисбатан оз миқдорларда, тахминан, жами 10-15 г оралиғида намуна тайёрланади. Сўзсиз бундай намуна таркиби бошланғич бирикма кимёвий таркибига тўғри келиши шарт, албатта;
- ✓ мазкур босқичда тайёр намуна эритма ҳолига келтирилади. Эритувчи сифатида, биринчи галда сув ишлатилади. Агар унда

олинган намуна эримаса, бирор бир минерал кислота ёки ишқорнинг аниқ бир концентрациядаги эритмасидан фойдаланиб, эриш жараёни ўтказилади. Бунда ҳам бирикма эримаса, органик эритувчилар олиниб, эритма ҳосил қилиш ишлари бажарилади;

✓ хусусан сувли эритмалар таркибидаги ўрганилаётган моддалар билан, энди, муайян аниқ реагент таъсир қилиб, у ёки бу турдаги кимёвий реакция амалга оширилади. Бу “Кимёвий анализ”нинг сўнги босқичи ҳисобланади.

Ҳозирги фан техника соҳаларининг юқори даражадаги тараққиёти пайтида турли хил хом-ашё ва минерал ресурсларни қайта ишлаб хилма-хил маҳсулотларни олишга эҳтиёж катталиги кўпчиликка яхши аён. Шу билан биргаликда, табиий манба ва маҳсулотларни қайта ишланиб, ҳар хил зарарли кимёвий унсурларни атроф-муҳитга чиқариб ташланаётгани ва бунинг натижасида экологик муаммолар содир бўлаётгани, ниҳоят, ҳар хил касалликларга одамлар кўплаб чалинаётгани ҳам яхши аён, албатта. Ана шундай бир замонда тайёрланаётган ҳар бир мутахассис мавжуд “Кимёвий анализ” усуллар моҳиятини чуқур англаб олишлари, керакли амалий кўникмаларга эга бўлиши ўта зарур. Мавжуд илмий-амалий таҳлил қилиш асосларини ўқувчи ёшлар ва талабалар чуқур ўзлаштириб олишларини давр тақоза этади.

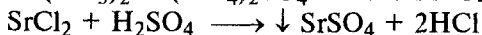
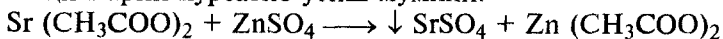
Моддаларни “Сифат ва Миқдор” анализ усуллари шартли 2-гуруҳга ажратилган ҳолатда, талабаларга ўқитилади. Улар қуйидагилар: “Сифат” ва “Миқдор” анализлари. Биз “Сифат-миқдор анализи”ни умумий тарзда кўриб чиқамиз. Таъкидлаш жоизки, улар *макро-*, *микро-* ёки *прим микро-* ҳамда *ультрамикро-* турларда амалга оширилади.

Тажрибаларни ўтказиш учун амалда олдиндан махсус тайёрланган бирикма намунасининг миқдорига қараб, юқорида кўрсатилган усулларнинг муайян бир туридан фойдаланилади. Агар бирикма миқдори 0,1 мг, газ ва суюқликлар учун 1-10 мл бўлган ҳолатларда макро усул, намуна олдинги миқдордан 100 марта кам бўлса, микро ва ниҳоят, 1000 марта кам миқдорларда ультрамикро усуллар воситасида тажрибалар бажарилади.

Сифат анализи, одатда, икки хил - *ҳўл* ва *қуруқ* турларга бўлинади. “*ҳўл усул*” билан амалда олиб бориладиган ишларда даставвал анализ қилинадиган модда намунасидан

маълум концентрацияли эритмани, олдин кўрсатиб ўтганимиздек, тайёрлаб кейин қуйидагича кимёвий реакциялар ўтказилади;

- **кимёвий реакция натижасида чўкма тушириш.** Модданинг эритмадаги ионлари, эритмага қўшиладиган реагент модда молекулалари билан таъсирлашиб, мавжуд муҳитда эримайдиган бирикма ҳосил қилади. Мисол тариқасида ушбу реакцияларни кўрсатиб ўтиш мумкин:

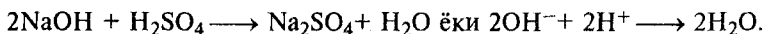


Ана шундай реакцияларни ўтказиш орқали Стронций элементи мавжудлиги аниқланилади. Демак, $\text{Sr}^{2+} + \text{SO}_4^{2-} \longrightarrow \downarrow \text{SrSO}_4$ ҳолда чўкма тушиши Sr^{2+} катиони ва SO_4^{2-} аниони учун сифат анализи реакцияси ҳисобланади. Худди шундай йўллар билан бошқа хил элементлар (катион ва анионлар топилиб) “Сифат анализи” ўтказилади;

- **газ модда кўринишига ўтказиш.** Фараз қилайлик, текшириладиган бирикма таркибида карбонатли тузлар бўлсин. У ҳолда, қуйидагича кимёвий реакцияларни олиб бориш мумкин:

$\text{K}_2\text{CO}_3 + 2\text{HCl} \longrightarrow 2\text{KCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ гази. Бунда ионлар шаклида $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \longrightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow$ кўринишда кимёвий ўзгариш амалга ошади. Бошқача ифодаланадиган бўлса, ана шундай реакция натижасида карбонат ангидрид газининг ажралиб чиқиши, эритмада карбонат иони, янада аниқроғи, бирикмада карбонат тузи борлиги аниқланилади;

- **ёмон диссоцияланадиган моддага айлантириш.** Кўпинча, мазкур усул воситасида кислота эритмасида, яъни эритмада **водород иони** мавжуд бўлганда, ишқор, яъни гидрооксид ионини тутган ва аксинча, ишқор эритмаси текшириладиган бўлса, кислота эритмаси қўшиб сифат анализи реакцияси амалга оширилади. Масалан, қуйидагича реакция бўлиши мумкин:



Демак, бунда OH^- ва H^+ ионлар ўзаро бирлашиб ёмон диссоцияланадиган сув - H_2O ни ҳосил қилади;

- **рангини ўзгартириш.** Агар ўрганиладиган бирикма ва аниқланиладиган муайян модданинг рангини ўзгартириш

орқали сифат анализини ўтказиш имконияти бўлса, яъни эритмада худди ана шундай хоссага эга бўлган ионлар бор бўлса, албатта, мазкур усулни қўллаш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Мисол учун, бирикма намунаси эритмасида Fe^{3+} иони бўлганда қуйидаги кимёвий реакцияни бажариш тавсия қилинади:



сарик рангсиз қизил- қизил-
 қўнғир қўнғир

худди шундай тарзда бошқа кимёвий элементлар ёки уларнинг ионлари эритмада мавжуд бўлганда, ранг ўзгариши реакцияларини ўтказиб, сифат анализларини бажариши мумкин.

“ҚУРУҚ УСУЛ” асосида муайян кимёвий элемент ёки унинг аниқ бир кимёвий бирикмасининг ўзига хос рангда ёниш жараёни ётади. Мазкур усул воситасида кўпинча турли хил металллар аниқланилади. Тажиба қуйидагича тартибда амалга оширилади: тоза ва қуруқ шиша таёқчани олиб, унинг бир учини текшириладиган модда эритмаси ёки сув аралашмасига ботирилади ва тезда уни алангага туттилади, натижада, аланга рангини ўзгартириши кузатилади. Ёдда тутиш учун таъкидлаш мумкинки, натрий сарик рангда, калий бинафша, стронций оч қизил, барий яшил ранглар ҳосил қилади.

Умуман, ҳар қандай текшириладиган бирикмаларни комплекс анализи ўтказиладиган бўлса, биринчи навбатда, юқорида баён этилганидек сифат анализлари ўтказилиб, уларнинг таркиб-тузилмаси тўғрисида зарур маълумотларга эга бўлинади.

МИҚДОР АНАЛИЗИ. Одатда, текшириладиган модда “сифат анализи”га учратилгандан кейин миқдор анализи бўйича тажибалар амалга оширилади. Фараз қилайлик, текширишлар натижасида эритма ёки суюқ ҳолдаги бирор аралашма таркибидаги аниқ бир турдаги элементлар ёки муайян модда борлиги аниқланди, дейлик, энди унинг миқдори топилиши керак бўлсин. Бунинг учун, юқорида тавсифланганидек, чўкма ҳосил қилиниб, уни ажратиб олиб, қуритилган ҳолатда, аниқ массаси - миқдори топилади. Шундан сўнг ана шу модданинг кимёвий тузилиши, яъни молекуласининг кимёвий формуласи ҳамда реакциялар тенгламасидан фойдаланиб, бир қатор ҳисоб-китоблар

ўтказиб, элемент ёки модда миқдори бўйича аниқ маълумотлар қўлга киритилади.

Шундай қилиб, хулоса қилиш мумкинки, ўрганилиши зарур бўлган ҳар қандай модда, табиий бирикма ва маҳсулотлар, биринчи галда, кимёвий сифат ва миқдор анализларига учратилар экан. Бунинг қанчалик муҳим аҳамиятга эга эканлигини қўйидаги мисолдан ҳам билиш мумкин. У ҳам бўлса, оқаво сувдан анализ қилиш масаласи. Маълумки, атроф-муҳит булғаниши туфайли, кейинги йилларда айниқса, кўплаб табиий манбалар ўз кўрсаткичларини ўзгартиришмоқда, жумладан, сув ҳавзаларининг зарарли кимёвий бирикмалар билан ифлосланиб бораётгани фикримиз исботидир. Мисол сифатида, оқава сувларни сифат ва миқдор анализига учратилишини кўриб чиқамиз.

1.1.Оқава сувнинг сифат ва миқдор анализлари

Текшириладиган сув сифати ва унинг кимёвий таркибини анализи учун даставвал “Сув қуруқ қолдиғи” топилади. У қўйидагича услубда амалга оширилади: маълум миқдорда сув намунаси олиниб, буғлатиш жараёнига учратилади. Сув батамом буғлангач, шиша идиш тагида, масалан, кичик ҳажмли стакан тубидаги қуруқ қолдиқ аналитик тарозида тортилиб, агар олдиндан идиш оғирлиги маълум бўлса, қолдиқ моддалар миқдори аниқланади. Анализ учун олинган сув миқдорини билган ҳолда, унда қанча г ёки мг қуруқ қолдиқ моддани топиш қийин эмас, албатта. Ана шу усул билан олинган натижадан, биринчи галда, сувнинг қанча бирикмани ўзида тутишлиги бўйича бошланғич маълумот қўлга киритилади.

Сувдаги аниқланган қуруқ қолдиқ орқали сувга аралашган ёки эриган ҳолда қўшилиб қолган барча кимёвий модда - компонентлар, масалан тузлар, метал ионлари миқдори хусусида фикр юритиш мумкин бўлади. Эндиги вазифа, ана шу аралашма қолдиқ таркибидаги унсурларни аниқлаш зарур бўлади. Оқава сув таркибидаги турли хил аралашма моддалар, масалан, ионларни аниқлаш учун амалиётда кенг тарқалган - стандарт реагент, яъни мисол учун “Трилон-Б” таъсир қилиб, титрлаш усулидан фойдаланилади.

Мазкур усул билан сувни анализ қилиш тажрибалари одатда махсус тайёрланган хромоген моддаси, шунингдек

аммиак - NH_3 гази ва маълум даражада муҳит - рН да амалга оширилади. Хусусан, Трилон-Б билан сув намуналари титрланиб, унда бўлиши мумкин бўлган Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} , Cd^{2+} , Ni^{2+} , Fe^{2+} , Fe^{3+} , Al^{3+} ва ҳоказо ионларнинг ўзларига хос белгилардаги бирикмалари ҳосил қилинади. Титрлаш учун сарф бўлган стандарт реагент миқдори муайян сувда эриган модда катионининг миқдорига боғлиқ бўлади, албатта. Титрлаш жараёнининг паёнига етганлигини эритма - суюқлик рангини ўзгаришидан аниқлаш мумкин. Масалан, ўрганилаётган сув намунаси таркибида Mg^{2+} иони мавжуд бўлса, хромоген модда - Трилон-Б таъсирида эритма ранги бинафша тусга ўзгаради. Яна шуни ҳам таъкидлаш керакки, Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионлари тўла титрланиши учун рН=9 бўлиши зарур.

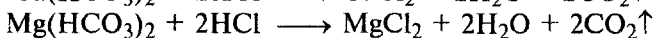
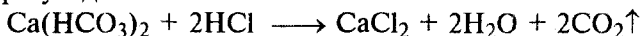
Сув таркибини анализ қилиш бўйича қуйидагиларни ҳам таъкидлаб ўтамиз: агар сувда Ca^{2+} бўлса, у ҳолда “Оксалат усули” дан фойдаланилади. Бунда оксалат иони $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ сувдаги Ca^{2+} билан бирикиб, калций оксалат тузи молекуласини ҳосил қилади: реакция кўриниши $\text{Ca}^{2+} + \text{C}_2\text{O}_4^{2-} \rightarrow \text{CaC}_2\text{O}_4$. Шундан сўнг эритмага сульфат кислотасининг эритмасидан таъсир эттирилиб, шовул кислотасини ҳосил қилинади, яъни $\text{CaC}_2\text{O}_4 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{CaSO}_4 + \text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4$. Сўнгра мазкур система калийперманганат тузи эритмаси билан титрланади. Бунда қуйидагича кимёвий ўзгариш кузатилади: $5\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 + 2\text{KMnO}_4 + 3\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + 2\text{MnSO}_4 + 10\text{CO}_2\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$. Титрлаш жараёнида сарф қилинган калийперманганат тузининг миқдори ҳисоб-китоб натижасида аниқланиб, ниҳоят Ca^{2+} миқдори топилади.

Оқава сув таркибидаги бошқа ионлар ҳам юқорида тавсифланган тарзда, шу каби услуб ва тартибда, сифат-миқдор анализлари натижасида, аниқланилади. Улар ҳам, демак титрлаш, чўкма - эримайдиган туз ҳосил қилиш йўллари билан топилади. Оқава анализ хусусида фикримизни давом эттирадиган бўлсак, жумладан, калций ва магнийнинг гидрокарбонат тузлари ҳосил бўлишини таъкидлаш зарур. Бунда, шунингдек, ҳосил бўладиган карбонат ангидриди гази система қиздирилиши билан ҳаво муҳитига чиқиб кетади. Агар текширилаётган оқава сув намунасида Mg^{2+} ионлари нисбатан кўп миқдорда бўлса, у ҳолда, системага сўндирилган оҳак, яъни калций гидроксиди эритмаси

таъсир қилиниб, магнийгидроксиди ҳосил этиб (чўкма кўринишида) филтраб, ажратиб олинади:

$Mg^{2+} + Ca(OH)_2 \longrightarrow \downarrow Mg(OH)_2 + Ca^{2+}$. Бунда ҳосил бўлган Ca^{2+} ионлари эса, 0,1 н водородхлорид кислотаси эритмаси билан титрланади.

Таъкидлаш жоизки, юқоридагилардан ташқари, Трилон-Б реагенти воситасида титрлаш жараёнларини бажариб, текширилаётган сув намунасининг “умумий қаттиқлиги” даражаси ҳам аниқланилади. Бошқача ифодаланса Ca^{2+} ва Mg^{2+} ионларининг миқдорлари ҳам топилади. Бунинг учун даставвал, калций ва магний ионларининг 1 л сув ҳажмидаги миқдорлари мг да топилишини ёдда тутиш керак. Шу билан биргаликда сувни водородхлорид - HCl кислотаси билан титрлаб, сувнинг “карбонатли қаттиқлиги” бўйича маълумотга ҳам эга бўлинади. Бунда қуйидаги реакциялар бўлади:



Сувнинг “умумий қаттиқлиги”дан “карбонатли қаттиқлиги” қийматларининг айримаси унинг “карбонатсиз қаттиқлиги” ни белгилайди.

Ниҳоят, хулоса қилиб таъкидлаш мумкинки, амалда бажариладиган барча анализлар кимёвий лаборатория шароитида, тегишли кимёвий восита, ускуна ва реагентлардан кенг фойдаланиладиган ҳолатда, техника ҳавфсизлиги қиодаларига амал қилиб бажарилади. Бунда ишлатиладиган аниқ-аналитик тарозилар, иситгич-термостат, шиша ва сопол идишлар, стандарт кимёвий бирикма ва индикаторлар етарли даражада бўлиши керак, албатта.

Анъанавий кимёвий усуллар билан модда ва турли маҳсулотларни таҳлил ва тадқиқ қилиш бўйича бошқа барча илмий-техник маълумотларни шу соҳа илмий адабиётлари, аналитик кимё дарслик ва қўлланмаларидан билиб олиш мумкин. Бунда фақат умумий тушунчалар - энг зарур маълумотларинигина баён этдик, холос.

Семинар машғулоти мавзулари

1. *Кимёвий таҳлил ва тадқиқ усуллари.*
2. *Моддаларни сифат-миқдор анализ усуллари.*
3. *“Ҳўл” ва “Қуруқ” кимёвий анализ усуллари.*

Таянч илмий ибора ва атамалар

Кимёвий бирикма; таркиб ва тузилма; сифат-миқдор кўрсаткичлар; анализ-таҳлил; “Эриш жараёни”; элемент анализи; фазалар анализи; молекуляр анализ; функционал анализ; реакция, реагент, стандарт реагент; макро-микро- ва ультрамикрoанализлар; оқава сув; сув қаттиқлиги; карбонатли ва карбонатсиз қаттиқликлар; қуруқ қолдиқ; индикатор ва бошқалар.

Билим назорати учун рейтинг саволлари

- 1. Моддаларни кимёвий усуллар билан анализ қилишининг ўзига хос моҳияти нимадан иборат?*
- 2. Анъанавий кимёвий анализ усулларига нималар киради ва унинг ташкилий қисмлари бўйича маълумот беринг.*
- 3. Кимёвий анализнинг илк босқичи қандай ишларни бажаришни тақозо этади, текшириш учун намуналар қандай тайёрланилади?*
- 4. Эритмадаги катион ва анионларни қандай тарзда ва нималар воситасида амалга оширилади?*
- 5. “Элемент”, “Фаза”, “Молекуляр” ва “Функционал” анализлар моҳиятини тавсифланг.*
- 6. Қандай босқичларда кимёвий анализлар ўтказилади ва ҳар бирига алоҳида тавсиф беринг.*
- 7. Макро-микро ва ультрамикро усуллар бир-биридан қандай фарқланади ва уларнинг мазмун-моҳияти нимада?*
- 8. “ҳўл” ва “Қуруқ” сифат анализлари қандай тарзда бажарилади?*
- 9. Оқава сувни анъанавий кимёвий анализи бўйича қандай маълумотларни баён қила оласиз, ҳамда турли “қолдиқлар” хусусида нима дея оласиз?*

ФИЗИК - КИМЁВИЙ ОПТИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

2.1. Умумий тушунчалар

Физик-кимёнинг фан сифатида шаклланиши ва ривож топиши натижасида кимёвий бирикмаларни чуқур таҳлил ва тадқиқ қилиш амалий усуллари вужудга келган. Бунда, албатта, кўплаб олимлар томонидан узоқ ўтмиш даврлардан бошлаб олиб борган кузатувлари муҳим ўрин тутишлигини алоҳида таъкидлаб ўтмоқ керак. Кимёвий бирикмаларни ҳар томонлама ўрганиш улар таркиби ва тузилишларини таҳлил қилиш негизида табиатда мавжуд бўлган хилма-хил физик омиллардан фойдаланиш ётади. Физик омиллар деганда, авваламбор, ёруғлик ва бошқа нурлар, магнит ва электромагнит майдонларини кўз олдимизга келтириш зарур. Илмий маълумот, ютуқ ва кашфиётлар кўпайиши билан, модда анализини мукамал ва самарали ўтказиш учун олимлар турли математик ҳисоблаш усуллари ва воситаларига ҳам эътиборни кучайтиришган. Бу соҳада бир қатор кашфиётлар, айниқса, XIX-аср охири ва XX-асрда яратилганини билиб қўйиш ҳам керак.

Кимёвий модда, маҳсулот ёки аралашма бирикмаларни биринчи галда муайян кимёвий бирикмага нур (ёки зарядланган заррача) лар оқимининг ютилиши, электр токи ва физик майдон (магнит майдони, масалан) таъсирини ўрганиш ётади. Бундан ташқари, ўрганилаётган моддаларнинг электрик потенциалларини аниқлаш, люминесценция (нур тараши) ҳодисаларини таҳлил қилиш ҳам муҳим аҳамият касб этади.

Физик-кимёвий анализ вақтида кўпинча текширилаётган муайян модда учун характерли бўлган бирор физик-кимёвий кўрсаткич олдиндан танлаб олиниб, унга юқорида кўрсатилган бирорта физик омил билан таъсир этганда ўзгаришини ўрганилади. Масалан, металллар ёки улар ҳосил қилган турли комплекс бирикмаларга маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нурнинг ютилиши, ҳудди шунингдек, “редокс” деб номланган жараёнлар пайтида кузатиладиган металллар потенциаллари қиймати, ёхуд айрим эритмаларни

амперометрик титрлаш вақтида электр токи миқдорини аниқлаш, умуман, шунга ўхшаш ишлар муҳим илмий-амалий аҳамиятга эга.

Махсус яратилган физик ўлчов асбоблари воситасида физик омиллар таъсир қилиб, анализ ишларини бажарганда, одатда, тадқиқ қилинаётган модда таркиби, ҳолати ва тузилишида кузатиладиган ўзгаришларни маълум физик-кимёвий кўрсаткичларда баҳоланади. Таъкидлаш жоизки, бунда муайян модда учун характерли бўлган физик-кимёвий кўрсаткич мавжуд умумий фон (эритма ёки аралашма учун характерли кўрсаткич) га солиштирилган ҳолда таҳлил қилинади. Аниқланадиган ҳар қандай физик-кимёвий кўрсаткични шартли равишда муайян физик омил белгисини қандайдир "сигнал" деб қаралади ва у физик восита (асбоб) билан ўлчанади. Уни X билан белгилаймиз.

Амалда текшириладиган ҳар қандай модда, эритма (аралашма) билан ишлашга тўғри келади. Бунда, даставвал, ўрганиладиган моддасиз, яъни бирор муҳит, масалан, эритувчи ва унга аралашган қандайдир компонентлардан олинadиган сигнал-фон (уни X_0 билан белгиланади) аниқланилади. Шундан сўнг анализ қилинадиган модда бўлган бутун система сигнали ($X+X_0$) олинади. Шундай қилиб $X = (X+X_0) - X_0$ ифодасини ёзиш мумкин. Тажрибада топилган X_0 ва $X+X_0$ қийматлари ўз ўрнига қўйилиб, модда сигнали қиймати (X) ҳисоблаб топилади.

Таъкидлаш жоизки, ҳозирги пайтда ҳар хил соҳаларда турли физик омилларга асосланган кўплаб физик-кимёвий усуллар билан модда анализлари ўтказилади. Бундай усулларнинг анъанвий кимёвий анализ усуллардан устиворлиги кўпчиликка яхши аён. Улар воситасида текшириладиган модда миқдори жуда кам бўлиши мумкин, яъни бундай усулларнинг аниқлик даражаси ("сезгирлиги") анча юқори. Шу билан бирга, физик-кимёвий усуллар тезкор ва кам вақт талаб қилади. Олинadиган натижалар аксарияти ижобий бўлиб, улар асосида ҳар хил илмий-техник, технологик муаммолар ўз ечимини топади ҳам.

Физик-кимёвий усулларнинг ҳозирги даврда амалда қўлланиладиган турлари хилма-хил. Улар негизида қандай физик омил (нур, электр токи, магнит ёки электромагнит майдони ва ҳоказолар) қўлланишига қараб, маълум гуруҳларга бўлиниши мумкин. Қуйида ёруғлик нуридан фой-

NAMANGAN DAVLAT
UNIVERSITETI

Namangan
Davlat GORU

даланиладиган бир қатор оптик (фотометрик) усулларга тегишли айрим умумий тушунчаларни баён қиламиз.

Қайд этмоқ керакки, ҳар қандай фотометрик анализ асосида, оддий ифода берилса, текшириладиган бирикма ёки қандайдир мураккаб модда эритмасига маълум тўлқин узунлигидаги нур билан таъсир қилиниши ётади. Маълумки, нурлар турли хилдир: ультрабинафша (тўлқин узунлиги 0,40 мкм гача), кўринадиган (0,40-0,75 мкм), инфрақизил (0,75-25 мкм ва ундан ҳам ортиқ) ва ҳоказо. Шу билан бирга, бир қатор юқори энергияли рентген ва гамма-, шунингдек, альфа-, бета- нурлари, ниҳоят зарядли элементар заррача (электрон, протон) лар оқими ва бошқалар. Улардан фан-техника соҳаларида кенг фойдаланилади.

Энди, моддаларни анализ қилиш бўйича, мисол сифатида, кўринадиган нур таъсирини ўрганишга асосланган физик-кимёвий усул устида батафсил фикр юритамиз. Мазкур усул ёрдамида кўпинча модда эритма (ёки аралашма) сини анализ қилинади. Бунда, нафақат текшириладиган кимёвий бирикма, у мавжуд бўлган бутун комплекс муҳит, бутун системанинг оптик кўрсаткичлари бўйича ҳам аниқ маълумотлар олинади. Амалда, биринчи навбатда ўрганилаётган системага таъсир қилинган бошланғич нур ва системадан чиқаётган нурнинг ёрқинлиги ўлчанади.

Таъкидлаш жоизки, юқорида кўрсатилган оптик анализ илмий асосини Бугер-Ламберт-Бер қонуни ва унга оид математик ифодалар ташкил этади. Анализ вақтида қўлга кiritилган кузатув натижалари мазкур қонун ва тенгламалари асосида тахлил қилинади.

Бугер-Ламберт-Бер қонуни бирор бир рангли модда ёки эриган ҳолатда рангли эритма ҳосил қиладиган бирикмаларга ёруғлик нурини таъсирини ўрганиш учун яратилган дейилса, хато бўлмайди. Унинг мазмун-моҳиятини қуйидагича қисқа тавсифлаш мумкин: маълум концентрацияли эритманинг қалинлиги, унинг бошқа физик-кимёвий кўрсаткичлари бир хил (ўзгармас) бўлганда, рангли эритмалар ҳамма вақт бир хил даражада нур билан таъсирлашади. Мазкур қонуният асосида $I = I_0 \cdot 10^{-ECh}$ тенглама ҳам ишлаб чиқилган. Ундаги кўрсаткичлар:

I_0 - Модда намунаси (эритма ёки аралашма) га тушаётган бошланғич нурнинг ёрқинлиги;

\mathfrak{J} - Модда (эритма)дан ўтган нур ёрқинлиги;
 c - Модда (эритма) нинг моляр концентрацияси;
 h - текширилаётган модда намунаси (эритма) қалинлиги, см;
 E - Модда табиати билан боғлиқ ўзгармас доимийлик сон (константа).

Бугер-Ламберт-Бер тенгламасини ўнли логарифмлаб:

$$\lg\left(\frac{\mathfrak{J}_0}{\mathfrak{J}}\right) = ECh = D$$

ифодасини олиш мумкин. $D = ECh$ тенглама текширилаётган ҳар қандай модда системаси (эритмаси) нинг оптик зичлигини ифодалайди. Кўриниб турибдики, масалан, муайян эритма оптик зичлиги (D), ундаги эриган модданинг моляр концентрацияси (c), эритма қалинлиги (h) ва доимийлик (E) кўпайтмасига тенг экан. Таъкидлаш ҳам мумкинки, бир хил қалинликидаги эритмаларда, агар бошқа кўрсаткичлар ҳам бир хил даражада бўлса, рангли модда концентрацияси қанча катта бўлса, унинг оптик зичлиги қиймати ҳам шунча юқори даражада бўлиши муқаррар.

Ҳозирги пайтда турли рангли модда миқдорларини ҳар хил аралашма ёки эритма кўринишидаги системаларда анализ қилиш учун фотоколориметрик усуллардан кенг фойдаланишлигини кўрсатиб ўтиш мумкин. Қуйида мазкур усул ҳақида маълумот берилади.

2.2. Фотоколориметрия усули

Ёруғлик нури ҳар хил тўлқин узунлигидаги нурлар мажмуи ҳисобланади. Шу сабабдан, моддалар анализи учун фотоколориметрик ёки бошқа оптик усулларда асосан монохроматланган нурдан фойдаланилади. Мазкур усул моҳияти шундан иборатки, маълум ёрқинликдаги нур оқими колориметрик кюветасига жойлаштирилган анализ қилинувчи рангли эритмадан ўтиб, фотоэлементга тушади. Фотоэлемент воситасида ёруғлик энергияси электр энергиясига айланади. Ҳосил бўлган электр токи сезгир галванометр билан ўлчанади. Бунда содир этиладиган ток кучи

эритмадан ўтаётган нурнинг ёрқинлик даражасига тўғри пропорционал бўлади.

Таҳлил қилинаётган модда билан ёруғлик нури таъсирлашганда 3 хил ҳолат кузатилиши мумкин: моддага нур ютилиши, моддадан қайта нур таралиши (“нур сочилиши”) ва нур синиши (“рефракция”). Айниқса, нурга нисбатан юқори таъсирчан моддаларда, қутбланган нур билан таъсир этилганда, қутбланиш юза сирти айлантирилиши сабаб (масалан, УБ-нур билан таъсир қилинганда), *люминесценция* ёки *флюоресценция* каби ҳодиса (нур таралиш) лар кузатилиши муқаррар. Юқоридагилардан ташқари, нур таъсирида модда молекулалари энергетик кўзғалиб, уларнинг табиатида сўзсиз физик-кимёвий ўзгаришлар кузатилади.

Агар ўрганилиши керак бўлган кимёвий модда, айтайлик, нурга таъсирчан бўлмаган ҳолларда, даставвал, улар кимёвий ўзгаришларга учратилиб, сўнгра нур билан таъсир қилинади. Мисол учун, кўрсатиб ўтиш ҳам мумкинки, кимёвий ўзгариш натижасида модда ранги ҳам ўзгариши мумкин. ҳосил бўлган модда рангининг ёрқинлигини аниқлаш учун олдиндан тайёрланган стандарт рангли бирикма (эталон вазифасини ўтайди) олиниб солиштирилади.

Таъкидлаш жоизки, текшириладиган муайян эритма оптик зичлиги ($D_{\text{теки.}}$) дан ташқари, бир хил қалинликда бўлган эритмалар учун, стандарт эритманинг ҳам оптик зичлиги ($D_{\text{станд.}}$) ўлчанади. Эталон сифатида олинадиган бундай эритма таркиби ва унда эриган модда концентрацияси олдиндан маълум, албатта. Текшириладиган модданинг эритмадаги концентрацияси одатда

$$C_{\text{теки.}} = \frac{D_{\text{теки.}}}{D_{\text{станд.}}} \cdot C_{\text{станд.}}$$

тенгламаси орқали топилади.

Анализ қилинадиган модданинг эритмадаги концентрациясини нур тушаётган эритма қалинлигидан ҳам аниқласа бўлади. Фараз қилайлик, бирор бир модданинг турли миқдорда эриган, яъни концентрацияси икки хил бўлган 2 та эритмаси бўлсин. Биринчисининг концентрацияси c_1 , иккинчиси c_2 , дейлик. Тегишли ҳолда нур тушаётган эритма қалинликлари h_1 ва h_2 , эритма ранглариининг ёрқинликлари \mathcal{I}_1 ва \mathcal{I}_2 бўлсин. Натижада, $\mathcal{I}_1 = c_1 h_1$ ва $\mathcal{I}_2 = c_2 h_2$ деб ёзиш мумкин, яъни эритма рангининг ёрқинлик даражаси муай-

ян эритма концентрацияси ва қалинлиги кўпайтмасига тўғри пропорционал.

Агар эритмалар ранги ёрқинликлари бир хил бўлса, яъни $\mathcal{I}_1 = \mathcal{I}_2$ ҳолат мавжуд бўлган ҳолатда, $c_1 h_1 = c_2 h_2$ бўлиши муқаррар, албатта. Бордию, бир-бирига солиштирилаётган эритмаларнинг бири стандарт, иккинчиси текширилаётган эритма бўлса, аммо улар ранги бир хил бўлганда, юқоридаги мулоҳазаларга асосланган ҳолда $C_{\text{текиш}} \cdot h_{\text{текиш}} = C_{\text{станд.}} \cdot h_{\text{станд.}}$ ёзиш мумкин. Бундан

$$C_{\text{текиш}} = \frac{C_{\text{станд.}} \cdot h_{\text{станд.}}}{h_{\text{текиш.}}}$$

тенгламасини ёзса бўлади, албатта. Шундай қилиб, хулоса қилиш ҳам мумкинки, стандарт эритма концентрацияси маълум бўлса, эритмалар қалинликларини билган ҳолда, анализ қилинадиган модда концентрациясини аниқлаш мумкин.

Амалда кўплаб моддаларнинг эритмаларида Бугер-Ламберт-Бер қонунидан четлашишлар ҳам кузатилади. Четлашишларга қуйидагилар сабаб бўлиши мумкин:

1. Эритмада бегона электролитлар бўлганда, рангли модда молекула (ёки ион) ларининг маълум даражада деформацияланиши. Бунинг натижасида эритманинг суюлиши ва пировард оқибатда, унга нурнинг ютилиши ҳам ўзгариши муқаррар, албатта.

2. Эриган модданинг гидратация (солватация) ланиши унинг номуттаносиб тарзда суюлиши ва пировардда нур ютилишининг ўзгаришига олиб келади.

3. Эритма суюлганида нурни ўзига ютувчи модда зарраларининг ўзаро таъсирлашишлари ҳам сўзсиз ўзгаради.

4. Эритма pH нинг ўзгариши ҳам нур ютилишига таъсир кўрсатади. Бунинг сабаби шундаки, талаб даражасида рангли бирикма ҳосил бўлиши pH га боғлиқ. Жумладан, pH ўзгариши билан ўзига нурни ютувчи комплекс модда таркиби ҳам ўзгаради. Масалан, Fe^{3+} катиони сульфосалицил кислотаси билан турли pH қийматларида камида уч хил таркиб ва рангга бўялган бирикмалар содир қилиниши маълум.

5. Нурни ўзига ютадиган модданинг эритмада диссоциацияланиши ёки ассоциацияланиши даражаларига боғлиқ равишда ранги ўзгариши ҳам мумкин.

Юқорида ифодаланганидек, четланишларни камайтириш учун анализ қилинадиган, шунингдек, стандарт модданинг ҳам эритмаларини аниқ бир оптимал шароитда тайёрлаш ва анализлар ўтказиш мақсадга мувофиқдир.

Юқоридаги ҳолатлардан келиб чиқиб, фотоколориметрик анализларни ўтказиш пайтида, айниқса, қуйидагиларга амал қилиниши зарур:

1. *Текшириладиган ва стандарт моддаларнинг эритмалари бир хил шароит ва услубда тайёрланиши керак, ҳатто, ишлатиладиган идиш ва воситалар ҳам бир хил бўлмоғи мақсадга мувофиқ. Бунда фойдаланиладиган кимёвий реагентлар тегишли тартиб ва кетма-кетликда қўшилишига ҳам эътибор бермоқ керак. Ўзаро солиштириладиган эритмалардаги температура ва бошқа кўрсаткичлар ҳам бир хил бўлиши керак.*

2. *Ҳар қандай реактивлар қўшилишидан аввал солиштирилади: ўрганиладиган иккала эритма ҳам рангсиз бўлмоғи зарур.*

3. *Агар текшириладиган модда таркибида қандайдир аралашган ёт унсурлар бўлса, улар албатта стандарт эритмада ҳам бўлиши шарт.*

4. *Колориметрик анализ қилинадиган эритма рангининг ёрқинлик даражаси юқори ҳам, паст ҳам бўлмаслиги керак.*

5. *Колориметрик анализнинг бажарилиши вақтида эритма ранги ўзгармаган (барқарор) ҳолатда бўлиши зарур. Эритмалар тайёрланиши биланоқ ўзаро ранглари бир-бирига солиштирилиши керак.*

6. *Имкон даражасида колориметрик анализни тез бажарилиши мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Чунки, вақт ўтиши билан эритма рангини ўзгариши ёки киши кўзининг чарчashi, аниқ баҳолаш мумкин бўлмаслиги ҳам амалда кўп синалган.*

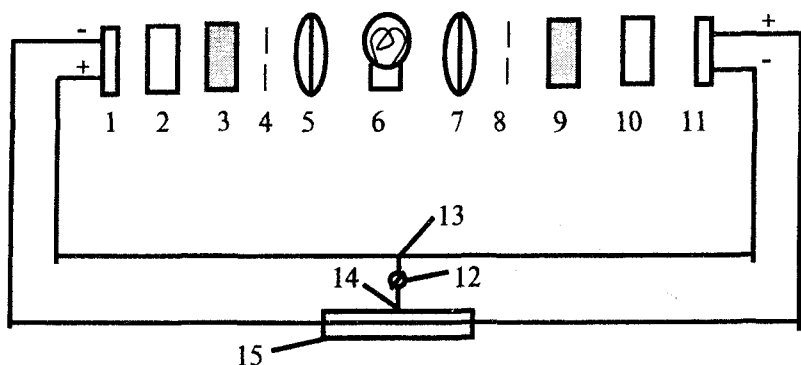
7. *Ўзаро солиштириладиган эритмаларнинг концентрациялари ҳам белгиланган даражадан юқори бўлмаслигига алоҳида эътиборни қаратиш зарур. Улар ўртасида фарқ ҳам кескин бўлмасин. Шу каби изоҳларга аҳамият бериб колориметрик кузатувлар ўтказилса яхши натижаларга эришиш мумкин.*

Колориметрик усулнинг модда миқдорини аниқлаш анъанавий кимёвий усуллардан анча устунлиги мавжуд бўлиб, биринчи галда, тезкорлиги, аниқлик даражаси юқорилиги ва нисбатан амалга ошириш ишларининг оддийлигини алоҳида кўрсатиб ўтамиз. Унинг, хусусан, тупроқ ва ўсимлик маҳсулотлари ҳар хил аралашма моддалар тар-

киб тузилмаларини анализи учун афзаллигини, жуда қўл келишлигини алоҳида такидлаб ўтса бўлади.

Энди қисқача, амалда кенг қўлланиладиган фотоколориметр асбоб тузилиши, унинг асосий қисмларини изоҳлаш мумкин. Фотоколориметр, фотоэлементлар билан жиҳозланган оптик асбоб бўлиб, эритма ранги орқали эритмадаги модда концентрацияси тезкор аниқланилади. Бунда, олдин таъкидланганидек, эритмадан ўтган нур фотоэлементга тушиб электр токини содир этади. ҳосил бўлган ток кучи нур ёрқинлиги даражасига боғлиқ. Фотоэлементда, муълумки, Se (селен элементи) бўлиб, унда $Se + h\nu = Se^+ + e^-$ (электрон) жараёни амалга ошади.

1-расмда фотоколориметр схемаси келтирилган.



1-расм. Фотоколориметр схемаси

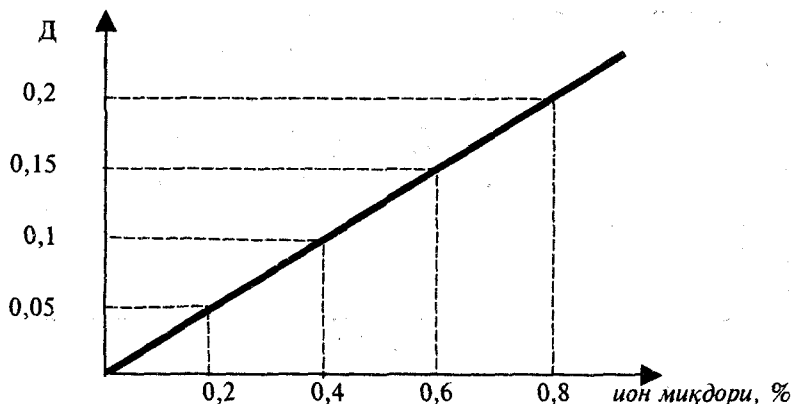
- 1, 11 - фотоэлементлар;
- 2, 10 - эритма солинадиган идиш (кювета)лар;
- 3, 9 - нур филтрлари;
- 4, 8 - диафрагмалар;
- 5, 7 - конденсаторлар;
- 6 - ёруғлик нури манбаи;
- 12 - гальванометр;
- 13, 14 - тутқич (клемма) лар;
- 15 - қаршилик ўлчагич.

2 хил фотоколориметри мавжуд: *тўғридан-тўғри* таъсир этувчи (1 та оптик елкали) ва *дифференциал* (2 та оптик елкали) турларда. Биринчисида 1 та, иккинчисида 2 та фотоэлемент жойлашган бўлади.

Фотоколориметрик анализда, юқорида таъкидланганидек, рангли модданинг оптик зичлиги қиймати эритмадаги

модда миқдори (ион миқдори) га боғлиқ. Буни 2 расмдан ҳам кўриш мумкин. Бундай боғлиқлик тўғри чизиқ кўринишида ифодаланади.

Фотоколориметрларда, албатта, ёруғлик нури филт-рлари-дан фойдаланилади. Бунинг сабаби, муайян ёруғлик манбаидан чиқадиган нур турли хил тўлқин узунликларига эга бўлган нурлар мажмуидан иборат. Эритма оптик зичли-ги ва у билан боғлиқ бўлган ионлар концентрациясини аниқ топиш учун нурни монохроматланади, яъни маълум тўлқин узунлигига эга бўлган нур тутами олинади. Шу са-бабдан ҳам ёруғлик нури филтёрланади.



2-расм. Модда эритмасининг оптик зичлигини ионлар миқдорига боғлиқлиги

Ёруғлик нури филтёрлари қаттиқ ёки суяқ ҳолатдаги моддалардан тайёрланиши мумкин. Қаттиқ ёруғлик филтёрлари ҳар хил рангдаги тиниқ пластинка шаклида тайёрланади. Филтёрда, одатда, фақат рангли эритмадан ўтаоладиган тўлқин узунлигидаги нур ўтиб, қолгани ушлаб қолинади. Ёруғлик филтёрларидан фойдаланиш фотоколориметрни қўллаш имконини анча кенгайтиради.

Фотоколориметрик анализ усулидан турли соҳа илмий лабораторияларида кенг фойдаланилади. Шунинг ҳам таъкидлаш керакки, турли тўлқин узунлигига эга бўлган нурларни қўллашга асосланган замонавий оптик анализ усуллари ҳозирги давр амалиётида жуда кенг миқёсда ишлатилади. Улар ёрдамида, нафақат ҳар хил моддалар таҳлили, шунингдек, хилма-хил илмий-техник тадқиқот ишлари ҳам бажарилади. Мисол сифатида, улар жумласига атомабсорбция,

УБ, ИК ва турли электрон спектроскопия, ЭПР ва ЯМР физик тадқиқ усуллари кўрсатиш мумкин. Мазкур усулларнинг ҳар бири хусусида батафсил маълумотлар кейинги мавзуларда баён қилинган.

Семинар машғулотлари мавзулари:

1. *Моддалар анализининг физик-кимёвий асослари.*
2. *Кимёвий бирикмаларга турли нурлар таъсирини ўрганиш аҳамияти. Бугер-Ламберт-Бер қонуни.*
3. *Фотоколориметрия усули ва ундан амалда фойдаланиш аҳамияти.*

Таянч илмий ибора ва атамалар.

Физик-кимёвий кўрсаткичлар; физик-кимёвий анализ; физик омиллар ва воситалар, турли тўлқин узунлигидаги ультрабинафша, кўринадиган, инфрақизил ва бошқа нурлар, магнит, электромагнит ва ҳоказо майдонлар; колориметрия; фотоколориметрия; абсорбция; рефракция; люминесценция; флюоросценция; модда (эритма) ларнинг оптик зичлиги; эритма концентрацияси; электролитик диссоциация; ионлар; катион ва анионлар.

Билим назорати учун рейтинг саволлари.

1. *Физик-кимёвий анализ асосида қандай физик омиллар ётади? шарҳланг.*
2. *Физик-кимёвий анализ усуллари билан қандай маълумотлар қўлга киритилади?*
3. *Оптик усуллар тўғрисида нима биласиз?*
4. *Бугер-Ламберт-Бер қонунини шарҳлаб беринг. Қонун тенгламаси қандай ифодаланади?*
5. *Фотоколориметрик усул билан қандай тажрибалар бажарилади?*
6. *Нурлар таъсирида моддалар қандай ўзгаради?*
7. *Фотоколориметрик анализда нималарга амал қилиш зарур?*

ЭЛЕКТРОКИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ. КОНДУКТОМЕТРИЯ.

3.1. Умумий тушунчалар

Электрохимёвий анализ кимёвий моддаларнинг электрохимёвий хоссаларини ўрганишга асосланган. Бир қатор моддаларнинг эритмалари электр токини ўтказишлиги кўпчилик-ка яхши аён. Одатда ана шундай моддалар электролитлар деб аталади. Улар орасида юқори молекулали (полимер) лари ҳам бўлади, ана шундай бирикмаларни полиэлектролитлар деб юритилишини ҳам билиб қўйиш керак, албатта.

Шундай қилиб, таъкидлаш мумкинки, кўплаб электролит (полиэлектролит) моддаларнинг, айниқса, улар эритмаларининг ўзидан электр токини ўтказишини ҳар томонлама ўрганиб, улар таркиби ва хоссалари тўғрисида зарур маълумотларни олиш мумкин.

Электрохимёвий анализ турлари кўп. Амалда қўлланила-диган усул турларидан қатъий назар, умумий тарзда таъкид-ланганда, асосан қуйидагича анализ ишлари амалга оширилади:

1. *Эритмаларнинг электр ўтказувчанлигини таҳлил қилиш (кондуктометрия усули).*
2. *Моддаларнинг электрохимёвий ўзгаришларида сарф бўладиган электр токини ўлчаб таҳлил қилиш (кулонометрик усул).*
3. *Микроэлектродлар қутбланиш жараёнларини ўрганиш (полярография).*
4. *Мувозанат ҳолатдаги электродлар потенциаллари қийматини аниқлаш (Потенциометрия).*
5. *Электрохимёвий жараёнларни бажариб кимёвий модда (бирикма) ларнинг маълум миқдордаги қисмини ажратиб олиш ("электромиқдорий" усул) ва бошқалар.*

Мазкур барча усуллар негизида, сўзсиз маълум физик тушунчалар, қонуният ва қонунлар ётади. Улар тўғрисида гап борганда, биринчи навбатда, Фарадей, Ом, Кулон, Нернст каби олимларнинг илмий кашфиётлари, яратган

қонунларини кўрсатиб ўтиш керак. Қуйида бир қатор қонун ва қонуниятларнинг қисқача тавсифини келтирамиз, масалан, Фарадей кашф этган муҳим электрохимёвий қонунлар моҳияти билан танишиб чиқамиз.

Таъкидлаш жоизки, Фарадей қонуни асосан моддаларнинг кимёвий ва электрик хоссалари ўртасида чуқур боғлиқлик мавжудлигини кўрсатади. Жумладан, маълум шароитда электродларда ҳосил бўладиган, аниқроғи эритмадан ажралиб чиқиб электродга ёпишадиган модда миқдори ёки у ёки бу турдаги электрохимёвий ўзгаришга учраган модда миқдори эритмадан ўтган электр токи, ток кучи, тўғрироғи, бунда сарф қилинган ток миқдорига пропорционал бўлади.

Бошқача ифодаланса, Фарадей қонунига биноан, мисол учун электрохимёвий парчаланадиган модда миқдори (m), эритмадан ўтказилган электр ток кучи (I) ва ток ўтиш (ёки электрохимёвий жараён бўлиш) вақти (t)га тўғри пропорционал, яъни $m \sim I \cdot t$. Ток кучи қиймати (I) ва вақт (t) кўрсаткичлари кўпайтмаси ($I \cdot t$) эса, ўз навбатида, сарф қилинган умумий ток миқдори (W)га тенг бўлади, яъни $W = I \cdot t$.

Фарадей аниқлаган бошқа бир қонуниятга кўра, ҳар хил моддаларнинг эквивалент массаси электродларда амалга ошадиган, масалан, электролиз жараёнида бир хил даражада сарф бўладиган электр токига боғлиқ экан. Мисол учун, электродда 1 г экв миқдорда муайян бир бирикма (соф металл ёки модда) ҳосил қилиш учун ҳамма вақт бир хилда электр токи сарфи бўлади ва у 96500 Кл (Кулон)га тенг. Фанда буни Фарадей сони (F) деб юритилади. Айтилган гаплар қуйидаги тенгламалар билан ҳам ифодаланadi:

$$m = \frac{I \cdot t}{F} \quad \text{ёки} \quad m = \frac{\mathcal{E} \cdot W}{F}$$

Бу ерда:

m - ажралган модда миқдори, г; I - ток кучи, А; \mathcal{E} - г экв (миқдор), $F = 96500$ Кл (Фарадей сони); W - электр токи миқдори, а-сек.

Юқоридаги қонуниятлардан кўриниб турибдики, масалан, электролиз жараёни вақтида ҳосил бўладиган кимёвий модда (муайян компонент) миқдори унинг бошланғич бирикмаси эквивалент массасига тўғри пропорционал бўлар экан. Шунга ўхшаш қонун ва қонуниятлар электрохимёвий

анализларда муҳим аҳамият касб этади. Ом қонуни шулар жумласидандир.

Ом қонунига кўра, системадан ўтадиган электр токига кўрсатиладиган қаршилик ўтказгич узунлиги ва унинг кўндаланг кесимига боғлиқ, яъни:

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

Бунда: R — электр ўтказгич қаршилиги, ом;

L — ўтказгич узунлиги, см;

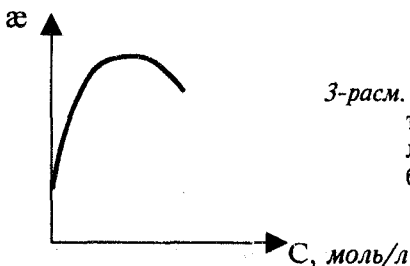
S — ўтказгич кўндаланг кесими юзаси, см²;

ρ — ўтказгичнинг қаршилиги билан боғлиқ доимийлиги, солиштирма қаршилик, ом · см. Ўз ўрнида таъкидлаш жоизки, «солиштирма қаршилик» (ρ) электр токи ўтадиган масофа — ўтказгич узунлиги 1 см, унинг кўндаланг кесими 1 см² га тенг бўлгандаги қаршилиқдир.

Одатда, $W = \frac{1}{R} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{S}{L} = \alpha \cdot \frac{S}{L}$. Бунда $\alpha = \frac{1}{\rho}$.

α — грекча «каппа» — солиштирма электр ўтказувчанлик бўлиб, 1 см³ эритманинг электр ўтказувчанлигини характерлайди, унинг ўлчами ом⁻¹ · см⁻¹.

Ҳар қандай модда эритмасининг солиштирма электр ўтказувчанлиги (α) қиймати эритма концентрациясининг ортиши билан дастлаб кўпаяди, сўнгра ионлар орасидаги оралиқ масофа борган сайин кичрайиши сабаб, камая бошлайди. Уни 3-расмда кўрсатилгандек чизиқ билан ифодалаш мумкин.



3-расм. Эритмаларнинг солиштирма электр ўтказувчанлигини концентрацияга боғлиқлиги диаграммаси.

Муайян модда эритмасининг электр ўтказувчанлигини аниқлаш учун, аввал, «эквивалент электр ўтказувчанлик» (λ)

дан ҳам фойдаланилади. Унинг ифодаси: $\lambda = \frac{\alpha}{C}$. Бунда: λ -

эквивалент электр ўтказувчанлик; α - солиштирама электр ўтказувчанлик; C - эриган модда миқдори (концентрация-г.эке). Шундай қилиб, таъкидлаш ҳам мумкинки, «эритманинг эквивалент электр ўтказувчанлиги» деб, таркибида 1 г. экв. электролит модда эриган, электродлари оралиғи 1 см га тенг бўлган эритмали система электр ўтказувчанлигига айтилади, унинг ўлчов бирлиги $ом^{-1} \cdot см^{-1} / г.эке$. Эритма концентрациясини топиш зарур бўлганда, хусусан, эритманинг солиштирама ва эквивалент электр ўтказувчанликлари қийматлари маълум бўлган ҳолатларда, юқорида келтирилган ифодалардан фойдаланилади.

Ниҳоят, электрохимёвий анализ пайтида Нернст томонидан ишлаб чиқилган қонуният ва тенгламалар ҳам кенг қўлланилади. Нернст турли электролит эритмаларини таҳлил қилиб, мувозанат ҳолатдаги электродлар потенциаллари (φ) электрохимёвий жараён, жумладан, оксидланиш-қайтарилиш реакциясида иштирок қиладиган моддалар концентрацияси (C) га боғлиқлигини аниқлаб, қуйидаги тенгламани тузиб чиққан:

$$\varphi = \varphi_0 \pm \frac{RT}{nF} \cdot \lg \frac{C_{окс}}{C_{қайт}}$$

Бу ерда: φ - оксидланиш-қайтарилиш потенциали;

φ_0 - нормал (стандарт) электрод потенциали;

R - универсал газ доимийлиги, $8,31 \text{ Ж/мол/град.}$;

n - ион заряди (электронлар сони);

F - Фарадей сони (96500 Кл);

$C_{окс.}$ - оксидловчи модда концентрацияси;

$C_{қайт.}$ - қайтарувчи модда концентрацияси.

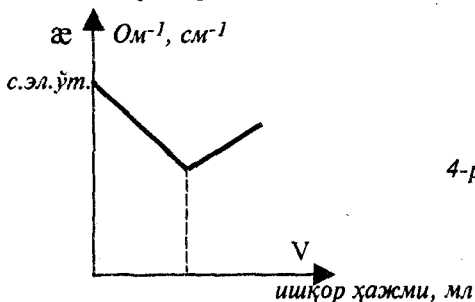
Мазкур тенглама Нернстнинг «Электрод потенциали тенгламаси» деб юритилади. Бу ҳақда батафсил маълумот кейинроқ баён қилинади.

3.2. Кондуктометрия усуллари

Кондуктометриқ анализ усуллариининг бевосита (тўғридан-тўғри) ва билвосита (тўғридан-тўғри бўлмаган) турлари мавжуд, лекин ҳар иккаласининг негизида муайян модда эритмасининг электр ўтказувчанлигини аниқлаш ётади. Амалда, таъкидлаш керакки, билвосита усул-кондуктометриқ титрлаш кенгроқ ишлатилади. Шунинг учун у ҳақда батафсил маълумот берамиз.

Кондуктометрик титрлаш ҳажм анализи усулларидан ҳисобланиб, унда эритманинг нейтралланиш нуқтаси, одатдагидек индикаторлар билан эмас, балки ўрганилаётган эритма электр ўтказувчанлигини босқичма-босқич ўлчаб топилади. Бундан ташқари, рангли ёки тиниқ бўлмаган (лойқаланган) эритмаларнинг эквивалент нейтралланиш нуқтасини амалда ишлатиладиган индикатор бирикмалар воситасида титрлаб аниқлашнинг ўзи ўта мушкул. Кондуктометрик усул билан эритма титрланганда унинг қандайдир сабаб лойқаланганлиги ёки рангли бўлиши электр ўтказувчанлигига унчалик катта таъсир эта олмайди.

Юқоридагилардан ташқари, мазкур усул билан анча мураккаб таркибли моддалар эритмалари, масалан, бир неча кислота аралашмасидан иборат бўлган системаларни анализ қилиш ва ҳар бир кислота миқдорини аниқ топиш мумкин. Албатта, анализ тажрибаси ишлари маълум тартиб қоидаларга амал қилинган ҳолатда олиб борилади. Даставвал, эритмадан маълум ҳажмда олиб, концентрацияси аниқ бўлган ишқор эритмаси танланиб, ундан оз - оздан қўшиб, ҳосил қилинган эритмалар электр ўтказувчанлиги ўлчанади. Ишқор қўшилган сари, эритмада водород иони $[H^+]$ нисбий концентрацияси доим камаяди, шу билан бирга, электр ўтказувчанлик ҳам пасаяди. Буни 4-расмдаги диаграммадан ҳам кўриш мумкин. Эритмада, ишқор қўшилиб борилиши натижасида, титрлаш нуқтасидан ўтилгандан кейин гидроксил иони $[OH^-]$ концентрацияси кескин ортиши муқаррар.



4-расм. Кондуктометрик титрлаш чизиғи

Манфий зарядли гидроксилларнинг нисбатан тезкор ҳаракатчанли туфайли, эритма электр ўтказувчанлиги ҳам кескин ортишини аниқ кузатилади. Ўрнида таъкидлаш жоиз, ҳар хил ионлар ҳаракатчанлигига доир бўлган маълумот-

лар, айниқса, муҳим физик-кимёвий кўрсаткичлар қийматлари тегишли маълумотларда, одатда, жадвалларда берилган бўлади, демак, билиб олиш қийин эмас.

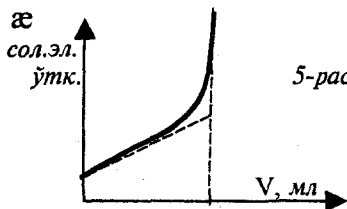
Эритманинг титрлаш нуқтасида водород иони $[H^+]$ ва гидроксил иони $[OH^-]$ миқдорлари минимум бўлганлиги учун, дарҳақиқат, электр ўтказувчанлик ҳам минимум даражада бўлишини англаш қийин эмас. Демак, хулоса тариқасида таъкидлаш мумкинки, минимум электр ўтказувчанлик титрлаш нуқтасини (4-расм) белгилайди.

Кондуктометрик титрлаш усули ёрдамида нафақат кислота ёки ишқорли, балки бошқа электролит бирикма (туз, оксидловчи ва қайтарувчи, комплекс ҳамда шунга ўхшаш модда) эритмаларини ҳам анализ қилинади.

Шуни ҳам таъкидлаш жоизки, айрим ҳолатларда титрлаш чизиғи 4-расмдагидек кўринишга эга бўлмаслиги ҳам мумкин. Масалан, эритманинг электр ўтказувчанлиги ундаги ионларнинг ўзаро эквивалент қиймати (титрлаш нуқтаси) кўрсаткичидан кейин ҳам юқори бўлган ҳолатни кўрсатсак бўлади. Жумладан, кумуш нитрат ($AgNO_3$) эритмасини кучсиз кислота-водородхлорид (HCl) ёки кучсиз кислота (масалан, CH_3COOH) ни кучли ишқор ($NaOH$) билан титрлашни олиб кўрамиз. Бунда кондуктометрик титрлаш чизиғининг кўриниши 5-расмдагидек шаклда бўлади. Расмда келтирилган титрлаш эгри чизиғи уринмалари кесишган нуқтаси - эквивалент (титрлаш) нуқтасини белгилайди.

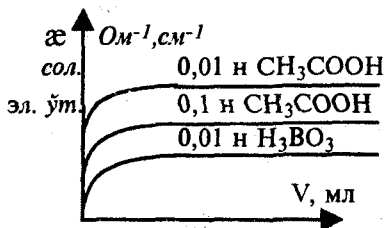
Доим эсда тутиш керакки, эритмаларнинг электр ўтказувчанлиги нафақат улардаги ионларнинг ҳаракатчанлиги, эритмани ҳосил қилувчи кимёвий модданинг диссоциацияланиш даражасига ҳам боғлиқ. Реакция пайтида ҳаракатчанлиги юқори бўлган ионлар, ҳаракатчанлиги нисбатан паст бўлгани билан алмашган ҳолатларда ҳам, титрлаш давомида диссоциацияланиш даражасининг ошиши, электр ўтказувчанлик ортишига олиб келади.

Амалиётда шундай ҳолатлар ҳам бўлиши мумкин, кондуктометрик титрлаш амалга оширилганда дастлаб, эритманинг электр ўтказувчанлиги маълум даражагача ортиб, эквивалент нуқтадан ўтгач, ўзгармай қолади. Буни 6-расмдан



5-расм. $\text{AgNO}_3\text{--HCl}$, $\text{CH}_3\text{COOH--NaOH}$ ва шунга ўхшаш системаларнинг кондуктометрик титрлаш чизиғи

яққол кўриш мумкин. Унда кучсиз сирка (CH_3COOH) ва бор (H_3BO) кислоталарини аммиак эритмаси (NH_4OH) билан титрлаб олинган натижалар акс эттирилган.



6-расм. CH_3COOH нинг 0,01 н ва 0,1 н эритмалари, H_3BO_3 нинг 0,01 н эритмасини NH_4OH билан титрлаш чизиқлари.

Харакатчанлиги анча юқори бўлган водород $[\text{H}^+]$ ионининг, ҳаракатчанлиги нисбатан паст бўлган аммоний $[\text{NH}_4^+]$ иони билан алмашиниши эритма электр ўтказувчанлик қийматининг камайишига олиб келмай, балки ортиб, кейинчалик ўзгаришсиз қолади. Расмда кўрсатилган кондуктометрик титрлаш чизиқларидан кўриш мумкинки, системада нисбатан кам диссоциацияланган сирка кислотаси, нисбатан юқори диссоциацияланадиган аммоний ацтат ($\text{CH}_3\text{COONH}_4$) га айланади. Титрлаш пировард оқибатда электр ўтказувчанлик ортишига олиб келади. Эквивалент нуқтадан кейин қўшилган аммиак эритмаси электр ўтказувчанликка таъсир кўрсатмайди-ўзгаришсиз қолади. Бор кислотасининг эритмаси титрланганда ҳам худди шундай ҳолат кузатилади.

Кондуктометрик титрлаш олиб борилганда нейтраллаш, чўкмага тушириш, комплекс бирикма ҳосил қилиш усуллари дан фойдаланиш мумкин. Аммо барча ҳолатда титрлаш чизиғининг кўриниши кислота ва асосларда уларнинг диссоциацияланиш доимийлиги (K), чўкмаларнинг эрувчанлик кўпайтмаси, комплекс бирикмаларнинг диссоциация доимийлиги ва титрловчи модда концентрацияси (C) га боғлиқ бўлади.

Кондуктометрик титрлаш усули билан кучли ва кучсиз кислоталар, галоидли тузлар ва уларнинг аралашмалари, шунингдек, бошқа бир қатор мураккаб бирикмалар эритмалари анализ қилинади. Сўнгги ҳолатларда, титрлаш чизигида икки ва ундан ортиқ эквивалент (титрлаш) нуқталари ҳосил бўлади. Бунда биринчи нуқта доим кучли кислота ёки қийин эрийдиган чўкмага тегишли бўлади. Кучсиз кислота ёки эрувчанлиги юқори бўлган чўкманинг миқдорини аниқлаш биринчи ва иккинчи эквивалент нуқталарни ҳосил қилишда сарф бўлган титрловчи реагент ҳажмлари фарқи орқали амалга оширилади.

Эритмалар электр ўтказувчанлигини ўлчаш тартиби. Кондуктометрик титрлашда турли хил эритмалар қаршилигини (электр ўтказувчанликларини) ўлчаш махсус асбоб — кондуктометрлар воситасида амалга оширилади.

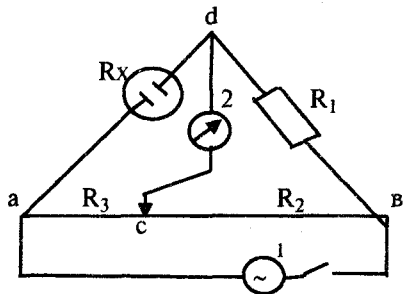
Таъкидлаш жоизки, электр ўтказувчанликка тескари бўлган кўрсаткич, бу электр токи ўтадиган ўтказгич (бизда эритма) нинг қаршилиги (R) ҳисобланади. Уни аниқлаб, топилган қийматга қараб ҳам “электр ўтказувчанлик” тўғрисида маълумотга эга бўлиш мумкин. “Қаршилиқ” ни аниқлаш учун қўлланадиган мослама, одатда, “Уинстон кўприги” деб аталади, эритмаларда эса “Кольрауш кўприги” дан фойдаланилади (7-расм). Расмда кўрсатилганидек, мазкур мослама 4 қаршилиқ елкасидан иборат бўлади.

Ўзгарувчан ток манбаи (1) дан бериладиган ток сезгир гальванометр (2) орқали аниқланади. Реохорднинг сўргичи (с) ни чап ёки ўнга суриб гальванометрнинг «О» кўрсаткичи белгиланади. Айнан шу ҳолатда d ва c нуқталар потенциаллари бир хил қийматга эга бўлади ва dc реохорд қисмидан ток ўтмайди. Бу, Кирхгоф қонунига биноан, қуйидагича тенгламалар билан ифодаланади:

$$\frac{R_1}{R_x} = \frac{R_2}{R_3}, R_x = R_1 \cdot \frac{R_3}{R_2}. \text{ Ниҳоят, } W_x = \frac{1}{R_x} \text{ тенгламасига асосланиб,}$$

$$W_x = \frac{R_2}{R_1 \cdot R_3} \text{ деб ёзиш ҳам мумкин. Демак, } R_1, R_2, R_3$$

қийматлари маълум бўлса, текшириляётган эритманинг электр ўтказувчанлиги (W_x) ни аниқлаш мумкин бўлади.



7-расм. Кольрауш кўприги:

- R_x - ўрганилаётган эритма қаршилиғи,
- R_1 - қиймати маълум қаршилик (доимийлик),
- R_2 - *ав* реохорднинг *св* қисми қаршилиғи,
- R_3 - реохорднинг *са* қисми қаршилиғи.

Амалда кондуктометрияда муайян система (эритма) электр ўтказувчанлигини маълум температурада топиш зарур бўлади. Кўпинча, платина (Pt) метали билан қопланган электродлар билан ишлашга тўғри келади. Бунинг учун платинанинг водородхлориддаги 3 фоизли ва қўрғошин ацетатнинг 0,02-0,03 фоизли эритмаларидан фойдаланилади. Ўлчаш олиб бориладиган идиш, электродлар билан бирга юқоридаги эритма билан тўлдирилади ва ундан доимий ток ўтказилади. ҳар минутда кутбларни алмаштириб 5-10 минут давомида электролиз қилинади.

Шуни ҳам таъкидлаш жоизки, эритмалар электр ўтказувчанликлари, хусусан эквивалент ёки солиштирма электр ўтказувчанликни аниқлашда даставвал, кондуктометрик идишнинг ўзига хос доимийлигини ҳам ҳисобга олиш зарур бўлади. Бунинг учун тажриба ўтказиладиган идиш калибрланади. Шу мақсадда калийхлорид тузи (KCl) эритмасидан фойдаланилади. Қуйидаги жадвалда калийхлорид тузининг ҳар хил концентрацияли эритмалари учун турлича температурадаги электр ўтказувчанлиги қийматлари келтирилган.

Тажриба ўтказиладиган қурилма доимийлигини аниқлаш учун маълум концентрацияли калийхлорид тузи эритмасини термостатга жойлаштириб, муайян тепературада, “Кольрауш кўприги” мосламасидан фойдаланиб, электр ўтказувчанлик ўлчанади. 1-жадвалда кўрсатилган, тегишли

концентрациядаги эритма солиштира электр ўтказувчанлиги қийматлари ёрдамида кондуктометриқ титрлаш қурилмасининг доимийлиги (K) қуйидаги тенглама билан топилади: $K = R_x \cdot \chi = \frac{\chi}{W_x}$

1-жадвал

Калий хлорид (KCl) эритмасининг ҳар хил концентрация ва температурадаги солиштира электр ўтказувчанлиги

Температура, °C	Солиштира электр ўтказувчанлик (χ) $ом^{-1}$, $см^{-1}$, 10^2		Температура, °C	Солиштира электр ўтказувчанлик (χ) $ом^{-1}$, $см^{-1}$, 10^2	
	1 н KCl эрит.	0,1 н KCl эрит.		1 н KCl эрит.	0,1 н KCl эрит.
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

Кондуктометриқ титрлаш усулида анализ олиб борилганда, тажриба учун масалан, эритмалар тайёрланганда, ишлатиладиган эритувчи модда - сув сифатига ҳам катта эътибор бериш керак. Хусусан, бидистиллатдан фойдаланиш мақсадга мувофиқ. Анализда қўлланиладиган сувнинг солиштира электр ўтказувчанлик кўрсаткичи, яъни $\chi = 2 \cdot 10^{-6} \text{ ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ атрофида бўлиши керак. Эритма концентрацияси маълум меъёردа, юқори ҳам эмас, паст даражада ҳам бўлмаслиги зарур.

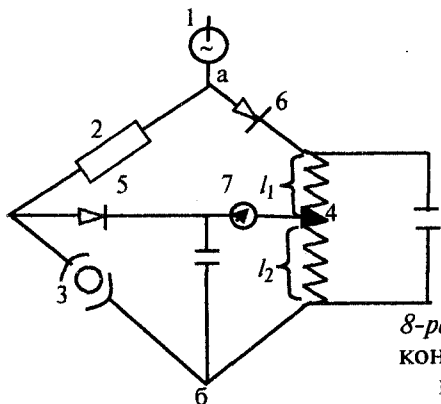
Кондуктометриқ титрлаш усулининг “юқори частотали титрлаш” тури ҳам мавжуд. Бу усули билан анализ ишлари бажарилганда, текшириладиган эритма юқори частотали электр майдонига жойлаштирилади. Эритмадаги ионлар оддий частотали ўзгарувчан электр токи таъсирида, одатда, бир маромда тебранма ҳаракатда бўлиши аниқ. Агар ток частотаси ортса, сўзсиз, тебраниш чегараси борган сари тораийб, пировард - оқибатда қўзғалмас ҳолатда бўлиши муқаррар. Юқори частотали электр таъсирида, эритмадаги ионлар маълум даражада деформацияланиши, шакли ўзгариши ҳам мумкин. Ана шундай пайтда ионларнинг “деформацион қутбланиши” кузатилади. Бундан ташқари қутбланган молекулалар юқори частота таъсирида ўз ўқи атрофида айланиши мумкин ва бу ҳолат ориентацион қутбланиш дейилади. Ана шундай икки хил ҳолатларда,

эритмадаги зарядланган ион (заррача) ларининг маълум даражада ўзаро силжишлари, яъни жуда қисқа вақт оралиғида электр токи (оқими) пайдо бўлиш ҳолати кузатилади.

Таъкидлаш жоизки, юқори частотали электр токи ёки майдони таъсирида, нафақат ионларнинг қутбланиши ва уларнинг электр токини ўтказиш, балки мазкур эритманинг диэлектрик хосса ва магнитга мойиллик кўрсаткичларига ҳам таъсир қилади. Шу сабабдан ҳам, юқори частоталик кондуктометрик титрлашни қўллаганда, эритма электр ўтказувчанлиги билан бир қаторда унинг диэлектрик ва магнитга мойиллик кўрсаткичлари ҳам ўзгаришларини баҳолаш мақсад қилиб қўйилди.

Юқори частотали титрлаш қурилмасида энг муҳим востита юқори частотали тебранишни ҳосил қиладиган генератор ҳисобланади. Тажрибалар ўтказиб шу нарса аниқланганки, эритманинг эквивалент нуқтасини 25-30 Мгц частотали электр ток воситасида нисбатан осон топиш мумкин. 8-расмда юқори частотали кондуктометрик титрлаш воситасининг схемаси кўрсатилган, у “Кольрауш кўприги” га ўхшайди. Тажриба вақтида, схемада кўрсатилган қурилманинг а, б қисмларига юқори частотали ток берилади. Унинг бир елкасида тажриба олиб бориладиган идиш (3-ячейка) ва I_2 -реостат қисми жойлашган, иккинчи елкасида эса, қаршилиқ (2) ва реостатнинг I_1 қисми бор. Компенсация пайтида а ва б (қурилма қисмлари туташ) нуқталарнинг потенциаллар қийматлари бир-бирига тенг бўлади, яъни схеманинг диагоналидан ток ўтмайди. 7-микроамперметрдан 5 ва 6 диодларда тўғрилланган ток ўтади.

Мазкур қурилма воситасида кондуктометрик титрлашни икки усулда амалга ошириш мумкин: реостат (4) сурғичи маълум бир ҳолатда қўзғатилмасдан ушлаб турилиб, микроамперметрни кўрсатиши орқали ёки микроамперметрни бошланғич (“О”) кўрсаткичга келтирилиб, реостатнинг I_1 ва I_2 қисмлари қийматларини аниқлаш орқали олиб борилади. Иккала ҳолатда ҳам титрантнинг ҳажми билан ток кучи ёки реостатнинг I_1 ва I_2 қисмлари қийматлари нисбати орасидаги ўзаро боғлиқлик диаграммасидан эквивалент нуқта, яъни титрлаш нуқтаси топилади.



8-расм. Юқори частотали кондуктометрик титрлаш қурилмаси схемаси

Кондуктометрик титрлаш усули билан, шунингдек, кислота ва асосларнинг электр ўтказувчанлигини аниқлаб, уларнинг диссоциацияланиш (эритмада ионларга ажралиш) константаларини ҳам топиш мумкин. Шу каби тажрибалар қуйидагича амалга оширилади: даставвал, кучсиз асос (масалан, NH_4OH) нинг ҳар хил концентрацияли масалан 0,0001-0,1 г.экв/л оралиғида эритмалари тайёрланилиб, уларнинг эквивалент электр ўтказувчанликлари ўлчанади. Бунда, албатта, эритувчи сифатида сувнинг ўзини электр ўтказувчанлиги ҳам ҳисобга олинади. Ўрганилаётган эритма учун маълумотномаларда бериладиган ионлар электр ўтказувчанликлари қийматларидан фойдаланиб, чексиз эквивалент электр ўтказувчанлик (λ_∞) топилади.

Ҳар бир концентрацияли эритма учун муайян (ўрганилаётган) модданинг электролитик диссоциацияланиш даражаси (α) аниқланилади. Бунинг учун тажрибада топилган эквивалент электр ўтказувчанлик қийматларидан фойдаланилади, яъни

$$\alpha = \frac{\lambda}{\lambda_\infty}, \text{ шундан сўнг } K = \frac{\alpha^2}{1-\alpha} \cdot C \text{ тенгламаси орқали дис-}$$

социация доимийлиги (K) қийматлари ҳисоблаб топилади.

Кондуктометрик усул ёрдамида, кам эрувчи чўкма ҳолдаги бирикмаларнинг эрувчанлик кўпайтмасини аниқлаш мумкин. Бунинг учун даставвал, ҳосил қилинган чўкмани ажратиб олиб, яхшилаб ювиб тозалангандан кейин, солиштирма электр ўтказувчанлиги χ_0 олдиндан аниқланган сувга солиб эритилади ва чўкма модда билан

тўйинган сувнинг солиштирма электр ўтказувчанлиги ϵ_3 топилади. Текширилаётган модда эритмаси учун чексиз эквивалент электр ўтказувчанлиги (λ_∞) қиймати (маълумотнома-жадвалдан олинган) дан фойдаланиб, эрувчанлик $S = \frac{1000(\epsilon_3 - \epsilon_0)}{\lambda_\infty}$ орқали ҳисоблаб топилади. Ўрнида таъкид-

лаш жоизки, бинар чўкмалар эрувчанлик кўпайтмаси (ϵK) $\epsilon K = S^2$ кўринишда белгиланади.

Хулоса қилиб ниҳоят таъкидлаш мумкинки, турли услубдаги кондуктометрик анализлар кимё саноати ва бошқа соҳалар, шу жумладан, озиқ-овқат саноати, қишлоқ хўжалиги маҳсулотлари (турли уруғлар, дон, пахта) намлигини, турли қайта ишлаш, турли хил тармоқ лабораторияларида модда ва маҳсулотнинг кўплаб физик-кимёвий кўрсаткичларини баҳолаш учун кенг қўлланилади. Улар билан, шунингдек, тупроқлар таркибида мавжуд тузлар миқдори, табиий сувларнинг минералланганлик даражаси ва ҳоказолар баҳоланади ҳам. Демак, кондуктометрик анализлар замонавий усуллар мажмуига киради.

Семинар машғулотлари мавзулари.

1. *Электрокимёвий анализ усуллари*нинг илмий асослари, анализ услуби.
2. Турли эритмаларнинг электр ўтказувчанлик кўрсаткичлари, турлари (солиштирма, эквивалент ва б.).
3. Кондуктометрик анализ усуллари. Кондуктометрик титрлаш.
4. Кимёвий моддаларнинг электролитик диссоциацияланиши асослари.
5. Эритмаларнинг электр ўтказувчанлик кўрсаткичлари.

Таянч илмий ибора ва атамалар.

Электрокимёвий ўзгариш ва жараёнлар; Моддаларнинг электрокимёвий анализи; физик тушунча, қонуният ва қонунлар; Ток кучи, кучланиш ва частота; сарф қилинган ток миқдори; электр ўтказувчанлик; солиштирма ва эквивалент электр ўтказувчанлик; ўтказгич (эритма) электр қаршилиги; Кондуктометрия; Кондуктометрик титрлаш; эквивалент ёки титрлаш нуқтаси; титрлаш чизиғи; ион (водород иони - H^+) ҳаракатчанлиги; диссоциацияланиш даражаси ва доимийлиги (константаси); Уинстон кўприги; Кольрауш кўприги; Реостат; Реохорд; электр потенциали; юқори частотали титрлаш; ионлар қутбланиши; чўкма эрувчанлик кўпайтмаси; чексиз электр ўтказувчанлик.

Билим назорати учун рейтинг саволлари.

1. Моддаларнинг электрокимёвий хоссалари ва электр токи таъсирида ўзгаришини изоҳлаб беринг?
2. Неча хил электрокимёвий анализ усуллари мавжуд? улар қандай номланади?
3. Электрокимёвий анализ асосларини қандай қонунлар ташкил қилади?
4. Қандай кимёвий бирикмалар эритмалари ўзларидан электр тоқини ўтказида ва бунинг негизиди нималар ётади?
5. “Электролитик диссоциация” дегани нима ва у қандай кўрсаткичлар билан ҳарактерланади?
6. Неча хил электр ўтказувчанлик мавжуд? ҳар бирини шарҳлаб беринг.
7. “Кондуктометриқ анализ” усули негизиди нималар ётади? Бундай анализнинг нечта тури бор?
8. “Кондуктометриқ титрлаш” усули, “титрлаш чизиғи”, “титрлаш нуқтаси” ва бошқа тегишли илмий тушунчаларни изоҳланг.
9. Кимёвий моддалар эритмаларнинг “электр ўтказувчанлиги” кўрсаткичларини тажрибада аниқлаш қандай тартибда амалга оширилади?
10. “Уинстон кўприги” ва “Кольрауш кўприги” каби кондуктометриқ анализ ўтказиш воситалари ҳақида нима биласиз?
11. Юқори частотали кондуктометриқ титрлаш усули ва унга тегишли қурилма хусусида маълумот беринг.

КУЛОНОМЕТРИК АНАЛИЗ УСУЛИ

4.1. Умумий маълумотлар

Турли хил бирикмаларни анализ қилишда кенг миқёсда қўлланадиган электрокимёвий усуллардан яна бири — кулоно-метрик анализ усулидир. Унинг негизида, одатда, текшири-ладиган модда эритмасининг электролиз жараёнига учратилиши ётади. Бунда электр токи таъсирида қарама-қарши зарядли ионларга парчаланадиган муайян кимёвий бирикманинг оксидланиш-қайтарилиш реакциясига учраши кузатилади. Тажрибада ҳосил бўладиган янги тур моддалар билан биргаликда, электролиз жараёни вақтида сарф бўлган электр токи миқдори аниқланади.

Кулонометрик анализ ишларини бажаришда Фарадей қонунига биноан олинган:

$$(1) \quad M = \frac{I}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot \mathcal{Z} \cdot t \quad \text{ёки} \quad M = \frac{I}{F} \cdot \frac{A}{n} \cdot Q$$

фойдаланилади. Мазкур тенгламалардаги кўрсаткичлар куйидаги моҳиятга эга, яъни: M - анализ қилиб топиладиган кимёвий элемент (ёки унинг иони) миқдори, g ; $F = 96500 \text{ Кл}$ (Фарадей сони); A - аниқланадиган элемент атом массаси; n - элемент ёки ионнинг электрокимёвий оксидланиш ёки қайтарилиши вақтида иштирок этадиган электронлар сони; \mathcal{Z} - ток кучи, A ; t - электролиз жараёнига кетган вақт, $сек$; Q - электролиз жараёни учун сарф бўлган электр миқдори, $к$.

Юқоридагилардан шундай хулосага келиш ҳам мумкин: агар электролизга учрайдиган эритма концентрацияси ёки аниқроғи ажралиб чиққан модда миқдори ҳамда сарф қилинган электр токи миқдори маълум бўлса, у ҳолда юқоридаги тенгламалардан оксидланиш-қайтариш реакциясида қатнашадиган электронлар сонини ҳисоблаб топиш мумкин. Бу бевосита, яъни “тўппа-тўғри Кулонометрик усул” ҳисобланади. Мазкур келтирилган тенгламалар орқали, шунингдек, Кулонометрик анализ усулининг сезгирлик (аниқлик) даражасини ҳам баҳолаш қийин эмас. Бунга куйидаги мисолдан ҳам ишонч ҳосил қилса бўлади:

фараз қилайлик, 20 минут давомида электролиз жараёни амалга ошиб кумуш ионлари ҳосил бўлсин. Бунда кумуш ионининг қайтарилиш реакцияси, яъни $Ag^+ + e \rightarrow Ag^0$ амалга ошади. Агар 10^{-6} А ток сарф бўлса, 1 мкг ($10^{-6}г$) соф кумуш метали ҳосил бўлади.

Ҳозирги фан-техника ниҳоятда ривож топган даврда жуда кучсиз ($10^{-7} - 10^{-8}$ А) тоқларни ўлчайдиган электр асбоблари - гальванометрлар яратилганини ҳам таъкидлаш мумкин. Бу ва бошқа ютуқларни эътиборга олиб, шундай хулоса қилиш мумкин: кулонометрик усул текшириладиётган ҳар қандай кимёвий модданинг 100, ҳатто, 1000 мкг миқдоридан кам улушини ҳам аниқлаш имкониятига эга. Ана шундай ҳолатдан келиб чиқиб ҳам қайд қилиш зарурки, кулонометрик анализ олиб борилганда электр тоқининг фақат электрокимёвий жараён учун сарф бўлишига, яъни бошқача ҳар хил қўшимча жараёнларни амалга ошмаслигига асосий эътиборни қаратмоқ керак.

Кулонометрик усул воситасида хилма-хил электрокимёвий жараёнларни таҳлил этиш мумкин. Кўп анализларда, моддаларни оксидланиш-қайтарилиш реакцияларига учратиб, (айниқса, металл катионлари қайтарилиши билан), соф металллар содир қилинади, аниқроғи, ажратиб олинади. Мазкур усул билан амалда мис (Cu), қўрғошин (Pb), кадмий (Cd), висмут (Bi) каби кўплаб турдаги металлларни тутган бирикмалар анализлари самарали амалга оширилади. Бунда, симобли электродлардан (катод) кўп фойдаланилади. Чунки симоб амальгамасининг ҳосил бўлиши бир талай металлларнинг электролитик ажратилишини анча осонлаштиради. Иккинчи томондан эса, соф симоб металида водород гази (H_2) нинг ажрალიши ниҳоятда қийинлиги сабаб, сувли эритмаларда сув молекулалари электролизи (парчаланиши) ҳам амалга ошмайди.

Дарҳақиқат, юқорида кўрсатилган усул ёрдамида ҳар хил металл катионлари аралашмаларини анализ қилиш мумкин. Шунинг ҳам таъкидлаш жоизки, текшириладиган муайян эритма кулонометрик анализда электролизга учраганда, даставвал, электромусбат элемент (металл) лар, ундан кейин электроманфий элементларни ажратиш мумкин бўлади.

Бошқа бир турдаги кулонометрик анализларда дастлаб, электролиз натижасида ажралган (қайтарилган) металлларни

эритмадаги анодда оксидлаш қўлланилади. Бунда сарф бўлган ток миқдорини аниқлаш усулнинг асосий вазифаси ҳисобланади. Одатда, $Me \rightarrow Me^{n+} + ne$ жараёни бўлади, албатта.

Кулонометрик анализнинг яна шундай турлари ҳам мавжудки, улар воситасида бир вақтнинг ўзида эритмадаги ионларни оксидлаш ва қайтариш реакциялари, яъни $Me^{n+} + me \rightarrow Me^{(n-m)+}$ орқали амалга оширилиб, олинган натижалар таҳлил қилинади. Аниқ мисол келтирамиз: 2 валентли темир (Fe^{++}) 3 валентликкача (Fe^{+++}) оксидлаб аниқланилади, яъни $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e$. худди шунингдек, мишъякни аниқлаш ҳам AsO_2^- ионларининг AsO_4^{3-} кўринишигача оксидлашига асосланган.

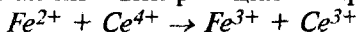
Юқоридагидек услубда уран, ванадий, хром, сурьма каби қатор металлларнинг ионларини ҳам кулонометрик анализ пайтида оксидланиш-қайтарилиш реакцияси асосида аниқлаш мумкин. Булардан ташқари, кўплаб органик моддалар ҳам, масалан аскорбин ва пикрин кислоталари, новокаин, оксихинолин ва ҳоказоларнинг электрокимёвий оксидлаш ва қайтариш жараёнларига учратилиб ҳам ўрганилади.

Барча кулонометрик анализларда электр токи фақат текшириляётган модданинг оксидланиш ва қайтарилиши учун сарф бўлиши керак. Айрим ҳолларда, аниқланаётган модда ва электрокимёвий реакциялар туфайли содир бўладиган бирикмаларнинг ўзаро таъсирлашуви ҳам кузатилиши мумкин. Бундай пайтда электролизни, эритмада аниқланиши керак бўлган модда ионларидан фарқли, лекин оксидланиш-қайтарилиш реакцияси осон кечадиган ионлар иштирокида ўтказилади. Мисол учун, Церий (Ce) ионлари анализини уч валентли темир ионлари иштирокида кулонометрик аниқлашни олиб кўрайлик.

Кулонометрик анализ пайтида электрокимёвий жараён ва бунда амалга ошган оксидланиш-қайтарилиш реакциялар туфайли, 4 валентли церий (Ce^{4+}) 1 та электрон қабул қилиб, 3 валентли ҳолатгача қайтарилади: $Ce^{4+} + e \rightarrow Ce^{3+}$. Реакция давомида Ce^{4+} узлуксиз камайиб, шу билан боғлиқ ток ўтиши ҳам қийинлаша боради. Агар эритмада Fe^{3+} ионлари бўлмаса, катодда анализ натижасига салбий таъсир қилувчи водород ионининг қайтарилиш реакцияси амалга

ошиши мумкин: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$. Бунинг оқибатида эса, эритмадан ўтган ток орқали эритмада мавжуд бўлган Церий (Ce) ионларининг аниқ миқдорини анализ қилиш имкони бўлмайди. Демак, системада Fe^{3+} бўлиши шарт. Шуни таъкидлаш керакки, H^+ га қараганда, Fe^{3+} ионлари анча енгил қайтариш реакциясига учрайди. Натижада, сувнинг парчаланиши (электролизи) ва водород газини ажратиб олиш кузатиб борилади, демак, реакция (жараён) га ортиқча электр токи сарф ҳам бўлмайди.

Хулоса қилиш мумкин: мазкур шароитда кулонометрик анализ ўтказилганда катодда $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ бўлади. ҳосил бўладиган Fe^{2+} ионлар эса, дарҳол система (эритма) даги Ce^{4+} ионлари билан кимёвий реакцияга киришади:



Демак, бир вақтда оксидланиш-қайтарилиш реакцияси амалга оширилади. Бунда сарф бўлган токнинг миқдори Ce^{4+} ионларининг қайтарилишига доим муттаносиб. Fe^{3+} ионлари эса, мазкур шароитда катоддаги электронларнинг Ce^{4+} ионларига етказилиб берилишида воситачи вазифасини бажаради.

Юқорида баён қилинган фикрлардан шу нарса ҳам, маълумки, бўляптики, эритмада мавжуд бўлган Fe^{2+} ионлари эритмага махсус қўшилмаган. У кулонометрик анализ пайтида амалга ошадиган электрокимёвий оксидланиш-қайтарилиш жараёнлари натижасида содир бўлади. Шунинг учун ҳам бу усулни кулонометрик титрлаш деб юритилади. Амалда мазкур усулдан кенг фойдаланилади.

Кулонометрик титрлашнинг одатдаги титрлаш усулидан фарқланадиган кўп томонлари бор. Жумладан, бу усул билан анализ ишлари олиб борилганда, олдиндан ишчи эритма тайёрлаб, унинг концентрациясини аниқлаш каби ишларга эҳтиёж қолмайди. Шунингдек, оддий шароитда титрлаш мумкин бўлмайдиган моддаларни кулонометрик титрлаш орқали нисбатан тез ва аниқ таҳлил қилиш мумкин. Ҳар хил оксидловчи моддаларни 2 валентли қалай (Sn^{2+}), 1 валентли мис (Cu^+), 2 валентли хром (Cr^{2+}) ионларини эритмада генерациялаб, осон аниқласа бўлади. Хусусан, қайтарувчи компонентлар, яъни 3 валентли мышьяк (As^{3+}) ва сурма (Sb^{3+}), 2 валентли темир (Fe^{2+}), 1 валентли таллий (Tl^+) кабиларни титрлашда эритмада генерацияланган бром,

йод, ферриционид ва шунга ўхшаш моддалар жуда қўл келади.

Яна таъкидлаш мумкинки, қайтариш потенциаллари ҳар хил қийматда бўлган ва амалга ошадиган элетролиз жараёнининг тугабини аниқ белгилаш мумкин бўлган эритмалар таркибидаги оксидловчи ёки қайтарувчи моддалар аралашмасини ҳам одатда кулонометрик титрлаш усули билан нисбатан енгил аниқланади.

Кулонометрик анализ қилишда электрохимёвий жараёнга амалда сарф бўлган электр токи миқдорини аниқ топиш талаб қилинади. Бу жараённи турли усуллар орқали амалга ошириш мумкин.

1. Кулонометрлар ёрдамида ўлчаш. Электр миқдорини ўлчаш кулонометрлари ҳар хил кўринишда: миқдорий, ҳажмий, титрлаш типиди бўлади ва уларнинг ҳаммаси электролиз ўтказиш ячейкасига кетма-кет уланади.

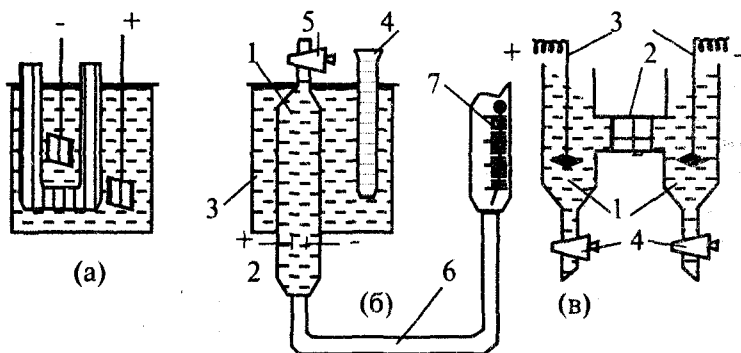
Бу кулонометрларнинг кўриниши 9-расмда келтирилган.

Одатда, “миқдорий” (а) кулонометр воситасида ўлчашлар олиб борилганда катод, электролиз пайтида енгил ажраладиган металл (масалан кумуш) тузи эритмаси солинган ғоваксимон деворли идишчага ўрнатилади. Анод ва катод пластинкалар ҳам шу металлдан тайёрланган бўлади. Бундай кулонометрда катодга ўтирган металлнинг оғирлиги сарф қилинган ток миқдорига муттаносиб бўлади.

“Ҳажмий” (б) кулонометрик анализ усули, одатда, электролиз жараёни натижасида эритмада газ моддаси ҳосил бўладиган ҳолатларда ишлатилади, масалан, H_2 ва O_2 содир бўлишида. Бунда ҳосил бўлган газларнинг ҳажмий миқдорлари сарф бўлган ток миқдорига боғлиқдир. “Ҳажмий” (б) кулонометрда платина электродлар ковшарланган ва бюретка (1) нинг туб қисмида жойлаштирилади. Электродли идиш (1) сув билан тўлғазилган анча катта идиш (3) нинг ўрта қисмида ўрнашган бўлиб, ундан унчалик узоқ бўлмаган оралиқда термометр (4) осиб қўйилган бўлади. Шунингдек, мазкур бюреткага резинали шланг (6) орқали калибрланган бюретка (7) бирлашган. (1) ва (7) лардаги суюқликлар баландликлари бир сатҳда сақланиб, электр токи ўтказилиб, электролиз жараёни амалга оширилади. Электрохимёвий жараён тугагандан кейин, кран (5) буралиб, ҳосил бўлган газ чиқарилади, бир вақтнинг ўзида,

бюретка (7) кўрсатувиға биноан газ ҳажми қайд қилинади. Бунда аниқланган газ ҳажми, нормал шароитга келтирилган ҳолда, тегишли ҳисоб-китоб ишларида фойдаланилади ва ниҳоят сарф бўлган электр токи миқдори ҳам топилади.

Маълумки, одатда нормал шароитда 96500 Кл (Фарадей сони) миқдорда ток сарфланганда, сув электролизи натижасида 11,2 л водород (H_2) ва 5,6 л кислород (O_2) газлари, жами 16,8 л газ аралашмаси ҳосил бўлади. Ана шуни ҳисобга олиб, 1 кл ток сарф бўлганда 0,1737 л газ ҳосил қилинишини ҳам билиб олиш қийин эмас. Демак, анализ давомида умумий сарф бўлган электр токи миқдорини оддий арифметик амаллар билан аниқлаш қийин эмас, албатта.



9-расм. Кулонометрик восита турлари
(а) миқдорий: (б) ҳажмий: (в) титрловчи

“Титрловчи” (в) кулонометрик анализ моҳиятини ванадил иони (VO^{2+}) нинг ванадилсульфат эритмаси шароитида оксидланиши асосида англаб олиш мумкин. Бунда: $VO^{2+} + 2H_2O \rightarrow VO_3^- + 4H^+ + e$ кузатилади. Ана шундай электрокимёвий оксидланиш натижасида ҳосил бўлган ванадат (VO_3^-) ионининг миқдори фенолантранил кислотаси (индикатор) иштирокида темир - II - сульфат ($FeSO_4$) тузининг эритмаси билан титрлаб топилади. Таъкидлаш ўринлики, нормал шароитда сарф бўлган 96500 Кл электр токи 1000 мл ҳажмдаги темир - II - сульфат тузининг 1 н эритмасига эквивалентдир: 1 Кл токка 0,1 н. ли эритманинг 0,104 мл ҳажми тўғри келади.

Айнан ванадий билан боғлиқ тажрибаларга мўлжалланган “Титрловчи” Кулонометр курилмасининг схемаси 9-расм (е) да кўрсатилган. Ғоваксимон тузилишдаги шиша тўсиқ (2) билан ажратилган идиш (1) нинг иккала қисми ҳам ванадил сульфат тузининг 0,02 н эритмаси билан тўлдирилади. Эритмага туширилган платина электродлар (3) электролиз олиб бориладиган идиш билан кетма-кет ток манбаига уланади. Электролиз жараёни ўтказилиб тугагандан сўнг, курилманинг анод ўрнашган қисмидаги эритма кран (4) воситасида конуссимон колбага қуйиб олинади ва темир - II - сульфат билан титрланади.

2. Ток кучи ўзгармас бўлганда қўлланиладиган кулонометрик анализ. Мазкур усулда электролиз жараёни амалга оширилиши пайтида ток кучи ўзгармас ҳолда сақланади, жараённинг бажарилиш вақти секундомер билан аниқ ўлчанади. Сарф бўлган ток миқдори $Q=It$ орқали аниқланилади.

Ўрганиладиган модданинг жуда кичик миқдорини аниқлаш керак бўлганда мазкур усулдан фойдаланиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Унинг сезгирлиги анча юқори. Электр занжирида ток кучини доимий сақлаш учун электролиз жараёни ўтказиладиган идишга, кетма-кет равишда, 10000-25000 Ом юқориомлик қаршилик ўланади. Ток манбаи кучланиши 100-200 вольт оралиғида. Электролиз бўладиган системада эритмада мавжуд бўлган ионлар концентрациясининг ток таъсирида ўзгариши билан электродларнинг кучланиши ҳам ортади. Лекин бу, ток манбаи кучланишини айтарлик даражада ўзгартирмайди, чунки у жуда оз қийматни ташкил қилади. Шу сабабдан ҳам, электролиз давомида системада ток кучи ўзгармас ҳолда бўлади.

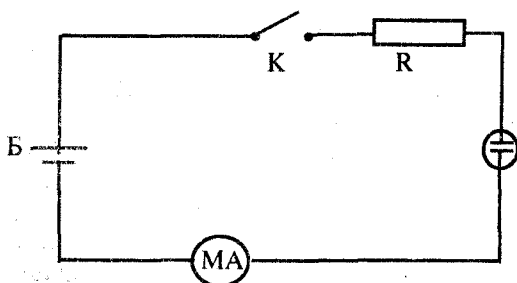
4.2. Кулонометрик анализ усули бўйича ўтказиладиган амалий тажрибалар ва уларни бажариш тартиби

Мисол сифатида, 2 хил тажриба иш тартибини кўриб чиқамиз. **Икки валентли темир (Fe^{2+}) ионларининг электролитик генерацияси ва хромат ионларини кулонометрик титрлаш.** Мазкур иш бажарилганда электролиз жараёни ток кучи ўзгармас ҳолда ўтказилади. Бунда, дастлаб, катодда Fe^{3+} ионлари электрохимиявий қайтариледи, яъни: $Fe^{3+} + e \rightarrow Fe^{2+}$ ҳосил бўлган Fe^{2+} ионлари бихромат анионлари таъсирида 3 валентликкача оксидланади: $Cr_2O_7^{2-} + 6Fe^{2+} +$

$14H^+ \rightarrow 2Cr^{3+} + 6Fe^{3+} + 7H_2O$. Кўриниб турибдики, бунда Хром иони қайтарилиб, 3 валентлик ҳолатига келади. Амперметр кўрсатишига қараб ёки индикатор модда-фенилантранил кислотасини таъсир эттириб, хром ионининг тўла қайтарилганига ишонч ҳосил қилса бўлади.

10-расмда 2 валентли темир иони генерацияси ҳамда хром ионларининг тўла қайтарилишини таъминлайдиган кулонометрик усул мосламасининг схемаси кўрсатилган.

Бунда ишлатиладиган электродларнинг иккаласи ҳам бир хил - платинали электродлар эритмага туширилган бўлади. Жумладан, 5 фоизли калийсулфат (K_2SO_4) тузи эритмасига анод туширилиб, бунда фойдаланиладиган идиш деворлари говакли тузилишдаги материалдан тайёрланган бўлишини таъкидлаш зарур. У катод электроди ўрнашган нисбатан катта ҳажмли бошқа идишга жойлаштирилади, Катодли катта идишга анализ қилинадиган эритма қуйилади ва электролизга учратилади.



10-расм. Fe^{2+} генерацияси ва хромат ионларини қайтарилиши бажариладиган кулонометрик титрлаш мосламасининг схемаси

Тажриба ўтказиш тартиби қуйидагича: электролиз ўтказишга мўлжалланган нисбатан катта ҳажмли идишга 10-15 мл миқдорда 0,001 н калийбихромат ($K_2Cr_2O_7$) тузининг сувли эритмаси, 12 мл 18 н сульфат кислотаси (H_2SO_4), 10 мл 85 фоизли фосфор кислотаси (H_3PO_4), 5 мл 0,6 н темираммоний эритмалари ва 3-4 томчи 1 фоизли фенилантранил кислота (индикатор) аралашмаси солинади. Унга туширилган катод электроди тўла ботирилган ҳолда бўлиши учун, зарур бўлганда, сув қўшилиши ҳам мумкин. Айнан шу система ичига, юқорида кўрсатилганидек, ўзида анод элек-

тродини тутувчи 5 фоизли калийсульфат эритмаси солинган идиш жойлаштирилади. Ана шундай қурилмага ток берилиб электрохимий жараён (электролиз) амалга оширилади.

Тажриба бошланишидан аввал идишдаги аралашма системага магнитли аралаштиргич билан 1-2 мин. давомида ишлов берилади. Электр токи берилиши биланоқ, секундомер воситасида, электролиз жараёни вақти бошланиши аниқ белгиланади. Расмда кўрсатилган миллиамперметр (МА) кўрсатган ток кучи дафтарчада қайд қилинади. Таъкидлаш жоизки, мазкур эритмага 3-4 томчи индикатор (фенилантринил кислотаси) қўшилгани сабаб, у бинафша рангда бўлади. Шу ранг йўқолгунга қадар ток ўтказилиб тажриба давом этиши керак. Бинафша ранг йўқолиши электрохимий реакциялар тўла амалга ошганлигини кўрсатади. Демак, ишчи дафтарда тажриба ўтган вақт ҳамда миллиамперметр кўрсаткичи ёзиб қўйилади.

Агар анализ учун ишлатиладиган модда эритмаси олдиндан бирор бир ранга бўялган бўлса, у ҳолда, индикатор қўшилмайди. Айнан шундай ҳолатларда ўрганиладиган системага қўшимча, микроэлектродлар воситасида, кўзгули гальванометр уланиб, сўнгра тажриба ўтказилади. Микроэлектродларда 0,05-0,1 вольт оралиғида кучланиш бўлишига эътибор бермоқ керак. Кўзгули гальванометр кўрсаткичи системадаги хромат ионлар тўла-тўқис электрохимий қайтарилиб бўлгандан кейингина нуль ҳолатдан четланади.

Юқорида баён қилинган ҳар икки тур тажрибадан кейин, олинган натижалар; тенглама (1) дан фойдаланган ҳолда, ҳисоб-китоб қилинади. Жумладан, хром ионлари учун,

$$M_{Cr^{3+}} = \frac{52,0 \cdot Z \cdot t}{3 \cdot 96500} \text{ деб ёзиш мумкин. Бунда: } M_{Cr^{3+}} -$$

аниқланиши керак бўлган хром иони миқдори, g ; 52 хром элементи (Cr) нинг атом массаси; 3 - хром ионини қайтарилишида иштирок этадиган электронлар сони; Z - ток кучи (миллиампер-метр кўрсаткичи), 96500 Кл , - бу Фарадей сони, t - электролиз вақти.

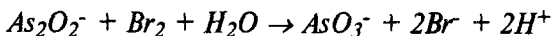
Бром электрогенерацияси орқали арсений (мишъяк) ионларини кулонометрик титрлаш. Ушбу тажрибани ўтказиш тартиби бундан олдингига жуда ўхшаш. Фарқи - говаксимон нисбатан кичик ҳажмли идишга катод электроди жойлаш-

тирилиб, анализ олиб бориладиган асосий идишда анод бўлади.

Даставвал, 3-4 фоизли Калий бром (KBr) тузи эритмасини тайёрлаб, сўнгра 1 г аммоний хлорид (NH_4Cl) қўшиб эритилади. Ана шу тарзда тайёрланган эритма билан катод жойлашган (ғоваксимон деворлари бўлган) нисбатан кичик идишча тўлдирилади.

Анод электроди бўлган, кулонометрик титрлаш ўтказиладиган асосий идишга 100 мл ҳажмда текшириладиган эритма солиб аралаштириб турилган ҳолатда, таркибида 1-3 мг оралиғида арсений оксиди (As_2O_3) ни тутган натрий арсенит ($Na_2As_2O_3$) тузи эритмаси қўшилади. Ана шу тарзда тайёрланган аралашлма тажрибага учратилади.

Электрохимёвий жараён бошланиши билан, анодда соф ҳолда ажралган бром $2Br^- \rightarrow Br_2 + 2e^-$ эритмадаги арсенит ионлари (As_2O_3) билан ўзаро таъсирлашади, яъни



Кўриниб турибдики, арсенит иони оксидланиб арсенатга айланади. Бу жараён охирига боргач, анодда яна соф ҳолда бром газ (Br_2) хосил бўла бошлайди. Шундай қилиб, системада Br_2/Br^- оксидланиш-қайтарилиш асососида микроэлектродлар орқали эритмадан ток ўта бошлайди. Буни кўзгули гальванометр стрелкасининг нуль кўрсаткичидан силжиши билан пайқаш мумкин. Айнан шу ҳолат электролиз охирига етганлигини кўрсатади. Шу пайтда секундомер тўхтатилиб миллиамперметрнинг кўрсатиши ёзиб олинади. Анализ натижалари, ҳудди юқоридагидек, ҳисоб қилинади:

$$M_{As_2O_3} = \frac{197,82 \cdot 3 \cdot t}{4 \cdot 96500}$$

Семинар машғулоты мавзулари

- 1 Кулонометрик анализнинг илмий асослари.
- 2 Кулонометрик титрлаш усуллари
- 3 Кулонометрик анализга оид айрим амалий (лаборатория) тажриба ишлари.

Таянч илмий атама ва иборалар

Электрохимёвий жараён; электролиз; оксидланиш - қайтариш реакцияси; микроамперметр; электрод ва микро электрод; симоб амалгамаси; кулонометрик титрлаш; Кулонометрик "миқдорий" ҳажмий "ва" титрловчи" воситалар; ғоваксимон тузулма; ўзгарувчан

ва ўз-армас токга асосланган кулонометрик анализлар; ион генерацияси; Сарфланган электр токи-ток миқдори”

Билим назорати учун рейтинг саволлари

1. Кулонометрик анализнинг илмий асослари тўғрисида нима биласиз?
2. Неча тур кулонометрик анализ мавжуд?
Улар бир - бирдан қандай фарқланади?
3. Кулонометрик анализ негизида қандай электрохимёвий реакциялар ётади?
4. Оддий титрлашдан Кулонометрик титрлаш усулининг фарқи нимада?
5. Кулонометрик анализда катта эътибор бериладиган қандай омиллар бор? нимага кўпроқ аҳамият бериш зарур?
6. Анализ вақтида сарф бўладиган электр токи миқдорини аниқлаш қандай усуллари мавжуд?
7. Кулонометрик анализ усулининг “сезгирлик даражаси” нима? У қандай аниқланилади?

ПОЛЯРОГРАФИЯ УСУЛИ

5.1. Усулнинг мазмун-моҳияти ва айрим умумий тушунчалар

Маълумки, “поляр” - “кутб” дегани. Мазкур электро-кимёвий анализ “усулида «кутбланиш» жараёнидан фойдаланилади. Бошқача ифодаланганда, полярографик анализ усули электролит эритмалардан электр токи ўтказилганда эритмадаги кимёвий модда молекулаларининг кутбланишини ўрганишга асосланган бўлиб, унда электродлар сифатида симоб устунлари ишлатилади.

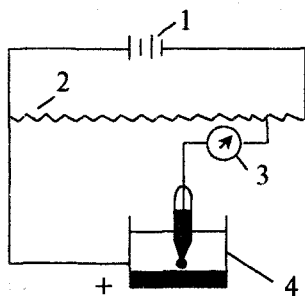
Полярография анализини 1922 йили Я.Гейровский кашф этган ва ҳозирги пайтда у моддаларни физик-кимёвий таҳлил ва тадқиқ қилишда кенг миқёсда қўлланилади. Мазкур усул билан, хусусан, электрод сиртида борадиган оксидланиш-қайтарилиш ва бошқа жараёнлар механизми, бир қатор муҳим электрокимёвий кўрсаткич ва доимийлар қийматлари, айрим электрокимёвий реакция (жараён)лар кинетикаси, комплекс бирикмалар ҳосил бўлиши, уларга оид физик-кимёвий кўрсаткичлар ва бошқа кўп илмий-амалий вазифалари ўз ечимини топади. Шунинг ҳам алоҳида таъкидлаш зарурки, полярографик анализ аналитик кимёда ҳар хил органик ва ноорганик моддаларнинг сифат-миқдорий таҳлилида энг муҳим замонавий усуллардан ҳисобланади.

Полярографик анализ, симоб электроди (катод) восита-сида, айниқса, қайтариладиган металл ионларини аниқлашда муҳим аҳамиятга эга. Бошқа кўплаб усуллардагидек, полярографик анализда ҳам, муайян эритмага электрод (катод ва анод)лар туширилади.

Бунда асосан симобли электродлар ишлатилади. Улардан бири, жумладан, катод вазифасини ўтайдиган электрод капиллярдан оқиб тушадиган симоб томчилари ўтайди. Иккинчи электрод (анод) эса, катта юза сиртига эга бўлган махсус идишга жойлаштирилган симобдан иборат.

Полярография анализ усулининг схемаси 11-расмда кўрсатилган. Унга кўра ўзгармас ток манбаи-аккумулятор (1) дан электр токи реостат (2) га узатилади. Симобли катод ва

анод электродлари, схемада кўрсатилгандек, реостат (2) билан бирлашган.



11-расм: Полярографик анализ схемаси 1-аккумулятор; 2-реостат; 3-галванометр; 4-симобли идиш (ячейка).

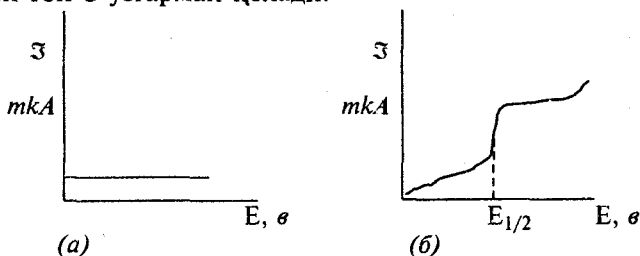
Мазкур усулнинг ўзига хос айрим илмий тушунчалари мавжуд, жумладан, симобли анод электродидан ўтган электр токи кучи билан ток кучланиши орасида ўзаро боғлиқлик бор. Полярографияда уни ҳарактерлайдиган чизиқ (диаграмма), эриган модда молекулалари қутбланишига боғлиқ бўлган ҳолда, қутбланиш вольт-ампер чизиги ёки *полярограммалар* деб аталади.

Қутбланиш жараёни, ўз навбатида, катод вазифасини ўтайдиган симоб томчисининг юқори ва қуйи қисмларида потенциаллар фарқи юзага келиши билан боғлиқ. Катод қутбланишда, катод томчи, анод эса юзали текислик кўринишида бўлиб, токнинг зичлиги катодда катта, анодда эса жуда кичик бўлади. Майдон кучланиши катоддаги томчиларни қутблантиришга ва эритмадан ток ўтишига сарф бўлади. Анодда эса қутбланиш жараёни деярли бўлмайди. Анод қутбланишида шунинг тескараси, яъни анод жуда кичик юзага, катод эса катта юзага эга бўлади. Бунда, албатта қутбланиш анодда содир бўлади.

Агар эритмада қайтариловчи ионлар бўлмаса, ток эритмадан ўтмайди ва қайтарилиш жараёни кузатилмайди, албатта. Бундай ҳолатда ток кучи ва кучланиш орасидаги боғлиқлик, 12-расмда ифодаланганидек, абцисса ўқига параллел чизиқ кўринишида бўлади.

Эритмада қайтариладиган ионлар мавжуд бўлса, потенциал маълум қийматга етганда (қайтарилиш потенциали), эритмадан ток ўтиб, ток кучи, 12(б)-расмда

кўрсатилганидек аввал бошда секин, E маълум қийматга етганда кескин кўтарилиб, кейинчалик E нинг ошиши билан ток I ўзгармай қолади.



12-расм: Полярограммалар кўриниши

Ток кучи билан кучланишнинг, диаграммадагидек, поғонали ўзаро боғлиқлик чизиғи **полярографик тўлқин** деб юритилади. I нинг “сақраб ўзгариши” турли ионлар (метал катионлари) да бир хил бўлмайди, яъни ҳар хил металллар учун E нинг турли қийматларида пайдо бўлиши мумкин.

Полярографик тўлқин чизиғининг ўртаси - кескин кўтарилган қисмининг ўртасига тўғри келадиган потенциал (E) $E_{1/2}$ билан ифодаланиб, у **ярим тўлқин потенциали** деб аталади. $E_{1/2}$ фақат қайтарилувчи ионлар табиатигагина боғлиқ бўлган доимийлик ҳисобланади. Одатда тажрибада уни аниқлаб, эритма тезда сифат анализ қилиниши мумкин. Таъкидлаш керакки деярли барча кимёвий элементлар учун ярим тўлқин потенциали ($E_{1/2}$) қийматлари маълум ва уларни махсус жадваллардан олиш мумкин.

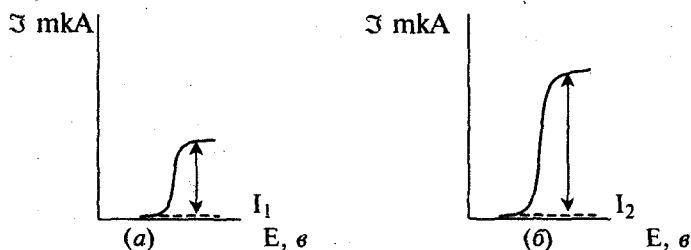
Полярографик миқдор анализларда “полярографик тўлқин” амплитудасининг эритма концентрациясига боғлиқлиги ҳисобга олинади. Бундан ташқари, тажриба вақтида барча ишлар маълум тартиб ва бир хил шароитда ўтказилишига эътибор қаратилади. Амалда аниқланадиган “чегаравий” - “диффузион” ток катталиги катод сиртида қайтариладиган ионлар концентрациясига тўғри пропорционал бўлади. Буни

$$I_d = 605 n D^{1/2} m^{2/3} t^{1/6} \cdot C = K C \quad (1)$$

тенглама (Илкович тенгламаси) дан ҳам кўриш мумкин. Бунда: n - ион валентлиги (ион қайтарилишидаги элек-

тронлар сони); D - ионнинг диффузия коэффициенти $\text{см}^2/\text{сек}$; m - 1 сек.да капиллярдан томчилаб оқиб тушган симоб миқдори, $\text{мг}/\text{сек}$; t - томчилар оқиб тушган вақт, сек ; C - қайтарилувчи ионлар концентрацияси $\text{ммол}/\text{л}$; I_c - чегаравий (ёки I_d -диффузион) ток кучи, мкА .

Чегаравий (диффузион) ток кучининг қайтариладиган ионлар концентрациясига боғлиқлигини қуйидагича тавсифлаш мумкин. Ток кучининг кичик қийматларида электрохимёвий жараён натижасида қайтарилган ионлар ўрни (концентрацияси камайиши сабаб) эритманинг бошқа қисмидаги ионларнинг катод томон диффузияси ҳисобига тўлдирилади. Шунга уйғун ҳолда, кучланиш ортиши билан ток кучи ҳам ортади ва полярографик тўлқин чизиги тик кўтарилиб кетади. Ток кучи қийматининг маълум даражасида катодда ионларнинг қайтарилиши, яъни металл атомларининг ҳосил бўлиши тезлашади ва диффузия жараёни орқада қолади, яъни қайтарилиш интенсив амалга ошиб, катод атрофида бўшаган ионлар ўрни етарли тўлдирилмаса, кучланишни оширса ҳам ток кучи айтарли ошмайди. Натижада полярографик тўлқин чизигида 2-нчи поғона ётиқ чизиги вужудга келади. Амалиётдан шу нарса аёнки, эритма концентрацияси 2 баровар кўпайганда, мутганосиб равишда, чегаравий ток кучи ҳам 2 марта катталашади. Бошқача ифодаласак, полярографик тўлқин чизигининг баландлиги, 13-расмда кўрсатилганидек, 2 баровар катта бўлади.



13-расм: Ҳар хил концентрацияли эритмалар полярограммалари кўриниши. I_1 ва I_2 лар,- чегаравий ток қийматлари

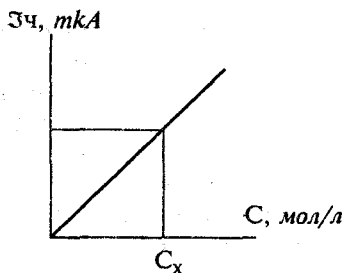
Юқорида келтирилган (1) тенгламага кўра, чегаравий ток кучи диффузион характерга эга бўлганлиги учун ҳам, у температурага боғлиқ. Мазкур тенгламадаги D , m ва t жуда

кам ўзгарувчан катталиқдир. Демак, хулоса шундан иборатки, ҳар қандай шароит ва ҳолатда ҳам \mathfrak{Z}_c (\mathfrak{Z}_d) ионлар диффузиясига бевосита боғлиқ экан. Диффузия коэффициентлари (D) эса, асосан ион табиати ва эритма температурасига боғлиқ кўрсаткич. Албатта, юқоридагилардан ташқари, D эритманинг ион кучи, эритма қовушқоқлиги, ва бошқа физик-кимёвий кўрсаткичларга ҳам, маълум даражада боғлиқ. Биргина мисол, агар эритма температураси 10°C га ўзгарса (масалан ортса), D қиймати $1,7\%$ га ўзгаради. D га модданинг ион ҳолати кўпроқ таъсир кўрсатади. Металлнинг гидратланган ионлари ва комплекс ионлари диффузия коэффициентлари бир-биридан анча фарқ қилади. Масалан, Cd^+ ионлари унинг аммиакли $\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ комплекс ионларига қараганда анча тезкор диффузланади.

Таъкидлаш жоизки, жуда қисқа вақт оралиғида, масалан, 1 сек.да капиллярдан тушадиган симоб томчилари миқдорий кўрсаткичи (m) га эритма концентрацияси ва ионлар табиати, деярли таъсир этмайди. Бунга, яъни симоб миқдори (m)га кучли тарзда капилляр диаметри, узунлиги ва босим катта таъсир кўрсатади. Ниҳоят (l) тенгламадаги яна бир кўрсаткич $-t$, яъни симоб томчилаш даври ҳам эритманинг хоссасига боғлиқ эмас. Симоб томчилаш даври электрод потенциалининг катталиги таъсирида ўзгаради.

Амалда шу нарса кузатилганки, дастлаб манфий потенциал ортиш билан томчилаш даври t ҳам ошади, яъни симоб секин томчилайди. Маълум бўлишича потенциал қиймати $-0,56$ в ва ундан ортиқ бўлганда t камайтирилади яъни симобнинг томчилиши тезлашади. Хуллас, юқоридагилардан келиб чиқиб, $m^{2/3} \cdot t^{1/6}$ кўпайтмаси капиллярнинг доимийлиги қилиб қабул қилинганини таъкидлаш мумкин. Уни тажрибада, симобнинг маълум босимида ва электроднинг маълум кучланишида ҳисоб қилиб топилади.

Полярографик миқдорий анализлар, одатда “калибрланган график” ёки стандартлар усули воситасида амалга оширилади. Биринчи усулда амалда \mathfrak{Z}_c -ток кучи ва текшириладиган эритма концентрацияси (C)нинг ўзаро бир-бирига боғлиқлиги бўйича график чизилади. Умумий кўринишда у 14-расмда келтирилган.



14-расм. Калибрловчи график

Тажриба вақтида концентрацияси номалум бўлган эритманинг I_c си аниқланиб сўнгра олдиндан тайёрланган “калибрловчи график” чизиғидан унга тегишли концентрация (C_x) қиймати топилади.

“Стандарт усул” билан анализ ўтказилганда, эритмадаги ионлар концентрациясини топиш учун олдиндан маълум таркибдаги стандарт эритмалар полярограммаларига қийсланади. Бунинг учун сўзсиз текшириладиган эритма ҳам бир хил шароитда полярографик анализга учратилади. Ҳисоб китоб учун қуйидаги икки тенгламадан фойдаланилади, яъни $I_x = kC_x$ ва $I_{cm} = kC_{cm}$ бу эрда I_x анализ қилинаётган эритма учун тажрибада аниқланган чегаравий токи, I_{cm} — стандарт эритманинг худди шундай кўрсаткичи, C_x ва C_{cm} -тегишли концентрациялар. Мазкур тенгламалардан $C_x = C_{cm} \cdot \frac{I_x}{I_{cm}}$ келиб чиқади ва ундан фойдаланиб эритма

концентрацияси (C_x) топилади.

Дарҳақиқат, тегишли шарт -шароитларда кўплаб полярографик анализларда, 14-расмда кўрсатилгандек, калибрловчи график координат системасидан бошланадиган тўғри чизиқдан иборат. Лекин таъкидлаш керакки, бундан четланган ҳолатлар ҳам амалда кузатилиши мумкин. Жумладан текшириляётган бирор бир ионнинг полярографик тўлқинига эритма таркибидаги бошқа ионларнинг қайтарилиш тўлқинлари қўшилиши, яъни бирлашиши ҳам мумкин. Мисол учун кўрсатиб ўтиш жоизки, системада агар эриган ҳолда кислород бўлса, калибрловчи чизиқ ордината ўқини кесиши бордию эритмада анализ қилинадиган ион концентрацияси нихоятда кичик бўлса, абсцисса ўқини кесиб ўтиш ҳолатлари ҳам кузатилади. Хулоса қилинадиган бўлса, полярографик анализ амалиётида “стандарт эритма”

ва "калибровчи график" усулларидан кенг фойдаланилади. Амалда, айрим муайян ҳолатларда, «қўшимчалар усули» ҳам қўлланилиши мумкин, албатта. Қуйида ана шундай ҳолат хусусида маълумот берилади.

Бу типдаги полярографик анализда дастлаб, V ҳажмли C_x концентрацияли эритмадаги ионларнинг электрохимёвий қайтарилиши натижасида ҳосил бўладиган полярографик тўлқин амплитудаси-баладлиги (h_x) топилади. Шундан кейин эритмага W ҳажмда $C_{ст}$ стандарт концентрацияли эритма қўшиб унинг тўлқин баладлиги (h_1) ўлчанади.

Стандарт эритма қўшилгандан кейин ҳосил қилинган системада эриган модданинг умумий миқдори энди, $C_x V + C_{ст} \cdot W$, системанинг умумий ҳажми эса, $V + W$ бўлади.

Эритма умумий ҳажмининг концентрацияси $\frac{C_x V + C_{ст} \cdot W}{V + W}$

га, шундай қилиб, полярографик тўлқиннинг h_1 баладлиги тўғри келади.

Амалий тажриба ишларини бажариб бўлгандан кейин, ниҳоят аниқланаётган ион концентрациясини оддий арифметик ифодалаш (пропорциялаш) билан ҳисоблаб топилади.

Масалан агар $\frac{C_x V + C_{ст} \cdot W}{V + W}$ га h_1 тўғри келса, C_x га h_x мос

бўлади. Бундан, $C_x = \frac{C_{ст}}{h_x} \cdot \frac{h_1 \cdot W}{V + W} - \frac{C_{ст} \cdot W}{V}$ (2) келиб чиқади.

Қўшилган стандарт эритманинг ҳажми жуда ҳам кичик, яни $W \ll V$ бўлса, у ҳолда (2) тенглама кўриниши қуйидагича ўзгаради:

$$C_x = \frac{C_{ст} \cdot h_x}{h_1 - h_x} \cdot \frac{W}{V} \quad (3)$$

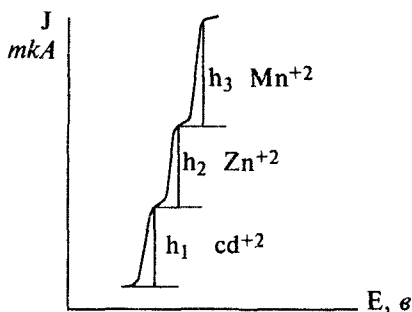
Хулоса сифатида, таъкидлаш ҳам мумкинки, одатда, барча полярографик анализларда "стандарт эритма" ва "калибровчи график" усуллари билан бирга (1), (2) ва (3) тенгламаларидан кенг фойдаланилади.

5.2. Полярографик усулда металллар анализи.

Тоғ-кон саноатида табиий минерал манбалардан, турли ишловлар бериб, металл маданлар бойитилади ва соф ме-

талл маҳсулотлари олинади. Маскур ишлаб чиқариш сохаларида шунингдек, турли хил метал қотишмаларини тайёрлаш, айрим машинасозлик саноати корхоналаридаги лабораторияларда полярографик анализ усулларида кенг миқёсда фойдаланилади. Кўпинча, текшириладиган эритма турли хил метал ионларини тутиши мумкин. Ана шундай ҳолатларда ҳам, уларни бир-биридан ажратмай анализ ишлари бажарилади. Бунга полярографик анализ усули имкон беради.

15-расмда турли хил ионларни ўзида тутувчи эритма полярограммасининг умумий кўриниши тасвирланган, жумладан, маскур полярограмма Cd, Zn ва Mn тузлари аралашмасига тегишли.

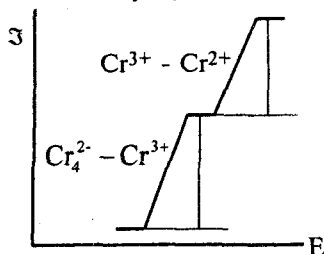


15-расм. Кадмий, рух ва марганец тузлари аралашма эритмасининг полярограммаси.

Расмда кўрсатилгандек, тажрибада поғонасимон шаклда полярографик тўлқинлар мажмуи кузатилади. Ундан ҳар бир тур катионга тегишли концентрация қийматлари аниқланади. Бунинг учун ҳар бир поғона тўлқини баландлиги (h) топилиб, олдиндан маълум бўлган маскур катионларининг ҳар бири учун характерли полярографик тўлқин баландлиги қийматларига солиштирилади ва белгилаб олинади.

Бир хил металл, лекин ҳар хил валентликдаги ионлари бўлган эритмалар билан ҳам худди шундай анализ ишлари бажарилиши мумкинлигини қайд қиламиз. Унда ҳам поғанали — зинапоясимон полярограмма олинади. Бунга, мисол сифатида, хромат анионининг қайтарилиши полярограммасини кўрсатиш мумкин. У 16-расмда келтирилган.

Худди шунга ўхшаш молибдат, волфрамат, ванадат анионлари ҳамда 3 валентли темир, кобальт ва ҳоказо металллар ионларига хос полярограммалар мавжудлигини таъкидлаб ўтиш мумкин. Хромат аниони қайтарилиш жараёнларини акс эттирувчи полярограмма (16 расм) хромат анионининг аммоний гидроксиди эритмасида Cr^{2+} , гача қайтарилишидан далолат беради. Кўриниб турибтики, жараён 2 босқичда бўлиб, аввал Cr^{3+} сўнгра Cr^{2+} ҳосил бўлади ва у, ниҳоят, катодда соф атомар металга айланади. Хромат ионларининг уч валентли хром катионигача қайтарилиши биринчи тўлқинга, икки валентли хром катионларига қайтарилиши эса иккинчи тўлқинга мос келади.



16-расм. Хроматнинг зинапоясимон қайтарилиш полярограммаси.

Баъзан, икки ундан кўпроқ металллар катионларининг қайтарилиши потенциали бир хил бўлади. Бундай пайтда полярограммада айрим-айрим тўлқинларни олиб бўлмади ва аралашмадаги катионларни миқдорий аниқлаш қийинлашади. Ана шундай ҳолларда аниқланаётган катионларни комплекс бирикмалар шаклига ўтказиб, кейин анализ қилиш мақсадга мувофиқ бўлади.

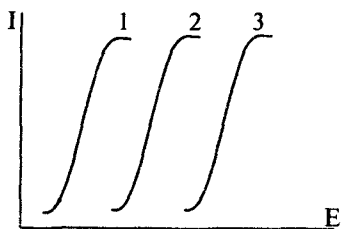
Метал катионларнинг комплекс бирикма эритмасида қайтарилиши, соф катионлар эритмасида қайтарилишига қараганда кейинроқ кечади. Полярографик тўлқиннинг графикада жойлашиш ўрни комплекс бирикманинг барқарорлик даражасига қараб ва комплекс ҳосил қилувчи лиганднинг концентрациясига нисбатан аниқланади.

Комплекс бирикманинг барқарорлиги ва комплекс ҳосил қилувчи лиганднинг концентрацияси қанча юқори бўлса, электролиз бошланиши учун шунча катта кучланиш бериш керак бўлади. Бу катталиклар орасида боғланиш қуйидаги тенглама орқали топилади:

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

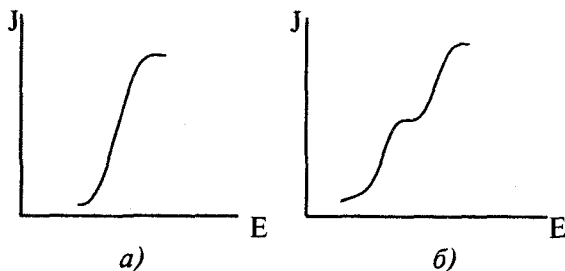
бу ерда $E_{1/2}$ — метал комплекс бирикмасининг ярим тўлқин потенциали; E_0 - доимийлик; K_H - комплекснинг барқарормаслик доимийлиги; P - координацияга учраган лигандлар сони; C_x - лиганднинг концентрацияси.

Умумий эритмадаги аралашма ионларни айрим-айрим аниқлаш учун, эритмадаги ҳамма металл катионлари билан комплекс ҳосил қилувчи модда танлаб олиш орқали металл ионларининг алоҳида полярографик тўлқинларини олиш мумкин. Таркибида мис ва висмут ионлари бўлган эритманинг, комплекс ҳосил қилувчи моддасиз ва шундай модда қўшилган эритмалар поляграммалари 8-расмда кўрсатилган.



17 - расм. Кадмий ионларининг полярограммаси

17 - расмда кадмий ионлари учун (4) тенгламанинг график кўри-ниш келтирилган. 1-кадмий тузи эритмасининг полярографик тўлқини; 2-0,1н. аммиак эритмасидаги кадмий аммиакатининг (комплекс) полярографик тўлқини; 3-1н. аммиак эритмасида кадмий ионларнинг қайтарилиш полярографик тўлқини.



18-расм. Мис ва висмут тузлари аралашмаси эритмасининг поляграммалари.

(а)-азот кислотаси эритмасида

(б)- натрий қўшилган вино кислотаси эритмасида

18-а расмдаги полярограмма фақат битта тўлқиндан иборат, чунки мис ва висмут катионларининг қайтарилиш потенциали деярли бир хил. Эритмага комплекс ҳосил

қилувчи модда, яъни винокислотали натрий қўшилгандан сўнг, мис ва висмут ионларига тегишли тўлқинлар яққол бир-бирдан ажралади, чунки висмутнинг винокислотали комплекси мис комплексига нисбатан қийинроқ қайтарилади. (расм-18,б). Охири полярограммадан фойдаланиб иккала катионнинг ҳам тўлқин баландлигини ўлчаб, уларнинг миқдорини аниқлаш мумкин.

Полярографик анализда, катионларни комплекс бирикмалар шаклига ўтказиш учун ҳар хил, ҳам аорганик, ҳам органик моддалардан фойдаланилади. Аорганик комплекс ҳосил қилувчилар сифатида кўпроқ аммоний гидроксиди ёки пиридин (кўпинча уларнинг хлорводород тузлари билан биргаликда), ишқорий металлар гидроксиди, роданидлар, йодидлар, цианидлар ва бошқалар ишлатилади. Органик моддалардан, вино ва лимон кислоталари, этилендиамин, триэтаноламин, этилендиаминтетрасирка кислотаси ва тузлари (трилон Б) ва бошқаларни ишлатиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Индий метали табиатда кадмий билан биргаликда учрайди ва полярографик анализда иккаласи симоб электродда бирга қайтарилади. Индий катионларининг айрим полярографик тўлқинини олишни йодид комплекс орқали бажариш мумкин. Бунда кадмий катиони индий катионига қараганда барқарорроқ комплекс ҳосил қилади. Иккала катионни биргаликда кўп миқдордаги калий йодли эритмада электролиз қилганда, индий катионининг полярографик тўлқини алоҳида намоён бўлади, чунки кадмий катиони унга қараганда қийинроқ қайтарилади.

Кимёвий хоссалари бир-бирига яқин бўлган никель ва кобальт деярли бир хил кучланишда қайтарилади. Бу икки эритмалар аралашмасининг полярографик анализини аммоний гидрооксид ва аммоний хлорид ёки пиридин ва унинг хлорводород тузлари эритмаларида олиб бориш яхши натижа беради. Бу эритмаларда никельга қараганда кобальт кучли комплекс ҳосил қилади ва полярограммада никельга тегишли тўлқин яққол чиқади.

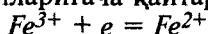
Рух металлини аниқлашда, эритмага калий цианид қўшиш орқали мис ва никель ионларининг таъсирини йўқотиш мумкин. Ҳар хил қотишмаларда, рудаларда, реактивлардаги металлар аралашмасида асосий модда заррачаларининг электр мусбатлиги катта бўлса полярографик ана-

лизда маълум қийинчиликлар мавжуд бўлади, чунки асосий металлларнинг катта полярографик тўлқини, бошқа яъни қўшимча металлларга тегишли кичик тўлқинларни аниқлашга ҳалақит беради. Шунинг учун бу усул кам миқдордаги электрумусбат элементларни эритмада кўп миқдордаги электрманфий металллар иштирокида аниқлашда қўллаш мақсадга мувофиқ бўлади. Кам миқдордаги электрманфий металлларни кўп миқдордаги электрумусбат металллар иштирокида аниқлаш зарур бўлса, асосий металл қўшимчалардан одатдаги кимёвий усуллар ёрдамида ажратилади, кейин эса полярографик анализ ёрдамида керакли металл ёки металллар миқдори аниқланади.

Полярографик усул сезгирлиги юқорилиги билан бошқа усуллардан, жуда кам миқдордаги моддаларни миқдорий аниқлашга имконияти билан ажралиб туради. Полярографик фаол моддалар 10^{-5} – 10^{-6} н. эритмаларда ҳам сезиларли полярографик тўлқин ҳосил қилаолади. Текширилаётган эритманинг ҳажми ҳам кам, 1-2 ёки ҳатто 0,01 мл. дан ошмаслиги мумкин. Бундай пайтда аниқланаётган модданинг миқдори граммнинг юздан ёки ҳатто мингдан бир улушини ташкил қилади.

Электрокимёвий концентрлаш усулини қўллаб, металлларни аниқлашда сезгирликни янада ошириш мумкин. Бунинг учун, дастлаб, текширилаётган эритма, кўзгалмас симоб томчили катодда электролиз қилинади. Металл ионлари катодда зарядсизланади ва ҳосил бўлган атомлар симобда эрийди ва 20-30 минут давомидаги электролиздан кейин симоб томчисида кўп миқдордаги атомлар тўпланиб қолади. Шундан сўнг электродлардаги кучланиш пасайтирилади ва натижада металл атомлари ионлар кўринишида эритмага ўтади. Эритма орқали ўтган анод токи билан кучланиш орасидаги боғланиш чизиғи силлиқ эмас, балки аррасимон (зигзаг) кўринишда бўлади. Лекин бу боғланиш чизиғининг баландлиги, оддий полярографик тўлқин баландлигидан анча юқори бўлади. Бунинг сабаби, амальгаманинг концентрангани, яъни металл атомларининг симоб томчисидаги концентрацияси дастлабки эритмадаги металл ионлари концентрациясидан анча юқори бўлишидир. Шу йўл билан полярографик усулнинг сезгирлигини кўп марта ошириш мумкин.

Баъзибир металлари поляррографик аниқлаш сезгирлигини кимёвий усуллар, масалан, каталитик жараёнлар орқали ошириш мумкин. Агар эритмада учвалентли темир ва кўп миқдорда водород перикс бўлса, буларнинг иккаласи ҳам қайтарилади, натижада чегаравий ток катта бўлади. Бу ҳодисани қуйидагича тушинтириш мумкин. Дастлаб электродда учвалентли темир ионлари икки валентли темир ионларигача қайтарилади:



Эритмада ҳосил бўлган икки валентли темир ионлари H_2O_2 билан дарҳол реакцияга киришиб учвалентли темир ионигача оксидланади:



Шундай қилиб, электрод ёнида доимо Fe^{3+} ионларининг юқори концентрацияси сақланиб туради. Бунга сабаб, биринчидан, электроддан узоқдаги ионларининг электрод томон диффузияси, иккинчидан, Fe^{2+} нинг Fe^{3+} гача оксидланишидир. Бу эса чегаравий токнинг кучли ошишига яъни темир ионларини аниқлаш сезгирлигини ошишига олиб келади. Умуман олганда жараён H_2O_2 нинг қайтарилиши билан боради, лекин поляррографик тўлқиннинг баландлиги жараённи катализ қилаётган темир ионларининг концентрациясига боғлиқ. Шунинг учун бу ҳолдаги чегаравий тоқлар каталитик тоқлар деб юритилади.

Водород пероксид қайтарилиш каталитик тоқларини молибден, ванадий, вольфрам каби металл ионлари иштирокида кузатиш мумкин.

Юқорида келтирилган ҳамма ҳолларда металлари аниқлаш сезгирлиги жуда катта бўлади.

5.3. Органик моддалар поляррографияси

Симоб томчили электродда фақат металл ионлари эмас, балки турли синфларга мансуб кўпчилик органик бирикмаларда ҳам қайтарилиш жараёнини кузатиш мумкин. Масалан, углеводородлар ва уларнинг галоген ҳосилалари, альдегид ва кетонлар, тўйинган ва тўйинмаган алифатик ва ароматик қаторга мансуб органик кислоталар, меркаптанлар, нитро- ва нитрозо бирикмалар, акридин, хинолин, каби гетероциклик бирикмалар, алколоидлар ва ҳ.к.

Органик бирикмалар полярографиясининг ўзига хос хусусияти шундан иборатки, бу ерда полярографик тўлқин олиш кучланиши нафақат қайтариловчи модданинг табиати, балки кўпроқ эритманинг кислоталик даражасига боғлиқ бўлади. Бунинг сабаби шуки, кўп органик моддалар водород ионлари иштирокида қайтарилади, масалан:

галоген бирикмалар: $CCl_4 + H^+ + 2e = CHCl_3 + Cl^-$

нитробирикмалар: $C_6H_5NO_2 + 4H^+ + 4e = C_6H_5NHON + H_2O$

альдегидлар: $C_6H_5CHO + 2H^+ + 2e = C_6H_5CH_2OH$

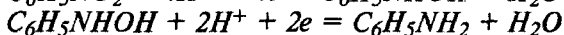
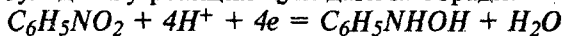
Полярограмманинг ярим тўлқин потенциали муҳитнинг рН га боғлиқ, кучли кислотали муҳитларда полярографик тўлқин кучланишининг кичик қийматларида олинади. Баъзи ҳолларда муҳит рН нинг ўзгариши нафақат ярим тўлқин потенциалининг силжишига, балки эски тўлқиннинг йўқолиши ва янги полярографик тўлқин ҳосил бўлишига олиб келади. Масалан, долчин альдегид кислотали муҳитда ярим тўлқин потенциали $E_{1/2} = -0,61$ в да полярографик тўлқин беради, нейтраль муҳитда бу потенциал - 0,94 в гача силжийди ва - 1,25 в да янги тўлқин ҳосил қилади. Ишқорий муҳитда биринчи тўлқин йўқолади, иккинчи тўлқиннинг потенциали ўзгаришсиз қолади. Шунинг учун ҳам органик моддаларнинг полярографик анализида кўпроқ буфер эритмалар ишлатиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Органик моддаларни сифат анализ қилишда стандарт ва анализ қилинаётган эритмаларнинг таркиби ва кислотали даражаси бир хил бўлиши шарт.

Кўпчилик органик моддалар сувда ёмон эрийди. Шу сабабли бу мақсадлар учун органик эритувчилар, масалан, спирт, ацетон, диоксан, сирка кислота, метилэтилкетон ва ҳоказо ишлатилади. Полярографик тўлқиннинг шакли, баландлиги ва қайтарилиш потенциалига эритувчининг табиати таъсир кўрсатади. Бу таъсир эритувчининг қовушқоқлиги (қовушқоқлик диффузия коэффицентини ўзгартиради), органик модда молекулаларида сольват қобик ҳосил қилиши натижасида бўлади. Органик моддаларни полярографик анализ қилишда эритувчини танлаб олиш ва индифферент электролит ишлатиш аниқ полярографик тўлқин олишда яхши натижалар беради. Индифферент электролит сифатида LiCl ёки тетраалкиламмоний тузларини ишлатиш мумкин.

Баъзи ҳолларда органик моддаларнинг қайтарилиши тўғридан-тўғри эмас, балки бир нечта босқичдан иборат

бўлиши мумкин ва полярограмма икки ёки ундан кўпроқ тўлқиндан иборат бўлади. Масалан, нитробензолни анализ қилишда биринчи тўлқин фенилгидроксиламин ҳосил бўлишига, иккинчи тўлқин эса, охирги маҳсулот -анилинга тегишли бўлади. Бу реакция қуйидагича боради:



Органик моддалар аралашмасида ёки бир органик модда-ни иккинчиси ишгиروي аниқлаш керак ҳолларда полярогра-фик усул яхши натижа беради. Масалан, акролеинни техник глицеринда, формальдегидни ёғ альдегидда, антрацен ва фе-нантренни тошқўмир смоласида, нитробензолни анилинда, пикрин кислотасини фенолда ва ҳоказо аниқлаш усуллари маълум. Эритманинг рН ни ўзгартириб фумар ва малеин ки-слоталарининг полярографик тўлқинини айрим олиш ва ара-лашмада уларни миқдорий анализ қилиш мумкин.

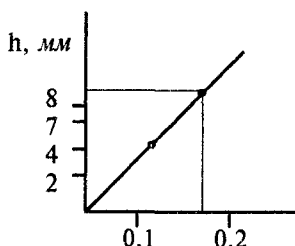
Ядросида ҳар хил галоидлар бўлган ароматик галогенларнинг ҳосила бирикмалари потенциалнинг ҳар хил қийматларида тўлқин беради. Бу эса, масалан, аралашмада йод нафталинни ва хлорнафталинни миқдорини аниқлаш имконини беради.

Полярографик усул полимерланиш жараёнларини ўрганишда ҳам ишлатилади, масалан, полистиролда стирол. Реакцион муҳитда формальдегиднинг концентрациясини полярографик усулда аниқлаш, формальдегид билан фенол-нинг поликонденсацияланиш тезлигини топиш орқали бўлиши мумкин. Бирқатор органик бирикмаларининг ярим тўлқин потенциали қийматлари 2-жадвалда келтирилган.

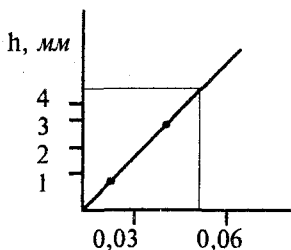
Органик моддаларнинг тузилиши, функционал гуруҳлар ва ўрин алмашувчилар, уларнинг бирикмада ўзаро жойла-шиши тўғрисидаги баъзи бир маълумотларни полярографик усул ёрдамида олиш мумкин. Ўриналмашувчи элементлар ёки гуруҳлар билан органик модда ярим тўлқин потенциали орасида маълум боғланишлар мавжуд. Масалан, ацетонга фенил радикалини киритиш, водородни метил радикал би-лан алмаштиришдаги қайтарилиш реакциясига қараганда анча енгил кечади. Нитробензолдаги бензол ҳалқасига ки-ритилган карбоксил гуруҳ, гидроксил гуруҳ ёки хлор атом-ларига қараганда, нитрогуруҳлар қайтарилиш потенциалини мусбат томонга кўпроқ силжитади. Динитробензолни поля-

ҳолда, 250 мл бошқа колбага қуйилади, совитилади ва белгигача сув қўшилади ҳамда яхшилаб аралаштирилади. Ортиқча кислотани буғлантириш, кейин 75 мл HCl қушиш билан стандарт ва текшириляётган эритмаларнинг кислотали даражаси бир хил бўлишига эришилади. Бундай эритмаларни полярографик анализ қилганда, қўрғошин ва кадмиёга тегишли тўлқинларининг баландлиги фақат уларнинг концентрациясига боғлиқ бўлади. Олинган натижаларга асосан ордината ўқига полярографик тўлқин баландлиги, абсцисса ўқига қўрғошин ва кадмий учун концентрацияларини қўйиб калибрловчи график чизилади (19 расм)

Анализ қилинаётган эритмада қўрғошин ва кадмийнинг миқдори калибрловчи график орқали топилади. Масалан, қўрғошинга тегишли полярографик тўлқиннинг баландлиги 8, кадмийники 4 мм бўлсин. Бундай шароитда эритманинг ҳар бир миллилитрда 0,17 мг қўрғошин ва 0,065 мг кадмий бор



Pb²⁺ концентрацияси, мг/мл



Cd²⁺ концентрацияси, мг/мл

19- расм. Қўрғошин ва кадмийни аниқлаш калибрловчи график

бўлади. 250 мл эритмадаги қўрғошиннинг умумий миқдори $0,17 \cdot 250 = 42,5$ мг, кадмийнинг умумий миқдори $0,065 \cdot 250 = 16,25$ мг га тенг бўлади. Эритмадаги рухнинг миқдори 5 г лигини ҳисобга олинса, ундаги қўрғошин ва кадмийнинг фоизлардаги миқдори қуйидагича топилади:

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

5.4.2. Никель ва кобальт эритмаларининг полярографик анализи

Никель ва кобальт кимёвий хоссалари бир-бирига яқин элементлар бўлиб, руда ва минералларда ёнма-ён юради. Бу элементларни кўпинча руда, пўлат, қотишма, шлак ва бошқа табиий ва техник моддаларда аниқлашга тўғри келади. Бу элементларни полярографик анализ қилишда асосий қийинчиликлар улар ионларининг қайтариш потенциаллари бир-бирига жуда яқинлигида бўлиб, полярограммада битта умумий тўлқин сифатида намоён бўлади. Бу элементларнинг полярографик тўлқинларини айрим-айрим олиш, эритмага ҳар хил комплекс ҳосил қилувчи моддалар киритиш ва уларнинг қайтарилиш потенциалларини бир-биридан силжитиш орқали амалга оширилади. Бундай комплекс ҳосил қилувчилар сифатида, масалан, роданидлар эритмалари ёки бошқалар ишлатилиши мумкин. Никель ва кобальт элементларининг баъзи бир электролитлардаги ярим тўлқин потенциаллари 3-жадвалда келтирилган.

Никел ва кобальтни пиридин ва пиридиний хлоридда аниқлашда, уларнинг эритмадаги концентрацияси бир хил бўлиши яхши натижа беради. Буфер эритманинг рН и 5-5,6 атрофида бўлади.

3-жадвал

Никель ва кобальтнинг ярим тўлқин потенциаллари

Фон	$E_{1/2}$, в		Ярим тўлқин потенциаллари айирмаси, в
	Ni	Co	
Хлорли калий эритмаси	-1,10	-1,20	0,10
1М NH_4Cl +1М NH_4OH	-1,02	-1,30	0,28
0,5М пиридин ва 0,5М пиридиний хлорид	-0,78	-1,07	0,29
1М KSCN	-0,70	-1,03	0,33
Сегнет тузи эритмаси	-1,00	-1,33	0,33

Никель ва кобальт стандарт эритмалари уларнинг хлоридлари ёки сульфатларини сувда, 1 мл да ҳар бирининг миқдори 1 мг дан қилиб тайёрланади.

Ҳажми 50 мл ли колбага 5 мл дан, иккинчи колбага 10 мл дан никель ва кобальтнинг стандарт эритмалари қуйилади. Шундан сўнг ҳар бир колбага 2 мл дан концентранган HCl , 4 мл дан пиридин (сувсиз), 2 мл дан желатин-

нинг 0,1% эритмасидан қўшилиб, эритманинг ҳажми белгигача тўлдирилади ва аралаштирилади. Калибрловчи графикдан иккала элементнинг ҳам миқдори мг ларда топилади.

5.4.3. Кадмий иштирокида индий металини полярографик аниқлаш

Рухли рудаларда деярли ҳаммавақт кадмий билан бир қаторда индий ҳам бўлади. Индийни рух метали иштирокида полярографик аниқлаш қийин эмас, чунки бу металллар катионларининг қайтариш ярим тўлқин потенциали бири-бирдан кўп фарқ қилади. Индийни кадмий иштирокида аниқлаш эса мураккаб, чунки уларнинг қайтариш потенциаллари кислотали муҳитларда деярли бир хил. Бу металлларни калий йодид ёки натрий йодид эритмаларида аниқлаш анча қулайликлар туғдиради. Бу эритмаларда кадмий қайтарилиш потенциали - 0,75 дан -0,80 в гача бўлган йодид комплекс CdJ_4^{2-} ҳосил қилади. Йодид эритмаларда индий -0,55 в потенциалда қайтарилади. Йодидларнинг эритмадаги оптимал концентрацияси 3 г-моль/л. Индий учун полярографик тўлқиннинг баландлиги унинг эритмадаги концентрациясига тўғри пропорционал ва бу эса унинг миқдорини қушимчалар усулидан (калибрловчи графиксиз) фойдаланиб топиш имконини беради. Фон эритма сифатида 3М NaJ эритмаси олинганда кадмий металида индийни 0,01% гача аниқлаш мумкин.

Анализ учун индийнинг концентрацияси маълум стандарт эритма тайёрлаш керак. Бунинг учун 3-4 мл азот кислотасида 0,2 г индий метали эритилади, азот оксидларни чиқариб юбориш учун қайнатилади ва совутилган эритманинг ҳажми сув ёрдамида 100 мл белгига етказилади. Натижада, бу эритманинг 4 мл да 2 мг индий бўлади.

Текширилаётган эритмага (индий ҳамда кадмий тузлари эритмаларининг аралашмаси) 0,1% ли желатин эритмасидан 1 мл қўшилади ва натрий йодиднинг 3М эритмаси билан 25 мл гача суюлтирилади.

Бу эритманинг ҳаммаси полярографик асбобининг кюветасига солиниб анализ қилинади ва индий тўлқинининг баландлиги h_x ўлчанади. Шундан сўнг кюветадаги эритмага пипетка ёрдамида индийнинг стандарт эритмасидан 1 мл

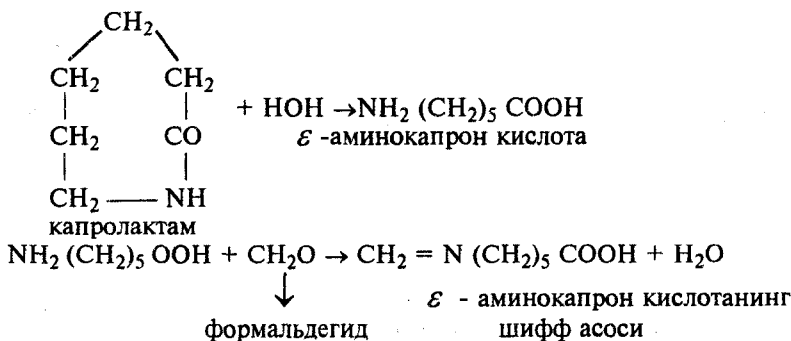
қўшилади, аралаштирилади. Бу эритманинг ҳам полярографик тўлқини ўлчаниб, ундан тўлқиннинг баландлиги h_1 топилади. Текшириляётган эритмадаги индийнинг миқдори (3) тенглама ёрдамида ҳисоблаб топилади.

5.4.4. Капролактамини полярографик аниқлаш

Капролактама мономер модда бўлиб, ундан юқори молекуляр бирикма поликапролактама синтез қилинади. Ўз навбатида поликапролактамадан сунъий тола, капрон олинади. Эритмада капролактамини миқдорини аниқлаш, ундан олинаниган маҳсулотнинг сифатига баҳо беришда, муҳим ҳисобланади. Капролактама ишлаб чиқаришдаги оқава сувларда, қолдиқ эритмаларда ҳам капролактама миқдорини аниқлаш катта аҳамиятга эга.

Полярографик анализ қилишда капролактамининг фаоллиги кам. Шунинг учун, капролактамини полярографик аниқлаш, дастлаб мономерни гидролитик парчалаш ва ҳосил бўлган ϵ -аминокапрон кислотанинг формальдегид билан ўзаро алоқасига асосланган. Шифф асоси деб аталувчи ҳосил бўлган конденсация маҳсулоти симоб томчили катодда қайтарилиш хусусиятига эга бўлади ва унинг полярографик тўлқин баландлиги эритмадаги капролактамининг концентрациясига пропорционал бўлади.

Юқорида номланган кимёвий реакцияларни қуйидагича кўрсатиш мумкин:



Шифф асосининг симоб катодда қайтарилиш механизми охиригача маълум эмас, лекин қайтарилиш қўшбоғ

орқали метиламинокапрон кислота $\text{CH}_3 \text{NH}(\text{CH}_2)_5 \text{COOH}$ ҳосил бўлиши билан боғлиқ деб тахмин қилиш мумкин.

Капролактамини 10 н. калий гидрооксидли эритмасида қайнатиш орқали ϵ -аминокапрон кислотага осонгина айлантириш мумкин. Конденсация ҳам шу ишқорий эритмада олиб борилади. Ҳосил бўлган шифф асосини рН нинг кенг интервалида полярографик анализ қилиш мумкин. Лекин чегаравий токнинг қиймати эритмадаги водород ионларининг концентрациясига жуда боғлиқ бўлади. Полярографик тўлқиннинг баландлиги $\text{pH} = 8,2 \div 8,6$ қийматларида энг катта бўлади. Эритмага киритилган формальдегиднинг ортиқчаси ҳам симоб катодда қайтарилади, аммо унинг полярографик тўлқини потенциалнинг манфий томонига силжийди ва капролактамини аниқлашга ҳалақит бермайди. Шифф асоси тўлқинининг баландлиги эритмадаги формальдегиднинг концентрациясига боғлиқ бўлиб, унга мос равишда ошиб боради. Шунинг учун, текшириляётган ва стандарт эритмаларда формальдегиднинг концентрацияси бир хил бўлишига алоҳида эътибор бериш лозим.

Текшириляётган эритмадаги капролактамининг миқдори калибрловчи график ёки қўшимчалар усули ёрдамида эритмаларни қуйидагича тайёрлаб, топилади. Капролактамининг 0,1 м эритмасини тайёрлаш учун 1,13 г препаратни метанолнинг 50% ли эритмасида эритилиб, унинг ҳажми, шу эритманинг ўзи билан суюлтирилиб, 100 мл белгигача етказилади. Ҳажми 100-150 мл конуссимон колбаларга ҳар хил, масалан, 2,6, 10 мл ҳажмда стандарт эритма солинади. Бу учта колбага ҳам КОН нинг 10 н. эритмасидан 5 мл дан қўшилади, 30-40 мл сув билан суюлтирилади ва 5 мин. давомида қайнатилади. Колбалардаги эритмалар совутилиб, унга 2-3 томчи нейтрал қизил индикатор ёки фенолфталеин томизилади ва НСІ нинг 10 н. эритмаси билан қизил ранг пайдо бўлгунга қадар нейтралланади. Эритмага турғун сариқ ранг пайдо бўлгунга қадар ишқор қўшилади ($\text{pH} \approx 8$). Шундан сўнг ҳар бир колбага натрий бикарбонатнинг 1М эритмасидан 50 мл дан, формальдегиднинг 30% ли эритмасидан 6,5 мл дан қўшилиб, эритмалар 100 мл ли ўлчов колбаларига ағдарилади ва сув ёрдамида ҳажми белгигача етказилади. Натижада, колбалардаги эритмаларда капролактамининг дастлабки концентранцияси қуйидагича

бўлади: биринчи колба $20 \cdot 10^{-3}$ г.моль/л, иккинчи колба $6 \cdot 10^{-3}$ г.моль/л ва учинчи колба $1 \cdot 10^{-2}$ г.моль/л.

Бу стандарт эритмалар потенциалнинг $-0,6$ дан $-1,6$ в қийматларида полярографик анализ қилиниб, калибрловчи график чизилади: ордината ўқида тўлқин баландлиги ва абсцисса ўқида ҳар бир колбадаги капролактамининг дастлабки концентрацияси.

Капролактамининг номаълум концентрацияли эритмаси учун ҳам, стандарт эритмалар тайёрлашдаги ҳамма операциялар бажарилиб, кейин полярографик анализ қилинади. Капролактамининг миқдори қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаб топилади:

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

бу ерда V - текширилаётган эритмада капролактамининг миқдори, г; N - калибрловчи графикдан топилган, текширилаётган эритманинг молярлиги; V - ўлчов колбасидаги эритманинг ҳажми (кўрилган мисолда 100 мл); M - капролактамининг молекуляр оғирлиги.

Мавзувимиз сўнггида шуни ҳам таъкидлаш керакки, полярографик анализ усулидан айниқса кейинги йилларда жуда кенг миқёсда фойдаланилмоқда. Мазкур усулнинг техник жихозланиши автоматик ва компьютер тизимларини ҳам қўллаш бўйича катта ютуқларга эришилган. Алоҳида кўрсатиб ўтиш жоиз, кундан кунга ривож топаётган тоғ-кон ва металлургия, органик синтез ва полимерлар ишлаб чиқариш, шунингдек, бошқа кўплаб саноат соҳаларида мазкур усул воситасида самарали натижаларга эришилмоқда. Мисол учун, стиролни полимерлаб полистиролни олиш жараёнида мазкур анализни қўллаш билан, полимерланиш реакция муҳитида, жумладан, формалдегид моддасининг концентрациясини полярографик аниқлаш ёки фенолформалдегид смоласи (ЮМБ) синтезида жараён тезлигини белгилаш ва бошқа кўплаб масалалар ечилишида бу усул жуда қўл келмоқда.

Семинар машғулоти мавзулари

1. *Моддаларнинг полярографик анализ қилиш усулининг илмий асослари, унинг имкониятлари.*
2. *Металлар полярографияси.*
3. *Органик моддаларни полярографик анализга хос хусусиятлар.*
4. *Металл ионларини полярографик анализга оид лаборатория ишлари.*

5. Мономер моддалар полярографияси ва илмий-амалий аҳамияти.

Таянч илмий ибора ва атамалар

Поляр, полярография; Кутбланиш жараёни; Электрод, симоб электроди; ток кучи ва кучланиши; кутбланиш волт-ампер чизиғи; тўлқин баландлиги; қайтарилувчи ион; ярим тўлқин потенциали; полярографик тўлқин; чегаравий-диффузияли ток кучи; ионнинг диффузияли потенциали; металл (ёки бошқа модда) ионларининг қайтарилиши -эркин атомлар содир этилиши поғонасимон тўлқин чизиғи; гидратланган (ёки солватланган) ионлар; электрод потенциали қиймати; мусбат ва манфий потенциаллар; кучланиш; калибрловчи график; стандарт эритма; эритмадаги ионларнинг қайтарилиш тўлқинлари; электрокимёвий қайтарилиш тўлқинлари, электрокимёвий қайтарилиш; полярографик тўлқин амплитудаси (баландлиги); металллар полярографияси; зинапояли - поғонали полярографик тўлқин чизиғи; ионларнинг комплексланиши; координацион боғлар ва боғланиш; Анализ усулининг сезgirлик даражаси; электрокимёвий концентрлаш; каталитик тоқлар; эритмани суюлтириш; мономерлар; мономерлар полярографияси; ион бирикмаларини полярографик фаоллаш; гидролиз ёки гидролитик парчалаш; Шифф асоси; Полимерлаш ва полимер моддалар полярографияси.

Билим назорати учун рейтинг саволлари

1. Моддаларни полярографик анализ қилиш усули мазмун-моҳияти нимадан иборат?
2. Полярографик анализ усули техник воситаларидан фойдаланиш схемаси чизиб беринг ва тушунтиринг.
3. Симобли электродларнинг қайси бирида модда ионлари электрокимёвий қайтарилишга учрайди?
4. Қандай электрокимёвий шарт-шароит бўлганда полярограмматок кучи (J) нинг кучланиш (E) га боғлиқлик чизиғи, яъни полярографик тўлқин кузатилади?
5. “Яримтўлқин потенциали” ($E_{1/2}$) деб нимага айтилади?
6. “Чегаравий» (ёки “диффузион”) ток кучи эритма (текшириладиган система)нинг қандай кўрсаткичларига бевосита боғлиқ?
7. Полярограммаларнинг текширилаётган модда концентрацияларига боғлиқ равишда кўринишларини тавсифлаб беринг.
8. “Стандарт эритма” -қандай эритма?
Муайян бир ҳолат учун аниқ изохлаб беринг.
9. Калибрловчи график нима? Нима учун керак? Аниқ мисоллар билан калибрловчи графикдан фойдаланиш йўлини тушунтиринг.
10. Металлар полярографияси бўйича қандай маълумотларни биласиз? Аниқ бир металнинг сифат-миқдорий анализ қилиш полярография усулини баён қилинг.
11. Органик бирикмалар полярографияси ҳақида нима биласиз? Капролактамини полярографик анализини тўла изохланг.

ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛИ ВА ПОТЕНЦИОМЕТРИК АНАЛИЗ АСОСЛАРИ

Турли хил электролит моддалар, яъни бир қатор кислота, асос ва улардан ҳосил бўладиган тузлар, ҳамда таркиб - тузулмаси бўйича анча мураккаб бўлган бирикмалар (поли-электролитлар, комплекс моддалар) ҳам маълум шароитда электрокимёвий ўзгаришларга учраши мумкин. Жумладан, уларнинг эритмаларда ҳосил қиладиган ионлари муайян турдаги электродлар билан таъсирлашувини ўрганиб, моддалар электрокимёвий потенциаллари таҳлил этилиб, уларга оид муҳим маълумотлар қўлга киритилади. Мазкур мақсадда, албатта, маълум физик - кимёвий ва электр кўрсаткичларга эга бўлган электродлар ишлатилади. Қисқагина ифодаланса, потенциометрик анализ усуллари муайян электрод потенциалининг турли моддаларга хос бўлган физик (электрик) ва физик кимёвий жараёнларга боғлиқ ҳолда ўзгаришини аниқлашга асосланган.

Агар бирор бир суюқлик, шу жумладан, муайян модда эритмасига металл туширилса, унинг потенциали, авваламбор, электроднинг ўзини табиати (масалан, қандай металдан тайёрлангани), сўнгра эритма таркиб - тузилмаси, мавжуд физик - кимёвий ҳолат, шароит кўрсаткичларига боғлиқ қийматга эга бўлади. Электрод потенциали ва мавжуд система электр юритиш кучи (ЭЮК) ни аниқлаб, қандай электрокимёвий ўзгариш бўлиши ёки бўлиб ўтганлигидан тегишли маълумот олинади.

Потенциометрик анализларда, айтиш мумкинки, ишлатиладиган электродлар текшириладиган бирикмалар учун гўё индикатор вазифасини ўтайди. Амалда бундай усул билан бир қатор маълумотлар қўлга киритилади. Масалан, лаборатория ишларида «ҳажм анализи» ўтказилиши вақтида «эквивалент нуқта» ни топиш, эритмада эриган модда концентрациясини аниқлаш, шуниндек, қандай электрокимёвий жараён бўлишига оид маълумотларга эга бўлинади.

Тажрибалар бажарилишидан аввал тегишли электродлар потенциаллари аниқланилиб, шундан сўнг эритмада мавжуд ионлар, уларнинг сифат - миқдор кўрсаткичлари

топилади. Кўрсатиб ўтиш ҳам мумкинки, мазкур усул ҳар қандай суюқ муҳит кўрсаткичи, яъни водород иони концен-трацияси $[H^+]$ ни аниқлаш амалда кенг қўлланилади. Хусу-сан, муҳит рН (водород кўрсаткичи) ни аниқлашда потен-циометрик усулининг бошқа усулларга нисбатан устуворли-ги анча юқори.

“Потенциометрик титрлаш” усули билан, масалан, ҳажмий анализ ўтказиш вақтида одатда қўлланиладиган ин-дикаторлар электродлар билан алмаштирилади. Бу ҳақда юқорида ҳам кўрсатиб ўтилди. Электрод потенциалининг эквивалент нуқтада ўзгариш қийматини аниқлаб, мавжуд шароитда у ёки бу турдаги электрохимёвий жараённинг охирига етганлиги (потенциал қиймати сакрашидан) топи-лади.

6.1. Электрод потенциали

Мувозанат ҳолатдаги потенциал. Бирор бир метал электродини унинг ионлари бўлган эритмага туширилганда, эритманинг қаттиқ ва суюқ фазалари ўртасида маълум бир пайтда ўзаро таъсирлашуви мувозанат ҳолати вужудга кела-ди. Буни

$$M_e^0 = M_e^{n+} + ne^- \text{ кўринишида ифодалаб,}$$

металл-эритма чегарасида содир бўладиган электрод потен-циали “мувозанат потенциали” деб аташ қабул қилинган.

Ҳар қандай электроднинг мувозанатдаги потенциалини эритмадаги Me ионлари концентрациясига боғлиқлигини Нернст тенгламаси: $E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln C_{Me}$ яхши ифодалайди.

Бунда E_x - Me электроднинг, унинг ионлари бўлган эрит-малари мувозанат потенциали, E_0 - Me ионлари концен-трацияси 1 га тенг бўлган (нормал) ҳолатдаги электрод потен-циали; C_{Me} металл ионлари концентрацияси; R - универсал газ доимийлиги, унинг қиймати 8,313 Дж.; T - абсолют температура; F - Фарадей сони (96500), n -реакцияда қатнашувчи электронлар сони.

Шуни ҳам таъкидлаш жоизки, потенциометрик титр-лаш усули қўлланишида, ионлар концентрацияси одатда Нернст тенгламасининг айнан шу кўриниши билан ҳисоблаб топилмайди. Кўпинча, потенциометрик титрлашда ионлар концентрациясининг ўзгариши аниқланилади. Ак-сарият ҳолатларда ионлар концентрацияси ва уларнинг фа-

оллик даражаси бир хил бўлишлигини, аниқроғи, потенциометрик титрлаш вақтида бир хил ўзгаришини ҳам кўрсатиб ўтиш зарур.

Суюлтирилган эритмаларда ионларнинг фаоллик коэффициенти 1 га яқин. Ана шундай шароитда Нернст тенгламасидан фойдаланилади. Мисол учун, оксидланиш-қайтариш потенциаллини кўриб чиқайлик.

Маълумки, оксидланиш-қайтариш системаларида ҳам ўзига хос электрод потенциали бўлади. Бунда платинали электродлар қўлланилади.

Оксидланиш-қайтарилиш потенциали эритманинг табиати ва концентрациясига боғлиқ бўлиб, қуйидаги тенглама билан аниқланилади:
$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{n} \lg \frac{[окс]}{[қайт]}$$

Нормал потенциал

Ҳеч қачон тўғридан-тўғри потенциал қиймати ўлчанмайди. Кўпинча, солиштирилган ҳолатда, яъни муайян электрод потенциали маълум электрод потенциалига солиштириб топилади.

2 та электрод, ўзига хос тегишли эритмаларга туширилса, ўзига мос потенциалларга эга бўлади, улар ўзаро бирлаштирилганда, галваник элемент ҳосил бўлиб, унинг кучланиши мазкур электродлар потенциалларининг алгебраик фарқига тенг бўлади.

Галваник элемент кучланиши унинг электр юритиш кучи (ЭЮК) деб аталиб ЭЮК = $E_A - E_K$ орқали топилади. Бунда E_A - анод, E_K - катод потенциаллари. Галваник элемент ЭЮК ўлчанганда, ундаги иккала электрод потенциаллари қиймати номаълумлигича қолади. Шу сабабли, шартли равишда, эталон (потенциали маълум бўлган) электроддан фойдаланилади. Унинг потенциалига солиштирилган ҳолда, номаълум электрод потенциали қиймати топилади. Ана шундай эталон электродлардан бири-нормал водород электроди ҳисобланади.

Водород электроди потенциали 1 га тенг бўлиб, тажриба ҳар қандай электрод билан аниқланган умумий потенциал - ЭЮК қийматига мазкур қиймат қўшилади. Агар галваник элемент бўлса, унинг ЭЮК (тажрибада ўлчанган) қийматига водород электроди потенциали қўшиб, ҳисоб-китоблар қилинади.

Агар 1 г.э.кв. фаол ионли туз эритмасига тегишли электрод тушириб, нормал водород электродига солиштирилган ҳолатда электрод потенциал аниқланса электрод потенциали деб аталади ва E_0 билан белгиланади.

Нормал водород электроди одатда Pt пластинкадан иборат бўлиб, усти нормал водород атмосфераси босими остида тўйинтирилган ҳолда, дисперсланган Pt заррачалари билан қопланган бўлади. Пластинка 1 г.э.кв. фаолликдаги водород ион (H^+)лари бўлган эритмага туширилади. Платина пластинкасига шимилган, яъни адсорбцияланган H_2 эритмадаги H^+ ларга нисбатан, ҳудди Me электродининг эритмадаги ўз ионларига бўлганидек, муносабатда бўлади. Бунда кузатиладиган мувозанат $H_2 \rightleftharpoons 2H^+ + 2e^-$ тенгламасидек ифодаланади.

Шуни ҳам таъкидлаш зарурки, агар электрод элементларнинг фаоллик қаторида H_2 гача, яъни ундан олдин турган Me лардан тайёрланган бўлса, заряди мусбат (+), водороддан кейингилари (-) манфий бўлади. Шундай қилиб, нормал водород электродини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Реал потенциаллар

Айрим ҳолларда нормал потенциаллар қийматини реал шароитдаги бир қатор системаларга солиштириш мумкин бўлмайди. Эритмаларда оксидланиш-қайтарилиш реакциясида иштирок этадиган ионлар билан бир қаторда, оксидланиш-қайтарилишда мутлақо қатнашмайдиган ионлар ҳам бўлиши мумкин. Лекин улар оксидланиш-қайтариш потенциалига ўз таъсирини кўрсатишади. Кўпинча, бундай ионлар комплекслар ҳосил қилишга қодир бўлиб, оксидланган ёки қайтарилган моддалар билан ўзаро таъсирлашади ҳам.

Нафақат оксидланиш-қайтарилиш системалари, балки реакция борадиган муҳит билан боғлиқ бўлган потенциаллар "реал оксидланиш-қайтарилиш потенциаллари" деб юритилади. Кўп ҳолларда, реал потенциал қийматлари фақат тажриба йўли билан аниқланилади. Мисол сифатида қуйидагиларни кўрсатиш мумкин:

Нормал потенциал қийматлари		муҳит	Реал потенциал қиймати
Fe^{3+}/Fe^{2+}	+0,77	H_2SO_4	+0,714
Mo^{6+}/Mo^{5+}	+0,53	H_2SO_4	+0,564

Реал потенциал оксидланиш-қайтариш жараёни йўналишини белгилаш ва потенциометрик титрлашни ўтказиш учун зарур ҳисобланади.

6.2. Бирламчи ва иккиламчи тур электродлар

Электрод мувозанат потенциалининг эритмадаги ионлар концентрацияси билан боғлиқ ҳолда ўзгариши муайян катион ёки анионга нисбатан электроднинг қайтарилишини белгилайди. Шу сабабдан ҳам бирламчи ва иккиламчи тур электродлар мавжуд. Агар Me ўзининг тузи эриган эритмага туширилган (электрод сифатида) бўлса, электроднинг оксидланиш-қайтарилиш системасини ҳарактерлайдиган потенциалини ҳосил қилади. Ана шундай системада электрод потенциалини фақат эритмадаги катионлар концентрацияси билан боғлиқ равишда топилади. Бундай электродлар *бирламчи тур электродлар* деб аталади. Уларга симобли (Hg), кумушли (Ag), амалгама гуруҳидаги ва бошқа металллик электродлар киради. Буларга шунингдек, нормал водород электродини ҳам киритиш мумкин. Ўрнида, шуни ҳам таъкидлаш жоизки, бирор бир Me ни симобда эритиб, амалгамали электродни ҳосил қилиш мумкин, улар одатда кислоталар билан таъсирлашмайди.

Иккиламчи тур электрод ҳосил қилиш учун муайян Me ни, унинг кам эрийдиган тузини тўйинган ҳолда тутган, шу билан бирга, бир хил анионли бошқа тузни кўп миқдорда сақловчи эритмага туширилади ва электрод потенциали аниқланилади. Иккиламчи тур электродларга мисол қилиб, MeO билан қопланган хлоркумуш каломел ва сурмали, электродларни кўрсатиш мумкин.

Потенциометрик титрлаш учун қўлланиладиган электродлар, ҳамма вақт ҳам, қайтариладиган бўлиши керак. Бошқача қилиб ифодаланса, уларнинг потенциаллари, эритмадаги ионлар концентрациясига қараб, Нернст тенгламасига мос равишда, ўзгариши керак. Эритмада аниқланиладиган муайян ион концентрациясини ўзгаришига мос равишда ўзгариб, одатдагидек титрлашда ишлатиладиган индикатор ўрнини қоплайдиган электродни - индикаторли электрод деб юритилади.

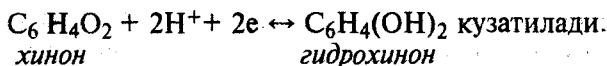
Одатда, индикаторли электрод потенциали қийматини, қутбланмайдиган бирор бир электродга нисбатан аниқланилади. Қутбланмайдиган электрод потенциали эса титрлаш пайтида ўзгармайди ва фақат индикаторли электрод потенциалини топиш учун хизмат қилади. Шунинг учун ҳам у солиштириладиган ёки стандарт электрод деб аталади. Индикаторли электродни титрлашда кузатиладиган реакцияга қараб танланади. Ҳар доим электрод потенциали титрланадиган ионлар концентрациясига боғлиқ, лекин эритмада бўлган бошқа ионларга боғлиқ бўлмаган ҳолда, амалда тезда топилади.

6.3 Нейтраллаш усули учун қўлланиладиган индикаторли электродлар

Кислота ва асосларни титрлаш учун фойдаланиладиган электродлар, одатда, водород иони концентрацияси $[H^+]$ га нисбатан индикаторли ҳисобланади. Нейтраллаш жараёнида эритма рН ни аниқлаш учун амалда хингидрон электроди шиша ва сурмали электродлар каби индикатор электродлардан фойдаланилади.

Хингидрон электродининг ишлаш тартиби (принципи)

Хингидрон - $C_6H_4O_2 \cdot C_6H_4(OH)_2$ хинон ва гидрохинонларнинг эквимолекуляр бирикмаси бўлиб, унинг сувли эритмаси вақт ўтиш билан (статик ҳолатда) аста секин ташкил этувчи модда - хинон ва гидрохинонларга парчаланади, яъни эритмада:



Агар бироз хингидрон эриган эритмага Pt электродини туширилса оксидланиш - қайтарилиш системаси вужудга келиб, унинг потенциали қуйидаги тенглама билан ифодланади:

$$E_x = E_0 + \frac{0,058}{2} \lg \frac{[C_6H_4O_2] \cdot [H^+]^2}{[C_6H_4(OH)_2]}$$

Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, хингидрон эквимолекуляр бирикма ҳисобланиб, хинон ва гидрохинонларнинг концентрациялари эритмада бир хил бўлади. Шунинг учун электрод потенциали фақат водород иони концентрацияси $[H^+]$ га боғлиқ бўлади: $E_x = E_0 + \frac{0,058}{2} \lg [H^+]^2$. Бундан яна

шундай хулосага ҳам келиш мумкин: хингидрон электродидан ишқорий эритмаларда фойдаланиш мумкин эмас. Чунки эритмада H^+ (водород иони) умуман бўлмайди. Айтиш жоизки, хингидрон электроди. $pH=0\div 8$ бўлгандагина яхши натижаларга эришилади.

Сурмали электрод. Sv/Sv_2O_3 -иккинчи тур электрод хисобланиб, Sv метали ва унинг қийин эрийдиган оксидидан иборат, Мазкур электрод водород иони $[H^+]$ концентрациясини аниқлаш учун жуда қулай, чунки Sv метали оксиди сув ва кислоталарда жуда кам эрийди.

Сурмали электрод ўзининг кам эрийдиган оксиди бўлганида водород электроди вазифасини ўтайди. Аммо сурмали электрод тўла қайтарилмайдиган электрод хисобланиб Нернст тенгламасига тўла бўйсинмайди.

Шиша электроди. Бундай системада электрод вазифасини шишадан ясалган шарча бажаради, унинг диаметри 15-20 мм бўлиб, девори қалинлиги 0,06-0,1 мм га тенг. У маълум таркибдаги, яъни ишқорий металллар - Na ёки Li тутган махсус шишадан тайёрланилади. Агар шарча маълум pH ли эритма билан тўлғазилиб, pH бошқа қийматда бўлган текшириладиган бирор эритмага туширилса шарча юза сиртида маълум потенциал содир бўлади, Унинг қиймати шарча ичидаги ва ташқи эритмалар pH лари фарқига қараб ўзгариши мумкин. Шиша девор H^+ ионига нисбатан қайтариладиган электрод вазифасини ўтайди, яъни водород электроди ўрнини босади. Шиша электроди pH 0 дан 12 бўлган кислота ва ишқор эритмалари билан ишлаш учун жуда қулай ҳисобланади.

Чўкма ҳосил қилиш ва комплекс бирикмаларини олиш учун ишлатиладиган индикаторли электродлар. Чўкма тушириш ва комплекслар ҳосил қилиш жараёнлари учун кумуш ва симобли электродларни қўллаш мақбул хисобланиб, улар Ag ва Hg тузлари эритмасида Hg/Hg_2^{2+} ва Ag/Ag^+ системаларини содир этади. Кумуш ва симобли электродлар воситасида, авваламбор, Ag^+ ҳамда Hg_2^{2+} концентрациялари, шундан кейин кумуш ва симоб (I)ионлари билан қийин эрувчи туз ҳамда комплекслар ҳосил қиладиган бошқа ионлар аниқланилади. Чўкма тушиш ва комплекслар ҳосил бўлишида қўлланиладиган электродлар мавжуд бўлиб, улар асосан ўзларининг қийин эрийдиган тузлари билан

қопланган холда бўлади. Мисол қилиб хлор кумуш, хлор симоб кумуш, сульфидсимобли ва бошқаларни кўрсатиш мумкин, жумладан:

$\text{Ag}/\text{AgCl}/\text{Cl}^-$, $\text{Ag}/\text{Ag}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$.

$\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{Cl}^-$, $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{S}/\text{S}^{2-}$. ва хоказо. Бундай электродларнинг потенциал қийматлари уларнинг эритмадаги металл ионлари концентрациялари орқали топилади.

Оксидланиш - қайтарилиш усулининг индикаторли электродлари. Индикаторли титрлаш усулида электродлар сифатида олтин (Au), Платина (Pt), Палладий (Pd), каби металллардан фойдаланилади. Айниқса улар орасида Pt дан сим, пластинка ва сетка (панжара) кўринишида тайёрланган электродлар кўп қўлланилади. Ҳар қандай оксидланиш-қайтарилиш жараёни пайтида Pt дан тайёрланган индикаторли электрод, ўзига, маскур оксидланиш - қайтарилиш системасига хос потенциални қабул қилади. Масалан, Fe^{2+} эритмасини калий бихроматнинг бихромат $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ аниони билан титрланганда, металлларнинг оксидланиш-қайтарилиши кузатилади: $\text{Fe}^{2+} + \text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{Cr}^{3+}$. Бунда, эритмада Fe^{2+} концентрацияси узлуксиз камайиб, Fe^{3+} ортади. Ана шундай ҳолатда Pt электрод потенциали темирнинг оксидланиш - қайтарилиш системаси потенциалига мос бўлади, яъни $E_{\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}}$. Эквивалент нуқтадан сўнг эритмада Fe^{2+} деярли бўлмайди, аммо системага ортиқча киритилган калий бихромат, хромнинг оксидланиш - қайтарилиш системасини содир этади, яъни $E_{\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}}$. Эквивалент нуқтада потенциал сакраши (унинг қийматини кескин ўзгариши) титрлаш тугаганини кўрсатади.

Қиёслаш электродлари ёки стандарт электродлар. Электродлар, жараёнларида ўзгармас (турғун) ион концентрациясида 2-чи тур электродлар қиёслаш (солиштириладиган) электродлар вазифасини ўтайди. Уларга мисол қилиб, каломел электроди $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{Cl}_2|\text{KCl}$, симоб - сульфатли электрод $\text{Hg}|\text{Hg}_2\text{SO}_4|\text{H}_2\text{SO}_4$, кумуш хлорли электрод $\text{Ag}|\text{AgCl}|\text{NaCl}$ ва бошқаларни кўрсатиш мумкин.

Таъкидлаш жоизки ҳар қандай индикаторли электроддан, агар титрлаш пайтида унинг потенциали ўзгармаса қиёслаш электроди (солиштириладиган-стандарт электрод) сифатида фойдаланиш ҳам мумкин. Бунинг учун индика-

торли электродларни титрланадиган таркиблари бир хил бўлган эритмаларга тушириб, “электролитик калит” деб аталадиган воситалар орқали туташтирилади.

Хулоса қилиш мумкинки, электрокимёвий анализлар олиб борилганда, текшириладиган бирикмалар даставвал эритма холига ўтказилиб, электр ўтказувчанлиги хоссалари ўрганилади. Бунда барча этибор сўзсиз модданинг электрокимёвий потенциаллари қийматига қаратилган десак, хато бўлмайди.

Семинар машғулотлари мавзулари

1. Электрокимёвий анализ усуллари, мазмун - моҳияти.
2. Энг муҳим электрокимёвий қонунлар.
3. Кондуктометрик, кулонометрик полярографик анализ усуллари
4. Электрод потенциали ва моддаларнинг потенциометрик анализи
5. Турли хил электродлар ва потенциаллар.

Таянч илмий ибора ва атамалар

Электрокимёвий анализ, электролит ва полиэлектролитлар; Кондуктометрия, кулонометрия, полярография, потенциометрия ва бошқа тушунчалар; электрод; электрод потенциали; солиштирма қаршилик; оксидланиш - қайтарилиш потенциали; стандарт потенциал; электр юритиш кучи (ЭЮК); эритмаларни титрлаш; мувозанат ҳолатдаги; нормал, реал ва бошқа потенциаллар электрод тури; стандарт электродлар; индикаторли электродлар; водород кўрсаткичи (рН).

Билим назорат учун рейтинг саволлар

1. Кимёвий бирикмаларни анализ қилишда асосан қандай электрокимёвий усуллар ишлатилади?
2. Электрокимёвий анализ қандай қонунларга асосланган? Уларни тавсифлаб беринг.
3. Кондуктометрик, кулонометрик, полярографик ва потенциометрик анализ усуллари бир-биридан фарқи нимада?
4. Электродлар ва электрод потенциаллари қандай турларга бўлинади?
5. Нормал (стандарт) электрод ҳақида маълумот беринг.
6. Неча хил электрод потенциали бўлади?
7. Индикаторли электродлардан қандай холларда фойдаланилади?

ХРОМАТОГРАФИЯ УСУЛЛАРИ

7.1. Умумий тушунчалар

Турли хил моддалар аралашмасини бир-биридан ажратиш ва ҳар бир индивидуал бирикмани таҳлил қилишда хроматографик усуллар ниҳоятда самарали ҳисобланади. Унинг негизида ҳар хил физик-кимёвий жараёнлар ётади. Шу билан бирга, бунда таҳлил қилинадиган аралашмадаги кимёвий моддаларнинг шимилиш (сорбцияланиш) хоссалари фарқ қилишligидан ҳам фойдаланилади. Бирикмалар қаттиқ ҳолдаги сорбент моддага унинг қатламлари орасидан ўтадиган газ (ёки суюқ) модда оқимининг ҳар хил даражасида сорбцияланиши сабабли ажратиш жараёни рўй беради. Таъкидлаш жоизки, ажратадиган ва воситачи (ташийдиган) фазаларнинг ҳолатларига қараб «газ-қаттиқ», «газ-суюқ», «суюқ-суюқ» хроматограф асбоблари яратилган ва амалда кенг қўлланилади.

Хроматографик таҳлил усулни («Хроматография» тушунча-атамасини ҳам) илк бор фанга киритган олим, рус ботаниги М.С. Цвет ҳисобланади. 1903 йилда у хлорофилл эритмасини, адсорбент сифатида кальций карбонат (CaCO_3) билан тўлғазилган шиша найдан ўтказиб, найчадаги сорбент модда қатламида бир қатор пигмент моддаларнинг бир-биридан ажралган рангли қатламлар ҳосил бўлишини кузатади. Хроматография деярли ҳар қандай кимёвий модда (бирикма) лар аралашмасини алоҳида компонентларга ажратадиган универсал таҳлил соҳаси бўлиб, моддаларнинг микро-, ва макромиқдорлари билан иш кўриши мумкин. Айнан шундай ҳолатлардан келиб чиқиб ҳам, «аналитик хроматография» (сифат ва миқдорий анализ) ва «препаратив хроматография» (ажралган моддаларни кўпроқ миқдорда олиш) усуллари мавжуд.

Хроматографик усуллардан асосан қуйидагича ишларни бажаришда фойдаланилади:

1. Турли даражадаги мураккаб аралашмаларни индивидуал компонентларга ажратиш;
2. Кимёвий бирикмаларнинг бир жинслилигини аниқлаш;

3. Мураккаб аралашма таркибидаги муайян бир ёки бир нечта компонентларни миқдорий таҳлил қилиш;
4. Моддаларнинг молекуляр тузилишларини баҳолаш;
5. Кимёвий бирикмалар тозалигини тадқиқ қилиш, зарур бўлганда, ҳатто уларни тозалаш.

Хроматографик таҳлил асосидаги барча жараёнларни амалга ошиш механизмига кўра, яна қуйидагича гуруҳланади:

- I. **Фронтал хроматография** - суюқ ёки газ ҳолатдаги аралашма адсорбент қатламига узлуксиз-тўхтовсиз юбориб турилади.
- II. **Элюент хроматография** - аралашма адсорбент қатламига киритилгандан сўнг у орқали элюент (суюқ эритувчи ёки газ) ўтказиб турилади.
- III. **Сиқиб чиқариш хроматографияси** - элюент билан бирга аралашма компонентларига нисбатан юқори самарада адсорбцияланадиган бирикма ўтказилади.

Аралашма бирикманинг хроматографик ажралиши, асосан қуйидагича жараён турлари бўйича амалга ошади:

Адсорбцион - аралашмадаги компонентларнинг адсорбент билан таъсирланиши бир хил бўлмаслигига асосланган;

Тақсимланиш - компонентларнинг ҳаракатчан ва қўзғалмас фазаларда турлича тарқалишига асосланган;

Ион алмашиниши - компонентларнинг ион алмашиниш хоссалари бўйича фарқланишига асосланган;

Сингиш - молекулалар шакли, ўлчамлари ҳамда ҳар хил зарядланганликларига асосланган.

Қўзғалмас фаза кучли бўкадиган гел бўлганда, бу усул «Гелхроматография» деб юритилади.

Қўзғалмас ва ҳаракатчан фазаларнинг агрегат ҳолатларига қараб, «Газ хроматография» (газ - суюқлик, газ-қаттиқ модда), «Суюқлик хроматография» (суюқлик-суюқлик, суюқлик-қаттиқ модда, суюқлик гел) турларга бўлинишини ҳам кўрсатиб ўтмоқ керак.

Газ хроматография усулидан асосан енгил ўчувчан ва термик анча чидамли моддаларни бир-биридан ажратишда фойдаланилади. Суюқлик хроматографияси эса, органик ва анорганик моддаларни бир-биридан ажратиш таҳлил ва тадқиқ қилинишида қўлланилади. Қуйида, амалда кенг ишлатиладиган хроматография усуллар тури бўйича батафсил илмий-амалий маълумотлар берилади.

7.2. Адсорбцион хроматография

Ҳаракатчан фаза сифатида газ ёки суюқлик модда ишлатилишига қараб, адсорбцион хроматография усулларини газ ва суюқлик турларига бўлинади. Даставвал, суюқлик адсорбцион хроматография усули хусусида маълумот берамиз.

Суюқлик адсорбцион хроматографияда, текширилаётган аралашма эритмасини, кўзгалмас фаза сифатида муайян сорбент билан тўлғазилган колонка (устун) орқали ўтказилади. Эритмадаги аралашма компонентлар сорбентда турлича адсорбцияланиши туфайли, бутун устун бўйича тақсимланади. Энг юқори қисмида одатда яхши адсорбцияланувчи (фаол таъсирланувчи) компонент, пастки қисмида эса энг кам адсорбцияланувчи компонент тўпланади. Бироқ устун бўйича барча адсорбцияланган компонентлар ўртасида аниқ чегара сирт бўлмайди.

Эритмадаги компонентларни тўла-тўқис бир-бирларидан ажратишга эришиш мақсадида сорбент тўлғазилган колонка (устунни) узлуксиз, эритувчи билан ювиб турилиши зарур. Колонка орқали доим эритувчи ўтиб туриши натижасида текширилаётган аралашма компонентлари нисбатан осон бир-биридан ажратиб олиниб, уларнинг ҳар бирини таркибини аниқлаш мумкин бўлади.

Аралашмани ҳосил қилувчи компонентларнинг адсорбцияланиш даражалари бир-бирига жуда яқин (кам фарқланувчи) ёки элюент эритувчининг десорбциялаш қобилияти паст бўлса, уларнинг ўзаро ажралиши анча қийин бўлади. Ана шундай ҳолатларда сорбентни алмаштириш ёки моддани, десорбция қобилияти ошиб борувчи эритувчилар қатори билан кетма-кет ювиш мақсадга мувофиқ бўлади. Хусусан, шу йўл билан аралашмани ташкил этган барча компонентлар бирин-кетин колонкадан ювилиб чиқади.

Ўз ўрнида, таъкидлаш жоизки, кутбли адсорбентлар билан ишлаган пайтда десорбциялаш қобилияти камайиб (пасайиб) борадиган эритувчилар қатори («Элюотроп қатор» дейилади) ни қўллаш зарур бўлади, эритувчиларнинг элюотроп қатори 4- жадвалда келтирилган. Кўпинча, эритувчиларнинг десорбциялаш қобилияти уларнинг диэлектрик кинетик билан боғлиқ.

Эритувчиларнинг элюотроп қатори

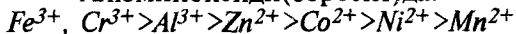
Эритувчилар	Диэлектрик киритувчанлик	Эритувчилар	Диэлектрик эритувчанлик
сув.....	81	Этил эфири.....	4,4
метил спирти.....	31,2	трихлорэтан.....	3,4
этил спирти.....	25,8	бензол.....	2,3
ацетон.....	21,5	толуол.....	2,3
дихлорэтан.....	10,4	тўртхлорли углерод..	2,2
этилацетат.....	6,1	циклогексан.....	2,0
хлороформ.....	5,2	петрол эфири.....	1,9

Ишлатиладиган эритувчиларнинг десоробциялаш қобилияти ортиб боришига боғлиқ холда кутбсиз молекулали абсорбентлардан фойдаланилади. Кўпинча адсорбент сифатида алюминни оксиди, активланган кўмир, силикагел, о-оксихинолин ва бошқалар қўлланилади. Адсорбентлар сифати ва самарали ишлаши юқори даражада бўлиши аввалам бор, уларнинг биржинслилиги, таҳлил қилинаётган модда билан кимёвий таъсирлашмаслиги, каталитик хусусиятга эга бўлмаслиги ва ҳоказолар муҳим ўрин тутди.

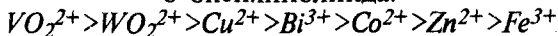
Эритувчиларга эса қуйидагича талаблар қўйилади: жумладан, аралашмадаги ҳамма компонентларни бир хил даражада яхши эритиши, ўрганилаётган модда билан ҳам, адсорбент билан ҳам кимёвий таъсирлашмаслиги, амалда ишлайдиган адсорбент инертлиги ва бошқа кўрсаткичларни таъкидлаш мумкин.

Адсорбцион суюқлик хромография усули органик бирикмалар ва аорганик моддаларда эса катионларни бири-бирдан ажратиш учун кенг миқёсда қўлланилади. Мисол учун, кўрсатиб ўтиш ҳам мумкинки, агар 3-гурух катионлар аралашмасини турли хил сорбентлар бўлган колонкалардан ўтказилганда, адсорбцияланиш хоссасига қараб, улар қуйидаги қаторда жойлашади:

Алюминноксиди(сорбент)да:



о-оксихинолинда:



Агар хромографик колонкада темир, кобалт, никел, хром ионлари бўлса, уларнинг рангли излари орқали ҳам аниқлаш мумкин. Al^{3+} , Zn^{2+} каби ионларни ажратганда рангсиз зоналар мавжуд бўлса, албатта, ионларни очувчи

реагент (проявител) ишлатиб тахлилни ўтказишга тўғри келади. Масалан, рух (Zn^{2+}) ионларни очувчи реагент $(NH_4)[Hg(NCS)_4]$ эритмасини колонкадан ўтказиб топилади. Бунда абсорбцияланган Zn^{2+} ионлари тўқ ҳаворанг зонани пайдо қилади. Очилтирувчи реагент сифатида аммиак эритмаси ва бошқа бирикмалардан ҳам фойдаланиш мумкин.

Органик моддаларни хроматографик аниқлашда очилтиргич реагенти сифатида петрол эфири, бензол, нингидрин ва бошқалар ишлатилади. Мисол сифатида цетен, холестерин стеарати ва олеин кислота аралашмасини хроматография усули билан ажратиб тахлил қилишни кўрамиз. Мазкур аралашмани адсорбент силикагел бўлган колонкадан ўтказишда петрол эфири ($\epsilon=1,9$) билан ювилса, цетен элюатга (эритувчи)га ўтади, трихлорэтан ($\epsilon=3,4$) билан ювилса - элюатга холестерин стеарати ва ниҳоят этил эфири ($\epsilon=4,4$) билан ювилганда элюатга олеин кислотаси ўтишилигини амалда кузатиш мумкин. Демак, шу тарзда кўрсатилган органик моддалар бир биридан ажратилади ва уларнинг миқдорини бошқа физик-кимёвий усуллар ёрдамида тахлил қилинади. 5-жадвалда органик моддаларнинг адсорбцион хроматография усули билан анализ ишлари олиб борилганда қўлланиладиган эритувчи ва адсорбентлар бўйича маълумотлар берилган.

5-жадвал

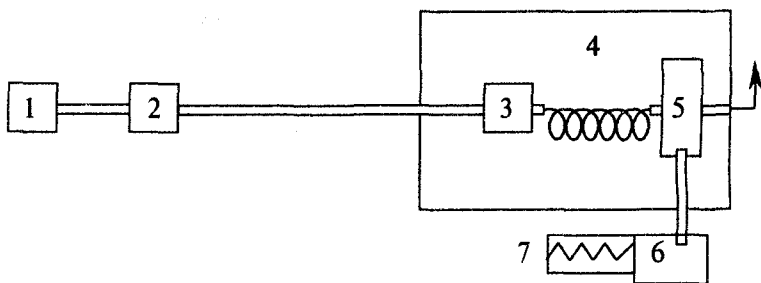
Айрим органик моддаларни адсорбцион хроматография усули билан анализ қилишда ишлатиладиган адсорбент ва эритувчи (элюент) лар

Органик моддалар	Эритувчи элюент	Адсорбент
Алколоидлар	Сув, бензол, ацетон, фенол, этил спирти	алюмини оксиди, силикагел
Амид ва аминлар	Петрол эфири, бензол, тўртхлорли углерод, диэтил эфири.	Силикагел, алюминни оксиди.
Аминокислоталар	Сув, метил спирти, фенол, хлороформ	Титан(II)-оксид, рух карбонати, крахмал
Витаминлар	бензол, петрол эфири, бензин, этилацетат, сув.	Калций гидроксид, магний оксид, рух карбонати.
Углеводлар	Сув, изопропил спирти, этил спирти, бутилспирти, диоксан, бензол.	боксит, активланган кўмир, силикагел, алюминни оксиди.

Адсорбцион хроматография усули газлар аралашмасини ажратиш ва таҳлил этганда ҳам кенг фойдаланилади. Газ хроматографиясида адсорбент сифатида қайнаш температураси юқори бўлган суюқликлар (бирор бир қаттиқ асосга шимдириб), қаттиқ ҳолдаги адсорбентлар: кўмир, цеолит, говаксимон тузилишли силикагел, алкомогел ва ҳоказолар ишлатилади. Хроматографик колонка сифатида спирал кўринишда ўралган метал трубка (узунлиги бирнеча метрга тенг)лардан фойдаланилади.

Анализ қилинадиган газ ёки (газлар аралашмаси) игна-ли шприц ёрдамида колонкага киритилади ва газ-ташувчи ёрдамида ювилади. Газ-ташувчи сифатида инерт газлар, водород, углерод II оксиди ва бошқалар қўлланилиши мумкин.

Газ-ташувчи ўтиши натижасида адсорбентга ютилган газлар, сорбция даражасига боғлиқ ҳолда, десорбцияланади (ажралади) ва колонкадан бирин кетин(алохида-алохида) чиқади. Газларнинг десорбцияланишини колонка температурасини ошириб ҳам тезлаштириш мумкин. Ажралиб чиқадиган газлар детектор-анализатор орқали ўтади, албатта. Детектор хроматограф асбобининг энг муҳим қисмларидан ҳисобланиб, газ таркиби ўзгаришини электр сигналлар билан ифодалайдиган элементдир. 20-расмда газ хроматографияси усули воситасининг схемаси кўрсатилган.



20-расм. Газ хроматографиясининг принципал схемаси:
 1- форсунка; 2-буғлатгич; 3-қиздириш камераси; 4- колонка;
 5-детектор анализатор (қабул қилиш мосламаси);
 6-кучайтиргич; 7-ўзи ёзувчи (осциллограф) мосламаси.

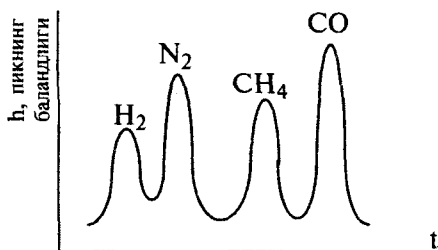
Таъкидлаш зарурки, деярли барча детекторларнинг иш-лаш принципи газ аралашмаси компонентлари ва газ та-

шувчи (восита) орасидаги иссиқлик ўтказишдаги фарқига ёки газлар ионланганда улар ионларининг электр ўтказувчанлиги фарқига асосланган. Маскур иккала кўрсаткичнинг ўзгариши газ-ташувчи ёрдамида детекторга етиб келган газ компонентларининг концентрацияси(миқдори)га албатта боғлиқ бўлади.

Модданинг хроматография колонкасига киритилган ва асосий қисми колонкадан чиқиш вақти оралиғи - “ушла-ниш вақти” деб юритилади. Маскур катталиқ ўзгармас тем-пературада ҳарқандай модда учун доимий кўрсаткич ҳисобланиб, хроматографик натижалар (хроматограмма)даги максимум (пик)ларни идентификациялашда жуда қул келади. (21-расм).

Хроматограмма чизиқлари (пиклари) остидаги майдон айнан компонентнинг аралашмадаги миқдори (концентрацияси)га пропорционал бўлади. Бу эса, хроматографик анали-з вақтида текшириляётган аралашмада нафақат мазкур модда бор йўқлигини, балки унинг аниқ миқдорий кўрсаткичини ҳам баҳолаш имконини беради.

Анорганик ва органик моддаларни бир-биридан ажра-тишда қоғоз хроматографияси кенг қўлланилади. Бунда анализ тажрибаларини ўтказиш учун жуда кам модда наму-наси керак бўлишидан ташқари, бажарилиш услуги ҳам жу-да оддий. Шу сабабдан мазкур усул амалда кенг тарқалган.



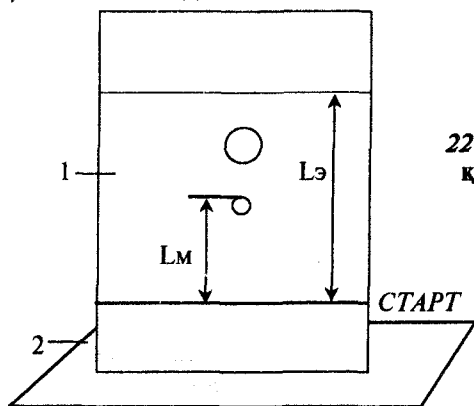
21-расм. Ис гази (CO), метан(CH₄) азот (N₂) ва водород (H₂) аралашмасининг хроматограммалари.

7.3 Қоғозли хроматография усули

Қоғоз хроматографияси усулида кўзғалмас фаза (адсор-бент) сифатида филтр қоғози ёки махсус хроматографик қоғоз ишлатилади. Бундай мақсадда фойдаланиладиган

қоғоз кимёвий тоза ва нейтрал мухитли, зичлиги бўйича бир жинсли бўлиши, шунингдек ўзига эритувчини яхши сингдириши ҳам муҳим аҳамиятга эга. Хроматография қоғозининг махсус турлари ҳам мавжуд, жумладан, катионлар ажратишга мўлжалланган карбоксил гурухларининг юқори миқдори ҳамда ионалмашинадиган ва ниҳоятда, бошқа адсорбент моддалар сингдирилган турларини кўрсатиб ўтилса бўлади.

Қоғоз хроматографияси усулининг юқори ёки паст томонга йўналган, радиал, шунингдек бир ёки икки ўлчамли кўринишлари бор. 22-расмдаги “юқорига йўналган” қоғоз хроматографияси усулини қўллаб анализ ишини бажаришда авваламбор, текшириладиган бирикма эритмасидан қоғоз (1) га томизилади.



22-расм. Юқорига йўналган қоғоз хроматографиясини ўтказиш чизмаси

Кювета 2 даги эритувчи капиллярлик кучлари таъсирида қоғоз бўйлаб, юқори томон шимилиб, ўзи билан таҳлил қилинаётган модда заррачаларини олиб, силжийди. Турли хил моддаларнинг ҳар хил сорбцияланиши ва молекулалари таркиб тузилмаси, ўлчамлари ҳам бир-биридан фарқланиши сабаб, ҳаракат тезликлари ўзига хос даражада бўлиб, бир-бирдан ажралади.

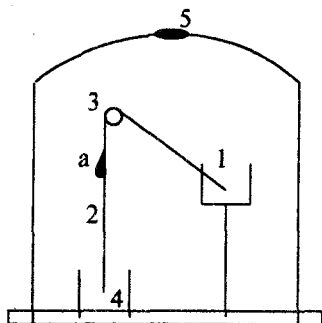
Муайян модда ёки модда таркибий қисмларининг қоғоз бўйлаб, шимилган ҳолда, силжиш тезлиги R_f коэффициент билан характерланади. Уни қуйдаги тенгламадан топиш мумкин.

$$R_f = L_m / L_{\text{э}} \quad (1)$$

Бунда R_f -силжиш коэффиценти, L_m -модданинг ўтган йўли, $L_э$ -эритувчи молекулалари етиб борган масофа (эритувчи fronti эгаллаган жой).

Умуман, айрим олинган модда учун R_f -нинг қиймати ўзгармас (турғун) бўлиб, шу модданинг характеристикаси ҳисобланади. Унга албатта, эритувчининг табиати ва қоғоз сифати маълум даражада таъсир қилади.

Айрим гуруҳ моддалар хроматографиясида “пастга йўналган” усулдан фойдаланиш самарали бўлади. 23-расмда пастга йўналган қоғоз хроматография усули схемаси акс этирилган.

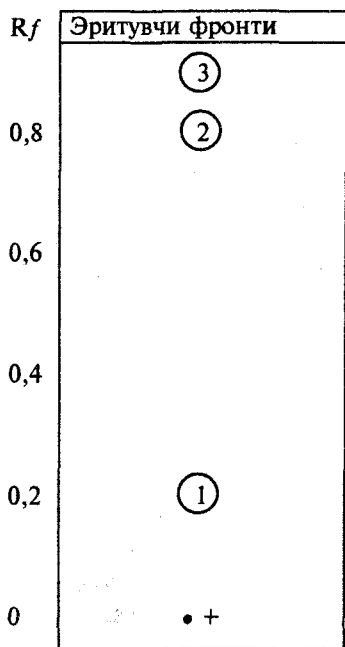


23-расм. “Пастга йўналган” қоғоз хроматография усули схемаси:
1,4 - кюветалар; 2 - қоғоз; 3-ушлагич; 5 - шиша қалпоқ.

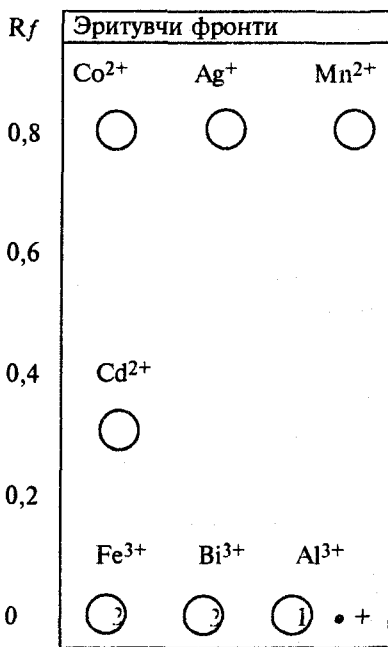
Расмда кўрсатилгандек эритувчи солинган кювета (1) қалпоқ (5) ости камерасининг юқори қисмида жойлашган. Хроматография қоғози (2), ушлагич (3) орқали эритувчи оқиб тушадиган кювета (4) устки қисмига жойлаштирилади. Текшириладиган модда эритмаси қоғоз (2) нинг “а” нуқтасига томизилади. Кювета (1) дан қоғозга тортилган эритувчи паст томон ҳаракат қилади ва ўзи билан биргаликда ўрганилаётган модда молекулаларини ҳам олиб кетади. Моддаларнинг ўзаро (ҳар хил ҳаракатда бўлиб) ажралиш жараёни туфайли қоғознинг турли жойларида доғлар ҳосил бўлади. Натижаларни ҳисоблаш учун олдинги усулдагидек бўлади.

Амалда кўплаб ўтказилган тажриба натижаларига кўра «Икки ўлчамли қоғоз хроматография» усуллари нинг ҳам баъзи ҳолларда самараси анча катта бўлади. Унинг негизидан, юқоридаги усуллар ёрдамида ажратилган модда, аввал-

гисига тик йўналишда бошқа тур эритувчи таъсирида ювилади. Бунинг мохияти шундан иборатки умумий одатдаги хроматография усулларида мураккаб таркибли модда қисмларининг R_f коэффициентлари нисбатан бир-бирига яқин бўлганда, улар умумий битта доғ ҳосил қилиб, уларни ажратиш анализ қилиш қийинлашади. Ана шундай ҳолатларда, мазкур усулни қўллаб бошқа йўналишда, иккинчи хил эритувчидан фойдаланиб, мавжуд компонентларни бир-бирларидан аниқ ажратиш мумкин.



HNCS-бутил спити



пиридин

24-расм. “Икки ўлчамли хроматограмма” намунаси (схема) : 1- Mn^{2+} , Al^{3+} , 2- Bi^{3+} , Ag^+ , 3- Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} . + - Модда эритмаси томизилган жой:

Мисол учун, таъкидлаш ўринлики, Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} , Mn^{2+} , Al^{3+} , Bi^{3+} , Ag^+ каби бир қатор катионлар аралашмасини битта эритувчи билан ҳеч ҳам ажратиш мумкин эмас. Айнан шунга ўхшаш ҳолатларда “Икки ўлчамли қоғоз хроматография” усулидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ

бўлади. 24-расмда икки хил эритувчи воситада олинган катионларнинг «икки ўлчамли хроматограммаси» схематик тарзда тасвирланган.

Эритувчи сифатида пиридин ишлатилганда бир қатор катионлар мажмуидан Co^{2+} , Ag^+ ва Mn^{2+} лар умумий $R_f=0,80 - 0,85$ қийматда умумий доғларни ҳосил қилади. Агар эритувчи сифатида HNCS - бутил спирти аралашмасидан фойдаланилса, Fe^{3+} , Co^{2+} , Cd^{2+} ионларидан $R_f=0,98$ қийматида битта йирик доғ ҳосил қилади. Мавжуд катионларнинг ҳаммасини бир биридан ажратиш учун дастлаб HNCS - бутил спирти аралашмасида тажриба ўтказилиб, сўнгра ишлатилаётган хроматография қоғозини 90° га буриб (айлантириб), пиридиндан эритувчи сифатида фойдаланиб иккинчи тажриба бажарилади. Натижада 24-расмда кўрсатилгандек хроматограмма ҳосил бўлади.

Кўриниб турибдики, хроматография қоғозида ҳар бир ион айрим-айрим доғ ҳосил қилади, бошқача айтилса аралашмадаги ҳар бир ионнинг ажралиши тўлиқ бўлади. «Икки ўлчамли хроматография» усули кўплаб органик моддаларни ажратишда ҳам ишлатиладиган муҳим физик- кимёвий тахлил ва тадқиқ усул ҳисобланади.

Анча мураккаброқ аралашмани тахлил этишда “радиал хроматография” усулидан фойдаланиш самарали деб топилган. Бўнда текшириляётган модда хроматография қоғозининг ўрта қисми (маркази)га жойлаштирилади ва унинг устига эритувчи суюқлик томчилаб турилади. Натижада эритувчи молекулалари мазкур нуқтадан атрофга, доира бўйлаб, ўзида эриган моддаларни ташийди. Аралашма таркибидаги компонентлар қоғоз марказидан барча тарафга диффузияланиб, концентрик доира (рангли халқа)лар кўринишида тақсимланади.

Мазкур усул билан ҳосил қилинган хроматограмманинг айрим секторларини қирқиб олиб, очилтиргич реагентлари воситасида рангли доғлар ҳосил қилинади. Масалан, органик моддалар учун очилтиргичлар сифатида қуйидаги эритмаларни ишлатиш мумкин:

Кислоталар учун - бромкрезол яшил, аминокислоталар учун - нингидриннинг бутил спиртидаги эритмаси, альдегидлар учун -2,4 динитрофенилгидразин, алдозалар учун - анилин ва фтал кислотанинг бутил спиртидаги эритмаси.

Қоғоз хроматографияси усули орқали аралашмадан ажратилган моддаларни, нафақат сифат, балки миқдорий таҳлил ҳам қилиш мумкин. Бунинг учун қоғозда ҳосил бўлган доғ рангининг ёрқинлик даражаси (интенсивлиги) - D ва шу доғнинг майдони -S қийматини аниқлаш зарур бўлади. Айна шу мақсадда қуйидаги тенгламадан фойдаланилади яъни $C = KSD$. Бу ерда C-модда концентрацияси, K-пропорционаллик коэффициент.

Қоғоз хроматографияси усулини амалда қўллаш шартларидан бири, тажрибада қўлланиладиган тегишли эритувчиларни тўғри танлашдир.

Аниқланадиган модда ва эритувчи қутублилиги ҳамда гидрофиллиги хоссалари бўйича бир биридан кескин фарқ қилмаслиги керак. Акс ҳолда, модда хроматография қоғозининг томчи томизилган жойида қолиб кетиши ёки эритувчидан ажралмай бутун эритувчи fronti бўйича силжишда давом этиши мумкин. Ана шундай муаммолар пайдо бўлмаслиги учун, эритувчиларни танлашда уларнинг элюотроп қаторидан фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлади.

Қоғоз хроматографиясидан амалда фойдаланилганда асосан 2 хил йўл билан эритувчи танланади:

1. *Текшириладиган муайян модда хроматографияси бўйича тегишли адабиётлар билан танишиб, зарур маълумотлар жамланади ва якунида эритувчи танлаб олинади.*

2. *Гидрофиллиги бир-бирига яқин моддалар учун бир хил эритувчилар системасини ишлатиш мумкин.*

Шу нарсани ҳам таъкидлаб ўтиш керакки, гидрофиллиги анча юқори моддаларни анализ қилишда сув миқдори кўп бўлган эритувчилар аралашмаси (эритмаси)дан бемалол фойдаланса бўлади. Масалан, сув билан тўйинган бутанол (бутил спиртининг сувли тўйинган эритмаси), Н-бутанол, сирка кислота ва сувнинг 4:1:5 нисбатдаги аралашмаси, шунингдек 15 фоизли сирка кислотаси эритувчи сифатида юқорида кўрсатилган мақсадда ишлатилиш мумкин.

Ўртача гидрофиллик хоссасига эга бўлган моддалар одатда қутублилиги ўртача қийматларда бўлган эритувчилар, жумладан, бутилацетат, хлорофром ва шунга ўхшаш органик суяқликлар ёрдамида хроматографик анализга учратилади. Сувда ёки сувли мухитда деярли эримайдиган, гидрофиллиги нихоятда паст бўлган моддаларни хроматогра-

фик ажратиш учун кўпинча бензол, циклогексан, тетра-хлорметан ва бошқа органик эритувчилар ишлатилади.

Хроматографик доғлар кўринишининг аниқ бўлмаслиги, модда изларининг чаплашиб кетиши, шунингдек, доғнинг бир томонга оғиб кетиши каби ҳолатлар ажратиш жараёнининг паст даражалигидан далолат беради. Бунга асосан қуйидаги сабабларни кўрсатиш мумкин: танланган эритувчиларда текшириладиган моддалар эрувчанлигининг пастлиги, эритма концентрациясининг меъерий кўрсаткичдан кескин фарқ қилиши (ҳаддан ташқари юқори бўлиши), хроматография қоғозида адсорбция ёки хроматография жараёнида модда диссоциацияси юз бериш ва хоказолар.

Юқоридагидек ҳолатларда, жумладан, модда адсорбциясини камайтириш учун қутублилиги юқори даражадаги эритувчини қўшиб ишлаш, диссоцияланишни камайтириш учун эса, системага кучли кислота ёки асос қўшиш йўли билан хроматографик ажратишни самарали амалга ошириш мумкин.

Амалиётда қоғоз хроматографияси ёрдамида моддаларнинг қуйидаги синфлари ажратилиши мумкин:

- I. Кислородли органик бирикмалар.*
- II. Азотли бирикмалар.*
- III. Олтингурутли бирикмалар.*
- IV. Фосфорли бирикмалар.*
- V. Витамин (дармондорилар)*
- VI. Антибиотиклар.*
- VII. Синтетик доривор моддалар.*

7.4. Юпқа қатламли хроматография усули

Юпқа қатламли хроматография (ЮҚХ) усули ҳам амалиётда кенг тарқалган таҳлил ва тадқиқ усулларидан. У бажарилиши нисбатан оддий ва тезкорлиги билан бошқа хроматографик усуллардан фарқланади. Айниқса унинг ёрдамида органик ва биоорганик бирикмаларни ажратиш олиш ва таҳлил қилиш анча самарали ҳисобланади.

ЮҚХни бажаришда шиша ёки юпқа метал пластинкаси (шу жумладан, қалин алюмин фолга - "Қоғозсимон" метал материал) юзаси юқори даражада майдаланган (унсимон, дисперс) сорбент билан қопланган бўлади. Бу иш икки ҳил

тарзда амалга оширилиши мумкин, яъни (а) сорбентнинг юпқа қатлами гипс ёки крахмал воситасида пластинка сиртига қаттиқ (мустахам) ёпиштирилиши ва (б) пластинка юзасига сорбент уни сепилиб сўнгра юмалатғич воситасида (масалан, валик билан) текислаб ёйилади.

Пластинка сиртидаги сорбент қатлами бошланғич қисми (чизиги)нинг танлаб олинган муайян нуқтасига, худди қоғоз хроматографияси усулида бажарилгандек услубда, текшириладиган моддалар эритмасидан томизилади ва пластинканинг қуйи қисми эритувчи ичига туширилади. Бунда эритувчи молекулаларининг пластинка (сорбент қатлами) бўйлаб ҳаракатланиши натижасида аралашмадаги компонентлар бир биридан ажралади. Шундан сўнг, пластинка қуритилади ёки очилтиргич воситасида доғлар чегараси аниқлаб олинади. Тажриба натижалари асосида сифат ёки миқдорий таҳлил ўтказиш худди қоғоз хроматографияси услубидагидек амалга оширилади. (R_f ва бошқа кўрсаткичлар топилади).

ЮҚХ усулида ҳам, сўзсиз, сорбент моддаси ва эритувчиларни танлаш масаласига алоҳида эътибор қаратилади. Чунки маскур кимёвий бирикмаларнинг таркиб тузилмалари билан боғлиқ равишда уларнинг бир бирларидан ажралиш механизми ҳам турличадир. Масалан, қутбсиз моддалар таҳлилида адсорбция қобилияти анча юқори бўлган сорбентларни қўллаш керак бўлади. Қутбли бирикмалар учун суюқ-суюқ хроматография, ионли бирикмаларда эса, ионалмадиниш хроматография усулларида фойдаланиш мақсадга мувофиқ бўлади.

ЮҚХ да қўлланиладиган сорбентлар қутбли (оксид, туз ва бошқа бирикмалар), ва қутбсиз (активланган кўмир) бўлиши мумкин. Қутбли адсорбентларда модда сорбцияси “ион-дипол” ва “дипол - дипол” боғланиш орқали, қутбсиз адсорбентларда, адсорбция эса, диссоцияланмаган молекулалар ва адсорбент заррачаси ўртасида вужудга келадиган ван-дер-ваалс кучлари воситасида амалга оширилиши аниқланган.

Қутбли адсорбентлардан кўпинча силикагел ($\text{SiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$) ишлатилади. Унинг адсорбцион сифими анча катта, ўзи кимёвий инерт ва анча енгил ўзгаришга учрайди, яъни модификацияланади. Кучли асос кўрсаткичидаги бирикмалар билан кимёвий таъсирлашуви сабаб, уларга нисбатан

сорбент сифатида ишлатилмайди (силикагел кучли асосларга жуда осон боғланади).

Адсорбция қобилияти кучли сорбент воситаларига шунингдек алюминни оксид (Al_2O_3)ни кўрсатиш жоиз. Унинг 3 хил тури мавжуд: асосли, нейтрал ва кислотали. Унинг сорбцион фаоллиги силикагелга ўхшаш бўлиб, унинг таркибидаги сув миқдорига боғлиқ Янада фаол қилиш, яъни сорбцион қобилиятини ошириш учун қиздириб, таркибидаги молекулаларни буғлатиш зарур.

ЮКХ усулида силикагел ва алюминни оксиди каби анча самарали сорбентлардан ташқари, яна магний силикати, целлюлоза, полиамид ва ионалмашувчи бирикмалардан ҳам кенг миқёсда фойдаланилади. Эритувчиларни танлаб олишда, текшириладиган аралашма таркибий қисмларнинг муайян элюентда яхши эриши, R_f кўрсаткичи қийматлари бир бирига яқин ёки кескин фарқланиши каби кўплаб белгиларга катта эътибор берилади, албатта. Биргина мисол, агар аралашмадаги моддалар R_f қийматлари бир бирига яқин бўлганда узлуксиз ювиш, кескин фарқ қилган холларда эса, аксинча, “антипараллел градиент усули”ни қўллаш мақсадга мувофиқ деб хисобланади. Ниҳоят таъкидлаш керакки, ЮКХ усулининг ҳам “юқори” ва паст” томонларга йўналтирилган хиллар мавжуд бўлиб, ҳар иккала холатда зарур бўлганда, самарали фойдаланилади.

7.5. Ион алмашиш хроматография усули

Маскур усул негизда “ ҳаракатдаги суюқ” фаза ионлари билан “ қаттиқ ёки суюқ-қўзғалмас “ фаза ионлари орасида ион алмашиш жараёни ётади. Таркибида алмашувчи ионлари бўлган моддалар ионитлар ёки ионалмашувчилар деб аталади. Улар суюқ ёки қаттиқ холатдаги моддалар бўлиши мумкин. Бундан келиб чиқадиган хулоса шундан иборатки, ионалмашуви хроматографияси бўккан ионит билан эритма орасидаги ионалмашувига асосланган. Ионли аралашмаларнинг ионалмашуви асосида бир-бирларидан ажратиш, табиийки, улар зарядларининг турлича бўлиши ҳамда эритманинг ион кучига боғлиқ бўлади.

Ионалмашуви хроматографияси ва адсорбцион хроматографияси усуллари орасида кескин (принципиал) фарқ

мавжуд. Жумладан адсорбцион хроматография аралашма эритмаси таркибидаги моддаларнинг қаттиқ фаза (сорбент) юзасига адсорбцияланишига асосланган бўлса, ионалмашиши хроматографияси усули негизида эритмадаги ионлар билан қаттиқ фаза ионларининг эквивалент тарзда ўрин алмашиши ётади.

Ионалмашиш хроматография усули билан ионли аралашмаларни таркибий қисмларга ажратишни амалда илк бор 1947- йилда Т.Б. Гапон, Е.Н.Гапон ва Ф.М. Шемякинлар амалга оширишган. Биринчи синтетик органик ионитлар 20-нчи асрнинг 30-нчи йилларидаёқ яратилганлиги маълум. Кейинчалик, синтетик ионалмашиш хроматографиясида асосий вазифани бажарувчи сифатида уланган полистирол смолалари олинган.

Ядро физикаси соҳасида, айниқса, оғир ядроларнинг бўлиниши билан ҳосил бўладиган маҳсулотларни ажратиш ва идентификациялашда ионалмашиш усули нихоятда муҳим аҳамият касб этади. Шунингдек, маълумотларга кўра, ионалмашиш хроматографияси усуллари биокимё соҳасида қуллаш оқсил бирикмалар, нуклеин кислоталар таркиб тузилмалари билан боғлиқ анча мураккаб масалаларни ечиш имконини берган. Турли техника соҳаларида ундан кенг фойдаланилади, масалан, фармацевтика саноатида айнан ионалмашиши усули воситасида доривор моддаларни аралашмадан ажратиш олиш ва тозалаш ишлари амалга оширилади.

Ионлар заряди ишорасига қараб барча ионитлар катионит ва анионитларга бўлинади. Бир вақтнинг ўзида ҳам катион, ҳам анионларни алмаштирадиган ионитлар, амфотер ионитлар ёки “амфолитлар” деб юритилади.

Туб мазмун моҳиятига кўра, ҳар қандай ионитни молекулалари ионалмашиш хоссасига эга бўлган матрица (муайян бир асос) деб қараш ҳам мумкин. Демак матрицанинг ўзи мусбат ёки манфий зарядли бўлиб тесқари ишорали ионлар билан компенсацияланади дейилса, асло хато бўлмайди.

Ўтказилган тадқиқот натижаларига кўра, таъкидлаш жоизки, умуман олганда ионит модда заряди нуқтаи назардан нейтрал. Матрица (ионитда)да кислота ёки асос қўлдиқли гуруҳлар (Масалан $-SO_3^-$ ёки N^+ ва б.) борлиги унинг сўзсиз муайян зарядга эга бўлишлигига олиб келади.

Мавжуд ионлар матрицадаги кўзгалмас ионлар ҳисобланади. Матрица зарядини компенсациялайдиган ионлар “Тескари ионлар” деб номланади ва улар матрица гирдида ҳаракатда бўлишади. Айнан шу ҳолатдан келиб чиқиб ионит моддаси ионалмашиш қобилиятига эгадир.

Юқорида баён қилинган фикрни оддийроқ қилиб қуйидагича ифодалаймиз. Айтайлик, А типдаги тескари ионлари бўлган ионит В типда ионлари бўлган эритмага туширилганда А типдаги ион ионитдан эритмага ўтади, В типдаги ионлар эквивалент миқдорда эритмадан ионитга ўтади. Мувозанат ҳолатида ионит ва эритмадаги А ҳамда В ионлар нисбатини “ионалмашиш доимийлиги” (константаси) орқали ҳисоб-китоб қилиб топилади. Ионит, ионалмашиш билан бир қаторда, эритувчини ютиб бўкиши матрица заряди билан бир хил ионларни адсорбция қилиш қобилиятига ҳам эга бўлади.

Энди қуйидагиларга эътибор беринг: Гетероген кимёвий реакция (жараён)ларда ҳам массалар таъсир қонуни бажарилади деб, A^+ ва B^+ бир валентли ионлар алмашиш тенгламаси

$AZ + B^+ \leftrightarrow BZ + A^+$ дан ионалмашиш доимийлиги ($K_{A,B}$) учун қуйидаги тенгламани ёзиш ҳам мумкин:

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

Агар қаттиқ фазадаги ионларни \bar{A}^+ ва \bar{B}^+ кўринишларда белгиласак, у ҳолда:

$$\frac{[\bar{B}^+]}{[\bar{A}^+]} = K_{A,B} \frac{[B^+]}{[A^+]} \quad (2) \quad K_{A,B} = \frac{[\bar{B}^+]}{[\bar{A}^+]} \cdot \frac{[A^+]}{[B^+]} \quad (3)$$

тенгламаларни келтириб чиқариш ҳам мумкин.

Ионалмашиш доимийлиги ($K_{A,B}$)нинг физик маъноси ни қуйидагича тушунтирилса мақсадга мувофиқ яъни маскур доимийлик муайян ионитнинг эритмадан у ёки бу ион алмашишнинг миқдорий кўрсаткичи. Яъни бошқача ифодаланса, $K_{A,B}$ - селективлик коэффициенти бўлиб, алмашадиган икки хил иондан бирининг кўпроқ сорбцияланишини

ифодалайди. (3) тенгламалардаги А,В индекслар, А⁺ ион қаттиқ фазада, В⁺ ион эритмада бўлганлигини кўрсатади.

Одатда, К_{А,В} (селективлик коэффиценти) 1 дан катта, тенг ёки кичик қийматларга эга бўлиши мумкин. К_{А,В}>1 бўлганда эритмадаги В⁺ ионнинг ионитга мойиллиги А⁺ ионникидан юқори демакдир, яъни ионит таркибидаги А⁺ ион эритмадаги В⁺ ионга алмашинади. Агар К_{А,В}<1 бўлса, ионалмашиш жараён йўналиши ўзгача, яъни тескари бўлади. Нихоят К_{А,В}=1 бўлган ҳолатда А⁺ ва В⁺ ларнинг ионитга мойиллиги бир хил дегани.

Ҳар хил зарядли ионларнинг алмашишида селективлик коэффиценти учун қуйдагича тенглама

$$K_{A,B} = \frac{[\bar{B}]^{1/Z_B} [A]^{1/Z_A}}{[\bar{A}]^{1/Z_A} [B]^{1/Z_B}} \quad (4) \text{ ёзилади.}$$

(4) тенглама асосида таъкидлаш ҳам мумкинки, эритмада ионлар концентрацияси ўзгарсаю лекин мавжуд ионлар концентрациялари нисбати ўзгармай қолса, заряди қиймати юқори даражада бўлган ионлар нисбатан кўпроқ сорбцияланади.

Ионалмашиш жараёнида ионитлар хоссасини характерлаб беришда селективлик коэффиценти билан бир қаторда “тақсимланиш коэффиценти” (К_Т) ҳам муҳим ўрин тутади:

$$K_T = \frac{[\bar{B}]}{[B]} \quad (5)$$

К_Т, (5) тенгламада кўрсатилганидек, мувозанат ҳолатидаги ионит тугган ионлар концентрацияси [\bar{B}] нинг эритмадаги ионлар концентрацияси [B] га нисбатидир. Демак, К_Т эриган ионларнинг ионит томонидан ўзига бириктириб олиш даражасини белгилайдиган кўрсаткич экан.

Бир хил шароитда бир биридан ажратилаётган икки тур ионлар тақсимланиш коэффицентларининг нисбати “ажралиш коэффиценти» (К_а) деб аталади. Мазкур катталиқ эритмадаги бир биридан фарқланувчи икки хил ионлар аралашмасининг ионит томонидан ажратиш қобилиятини белгилаб беради. Бундан шундай хулоса ҳам чиқариш мумкин, яъни ионлар аралашмасининг ажралиш коэффиценти қиймати 1га тенг бўлса, демак, шу ионит воситасида бу ионларни ажратиш мумкин бўлмайди. Бу, ўз навбатида, ио-

налмашиш хроматографиясидан фойдаланганда ҳамма вақт ўрганилаётган ионларга нисбатан ажралиш коэффиценти (Ka) юқори бўлган ионитлар билан ишлаш зарурлигини тақоза этади.

7.5.1. Ион алмашиш хроматографияси усуллари турлари

Ион алмашиш хроматографиясида очилтирувчи, сиқибчиқарувчи ва бошқа тахлил турлари мавжуд. Уларнинг ҳар бирининг ўзига хос хусусиятлари бор, албатта. Таъкидлаш жоизки, ионалмашиш хроматография амалиётида “очилтирувчи усул” нисбатан кенг қўлланилади. Унинг моҳиятини тушуниб олиш учун A^+ тескари ионли ионитда B^+ , C^+ , D^+ каби ионлар аралашмасини бир биридан ажратилиши тартибини батафсил кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик алмашиш хусусияти бўйича маскур ионлар $A^+ < B^+ < C^+ < D^+$ қаторга жойлашган бўлсин.

A^+ тескари ионли ионит билан тўлғазилган хроматография колонкасининг юқори қисмига тахлил қилинаётган эритмадан маълум миқдорда солинади. Мувозанат ҳолат пайдо бўлгандан кейингина колонкадан моддалар ювиш жараёни амалга оширилади. Бунда, адсорбцион хроматография усулида бажариладиган тоза эритувчи воситасида эмас, балки таркибида ионитдаги тескари ион (масалан A^+) ҳам бўлган эритма ёрдамида ювилади. Ювиш узлуксиз бўлиб тургани учун ҳам, A^+ ионлар B^+ , C^+ ва D^+ ионларга анча самарали алмашинади, ҳамда колонканинг қуйи томон ҳаракатланади. Дастлаб колонкадан оқиб чиққан эритма таркибида фақат A^+ , кейин эса сорбцияланиш кучига қараб, B^+ C^+ ва D^+ ионлар кетма-кет ажралиб чиқади. Шунини ҳам таъкидлаш зарурки, ионит тулғазилган колонка узунлиги етарли даражада бўлса, анализ қилинаётган ионлар ҳаракат (силжиш) тезликларининг фарқи борган сари кўпроқ намоён бўлиши натижасида, маскур ионлар алоҳида-алоҳида (колонка бўйлаб) зоналарни эгаллашади ва эритувчи воситасида колонкадан айрим-айрим ювилиб чиқади. Очилтирувчи ионалмашиш хроматография усули адсорбцион хроматографияга бир қарашда жуда ўхшаш, лекин бунда колонкадан чиққан барча эритма намуналар таркибида доим A^+ тескари ион ҳам бўлади.

Ионалмашиш хроматографиясининг иккинчи хили, бу, «сиқиб чиқарув»чи ионалмашиш хроматографиясидир. Бунда таҳлил қилинадиган аралашма колонкага қўйилгандан сўнг, ишлатилаётган ионитга мойиллиги энг юқори бўлган ионли электролит эритмаси ёрдамида ионитнинг тескари ионлари сиқиб чиқарилади. Таҳлил қилинаётган ионлар, сорбцияланиш кучи бўйича жойлашган қатор тартибда, бирин-кетин ажралиб чиқади. Колонкадан чиққан барча тур ионлар фракцияларининг ҳаммасида, кўрсатиб ўтиш ўринли, тескари ион ҳам бўлади. Энг охирида сиқиб чиқарувчи ионнинг ўзигина бўлган эритма оқиб чиқади.

Ионалмашиш хроматографиясида комплекс бирикма ҳосил қилувчи моддалардан ҳам фойдаланилади. Улар таҳлил қилинувчи аралашма таркибидаги ионлар шунингдек, ионитнинг тескари ионлари билан ҳар хил кўринишдаги анча барқарор комплекслар ҳосил қилади. Таъкидлаш керакки, кўп ҳолларда комплекс ҳосил қилувчи моддаларни қўллаш катионларнинг бир биридан ажралишини анча самарали бўлишига имкон яратади, бошқача ифодаланса, аралашмадаги айрим компонентларни комплекс бирикма кўринишига ўтказиб, қолган қисмидан нисбатан осон ажратиб олинади. Табиийки, бунда, ҳосил бўлган комплексларнинг ионалмашиш константаси (доимийлиги), комплекс ҳосил қилишда қатнашмаган катионларнинг ионалмашиш доимийликларидан фарқ қилиши ҳам аниқ.

Ионалмашиш хроматографиясида комплекс бирикмалардан фойдаланиш, ионлар радиуси, уларнинг электрон қаватлари тузилиши, беқарорлик константаси каби кўрсаткичлари бўйича бир-биридан фарқ қиладиган компонентлар аралашмасини тўлиқ ажратиш ва чуқур таҳлил қилиш имкониятини яратади. Албатта, ҳосил қилинадиган комплексларнинг барқарорлик константаси тажриба муҳити, яъни рН га ҳам боғлиқ. Демак, рН ни ўзгартириш билан ҳар қандай аралашма моддаларнинг ионалмашиш хроматографиясини енгил бажариш мумкин. Кўпинча, комплекс ҳосил қилиш учун махсус таркиб тузилмадаги ионитлардан кенг фойдаланилади. Комплекс ҳосил қилиш кўрсаткичларига эга бўлган ионитларга, хусусан, таркибида трилон А (нитрилотриуксус кислота) ёки трилон Б (этилендиаминтетрауксус кислота) комплекс қолдиқлари бўлган

налмашиш хроматографиясидан фойдаланганда ҳамма вақт ўрганилаётган ионларга нисбатан ажралиш коэффициенти (Ka) юқори бўлган ионитлар билан ишлаш зарурлигини тақоза этади.

7.5.1. Ион алмашиш хроматографияси усуллари турлари

Ион алмашиш хроматографиясида очилтирувчи, сиқибчиқарувчи ва бошқа тахлил турлари мавжуд. Уларнинг ҳар бирининг ўзига хос хусусиятлари бор, албатта. Таъкидлаш жоизки, ионалмашиш хроматография амалиётида “очилтирувчи усул” нисбатан кенг қўлланилади. Унинг моҳиятини тушуниб олиш учун A^+ тескари ионли ионитда B^+ , C^+ , D^+ каби ионлар аралашмасини бир биридан ажратилиши тартибини батафсил кўриб чиқамиз. Фараз қилайлик алмашиш хусусияти бўйича маскур ионлар $A^+ < B^+ < C^+ < D^+$ қаторга жойлашган бўлсин.

A^+ тескари ионли ионит билан тўлғазилган хроматография колонкасининг юқори қисмига тахлил қилинаётган эритмадан маълум миқдорда солинади. Мувозанат ҳолат пайдо бўлгандан кейингина колонкадан моддалар ювиш жараёни амалга оширилади. Бунда, адсорбцион хроматография усулида бажариладиган тоза эритувчи воситасида эмас, балки таркибида ионитдаги тескари ион (масалан A^+) ҳам бўлган эритма ёрдамида ювилади. Ювиш узлуксиз бўлиб тургани учун ҳам, A^+ ионлар B^+ , C^+ ва D^+ ионларга анча самарали алмашинади, ҳамда колонканинг қуйи томон ҳаракатланади. Дастлаб колонкадан оқиб чиққан эритма таркибида фақат A^+ , кейин эса сорбцияланиш кучига қараб, B^+ C^+ ва D^+ ионлар кетма-кет ажралиб чиқади. Шунини ҳам таъкидлаш зарурки, ионит тулғазилган колонка узунлиги етарли даражада бўлса, анализ қилинаётган ионлар ҳаракат (силжиш) тезликларининг фарқи борган сари кўпроқ намоён бўлиши натижасида, маскур ионлар алоҳида-алоҳида (колонка бўйлаб) зоналарни эгаллашади ва эритувчи воситасида колонкадан айрим-айрим ювилиб чиқади. Очилтирувчи ионалмашиш хроматография усули адсорбцион хроматографияга бир қарашда жуда ўхшаш, лекин бунда колонкадан чиққан барча эритма намуналар таркибида доим A^+ тескари ион ҳам бўлади.

Ионалмашиш хроматографиясининг иккинчи хили, бу, «сиқиб чиқарув»чи ионалмашиш хроматографиясидир. Бунда таҳлил қилинадиган аралашма колонкага қўйилгандан сўнг, ишлатилаётган ионитга мойиллиги энг юқори бўлган ионли электролит эритмаси ёрдамида ионитнинг тескари ионлари сиқиб чиқарилади. Таҳлил қилинаётган ионлар, сорбцияланиш кучи бўйича жойлашган қатор тартибда, бирин-кетин ажралиб чиқади. Колонкадан чиққан барча тур ионлар фракцияларининг ҳаммасида, кўрсатиб ўтиш ўринли, тескари ион ҳам бўлади. Энг охирида сиқиб чиқарувчи ионнинг ўзигина бўлган эритма оқиб чиқади.

Ионалмашиш хроматографиясида комплекс бирикма ҳосил қилувчи моддалардан ҳам фойдаланилади. Улар таҳлил қилинувчи аралашма таркибидаги ионлар шунингдек, ионитнинг тескари ионлари билан ҳар хил кўринишдаги анча барқарор комплекслар ҳосил қилади. Таъкидлаш керакки, кўп ҳолларда комплекс ҳосил қилувчи моддаларни қўллаш катионларнинг бир биридан ажралишини анча самарали бўлишига имкон яратади, бошқача ифодаланса, аралашмадаги айрим компонентларни комплекс бирикма кўринишига ўтказиб, қолган қисмидан нисбатан осон ажратиб олинади. Табиийки, бунда, ҳосил бўлган комплексларнинг ионалмашиш константаси (доимийлиги), комплекс ҳосил қилишда қатнашмаган катионларнинг ионалмашиш доимийликларидан фарқ қилиши ҳам аниқ.

Ионалмашиш хроматографиясида комплекс бирикмалардан фойдаланиш, ионлар радиуси, уларнинг электрон қаватлари тузилиши, беқарорлик константаси каби кўрсаткичлари бўйича бир-биридан фарқ қиладиган компонентлар аралашмасини тўлиқ ажратиш ва чуқур таҳлил қилиш имкониятини яратади. Албатта, ҳосил қилинадиган комплексларнинг барқарорлик константаси тажриба муҳити, яъни рН га ҳам боғлиқ. Демак, рН ни ўзгартириш билан ҳар қандай аралашма моддаларнинг ионалмашиш хроматографиясини энгил бажариш мумкин. Кўпинча, комплекс ҳосил қилиш учун махсус таркиб тузилмадаги ионитлардан кенг фойдаланилади. Комплекс ҳосил қилиш кўрсаткичларига эга бўлган ионитларга, хусусан, таркибида трилон А (нитрилотриуксус кислота) ёки трилон Б (этилендиаминтетрауксус кислота) комплекс қолдиқлари бўлган

смодаларни кўрсатиб ўтса бўлади. Ионитларга оид бир қатор илмий-амалий маълумотлар қуйида баён қилинган.

7.5.2. Ионитлар ва уларни тажрибага тайёрлаш

Ионит сифатида ҳам табиий, ҳам синтетик бирикмалардан фойдаланилади. Улар жумласига маълум бир турдаги кўмир, табиий минерал жинс ва синтетик полимер смодаларни кўрсатиб ўтилса, мақсадга мувофиқ бўлади.

Табиий минерал ионитларга энг яхши мисол сифатида кристалл тузилишли силикатларни кўрсатиш мумкин. Уларнинг орасида катионалмашиш хоссасига эга бўлган цеолитлардан амалда кенг фойдаланилади. Булар қаторига анальцим, шабазит, гармотом, гейландит, натролит каби минераллар киради. Буларнинг ҳаммаси панжара тугунлари катта масофали тўғри фазовий тўр кристалл тузилишига эга. Табиий ионитларда ишқорий ва ишқорий - ер металл ионлари “тескари ион”лар ҳисобланади. Цеолитларнинг кристалл панжарадан иборат тузилиши анча мустақкамлиги туфайли, букиши ҳам кам, тескари ионлари ҳаракатчанлиги ҳам жуда кам. Ўлчамлари анча катта бўлган катионлар ва нейтрал молекулалар, цеолитлар кристалл панжарасига кира олмайди. Шунинг учун ҳам цеолитлар “элак эффекти”га эга бўлиб, “ион” ёки “молекуляр элак” вазифасини ўтайди.

Синтетик анорганик ионитларга мисол қилиб эритилган ва гелсимон пермутитлар, активланган алюминий оксиди, цирконий ва титан асосидаги ионит нусхаларни кўрсатиш мумкин. Пермутитлар, таъкидлаш жоизки, гидратланган алюмосиликатлар бўлиб, энг самарали катионитлардандир. Активланган алюминий оксидининг олиш услуби ва шароитига қараб ҳам катионит, ҳам анионит турлари мавжуд. Катионит шаклини олиш учун, одатда, натрий алюминат эритмасига углерод (II) оксиди, яъни ис гази билан ишлов берилади. Бунда ҳосил бўлган алюминий гидроксиди чўкмаси ажратиб олиниб, яна қўшимча ишланади (чиниқтирилади). Шу тарзда ҳосил қилинган катионитнинг формуласи $[(Al_2O_3)_n \cdot AlO_2]Na^+$. Унга сўнгра икки молли азот кислотаси эритмаси таъсир эттирилиб $[(Al_2O_3)_n \cdot AlO^+]NO_3^-$ формулани анионит олинади.

Цирконий асосидаги ионитларни, кўпасосли (ортофосфор, шовул, хром ва бошқалар.) кислоталар билан цирконийнинг қуйидаги тузилишига эга тузлари таъсир эттирилиб

олинади. $=Zr=O=...=Zr=O=Zr=...=O=Zr=$. Умумий формуласи $ZrO_2 \cdot P_2O_5 \cdot 5H_2O$ шаклидаги цирконилфосфат катионит сифатида кенг ишлатилади.

Айрим тур тошкўмир, кулранг кўмир ва антрацитларни маълум миқдорда олиб, сульфат кислотаси билан кимёвий ишлов берилиб, таркибида ҳаракатчан сулфогурухларни тутувчи (активланган) кўмир ионитлари ҳосил қилинади. Агар бу бирикмаларни оксидлаб карбоксил гурухларни содир этилса ионалмашувчи фаол ионит пайдо бўлади. Одатда, оксидланган кўмирлар юқори даражада селектив хоссага эга бўлиб, зарядлар қиймати бир хил катионларни бир биридан ажратишда жуда қўл келади. Ана шундай хоссага эга бўлиши, оксидланган кўмир сиртида карбонил, карбоксил, фенол ва бошқа турли хил кимёвий гурухларнинг мавжудлигидан деб хулоса қилиш мумкин. Бир қатор металл ионлари (катионлар) айнан юқорида кўрсатилган ана шундай гурухлар таркибидаги кислород билан координацион боғланиши мумкинлиги аниқланган. Оксидланган кўмир ионитлари воситасида Ca^{2+} , Mg^{2+} каби, хоссалари жуда яқин ионларни бир-биридан ажратиш олиш мумкин.

Ниҳоят, ионалмашуш хроматография амалиётида полимерлар, аниқроғи - синтетик смолалар ҳам ҳозирги пайтда кенг миқёсда қўлланилмоқда.

Бундай ионитларга ўта мустахкам ва барқарорлик, юқори даражада ионалмашуш сифими, селективлик каби хосса ва кўрсаткичлар характерлидир.

Одатда синтетик ионалмашуш смолалари гелсимон тузилмага эга. Улар тузилмаси углерод атомлари занжирларидан иборат эгриланган фазовий турдан иборат десак тўғри бўлади. Бундай ионитлар асоси, матрицасига, маълум миқдор ва тартибда зарядланган кимёвий гурухлар киритилади. Катионитларда кўп ҳолатларда $-SO_3^-$, $-COO^-$, $-PO_3^{2-}$, $-AsO_3^{2-}$ кабилар, ионитларда эса, $-NH_3^+$, $=NH_2^+$, $=N_1^-$, $=S^-$ каби ионлар жойлашган бўлади.

Целлюлоза ҳосилалари асосида олинган ионитлар ҳам амалда кенг қўлланилади, уларни целлюлоза ионитлари деб юритилади. Улар ионалмашуш смола ионитлардан фарқ қилади, яъни бундай воситалар жуда ингичка толасимон (фибрилла деб аталадиган морфологик) тузилмадан ташкил топганлиги сабаб табиий ғоваксимон микроструктурага эга.

Ионалмашиш ана шундай ингичка, толасимон структуралар сиртида амалга ошади. Умуман целлюлозаионитлари жуда узун занжирли молекулалардан ташкил топган микрогетероген муҳит бўлганлиги сабаб, ионалмашиш анча тез ва юқори самара билан амалга ошади.

Катионит вазифасини ўтайдиган целлюлозаионитларига мисол қилиб, сулфотэтилцеллюлоза, сулфометиллцеллюлоза, карбоксиметилцеллюлоза (махсус тайёрларгани бўлмаса сувда эриб кетади) ва анионит целлюлозаионитларга триэтиламино-этилцеллюлоза, диэтиламиноэтилцеллюлоза, аминоэтилцеллюлозаларни кўрсатса бўлади.

Таъкидлаш жоизки, ионалмашиш хроматографияси амалий тажрибаларини колонкали ва юпқақатламли хроматография ўтказиш воситаларида бажарилади. Юпқақатламли хроматография усули хусусида юқорида етарли маълумот берилган эди. Куйида асосан колонкали хроматография усули бўйича кенгроқ маълумотлар баён қилинади.

Ионалмашиш хроматография тажрибаларини бошлашдан олдин, ишлатиладиган ионитни олиб, унинг заррачалари ўртача ўлчамлари аниқланилади. Шундан сўнг хроматография колонкаси ва унинг ўлчамларини ҳисобга олган ҳолда, тажриба ўтказиш тартиби, шарт - шароит ва кўрсаткичларга эътибор бериб, яхшилаб тайёргарлик кўрилади. Масалан, колонка эни (диаметри) билан ионит заррачаларининг ўлчамлари нисбати 40:1 дан кам бўлмагандагина ижобий натижага эришиш мумкин. Умуман самарали натижаларга эга бўлиш учун колонка ва ионит заррачалари ўлчамлари нисбати куйдагича бўлишлиги мақсадга мувофиқ ҳисобланади, жумладан:

<i>ионит заррачалари диаметр мм</i>	<i>1,5</i>	<i>0,5</i>	<i>0,3</i>
<i>колонка диаметри, мм.....</i>	<i>60</i>	<i>20</i>	<i>12</i>
<i>колонка узунлиги, мм.....</i>	<i>300-400</i>	<i>150-250</i>	<i>100-120</i>

Ионалмашиш хроматографиясида ҳам суюқлик абсорбцион хроматография усулидагидек, техник восита (мослама ва курилма)лардан фойдаланилади. Фақат, ионалмашиш хроматографиясида ишлатиладиган сувнинг тозалигига жуда катта эътибор берилади. Бунинг сабаби, сувда турли бегона (ёт) ионлар бўлганда, салбий натижа ва хулосалар чиқарилиши муқаррар. Шу сабабдан ҳам олдиндан тайёрланган дистиллат сув полиэтилен ҳатто, кварцдан тайёрланган идишларда сақланади.

Катионит юқори дисперсли бўлгани маъкул. Шунинг учун, яхшилаб майдаланган катионит махсус элаклардан ўтказилиб, тегишли ўлчамдаги заррачали қисмигина ажратиб олинади. Сўнгра ош тузи (NaCl)нинг тўйинган сувли эритмасида бир кеча кундуз (24с) бўктирилади. Кейин ажратиб олинади (декантация жараёни қўлланиб) ва 5 фоизли сульфат кислота эритмаси билан энг камида 5 марта ювилади. Сўнгра, метилоранж индикатори билан нейтрал муҳим бўлгунга қадар, катионит тоза сув билан ювилади. Филтрли қоғозлар воситасида қуритилган катионит, ниҳоят, қопқоқли шиша идишларда зарур бўлганга қадар сақланади.

Анионитлар билан ишлаш вақтида ҳам, худди юқоридегидек тартибда уни майдалаб, элаклаб, ош тузи эритмасида бўктириб шундан сўнг 2 фоизли сульфат кислота билан ишланиб, кейин дистилланган сув билан ювиб, охирида, аввал 5 фоизли кейин 10 фоизли натри ишқори (NaOH) билан то хлор ионлари йўқ бўлгунча ишлов берилади. Энг сўнггида, фенолфталеин индикатори воситасида нейтрал ҳолатгача, дистилланган сув билан ювилади. Ана шундай тарзда тайёр бўлган анионит хроматография анализида қўлланилганига қадар махсус идишларга солиб, улар қопқоғи парафин билан мустаҳкам қопланиб (шиша идишда албатта) сув остида сақланилади (бир хил паст хароратда).

Таҷрибани ўтказиш вақтида анионитни хроматография колонкасига солишдан аввал, бир неча босқичда: филтр қоғозида, сўнгра калцийхлорид ва калий гидроксидли вакуум эксикаторида яхшилаб қуритилади. Ниҳоят, колонка муайян ионит (катионит ёки анионит) билан тўлдирилгач, буфер эритма билан ювилади, сўнгра текшириладиган модда намунаси киритилиб, шундан кейин элюент ўтказилади. Таъкидлаш ўринли, одатда, элюент оддий, яъни модда намунаси эритилган эритувчи ёки ундан маълум даражада кучлироқ бўлиши керак.

Зарур шартлардан яна бири, таъкидлаш жоизки, колонка H^+ шаклидаги ионли катионит билан тўлдирилган бўлсин, у ҳолда, элюентда H^+ ионлари концентрацияси юқорироқ бўлиши керак. Бордию, колонкада OH^- (гидроксил) ионли анионит бўлса, элюентда OH^- ионлар концентрацияси юқорироқ бўлиши зарур. Агар колонка туз шаклидаги ионит билан тўлғазилган бўлса, десорбция жараёни учун имконият яратилишини назарда тутган ҳолда, бошқа,

тескари ионлар концентрацияси ошиб борадиган элюентлардан фойдаланилади. Шуни ҳам назарда тутмоқ керакки, эритманинг ион кучи етарли даражада бўлишлилигини таъминлаш мақсадида, кўпинча, элюентга калийхлорид, натрихлорид каби нейтрал электролит моддалардан қўшилади ҳам.

Амалда ионалмашиш хроматография усулидан кенг фойдаланиб, турли хил катион ва анионлар, тўртасосли амонийли бирикмалар, аминлар, аминокислоталар, оксиллар гидролизга учратилган пептид маҳсулотлари, ҳар хил физиологик суяқликлар, антибиотик моддалар, дармондори (витамин) лар нуклеин кислота ва бошқалар ажратилиши мумкин.

7.6. Гел - хроматография

Бу усулнинг асосида, юмшоқ ёки қаттиқ геллар билан тўлдирилган колонкадан эритма ўтказилганда эриган модда молекулаларининг бир - биридан ажралиши ётади. Бу усулнинг номланиши ҳар хил адабиётларда турлича: гел хроматография, гел - фильтрация, эксклюзион, элак хроматография бўлса ҳам уларнинг ҳаммаси битта жараёни ифодалайди.

Юмшоқ гел заррачалари чизиқли, енгил эгилувчан, кўндаланг боғлар ёрдамида бир бирига уланган юқори молекуляр моддалардан иборат бўлади. Гелнинг тўр тузилиши унинг сувда бўкишига имкон беради. Бўккан гел эса, ҳар хил диаметри ғоваклардан иборат, ғовакли тузилишга эга. Ғовакларнинг ўлчамлар бўйича тақсимланиши гелнинг хараakterистикаси ҳисобланиб, у юқори молекуляр модданинг табиатига, температурага, эритувчининг табиатга боғлиқ бўлади.

Гел хроматографияда модда заррачалари (молекулалари). уларнинг молекуляр масса ва ўлчамларига боғлиқ равишда бир-биридан ажралади.

Текширилайётган модда эритмаси колонкадан ўтишида уларнинг кичик молекулалари гелнинг ғовакларига чуқурроқ кириб, ундан катталарига қараганда кўпроқ ушланиб қолади. Ўлчамлари, ғовак ўлчамларидан катта молекулалар ғовакларга умуман кираолмайди ва колонкадан биринчи бўлиб чиқади. Ўз ўзидан тушунарлики, турли

Ўлчамли ёки турли молекуляр массали молекулаларнинг ғовакларга кириш ва ушланиб туриш вақти турлича бўлади натижада улар колонкадан бир-бирдан ажралиб чиқади. Албатта, колонка эритма тайёрланган элюент билан ювилиб турилиши керак.

Эритувчи (элюент) гел заррачаларининг оралиғини ва ғовакларни тўлдиради. Гел ва эритма билан тўлдирилган колонка ичида бўладиган жараёнларни тушиниш учун гел қатламидаги ҳар хил ҳажмларнинг нисбатини аниқлаб олиш зарур. Колонканинг ҳажми: гел, гел ғовакларидаги, яъни гел билан боғлиқ эритувчи ва гел заррачалари орасидаги бўшлиқлардан оқиб ўтувчи эритувчи билан эгалланган бўлади. Демак, колонкадаги гел устунининг умумий ҳажми учта ҳажмлар йиғиндисидан иборат:

$$V_t = V_0 + V_F + V_M \quad (1)$$

V_t - гел устунинг ҳажми, V_0 - ташқи ҳажм, яъни гел заррачалари орасидаги бўшлиқларнинг ҳажми, V_F - ғовакларнинг ҳажми, V_M - матрицанинг, яъни қуруқ гел заррачаларининг ҳажми. Тушунарлики умумий V_t ҳажм колонканинг ҳажмига тенг, яъни $V_t = V_K$ бўлади.

Гел-хроматографияда ажралиш жараёнини характерлаш учун (1) тенгламадаги V_0 ва V_F ҳажмларни билиш лозим. Гел ғовакларига кира олмайдиган юқори молекуляр модда молекулалари колонкадан V_0 га тенг ҳажмда ювилиб чиқади. V_0 нинг қийматини қуйидаги тенглама орқали ҳисоблаб топиш ҳам мумкин.

$$V_0 \cong \frac{V_K - m / \rho_{BK}}{1 + \rho_0 / \rho_{BK}} \quad (2)$$

V_K - колонканинг ҳажми, m - гел ва эритувчининг умумий массаси; ρ_{BK} - буккан гелнинг зичлиги; ρ_0 - эритувчининг зичлиги.

Ғовакларнинг ҳажми V_F ни қуйидаги тенглама ёрдамида аниқлаш мумкин:

$$V_F = \frac{m_r R_1}{\rho_0} = \frac{(V_K - V_0) \rho_{BK} \cdot R_1}{\rho_0 (1 + R_1)} \quad (3)$$

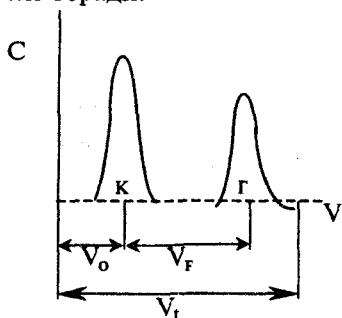
m_r - қуруқ гелнинг массаси; R_1 - гел билан боғланган эритувчи характеристикаси. R_1 нинг қиймати қуйидагича ифода орқали топилади.

$$R_1 = \frac{m - V_0 \rho_0}{m_2} - 1 \quad (4)$$

Мазкур катталикларни тажрибада ҳар хил молекуляр масса-ли моддалар аралашмаси учун характерли хроматограммадан топиш мумкин.

25-расмда айнан шундай аралашма эритма хроматограммалари кўрсатилган. Одатда V_0 , колонка ҳажми V_K нинг 30-35% ни ташкил қилади. Колонканинг узунлиги 30-1000 мм, диаметри 7-10 мм атрофида бўлади. Насос ёрдамида ҳайдалувчи элюент оқимининг тезлиги 1 мл/мин бўлса, колонкадаги босимлар фарқи ~ 3 атм атрофида бўлади. Охириги пайтларда шу мақсадда жуда кичик ўлчамли гел зарралари солинган микроколонкалар ишлатилмоқда.

Бу эса таҳлил вақтини анча қисқартириш ва жуда оз миқдорда эритма ва эритувчилар билан иш кўриш имкони-ни беради.



25-расм. Крахмал ва глюкоза аралаш-масининг хроматограммаси. V_0 - ташқи ҳажм; V_F - ғовакларнинг ҳажми ёки ички ҳажм; V_t - умумий ҳажм.

Колонкаларнинг асосий характеристикаларидан бири, бу хроматография чизиғи (пик) нинг қўшимча кенгайиши h_V ҳисобланади. h_V колонкани гел билан тўлғазишдаги бир-жинсмаслик ва макромолекулаларнинг ғовакларда ҳамда ташқи ҳажмда статистик тақсимланиш жараёни билан боғлиқ бўлади. Мана шу h_V катталик колонканинг хромато-график пикларни ажратишдаги эффективлигини аниқлайди. h_V катталик монодисперс модда учун Гаусс тақсимланиши эгри чизиғининг дисперсияси σ_V^2 билан қуйидагича боғланган:

$$h_V = 1/2 \sigma_V^2 \quad (5)$$

Колонканинг характеристикаси сифатида h_V катталик ўрнига “эффектив назарий тарелка” деб аталувчи сон N_t ишлатилади. Унинг математик ифодаси қуйидагича

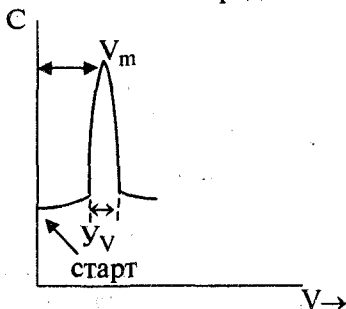
$$N_t = 2V_m^2 h_V = (V_m/\sigma_V)^2 = 8 (V_m/\beta_V)^2 = 16 (V_m/\gamma_V)^2 \quad (6)$$

V_m - хроматограмма максимумининг координатаси, β_V - хроматограмманинг e^{-1} баландликдаги кенглиги, γ_V - хроматограмма асосининг кенглиги (26-расм).

Расмда тасвирланган координат системасининг абцисса ўқида элюат ҳажми, ординатада эса, концентрация (c) белгиланган.

Гел устуни ўлчамини назарий тарелкалар сонига бўлиб битта тарелканинг баландлигини топиш мумкин. Назарий тарелкалар сони қанча кўп бўлса колонканинг эффективлиги шунча яхши бўлади.

Элюентнинг ҳажми $V_{эл} = 30$ мл, $h_V > 1$ мл⁻², $\sigma_V > 0,7$ мл бўлса $N_t > 2000$. Гел заррачаларининг диаметри, колонканинг диаметри ва эритувчининг қовушқоқлиги кичик бўлиши N_t нинг сони оширади.



26-расм. Гомоген модда хроматограммаси асосида “эффектив назарий тарелка баландлиги” ни ҳисоблаш V_m - чиқиш ҳажми ва γ_V - пикнинг кенглиги

N_t колонканинг узунлигига пропорционал, чунки $V_{эл} \sim L$, $\sigma_V \sim L^{1/2}$. Агар колонканинг узунлигини икки марта оширилса, N_t 1,4 марта ошади. Одатда кетма-кет уланган бирнечта колонка ишлатилади. Агар бу колонкаларнинг узунлиги ва ҳажми бир хил бўлса назарий тарелкаларнинг умумий сони қуйидагича топилади:

$$\frac{1}{N_T} = \frac{1}{n_{\text{КОЛ}}^2} \sum \frac{1}{N_{T,i}}$$

$N_{T,i}$ - i -нчи колонканинг назарий тарелкалар сони, $n_{\text{КОЛ}}$ - колонкалар сони.

Колонканинг аниқлик қобилияти R_V колонканинг ажратиш эффективлиги икки кушни пик орасидаги масофа ΔV_R ва ажратишнинг сифат кўрсаткичи (пикнинг кенглиги) билан аниқланади:

$$R_V = \frac{\Delta V_R}{\sigma_V}$$

$R_V > 3$, колонканинг сифати яхши эканлиги далилидир.

7.6.1. Гел ва эритувчиларни танлаш

Гел-хроматографияда қўлланиладиган гелларни табиати ва хоссалари бўйича 3 типга бўлиш мумкин: юмшоқ, яримқаттиқ ва қаттиқ. Буларнинг ҳар қайсиси гидрофил ёки гидрофоб хусусиятларга эга бўлиши мумкин.

Юмшоқ геллар органик юқори молекуляр бирикмалар бўлиб, уларда кўндаланг боғлар сони кўп бўлмайди. Бу геллар кўп миқдорда эритувчи ютиб бўқади ва ўз ҳажмини оширади. Уларнинг говаклиги ютилган эритувчининг ҳажмига пропорционал равишда ортади. Натижада гел деформацияга учрайди ва юмшоқ гелларнинг сифими камаяди. Шунинг учун ҳам бу геллар асосан элюент оқимининг тезлиги кам ҳолларда молекуляр массаси кичик моддалар аралашмаларини ажратишда қўлланилади.

Юмшоқ гидрофил гелларга: сефадекс ёки -O-CH₂CH(OH)CH₂-O- кўринишдаги кўприкли декстран геллар, водород кўприкли агароза геллари, полиакриламид геллар ва крахмаллар кирради. Юмшоқ геллардаги хроматография жараёни гел-филтрлаш деб юритилади.

Яримқаттиқ геллар бўққанда ўзининг ҳажмини кам яъни 1,1+1,8 мартагача ўзгартириши мумкин. Буларнинг сифим фактори 0,8-1,2. Бу геллар полимерланиш реакцияси орқали олинади ва юқори босимларга ҳам чидамли бўлиб, деформацияга кам учрайди. Яримқаттиқ геллар, асосан гидрофоб хусусиятга эга, баъзи бир реакциялар орқали уларни гидрофил ҳам қилиш мумкин (масалан сульфатлаш орқали).

Стирогел номи билан маълум, кўп кўндаланг боғли стирол ва дивинилбензолнинг сополимери яримқаттиқ гел сифатида кўп ишлатилади. Виналацетат ва бутандиол - 1,4 - дивинил эфиринонг сополимери ҳам яримқаттиқ гел бўлиб, у поливинилацетат номи билан юритилади. Яримқаттиқ геллардаги хроматография жараёни гел-сингдирувчи хроматография деб юритилади.

Қаттиқ гелларга силикагел ва ғовакли шишалар киради. Бу геллар ҳар қандай шароитда ҳам бўкмайди ва доимий ўлчамли ғовакларга эга. Қаттиқ геллар гидрофил ҳам, липофил ҳам бўлиши мумкин. Силикатларда гидроксил гуруҳларнинг мавжудлиги қаттиқ гелларда адсорбция бўлишига олиб келади. Бу эса уларнинг камчилиги ҳисобланади. Кимёвий йўллар билан уларнинг адсорбцион мойиллигини камайтириш ёки умуман йўқ қилиш мумкин. Қаттиқ гелларга, ғовакли силикагел (порасил), ғовакларининг ўлчамлари маълум қийматларга эга ғовакли шиша ва бошқалар киради.

Гел хроматографияда сорбент сифатида ғовакли шишалар, юқори молекуляр бирикмаларни ажратишда кўп қўлланилади.

Гел-хроматографияда қўлланиладиган эритувчилар текширилинадиган моддалар аралашмасини эритиши, гел заррачаларини ҳўллаши, лекин гел заррачалари юзасида адсорбцияланмаслиги керак. Юмшоқ геллар эритувчида бўкиши лозим. Эритувчининг қовушқоқлиги қанча кичик бўлса, шунча яхши. Гел- хроматографияда эритувчини танлаш хроматографиядаги детектрлаш тизимига ҳам боғлиқ бўлади.

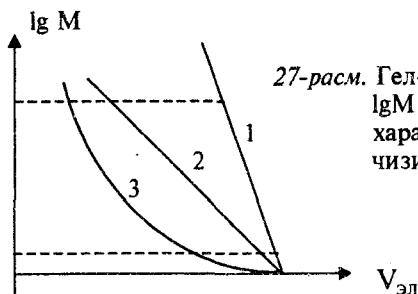
Детектор сифатида дифференциал рефрактометр ишлатилса, унда эритувчи ва эритманинг синдириш кўрсаткичлари бир-биридан фарқ қилиши учун синдириш кўрсаткичи катта бўлган эритувчиларни қўллаш мақсадга мувофиқ бўлади. Ультрафиолет детектор ишлатилганда эритувчининг ёруғлик нуруни ютиш чегараси ҳисобга олинади.

Гел-хроматографияда кўпроқ сув, диметилформаид, хлороформ, туртхлорли углерод, тетрахлорэтан, толуол, тетрагидрофуран, м-кресоллар ишлатилади.

7.6.2. Колонкаларни калибрлаш

Гел-хроматография, асосан юқори молекуляр моддаларни ажратиш ва уларнинг молекуляр массаси (ММ) ҳамда молекуляр-массавий тақсимланишини (ММТ) аниқлашга мўлжалланган. Гел-хроматографияда полимерлар эффектив гидродинамик ҳажмига асосан ажралганлиги сабабли, ММ ва ММТ ни топиш учун колонкаларни молекуляр массаси маълум полимер моддалари ёрдамида калибрланади, яъни Вэл билан ММ орасидаги боғланишни топиш керак бўлади. Кейинчалик шу калибрловчи график ёрдамида номаълум модданинг ММ ва ММТ сани топиш мумкин. Ажратиш ММ нинг кенг диапазонида (масалан $M = 10^3 \div 10^6$) бўлиши учун ажратиш лозим бўлган макромолекулаларнинг ўлчамларига ғовакларнинг ўлчамлари мос келадиган гелни ёки ғовакларининг ўлчамлари ҳар хил геллар билан тўлдирилган колонкаларни танлаб олиш зарур.

Колонкадаги гелнинг ғоваклар ўлчамлари бўйича тақсимланиши кенг диапазонда бўлса, М (Вэл) боғланиш чизиғи анча тик бўлади (27 расм, 1 чизиқ), лекин бу шароитда колонкада моддаларнинг ажралиши яхши бўлмайди. Гел ғовакларининг ўлчамлари бир хил ёки бир-бирига яқин бўлса, М (Вэл) боғланиш чизиғи тик бўлмайди, аммо бундай гел билан тўлдирилган колонканинг ажратиш хусусияти юқори бўлади, у 27-расмда, (2 чизиқ) кўрсатилган. Гел ғовакларининг ўлчамлари жуда кичик бўлса модда молекулаларининг бир қисми ғовакларга кираолмайди ва улар колонкадан бир хил Вэл да чиқади, яъни колонкадан ажралмасдан чиқади. (27расм 3 чизиқ).



27-расм. Гел-хроматография
 $\lg M$ - Вэл орасидаги боғланишни
характерловчи калибрловчи
чизиқлар

27-расмдан кўринишича, М нинг маълум бир интервали 1 колонкада Вэл нинг кичик диапазонида, 2 колонкада

эса, Vэл нинг анча кенг диапозонида бир-биридан ажралиб чиқмоқда. Демак, 2 колонканинг ажратиш самараси 1 колонкадагига қараганда анча юқори.

Калибрловчи боғланишга колонкадан оқиб ўтувчи элюент тезлиги ҳамда эритма концентрациясининг таъсири бўлади. Концентрациянинг таъсири юқори молекуляр моддаларни ажратишда айниқса сезиларли бўлади.

Одатда, модданинг молекуляр массаси M билан модда компонентларининг колонкадан ажралиб чиқиш ҳажми Vэл орасидаги боғланишни (калибрловчи боғланиш) топиш учун текширилатган полимер моддасининг монодисперс намуналари ёки стандарт намуналар қулланилади. Бу боғланишнинг математик кўриниши

$$\lg M = C_1 - C_2 V_{эл} \quad (1)$$

C₁ ва C₂ лар тажрибадан топиш мумкин бўлган коэффицентлар. Бунда C₁ M=1 бўлгандаги Vэл, C₂ = dV/dlg M калибрловчи боғланиш чизигининг тангенс бурчаги.

Шундай қилиб, гел-хроматографияда, Vэл нинг тажрибадан топилган қиймати ва калибрловчи график орқали номаълум модданинг молекуляр - массаси ва ўлчамлари топилади. Полимерларнинг дифференциал ёки интеграл кўринишдаги молекуляр-массавий тақсимланишини топиш ҳам калибрловчи график орқали амалга оширилади.

Бунда дифференциал ММТ тақсимланиш куйидаги ифода орқали олинади:

$$q_w = c (V_{эл}) \left(- \frac{dV_{эл}}{dM} \right) \text{ ёки}$$

калибрловчи графикнинг тўғри чизикли қисми учун

$$q_w = c (V_{эл}) \frac{0,4343}{C_2 M}$$

C (Vэл) - ҳар хил концентрациялардаги V эл нинг қиймати. Интеграл кўринишдаги ММТ тақсимланиш

$$W(M) = W(V_{эл}) = \int_{V_{эл}(M_1)}^{V_{эл}(M)} C(V_{эл}) dV_{эл} = \int_{M_1}^M q_w dM \quad (2)$$

кўринишда бўлади. M₁ - энг кичик молекуляр масса.

Бир колонканинг ўзида, турли кимёвий тузилишли полимерлар ҳар хил Vэл(M) калибрловчи боғланишга эга бўлиши мумкин. Худди шунингдек, бир полимер моддаси

учун ҳар хил эритувчиларни ишлатиш ҳам ҳар хил калибрловчи боғланишга олиб келади.

Кейинги текширишлар шуни кўрсатдики, ҳар-хил, чи-зиқли тузилишга эга полимерлар ва ҳар хил эритувчилар учун битта, яъни универсал калибрловчи боғланишни олиш мумкин экан. Бунда $V_{эл}$ билан $M \cdot [\eta]$ ($[\eta]$ -молекуляр мас-саси M бўлган полимер моддасининг характеристик қовушқоқлиги) кўпайтма орасидаги боғланишни топиш зарур бўлади.

(1) тенглама ўрнига қуйидаги ифодадан ҳам фойдаланиш мумкин:

$$\lg (M \cdot [\eta]) = B_1 - B_2 V_{эл} \quad (2)$$

Бунинг учун албатта қуйидаги шарт бажарилиши лозим, яъни калибрловчи боғланишни олишда қўлланилган поли-мер стандартлар ва текширилаётган модда макромолекула-лари учун $M_1 [\eta]_1 = M_2 [\eta]_2$ тенглик бажарилиши керак.

Калибрловчи ва аналитик тажрибалар бир хил шароит-да (элюент, температура, элюция оқимининг тезлиги, сор-бент) ўтказилиши, элюцион ҳажмлар ($V_{эл}$) концентрация-ларга боғлиқ бўлмаслиги кабиларга алоҳида эътибор қилиш керак.

Калибрловчи боғланишни олишда қўлланилган стан-дарт полимер (масалан полистрол) ва текширилаётган мод-да учун $[\eta] = K_{\eta} M^a$ боғланиш маълум бўлса, универсал ка-либровка характериловчи катталикларни ҳисоблаб топиш мумкин. ҳақиқатан, $\lg (M_1 [\eta]_1) = \lg (M_2 [\eta]_2)$ шартни ҳисобга олинса,

$$\lg M_2 = \frac{1}{1+a_2} \lg \frac{K\eta_1}{K\eta_2} + \frac{1+a_1}{1+a_2} \lg M_1 \quad (3)$$

тенглама ҳосил бўлади. Бунда $K\eta_1$, a_1 , M_1 - биринчи поли-мерга тегишли, $K\eta_2$, a_2 , M_2 - иккинчи полимерга тегишли катталиклар.

Юқорида келтирилган мулоҳазалар яна ҳам тушунарли бўлиши учун, мисол тариқасида, цис-полиизопрен полиме-рининг гел-хроматография анализи ёрдамида молекуляр массалар ва ММТ ни ҳисоблашни келтирамиз. Полистрол стандартлари ёрдамида олинган калибрловчи боғланиш $\lg (M [\eta]) = 16,13 - 0,0706 V_{эл}$ кўринишда бўлади. Полиизо-

прен учун M (Вэл) тенгламани топишда, полистиролнинг хлороформдаги эритмаси учун маълум бўлган

$$[\eta] = 3,2 \cdot 10^{-4} \cdot M^{0,714} \text{ яъни } a=0,714$$

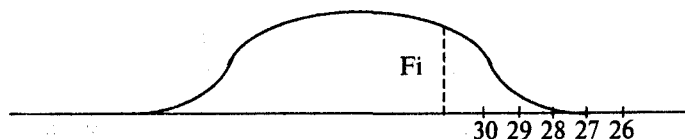
тенгламадан фойдаланиб (1) даги C_1 ва C_2 ларни ҳисоблаймиз:

$$C_1 = \frac{1}{a+1} (B_1 - \lg K\eta) = 11,45; C_2 = \frac{B_2}{a+1} = -0,0412.$$

Демак, полиизопрен учун калибрловчи боғланиш тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$\lg M = 11,45 - 0,0412 \text{ Вэл} \quad (4)$$

Полиизопреннинг хлороформдаги эритмасининг гел-хроматограммаси 28-расмда кўрсатилгандек кўринишга эга:



28-расм. Полиизопреннинг хлороформдаги хроматограммаси

$C = 0,2\%$; Штрихлар орасидаги ҳажм $\Delta V_{\text{эл}} = 4$ мл;

F_i - баландлик.

Ҳар бир штрихга мое келувчи элюцион ҳажм Вэл ва F_i баландлик жадвалга ёзиб олинади. Ҳар бир штрихга мос келувчи M_i ларнинг қиймати ҳам б-жадвал кўринишида ёзилади.

б-жадвал

Гелхроматография усулида полиизопреннинг ММ ва ММТ ни топишдаги катталиклар

Вэл, мл	F_i , мм	$M_i \cdot 10^{-4}$	$F_i(\text{Вэл}) \cdot M_i 10^{-5}$	$\frac{F_i}{M_i} \cdot 10^5$	$q_w(\lg M) \cdot 10^5$	$W(\lg M)$
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	0.5000
144	51	32.41	167.80	15.5	0.086	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	0.06	0.0002	0.4410
108	2	1001.0	200.20	0.02	0.0001	0.4470
104	0	-	-	0	0	1.0

Элюцион ҳажм $V_{эл}$ га концентрациянинг таъсирини ҳисобга олиш ва уни 1 га нормаллаш, ҳамда интеграл кўринишдаги ММТ ни 1 га нормаллаш куйидаги тенгламалар орқали амалга оширилади:

$$C(V_{эл}) = \frac{Fi(V_{эл})}{\sum Fi(V_{эл}) \cdot \Delta V_{эл}}; \quad W_i(V_{эл}) = \frac{i}{\sum_i^{\infty} Fi(V_{эл})}$$

Молекуляр масса бўйича дифференциал тақсимланиш куйидаги тенглама орқали ҳисобланади:

$$q_w = \frac{Fi(V_{эл})}{\sum Fi \cdot \Delta V_{эл}} \cdot \frac{dV_{эл}}{M \cdot d(\ln M)} = \frac{0,4343}{M \cdot 0,0412} \frac{Fi}{\sum Fi \Delta V_{эл}}$$

Ҳар хил ўртачаланган молекуляр массалар (\overline{Mn} - ўртасон молекуляр масса, \overline{Mw} - ўрта оғирлик молекуляр масса) куйидаги тенгламалар орқали топилади.

$$\overline{Mn} = \frac{\sum Fi}{\sum \frac{Fi}{Mi}} = \frac{479}{467 \cdot 10^{-5}} = 1,015 \cdot 10^5$$

$$\overline{Mw} = \frac{\sum Fi Mi}{\sum Fi} = \frac{3150 \cdot 10^5}{474} = 6,65 \cdot 10^5$$

Полимернинг полидисперслик даражаси $\overline{Mw}/\overline{Mn} = 6,4$ га тенг. Демак, хулоса қилиб айтиш мумкинки, гел-хроматография усули органик бирикмалар, айниқса юқори молекуляр ҳам табиий, ҳам синтетик моддаларни тўлиқ таҳлил этиб, уларнинг молекуляр массалари, конформацияси, молекуляр масса бўйича тақсимланиши (полидисперслик даражаси) каби катталиклар тўғрисида аниқ маълумотларни олиш имконини беради.

7.7. Мавзуга тегишли шартли белгилар

R_f - силжиш коэффициенти.

D - хроматографик доғнинг интенсивлиги

K_{AB} - ионалмашии селективлик доимийлиги

K_T - тақсимланиш коэффициенти

V_t - колонкадаги гел устуннинг ҳажми

V_0 - ташқи ҳажм ёки гел заррачаларини орасидаги бўшлиқларнинг ҳажми

V_F - сорбент ғовакларининг ҳажми

V_m - матрицанинг ёки қуруқ гел заррачаларининг ҳажми

V_k - колонканинг ҳажми

h_V - хроматограмманинг қўшимча кенгайиши

σ_V - Гаусс тақсимотида стандарт четланиш

N_T - эффектив назарий тарелка (ликочча) лар сони

$V_{эл}$ - элюцион ҳажм ёки моддаларнинг колонкадан чиқиш ҳажми

q_w - молекуляр масса бўйича дифференциал тақсимланиш

W_m - молекуляр масса бўйича интеграл тақсимланиш

$[\eta]$ - характеристик қовушқоқлик

\overline{M}_n - ўртача сонли молекуляр масса

\overline{M}_w - ўртача оғирлик молекуляр масса

Семинар машғулоти мавзулари

1. Кимёвий моддаларни тахлил ва тадқиқ қилишда хроматографик усуллар.
2. Хроматографик анализ усуллари.
3. Хроматографик анализ асосидаги физик — кимёвий жараёнлар.
4. Хроматографда ишлатиладиган сорбентлар.
5. Табиий ва синтетик ионитлар. Улар воситасида амалга ошириладиган жараёнлар.

Таянч илмий атама ва иборалар

Хроматография, Адсорбция, Элюент, Сорбент, Адсорбент, ҳаракатчан фаза, Қўзғалмас фаза, Колонка, Ионалмашии, Эритма, Эритувчи, Гидрофил, Гидрофоб, Диссоциация, Юпқа қатлам, Ионит, Катионит, Анионит, Матрица, Мойиллик, Селективлик, Силикагел, Синтетик гел, Калибрлаш, Хроматограмма, Дисперслик.

Билим назорати учун рейтинг саволлари

1. Хроматография соҳасидаги илк кашфиётларни кимлар бажарган ва хроматографик анализни қандай тасаввур қиласиз?
2. Нима учун моддаларнинг таркибий қисмларини бир-биридан ажратиш керак бўлади?

3. «Қоғозли хроматография» нима?
4. Ион алмашиш хроматография усулининг ўзига хос хусусиятлари тўғрисида нима дейоласиз?
5. Юпқа қатламли хроматография усулини тавсифланг.
6. Гел-хроматография усулининг бошқа хроматография усулларидан фарқи нимада?
7. Ионитларнинг қандай турларини биласиз?

АТОМ-МОЛЕКУЛА ТУЗИЛИШЛАРИ, МОДДА МОЛЕКУЛАСИ ҚУТЪЛИЛИГИ ВА ИОН МАССАСИНИ АНИҚЛАШ ФИЗИК-КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИ

8.1. Атом ва молекула тузилишлари бўйича умумий тушунчалар

Ҳар қандай модда (бирикма) нинг кимёвий бўлинмайдиган энг кичик заррачаси **атом** деб аталади. Молекула эса, 2 ёки ундан ортиқ атом бирикмасидир. Кимёвий модданинг ҳар хил реакция ва ўзгаришларида иштирок қиладиган асосий заррачаси **молекула** ҳисобланади. Маълумки, айрим кимёвий элемент атомларидан камида 2 таси ўзаро боғланиб оддий бирикма молекуласини ҳосил қилади, масалан, N_2 (азот гази), O_2 ва O_3 (кислород ва озон газлари), H_2 (водород гази) ва ҳоказолар. Шунингдек, табиатдаги барча органик ва аорганик бирикмалар молекулалари ҳам муайян атомлар мажмуи ҳисобланади.

Ҳар қандай модданинг кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий хосса ва кўрсаткичлари унинг атоми ва молекуласининг ички тузилишларига боғлиқ. Атом-молекула таркиб тузилмасининг бир-биридан фарқланиши туфайли ҳам хилма-хил моддалар мавжуддир. Ҳозирги пайтда, таҳлил ва тадқиқнинг турли усулларидан фойдаланиб, моддалар таркиб-тузилмаси ҳақида зарур маълумотлар қўлга киритилади.

Энди, энг кичик кимёвий заррача - атом ҳақида куйида қисқа маълумот берамиз. Ҳар қандай элемент атоми асосан икки хил зарядли, яъни мусбат-**протон** ва манфий-**электрон** заррачалардан ташкил топган. Протонлар атомнинг марказида, электронлар эса, унинг атрофида ўзига хос қобиқ (электрон қаватлар) шаклида жойлашиб, узлуксиз ҳаракатда бўлади. Протон ва электронларнинг атомдаги миқдори ўзгариши билан янги кимёвий элемент ҳосил бўлади.

Олимлар ўтказган таҳлил ва тадқиқ ишлари натижасида шу нарса аниқланганки, ҳар қандай кимёвий элемент (ҳозир уларнинг сони 110 дан ортиқ) атомидаги протон ва электронлар сон жиҳатдан бир-бирларига тенг миқдорда

мавжуд экан. Масалан, водород (ҳидроген) атоми ядросида 1 та протон ва электрон қаватида ҳам фақат 1 та электрон, гелийда 2 та протон ва 2 та электрон, кислород (оксиген) да 8 тадан протон-электрон бўлади ва ҳоказо.

Атом тузилиши тўғрисидаги илмий назарияларда ўзига хос мавқеда хизмат қилган машҳур физик-кимёгар олим Нилс Бор (1885-1962) ҳисобланади. У Резерфорд(1871-1937), Планк (1836-1947) ва бошқа олимлар томонидан ўтказилган тадқиқотлари натижаларига асосланиб, 1913 йилда ўзининг атом тузилиши назариясини яратади. Унга кўра, электрон заррачалари ўзига хос «электрон ҳолатлари» га эга экан, бошқача ифодаланса, турли энергетик қаватда ҳаракатланадиган электронлар бир-биридан фарқланади. Ядрога яқин жойлашган электрон, нисбатан йироқдаги электронга қараганда камроқ энергия тутишлиги амалда исботланган ҳам.

Муайян бир ташқи омил (масалан, электромагнит нурланиш ёки майдон ёхуд бошқа тур элементар заррача)лар таъсирида электронлар ўз энергетик ҳолатларини ўзгартиради - «электрон ўтишлари» содир бўлади. Бунда, муайян электрон ўзидан маълум миқдорда энергия чиқариб ядрога яқин орбитага ёки энергия ютиб нисбатан йироқдаги орбитага ўтиши мумкин. Шунингдек, ташқи кучли таъсир туфайли электронларнинг мазкур атомдан бутунлай чиқиб кетиши ҳолатлари ҳам амалда кузатилади. Шу нарса ҳам аниқланганки, атом ядросидан нисбатан йироқдаги электрон қават-орбитада жойлашган электрон марказга яқин ҳаракатда бўлган электронга қараганда анча юқорироқ энергияга эга бўлади.

Электрон қаватлар, ўз энергетик ҳолатлари бўйича, бир-биридан фарқланиб s , p ва ҳоказо ҳарфлар билан белгиланади. Электрон қаватларида электронлар сонининг ортиши янги кимёвий элемент атоми содир бўлишига олиб келади. Мисол учун, ҳидроген (H-водород) атомида 1 та электрон бўлиб, унинг электронли тузилиши ифодаси $1s^1$ кўринишида бўлади, гелий (He) да 2 та электрон бўлиб $1s^2$ шаклида ифодаланади. Худди шунингдек,

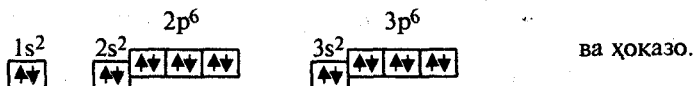
Литий (Li) элементи атоми учун $1s^2 2s^1$

Бериллий (Be) элементи атоми учун $1s^2 2s^2$

Бор (B) элементи атоми учун $1s^2 2s^2 2p^1$

Карбон (C) элементи атоми учун $1s^2 2s^2 2p^2$ ва ҳоказо.

Ҳар бир энергетик электронлар максимум 2 та, яъни жуфт ҳолатда бўлиб, бироқ уларнинг ҳар бири ўзига хос магнит моменти ва қарама-қарши спинларда тегишли орбитада ҳаракат қилишади. Ҳар қандай кимёвий элемент атомининг электрон қаватлари ва жуфт электрон бўлган катакчалари куйидаги кўринишда ифодаланади:



Мавжуд илмий хулосаларга асосланиб, шу нарсани ҳам таъкидлаш жоизки, S-қават «электронлар булути» юмалоқ шар кўринишида, p-электронлар эса, кўшалок шар (гантел) тарзида тасвирланади:



«Паули принципи» қонуниятига кўра, атом тузилмасидаги ҳар бир электрон қаватда «электрон жуфтлиги» мавжуд бўлса, албатта, уларнинг спинлари бир-бирига нисбатан тескари (қарама-қарши) ифодаланади.

Электрон жуфтликлари миқдори турли элементда турлича, масалан, карбон (C) да 4 та, кислород (O) да 6, натрий (Na) да 8 та ва ҳоказо бўлади. Муайян элемент атомининг электрон қаватида фақат жуфт электронлар максимал миқдориди бўлгандагина мазкур электрон қават (орбитали) «**тўлган**» ҳисобланади, акс ҳолда - «**тўлмаган**» электрон қават бўлади. Тўлмаган электрон қаватга эга бўлган элемент атоми кимёвий фаол ҳисобланади.

Юқоридагилардан келиб чиқиб, хулоса қилинса, муайян кимёвий элемент ёки модда-маҳсулоти қандайдир реакция (жараён) га учраганда, албатта, улардаги атомларнинг электронли тузилишида маълум ўзгаришлар руй беради. Бошқача ифодаланса, ташқи бир омил таъсирида модда кимёвий ёки физик-кимёвий ўзгарса, албатта, унинг атомларида «электрон ўтишлари» кузатилади.

Таркиб-тузилмаси, таркибидаги атомлар сони ва вазни (массаси)га қараб хилма-хил молекулалар мавжуддир. Лекин барча тур молекулаларга тегишли умумий кимёвий ва физик-кимёвий кўрсаткичлар ҳам бор. Ана шундай энг муҳим кўрсаткичлардан бири молекуладаги атомлар (ёки

атомлар гуруҳи)ро кимёвий боғланишлардир. Кимёвий боғлар ионли, ковалентли ва бошқа номлар билан аталади. Уларнинг ҳар бири ўзига хос қийматда энергияга эга бўлиб, молекула барқарорлигини таъминлайди, десак асло хато бўлмайди.

Кимёвий молекуланинг бошқа муҳим хоссаларига, шунингдек, унинг кутбли ёки кутбсизлигини киритиш мумкин. Кўп ҳолларда, молекулани ҳосил қиладиган атомларнинг электрон ва протон мажмуалари, маълум бир масофада ўзаро жойлашиб, мусбат ва манфий кутблар содир этадилар ҳам, хусусан, сув молекуласи бунга энг ёрқин мисолдир.

Кутбли молекулалар учун **дипол моменти** (μ) деган физик-кимёвий кўрсаткич ҳам қабул қилинган бўлиб, унинг ўлчов бирлиги “*дебай*” ёки «*кулон-метр*» (*с.м.*) да ифодаланади. Кутбли молекулаларга электр дипол моментига эга бўлган молекулаларни ҳам киритиш мумкин. Умумий ҳолда $\mu = \sum_i e_i \cdot r_i$ кўринишида ифодаланади. Бунда e_i - молекула-

даги заррачалар заряди, r_i - уларнинг радиус-векторлари.

Модда молекулаларининг кутблилиги, уларнинг дипол моментлари ва уларни таҳлили билан боғлиқ маълумотлар ҳам илмий, ҳам амалий аҳамиятга эга. Улар хусусида кейинчалик батафсил фикр юритамиз. Ҳозир эса, молекула симметрияси ҳамда уни ташкил этувчи атомлар (атомлар гуруҳи)нинг айланма-тебранма ҳаракатлари тўғрисида мавжуд илмий тушунчаларни баён қиламиз.

8.2. Молекула симметрияси ва айланма-тебранма ҳаракатлари

Ҳар қандай модда молекуласи таркибидаги атомлар, ўзига хос симметрия қонунларига бўйсинган ҳолатда, молекула ичида тегишли кимёвий боғлар билан биргаликда узлуксиз айланма ва тебранма ҳаракатда бўладилар. Ўз навбатида бу молекула симметриясида муҳим ўрин тутати. Молекула симметриясини оддий тасавури, бу молекула ички тузилмасининг кўзгу текислигидаги акси дейиш мумкин. Одатда, кўзгу юзаси **с и м м е т р и я** текислиги деб аталиб, δ (*сигма*) билан белгиланади. Молекулани ҳосил қилувчи атомларнинг ўринлари алмашилиб молекула тузилиш шак-

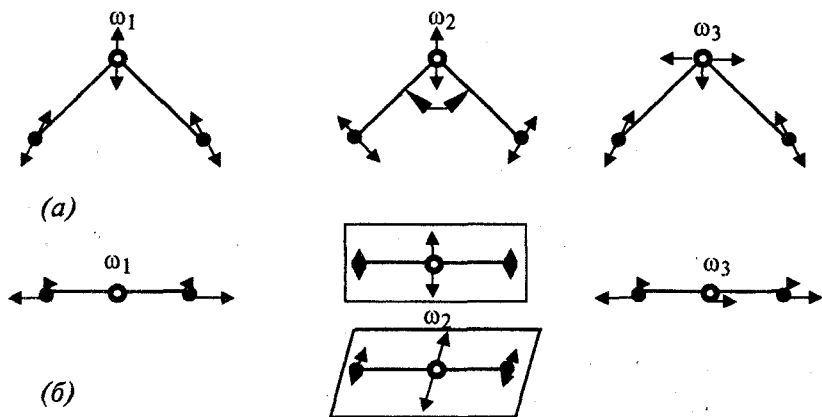
ли (конфигурацияси) ўзгариши - симметрияланиш жараёни деб юритилади.

Молекуланинг симметрия текислиги (δ) нинг Декарт координат системасидаги ўрни одатда h ёки v индекслар билан ифодаланади. Қулай бўлиши учун, кўпинча, Декарт координат системаси (XYZ) да симметрия текислиги $\delta(x,y)$, $\delta(x,z)$ ва $\delta(y,z)$ кўринишларда ифодаланади ҳам. Шунини ҳам билиб қўйиш керакки, молекулада симметрия маркази мавжуд бўлиб, уни i билан белгиланади. Симметрия марказини аниқлаш учун, молекуладаги атомлар марказларидан бир-бирларини бирлаштирувчи тўғри чизиқлар ўтказилади. Ана шу чизиқлар ўртасида жойлашган нуқта, агар ундан қарама-қарши тенг масофада атом акси жойлашган бўлса, симметрия маркази ҳисобланади. Симметрияланиш жараёни маълум чизиқ симметрия ўқи (уни P билан ифодаланади) атрофида бўлади.

Агар муайян молекула P ўқ атрофида 360° бурчак остида айланса ва шунда ҳам унинг шакли (конфигурацияси) ўзгармай қолса, айнан шундай симметрияланиш жараёни « C_3 - тартибли симметрияланиш» деб аталади. Симметрия жараёни билан боғлиқ молекулага тегишли барча кўрсаткичлар, жумладан, δ (симметрия текислиги), P (симметрия ўқи), i (симметрия маркази) ва бошқалар симметрия элементлари ҳисобланади.

Молекулани ташкил этувчи атомларнинг молекула ички ҳаракатлари, албатта, молекулада қандай тартибли симметрия мавжудлигига жуда ҳам боғлиқ. Мисол сифатида, 29-расмда тўғри чизиқли ва тўғри чизиқли бўлмаган 3-атомли молекулалар тебранма ҳаракатларини схематик кўринишда ифодалаймиз.

29-расмда тўғри чизиқли бўлмаган (а) ва тўғри чизиқли (б) конфигурациялардаги 3 атомли молекула (масалан, H_2O , SO_2 , CO_2 ва бошқалар)нинг нормал тебранишлари схематик тарзда кўрсатилган. Уларда мавжуд симметрия юзларидан бири молекуланинг ўз юзасига мос тушади, симметрия ўқи эса, валентлик бурчаги биссектрисаси бўйлаб йўналишда. W_1 ва W_3 тебранишлар валентлик тебранма ҳаракат бўлса, W_2 -деформацияли тебранма ҳаракат ҳисобланади ва бу, айниқса, тўғри чизиқли бўлмаган ҳолатдаги молекулада яққол фарқланади.



29-расм. Тўғри чизиқли бўлмаган (а) ва тўғри чизиқли (б) 3 атомли молекула тебранма ҳаракати кўринишлари (схема)

8.3. Турли хил модда молекулалари қутблилигини ўрганиш физик-кимёвий экспериментал усуллари

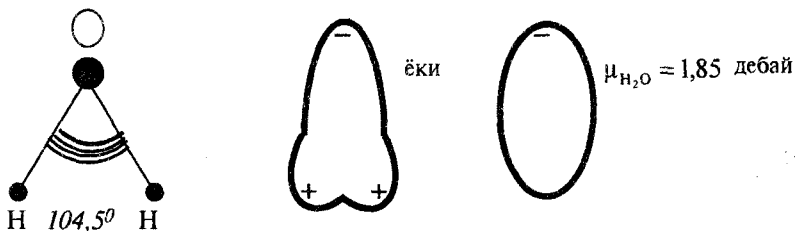
Юқорида модда молекулаларининг қутбли ва қутбсиз бўлишлиги, қутблиликни вужудга келтирувчи молекула таркиб - тузилмасига хос асосий омиллар ва бошқа бир қатор илмий тушунчалар тўғрисида маълумотларни билиб олинди. Энди, молекула қутблилиги, хусусан, дипол моментни аниқлаш Дебай экспериментал усуллари ҳақидаги илмий ахборот ва хулосаларни баён қиламиз.

Молекулалар таркибидаги электрон ва протонларнинг қай тарзда жойлашишига қараб, қутблилик вужудга келишини Дебай ҳар томонлама таҳлил ва тадқиқ қилган. Молекула қутблилик кўрсаткичини белгилайдиган «дипол momenti» (μ) тушунчасини ҳам илк бор Дебай (1912) фанга киритган. Шунинг учун ҳам μ нинг ўлчами бирлиги сифатида, Кулон-метр (C·m) билан биргаликда, «Дебай» ҳам қўлланилади.

Маълумки, хилма-хил табиий ва синтетик моддалар мавжуд. Уларнинг ҳосил бўлиши кимёвий табиати ва таркиб-тузилмаларига қараб оддий ва мураккаб, органик ва анорганик, шунингдек, полимер, яъни юқори молекулали

бирикмаларга ажратилишини яхши биламиз. Моддаларнинг физик-кимёвий хоссалари, тузилишлари, айниқса, молекула тузилмаси шаклиги қараб ҳам гуруҳларга ажратилишини билиб қўйиш керак. Масалан, тўғри чизикли ва тўғри чизикли бўлмаган, цис- ва транс (конформация ёки конфигурация) кабилар. Таъкидлаш жоизки, барча турдаги моддалар қутбли ва қутбсизлигига кўра, 2 синфга ажратилади: бир хил кимёвий элемент атомларидан ҳосил бўлган азот (N_2), кислород (O_2), водород (H_2), хлор (Cl_2) каби моддаларнинг молекулалари қутбсиздир. Ҳар хил элемент атомлари бирлашишидан ҳосил бўлган молекулаларни олиб кўрилса, уларнинг айримлари қутбли, бошқалари эса, қутбсиз бўлади. Шу нарса аниқланганки, таркибида электромусбат ҳамда электроманфий атомлар бўлган ҳолатлардагина молекулаларда қутблилик юзага келади. Масалан, энг оддий кимёвий бирикма, лекин муҳим ҳаётгий моддалардан ҳисобланадиган, сув молекуласини олиб кўрамиз.

Сувнинг молекуласини оддийгина қилиб H_2O кўринишида кимёвий ифодалаш қабул қилинган. Унинг қутблилигини назарда тутган ҳолда, қуйидагича шаклларда тасвирлаш мумкин:



Сув молекуласи қутблилигини кўрсатувчи тасвирий шакллар

Таҳлил ва тадқиқ ишларини бажарганда, айниқса, янги олинган моддаларни ўрганишда уларнинг «электр дипол моментлари» аниқланилади. Газ ва суюқ ҳолдаги биринчи вазифа сифатида бирикмаларни анализ қилиш мақсадида Дебай томонидан махсус амалий (экспериментал) усуллар ишлаб чиқилган. Улар ҳақида батафсил маълумот кейинроқ берилади. Ҳозир эса, қутбли молекулаларга муайян физик омиллар таъсири билан боғлиқ айрим зарур илмий тушунчаларни баён қиламиз.

Қутбсиз молекулалардан фарқли равишда, электр майдони таъсирга учраган қутбли молекулалар, ўзларининг ички айланма ҳаракатлари энергияси билан боғлиқ ҳолатда, маълум даражада энергетик қўзғалган бўлади. Молекула тuzилмасида энергия тақсимоти, албатта, таъсир кўрсатаётган майдон кучланишига муттаносиб боғлиқда бўлишлиги ҳам тажрибада исботланган.

Агар қутбли молекулани ҳосил қиладиган элементар заррачалар (i) зарядини e_i , радиусини r_i билан белгиланса, унинг дипол momenti (μ) ни умумий тарзда $\mu = \sum e_i \cdot r_i$ кўринишда ифодалаш мумкин. Агар $\sum e_i \cdot r_i = 0$ бўлса, ал-

батта, $\mu = 0$ бўлади ва молекула қутбсиз, яъни унинг дипол momenti йўқ деган хулосага келинади.

Агар муайян кучланишли электр майдони таъсирида аслида қутбсиз бўлган модда молекулалари қутбланиб, улар учун маълум қимматда дипол momenti ҳосил бўлса, амалда бундай ҳолатлар кўп кузатилади, у ҳолда, буни модданинг «индукцияланган дипол momenti» деб аталади.

Қутбли молекулалардан иборат бўлган модда учун, одатда, Дебайнинг қуйидаги тенгламаси мавжуд:

$$P_m = \frac{E-1}{E+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3E_0} N_A \left(a_D + \frac{\mu_0^2}{3\epsilon_0} \right)$$

Бундай тенгламанинг ўнг томони, яъни $\frac{1}{3E_0} N_A \left(a_D + \frac{\mu_0^2}{3\epsilon_0} \right)$

мазкур модданинг «моляр қутбланиши» деб юритилади. Тенглама кўрсаткичлари: M - модда молекула массаси, ρ - электр заряди зичлиги, N_A - Авогадро сони, T - абсолют температура, K - доимийлик, ϵ - модданинг статик электр ўтказувчанлиги, P_m - модда моляр қутбланиш даражаси ва μ_0 - молекула дипол momenti. Дебай айнан шу тенгламага асосланган ҳолда газ ёки буғ ҳолидаги модда молекулалари дипол моментларини аниқлаш махсус усулини яратган. Юқоридаги Дебай тенгламасини маълум даражада ўзгартириб қуйидаги кўринишда ёзилади:

$$P_m = \frac{E-1}{E+2} \cdot \frac{M}{\rho} = \frac{1}{3E_0} N_A \left(a_D + \frac{\mu_0^2}{3\epsilon_0} \right) = A + \frac{B}{T}$$

Бу тенгламада $B = \frac{1}{9E_0} N_A \frac{\mu_0^2}{K}$. Агар B нинг киймати аниқ

бўлса, у ҳолда, $|\mu_0| = \sqrt{\frac{9BKE_0}{N_A}}$. Демак, тажрибалар натижасида

В қийматини аниқлаш мумкин бўлади.

Айнан шундай вазифани бажариш учун ҳар хил температурада модданинг моляр қутбланиши баҳоланади. ϵ (диэлектрик ўтказувчанлик) қиймати, амалда тажриба вақтида фойдаланиладиган конденсаторнинг хажмига қараб

ҳисоблаб топилади, яъни $E = \frac{C}{C_0}$. Бу ерда C_0 - конденса-

торнинг бошлангич (вакуум) ҳолатидаги электр зарядлари ҳажми, C - эса, диэлектрик модда (газ, буғ) билан тўлдирилгандаги зарядлари ҳажми. Тажрибаларни термостатлашган (ҳар бир тажриба ҳарорати ўзгармас ушлаб турилган) ҳолатда ўтказилиши керак. Тажриба вақтида модда (газ ёки буғ)нинг босими, тахминан, 400-500 Па, ва температура 100-1500 дааража оралиғида бўлиши мақсадга мувофиқ. Модданинг зарядланган заррачалари зичлиги (ρ)

$$\rho = \frac{MP}{KT}$$

кўринишдаги тенглама ёрдамида топилади.

Модда молекулаларининг қутбланиш кўрсаткичи (P_m) ни $1/T$ билан боғлиқликда ёки айнан шу модданинг анча паст температурада қутбланиши натижасига қараб ҳисоблаб топилади. Анча паст температурада эса, таъкидлаш жоизки, «мақсадга мувофиқ йўналтирилган қутбланиш» («ориентирланган поляризация») ҳеч ҳам кузатилмайди.

Дебайнинг 2-усули ҳам мавжуд. Унинг воситасида суюқ модда (ёки эриган модда) молекулаларига хос бўлган электрик дипол моменти аниқланади. Шуни ҳам таъкидлаш керакки, газ ёки газсимон (буғ) кўринишдаги кимёвий моддаларнинг қутбланишини аниқлаш анча мураккаб бўлгани сабаб, кўпинча, моддаларни қутбсиз эритувчилар билан ҳосил қилган, нисбатан суюқ (паст концентрацияли), эритмаларда қутбланишини ўрганиш амалда кўп учрайдиган ҳолат деса бўлади.

Энг оддийси, 2 компонентли система - муайян эритувчида 1 та модда эриган ҳолатни кўриб чиқамиз. Мазкур

эритмани эритувчи (1) ва эриган модда (2) билан ўзаро кимёвий таъсирлашмайдиган, ҳамда эритма хоссалари аддитив хусусиятга эга бўлган ҳолат деб қараб, айнан шундай шарт-шароитдагина, тажриба ва таҳлил амаллари олиб борилади. Бундай эритманинг аддитив қутблилигини Клаузиус-Масотти тенгламаси билан ифодаланади, яъни:

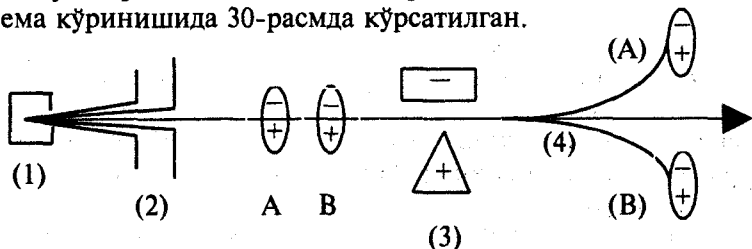
$$\frac{E_{1,2} - 1}{E_{1,2} + 2} = \frac{1}{3E_0} n_1^p a_1 + \frac{1}{3E_0} n_2^p a_2$$

Бу ерда: ϵ -электр ўтказувчанлик (1,2-компонентлар учун), a -модда қутбланиши (1,2 - компонентлар учун тегишли равишда a_1, a_2), n - молекула сони (эритма компонентлари учун n_1, n_2), ϵ_0 - майдоннинг ўзгармас электр қиймати. Бир қатор математик ифодалашларни бажариш натижасида эритманинг моляр қутбланиши ($p_{1,2}$) учун қуйидагича тенглама ҳосил қилинади:

$$P_{1,2} = \frac{E_{1,2} - 1}{E_{1,2} + 2} \frac{N_1 M_1 + N_2 M_2}{\rho_{1,2}} = N_1 P_1 + N_2 P_2$$

Бунда, ρ - электр заряди зичлиги (ҳар бир компонент учун ўзига хос, $\rho_{1,2}$ - суммарний), $P_{1,2}$ - эритманинг суммар қутбланиши, M -молекуляр масса; N - ҳар бир компонент учун Авогадро доимийлиги. Шундай қилиб, эритманинг умумий ва ҳар бир компонентининг моляр қутблик (p_i) кўрсаткичлари аниқлангач, эриган модда дипол моментини топиш унчалик қийин бўлмайди.

Юқорида баён қилинган Дебайнинг икки хил тажриба усулларида ташқари, қутбли молекула дипол моментини аниқлаш бўйича яна “молекулалар тутами” усули ҳам мавжуд. Мазкур усулнинг техник қурилмаси ва унда қутбли молекулаларнинг «нотекис электр майдони»да «четланиши» схема кўринишида 30-расмда кўрсатилган.



30-расм. «Нотекис электр майдони»да қутбли молекулаларнинг «четлашиши» (схема)

30-расмда: (1) - молекулалар манбаи, (2) - диафрагма-лар, (3) - ҳар хил катталиқ ва юза сиртига эга бўлган электродлар билан ҳосил қилинган нотекис электр майдони худуди, (4) - детектор. Расмда, шунингдек, қарама-қарши ориентирланган А ва В молекулаларнинг нотекис майдонда қандай ориентирланишига қараб ҳаракат йўналишлари (троекториялари) тасвирланган. Қўшимча индукцияланган дипол моментли молекула В йўналишида бўлади. Молекулаларнинг нотекис электр майдонида ориентирланиш шаклига қараб улар йўналишини ўзгариши ҳар чизиқлар билан схемада кўрсатилган.

Нотекис электр майдонида молекулаларга кўрсатиладиган таъсир куч, мисол учун, Z йўналишида, Fz билан белгиланади ва унинг математик ифодаси

$$F_z = M_z \frac{\partial E_z}{\partial Z}$$

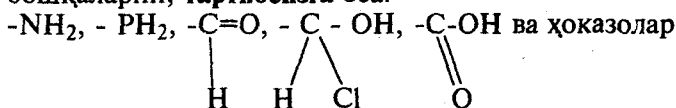
кўринишида бўлади. Бу ерда: z- йўналиш ўқи, μ -молекула дипол momenti. Кўришиб турибдики, нотекис электр майдонида молекулаларга таъсир этувчи куч (Fz) - молекулаларнинг йўналиши ва улар ҳолатининг ўзгариши мазкур йўналишдаги дипол momenti киймати μ_z ҳамда $\frac{\partial E_z}{\partial Z}$ градиентга боғлиқ.

Электр майдонида молекулаларнинг ўз йўналишларини ўзгартириб марказий чизиқдан четлашишини тадқиқ этганда, одатда, молекулалар бир-бирлари билан тўқнашишмайди деб фараз қилинади. Айнан шундай шарт - шароитда молекулалар тутами, яъни маълум йўналиш (z) да ҳаракат қиладиган молекулалар оқими вужудга келади. Кутбли модда молекулаларининг дипол моментларини аниқлашда кенг қўлланиб келинаётган мазкур усул 1919 йилда О.Штерн томонидан таклиф қилинган. Маълум вақт ўтгандан кейин О.Штерн ва В.Герлах биргаликда «нотекис магнит майдони»да «атомлар тутами»нинг ўзгаришини ҳам ўрганиб жуда яхши натижаларни қўлга киритишган. Хуллас, газ (буғ) ҳолдаги молекулалар ҳаракат тезлиги таксимланиши, шунингдек, нотекис электр майдонида моддарни кичик заррачалари ҳаракати, уларнинг ўзаро таъсир этиш ҳолатларини тадқиқ этишда мазкур усулларнинг аҳамияти бекиёсдир.

Кутбли модда молекулалари ҳамда нормал шароитда кутбсиз, лекин турли электр-магнит майдонлари таъсирида, индукцияланиб кутбиликка эга бўлган молекулаларнинг дипол моментларини аниқлаш натижаларидан амалда кенг фойдаланилади. Бу тўғрида етарли тушунчаларга эга бўлиш учун айрим илмий маълумотларни баён қиламиз. Жумладан, молекулани ташкил қиладиган барча атомлар, атомлар гуруҳи ва улар орасидаги боғларни кутб (поляри)ли деб қараб, молекуланинг умумий ўртача дипол momenti унинг таркибий қисмлари дипол моментларининг аддитив вектори деб қабул қилинади. У ҳолда, $\mu_0 = \sum_i \mu_i$ ёзилиши мумкин.

Агар муайян модда молекуласида мавжуд бўлган кимёвий боғлар ҳамда уни ташкил этувчи қисмларининг дипол моментлари қийматлари маълум бўлиб, тажрибада ўрганилаётган модда молекулаларининг ўртача дипол momenti (μ_0) ўлчанса, у ҳолда, молекула тузилишига оид бир қатор муҳим маълумотларга эга бўлиш ҳам мумкин. Хусусан, барча тур дипол моментлар маълум бўлганда нисбатан оддийроқ модда молекуласи тузилишидаги валентлик бурчакларини топиш мумкин. Шу билан бирга ички айланма (ёки тебранма) ҳаракатларини осонгини изоҳлаш имконияти ҳам туғилади.

Кўплаб органик модда молекулаларида бўлиши муқаррар бўлган атомлар гуруҳлари асосан икки хил, яъни тартибли ва тартибсиз тузилма кўринишида бўлади. **Тартибли** гуруҳларга мисол қилиб - CH_3 , - CF_3 , - NO_2 , - C_6H_5 ва бошқаларни, **тартибсизга** эса:



тўғри келади. Ўрнида, таъкидлаш ҳам керакки, иккинчи тур гуруҳларни тугувчи молекула айланма ҳаракатлари, хусусан, кутбли молекулалар дипол momenti қийматларига кескин таъсир кўрсатади. Буни доим назарда тутмоқ зарур.

Молекула таркиб-тузилмалари, уларнинг таркибий қисмлари ўртасидаги боғлар табиати маълум бўлгач, молекула конформация тузилишини тавсифлаш имконияти пайдо бўлади. Жумладан, молекула ва унинг таркибий қисмлари дипол momenti аниқ бўлса, гуруҳларнинг мо-

лекулада жойлашиш валентлик бурчаклари топилади. Шундан сунг, нисбатан осонлик билан молекуланинг «цис» ёки «транс», шунингдек, «ванна» ёки «кресло» конформацияли тузилишга эга эканлигини баҳолаш мумкин.

Яна бир муҳим услубий фикрни баён этамиз: молекула ичидаги атомлар ёки улар гуруҳи ўртасидаги боғларнинг кутблиги ва дипол моментларини аниқлашда, бошқа соҳада бўлганидек, «оддий»дан - «мураккаб»га принципига амал қилиниши керак бўлади. Масалан, органик бирикмаларда учрайдиган энг оддий кимёвий боғ C—H ни, сўнгра унга яқин бўлган бошқа боғларни таҳлил ва тадқиқ қилинса, мақсадга мувофиқ бўлади.

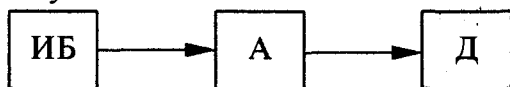
Хулоса қилинса, демак, молекуланинг электрик дипол momenti кимёвий нуқтаи назардан ҳам энг муҳим кўрсаткич ҳисобланади. У орқали, модда молекуласида мавжуд электр зарядлар тақсимооти, электронлар зичлиги ҳамда молекула ички таркиб-тузилмаси (кимёвий боғларни ҳам) конформацияси тўғрисида илмий маълумотларга эга бўлинади ва, пировард натижада, муайян модда хоссалари тўғрисида аниқ илмий фикр-мулохаза юритиш ҳам мумкин бўлади. Ниҳоят, юқоридагидек таҳлил ва тадқиқ натижалари асосида мавжуд моддadan қандай мақсадларда самарали фойдаланиш мумкинлигини аниқлаш имконияти ҳам пайдо бўлади.

8.4. Масс-спектрометрия усули ва унинг моддалар таҳлили-тадқиқида тутган ўрни.

Нисбатан мураккаб бирикмаларнинг таркибий қисмлари, ҳар хил тузилмаларини ҳамда уларнинг бир қатор физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда масс-спектрометрия усулининг аҳамияти беқиёс. Унинг воситасида ўрганиладиган моддани муайян физик омил таъсирида, даставвал, ионларга ажратиб, сўнгра уларнинг массаси, аниқроғи, зарядли заррача массасининг зарядига нисбати қийматлари топилади. Шу билан бирга, яна ўрганилаётган ҳар қандай янги синтез қилинган ёки табиатан номаълум модда таркиб-тузилмаси, унинг ионланиш потенциали ва бир қатор бошқа физик-кимёвий кўрсаткичлари ҳам аниқланилади.

Ўтказилган кўплаб тадқиқот натижаларига кўра, масс-спектрометрия усулини ҳар хил кимёвий реакция ва физик-кимёвий жараёнларни таҳлил этиш учун ҳам қўлланса бўлар экан. Айнан шу усул билан моддаларнинг кимёвий ўзгаришлардаги иссиқлик эффектлари, хусусан, уларнинг буғланиш ва сублимация иссиқликлари, ионларга ажралиш (диссоциацияланиш) даражаси ҳамда реакция ва жараёнлар мувозанат константаларини ҳам катта аниқликда топилади.

Мазкур усулнинг асл моҳиятини жуда қисқа қилиб таърифланса, «ионлар массаси спектрларини олиш усули» дейиш мумкин. Масс-спектрометр асбоби асосан 3 қисмдан иборат бўлиб, уни схематик тарзда, 31-расмда кўрсатилгандек, тасвирлаш мумкин:



31-расм. Масс-спектрометрнинг схематик таркиб-тузилмаси:
ИБ-ионланиш бўлими, А-анализатор ва Д-детектор.

Хуллас, масс-спектрометр усулининг асосий вазифаси - модда ионлари массаси ва заряди қийматлари бўйича спектрограмма олишдан иборат экан.

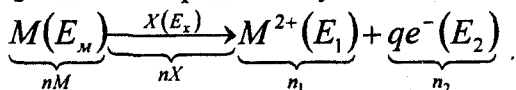
Масс-спектрометрия усулининг илмий асосларини, илк бор, 1912 йилда Д.Томсон ишлаб чиққан ва унинг ўзи кейинчалик мусбат зарядли ионлар массасини аниқлайдиган спектрометр нухасини тайёрлаган ҳам.

Мазкур соҳада илмий изланишларни янада ривожлантирган Д.Томсоннинг шогирди Ф.Астон 1918 йилда анча мукамал масс-спектрометрни тайёрлаб, унинг ёрдамида бир қатор кимёвий элемент изотопларини таҳлил қилган ва улар атомларининг массасини аниқлаган эди.

Ҳозирги пайтда амалда кўп қўлланидиган масс-спектрометрларнинг энг биринчи нухасини америкалик олим-мутахассис А.Демпстр кашф этган. Унинг анализатор қисмида кўндаланг магнит майдони қўлланилиб, ундаги ион тоқлари электрик усул билан ўлчанади. Энг замонавий мукамал ишланган масс-спектрометр асбобларида ҳам электр, ҳам кўзгалмас (статик) магнит майдонларидан фойдаланилади. Уларнинг анализатор қисмида эса, 2 хил заррачалар тутамини фокуслаш жараёни бажарилади.

31-расмда схематик тарзда кўрсатилгандек, масс-спектрометрнинг ионланиш бўлими (ИБ)да текширила-диган моддадан ё мусбат, ё манфий, ёки ҳам мусбат, ҳам ман-фий зарядли ионлар содир этилади. Уларнинг массалари бир хил бўлмаганлиги ҳамда электр ёки магнит майдони таъсирида, ионлар бир-бирларидан фарқ қилган ҳолда, алоҳида-алоҳида тутам оқимларини пайдо қилади. Юқоридаги схеманинг айнан А (анализатор) қисмида ана шундай жараён рўй беради. Ионлар тутами масс-спектрометрнинг Д (детектор) қисмида массалар тақсимо-ти бўйича ўзига хос спектрни ҳосил қилади. Демак, хулоса қилиб таъкидлаш мумкинки, масс-спектрометриқ таҳлилда энг муҳим босқич, бу модданинг ионлаш жараёни ҳисобланади. Тадқиқотларнинг аксарияти, асосан, мусбат зарядли ионлар тутами билан иш юритилишини ҳам кўрсатиб ўтиш мақсадга мувофиқ.

Мусбат зарядли ионлар ҳосил бўлиши кўпинча газ фа-засидаги молекула, атом ёки радикал кўринишлардаги мод-да (М) қисмларининг тезкор электрон, фотон, ион ёки тез ҳаракатланадиган бошқа турдаги фаол заррачалар (Х), шу-нингдек, юқори кучланишли электр майдонига эга бўлган макроскопик жисмлар билан таъсирлашиши туфайлидир. Хусусан, мусбат ионлар ҳосил бўлиш *ионланиш жараёни* схемасини қуйидагича ифодалаш мумкин:



Бунда: nM , nX , n_1 , n_2 хажм бирлиги (1 см^3) даги заррачалар сони; E_M , E_X , E_1 , E_2 - тегишли заррачаларнинг энергияла-ри, q - ионлаш даражаси, кўп ҳолларда унинг қиймати 1 га тенг, шу сабабли $n_1 = n_2$.

Масс-спектрометрнинг ИБ (ионлаш бўлими) да текши-риладиган модда заррача (молекула) лари, яъни М, одатда, шу жойдаги барча бошқа заррачалар билан термик мувоза-натда бўлади деб қаралади. Шу билан биргаликда, маълум зарядли ва фаол Х заррача М га нисбатан кўпроқ энергияга эга. Бошқача айтганда, E_X энергия М нинг ионланиш по-тенциалидан анча юқори. Демак, Х заррачасининг ортиқча энергияси Mq^+ ион билан E_2 энергияли электрон заррача-

лари оралиғида бўлади. Ионланиш жараёни узлуксиз амалга ошиши сабаб, n_m ва n_x лар ўзгармас (турғун) қийматга эга.

Таъкидлаш керакки, электр майдони ёки анча юқори зарядли физик омиллар таъсирида модда заррача (атом, молекула ва б.)нинг электронли тузилмасини ўзгариши, уларнинг энергетик кўзғалиш ва ионланиши **Франк-Кондон принципи**га бўйсунади. Бошқача ифодаланса, муайян модда атом ёки молекуласининг электрон қаватидан l та электроннинг чиқиб кетиши ёки қабул қилиниши кузатилганда ҳам атомлар ядроларининг оралиғи ўзгаришсиз қолаверади.

Маълум шарт-шароитларда кимёвий моддалар ионланиш жараёнига учраб турли хил таркиб ва тузилмадаги ионларни содир этишади. Мисол сифатида, тўртхлоркарбон (CCl_4)нинг ионланиш жараёнини кўриш мумкин. Бунда CCl_3^+ , CCl_2^+ , CCl^+ , Cl^+ ва C^+ мусбат ионлар мажмуи ҳосил бўлиши аниқланган. Масс-спектрометрия усули билан ана шундай ионлар, уларга тегишли барча сифат-миқдор кўрсаткичлари бўйича аниқ маълумотлар олинади.

Ҳозирги замонда ҳар томонлама такомиллашган масс-спектрометр воситаларидан турли соҳа лабораторияларида кенг фойдаланилмоқда. Уларда тажриба натижаларини диаграмма ёки спектрограмма кўринишида ўзи ёзадиган мосламалар бўлиб, шу билан биргаликда, махсус фотоплёнка (ёки пластинка)да таҳлил натижалари акс эттирилиш имкониятлари ҳам назарда тутилган. Шундай масс-спектрометр асбоблари ҳам мавжудки, уларда мукамал ишланган автоматика тизими, ЭХМ ва компьютер воситасида утказиладиган таҳлил ва тадқиқ ишларини юқори даражада аниқликда амалга оширилишини таъминлаб беради. Махсус илмий манбалардан бу ҳақда янада кўпроқ маълумотларни билиб олиш мумкин.

Семинар машғулоти мавзулари

1. Атом ва молекулалар таркиб-тузилмаси.
2. Молекулалар тузилиши симметрияси ва қутблилиги.
3. Молекула қутблилиги (дипол моменти)ни аниқлаш усуллари.
4. Таҳлил ва тадқиқнинг масс-спектрометрия усули.

Таянч илмий ибора ва атамалар

Атом; молекула; атом ички тузилмаси; атом ядроси; электрон қават, орбитал; электрон ўтишлари; молекула таркиб-тузилмаси;

конфигурация (конформация); молекула қутбилиги; дипол моменти; ички айланма ва тебранма ҳаракат; молекула симметрияси; симметрия юзаси, маркази, ўқи ва симметрияланиш жараёни; ионлар, ионланиш; ион заряди, ион массаси; диаграмма (спектрограмма); масс-спектрометр.

Билим назорати учун рейтинг саволлари.

1. Атом тузилиши ҳақида нима биласиз?
2. «Атом ядроси», «электрон қават», «электрон ўтишлари» каби тушунчаларга изоҳ беринг.
3. *S* ва *P*- электронлар бир-биридан қандай фарқланади? Паули принципи ва «электрон жуфтлиги» тўғрисида қандай тушунчага эгасиз?
4. Молекула симметрияси нима ҳақда?
5. Молекула ички айланма ва тебранма ҳаракатлари тўғрисида нима биласиз?
6. Молекула қутбилигини илмий изоҳланг. Қайси олим мазкур соҳада муҳим тадқиқотлар ўтказган?
7. Модда ионланиши, ионларнинг сифат-миқдор кўрсаткичларини таҳлил қиладиган амалий усул ҳақида маълумот беринг.

СПЕКТРОСКОПИЯ УСУЛЛАРИ

9.1. Спектр анализи усуллари мазмун-моҳияти ва турлари бўйича умумий тушунчалар

Модда молекулалари, ҳатто, унинг кимёвий бўлинмайдиган энг кичик заррачаси-атом ҳам мураккаб тузилишга эга эканлигини олдинги мавзулардан биламиз. Ана шундай кичик заррачага, муайян бир физик омил (масалан, электромагнит нурланиш) билан таъсир қилинганда, унинг таркиб-тузилмасида ўзгариш, албатта, содир бўлади. Масалан, нурланиш таъсирида молекулада 3 хил ходиса рўй бериши муқаррар: таъсир этаётган нурланишнинг молекулага ютилиши, ундан атрофга нур қайтиши ва молекулага ютилиб янгича нурланиш таралиши. Ҳар уччала ходиса натижаси спектрограммаларда ёрқин намоён бўлади ва молекула таркиб-тузилмаси тўғрисида муҳим илмий маълумот қўлга киритилади. Шунинг ҳам билиб қўйиш керакки, ҳар қандай нурланиш манбаидан камида 3 хил: ултрабинафша (УБ), кўринадиган ва инфрақизил (ИҚ) нурлар тарқалади.

УБ нур тўлқин узунлиги 0,40 мкм га яқин кўринадиган 0,40 мкм дан 0,75 мкм гача ва ИҚ нурлар эса 0,75 мкм дан то 25 мкм гача бўлади. ИҚ нурларнинг ўзи 3 тоифада: 0,75-2,5 мкм; 2,5-25 мкм ва 25 мкм дан ортиқ тўлқин узунлигига эга бўлиши мумкин. Маълум бир спектроскопия усули билан моддалар таҳлили ёки тадқиқи ўтказилганда юқоридаги 3 хил нурнинг биридан фойдаланилади. Таҳлил натижасида, текширилаётган модда таркиб-тузилмасини ифодалайдиган спектрограмма олинади. Бунда ўрганилаётган модда заррачасининг муайян нур таъсирида энергетик қўзғалишини характерлайдиган спектр чизиги, аниқроғи, минимум ёки максимумлардан иборат «тўлқин ютилиши чизиқлари» намоён бўлади. Қисқаси, **спектрограмма** деганда, моддага таъсир этаётган ташқи электромагнит нурланишнинг тўлқин узунликларига боғлиқ ҳолда, маълум тартибда жойлашган чизиқлар мажмуи тушунилади.

Агар бирор бир модданинг ташқи электромагнит нурланиш таъсирига учрашига қадар, унинг кичик заррачаси (атом, молекула ва ҳоказо) нинг бошланғич энергетик ҳолатини E_0 , ташқи таъсирдан кейинги ҳолатини E_1 билан белгиланса, энергетик ўзгариш $E_1 - E_0 = \Delta E$ кўринишида ифодаланади. Албатта, бундай ўзгариш «электрон ўтишлари» сабабдир. Модда молекуласининг ташқи таъсир натижасида энергетик ҳолат ўзгариши, сўзсиз, модда молекуласида бўлган ички «айланма» ёки «тебранма» ҳаракатлар билан биргаликда амалга ошади. Худди шунингдек, модда заррачаси, масалан, атом электромагнит нурланиш таъсирига учраса, унинг электронли тузилишида маълум даражада ўзгаришлар содир бўлиб, тегишли электр сигналлари бу ҳақда «ахборот беради». Икки ва ундан ортиқ атомлардан ташкил топган модда молекуласида, ана шундай ўзгаришлар туфайли, максимум-минимумлардан иборат электр сигналлар мажмуи ҳосил бўлади.

Турли хил кимёвий моддаларни таҳлил ва тадқиқ қилиш учун кенг миқёсда фойдаланиладиган спектрнализи усулини «Абсорбцион спектроскопия» деб аталади. Мазкур усул асл моҳиятига кўра, текшириладиган модда атом, молекула ва ҳоказо заррачаси ўзига тушаётган электромагнит нурланишни ютади (абсорбциялайди). Бунинг натижасида эса, заррача таркиб-тузилмасида, юқорида таъкидлагандек, ўзгариш рўй беради. Айрим ҳолатда, ҳатто модда заррачалари томонидан иккиламчи нурланиш ёки бошқа қандайдир фотоқимёвий ўзгариш содир этилиши ҳам мумкин.

Спектрнализлари амалиётида қўлланиладиган электромагнит нурланишларга нисбатан кучли энергияли Рентген ва гамма-нурлар, ҳамда нисбатан пастроқ энергия тувчи УВ, ИҚ, кўринадиган ёруғлик ва бошқа нурларни кўрсатиш мумкин.

9.2. Моддаларнинг электромагнит нурланиш спектрлари

Электромагнит нурланиш спектрининг таркибий тузилиши куйидаги 32-расмда схематик тарзда кўрсатилган.

Энергия ютилиши
билан содир бўлган
ўтишлар

ички электрон
ўтишлари

ташқи электрон
ўтишлари

Молекула тебраниши

Молекула айланиши

Спин ҳолатининг
магнит майдони
таъсирида ўзгариши

Частота, Гц	Ютилган нур- ланишлар тури	Тўлқин узунлиги, см	Тўлқин сони, см ⁻¹	Тўлқин сони, см ⁻¹
10 ²¹	рентген нурла- нишлар	10 ⁻¹⁰	10 ¹⁰	10 ¹⁰
10 ¹⁹	вакуумли ультра- бинафша	10 ⁻⁸	10 ⁸	2 · 10 ⁵
10 ¹⁷	ультрабин. кўрин.	10 ⁻⁶	10 ⁶	Ультрабин. бинафша
10 ¹⁵	инфрақизил	10 ⁻⁴	10 ⁴	4
10 ¹³	микро	10 ⁻²	10 ²	2,5
10 ¹¹	микро	10	10	6
10 ⁹	тўлқинли	10 ²	10 ⁻²	1,66
10 ⁷	радионурлар (явр)	10 ⁴	10 ⁻⁴	8 · 10 ⁻⁵
				1,25 · 10 ⁴

32-расм. Электромагнит нурланиш спектри таркиби

Тўлқин назариясига асосланиб таъкидлаш мумкинки, ҳозиргача аниқланган нурланишлар ё электромагнит ёки бошқа бир турдаги майдон кучланишининг ўзгаришини ифодалайди. Электромагнитли тебранишда ютиладиган квант энергия миқдори муайян модда молекуласининг қўзғалган (E_1) ва бошланғич (E_0) ҳолат энергиялари фарқи (ΔE), яъни $\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu$ дан иборат. Шу тарзда ҳар қандай модда учун электромагнит нур ютилиш (абсорбция) спектри содир бўлади. Бундай спектрнинг ҳар бир чизиги тегишли тўлқин узунлиги (λ) ва частотаси (ν)га эга. Одатда, частота деганда 1 см даги тўлқинлар сони тушунилади. Тўлқин узунлигини ангстрем (Å), нанометр (нм), микрометр (мкм) да ифодалаш қабул қилинган ($1\text{Å} = 10^{-7}$ мм = 10^{-8} см ва $10\text{Å} = 1\text{нм} = 10^{-3}$ мкм).

Ҳар қандай кимёвий элемент атоми ўзига хос, яъни айнан шу элемент учун характерли бўлган нурланиш спектрига эга бўлиб, у тегишли тўлқин узунлиги қийматларида ифодаланади. Масалан, натрий (Na) учун сариқ рангда спектр чизиги кузатилиб, унинг тўлқин узунлиги қийматларини Na 5893 Å ёки Na 589,3 нм ёхуд Na 0,5893 мкм кўринишларда ёзилади. Шу нарса ҳам маълумки, чизиқли спектрлар кўпинча оддий газ ва метал буғлари молекулаларининг электромагнитли нурланиши туфайли содир бўлади.

Турли хил моддаларни таҳлил ва тадқиқ этишда электромагнит нурланиш билан модда заррачаси (атом, молекула, ион ва бошқалар)нинг энергетик ҳолати ўзгариши ўрганилади. Бунда ҳар хил абсорбцион ютилиш спектр анализи усулларидадан фойдаланилади. Жумладан, аналитик кимё амалиётида «Колориметрия», «Спектрофотометрия» ва шунга ўхшаш бир қатор усуллардан (умумлаштирилган ҳолда, «Фотометрик анализ») фойдаланилади. Мазкур усул билан таҳлил этиш икки босқичда бажарилиши мумкин: биринчиси, ўрганиладиган моддани электромагнит тебранишли нурни ўзига ютадиган (абсорбциялайдиган) бирикма ҳолатига ўтказиш, иккинчи босқичда эса, ҳосил қилинган бирикма эритмасидан маълум миқдорда олиб, ундан электромагнит тебранишли нур ёрқинлиги даражасини аниқлаш.

Амалда ушбу усул билан деярли барча турдаги кимёвий

элементлар таҳлил қилиниши мумкин. Лекин барча турдаги модда заррачалари ҳам, шу жумладан ионлар УБ, кўринадиган ва ИҚ-нурларни бир хил даражада ютавермайди.

Ҳозиргача мавжуд бўлган фотометрик анализ усуллари 2 гуруҳга: тўғридан-тўғри, яъни «бевосита» ва тўғридан-тўғри бўлмаган - «билвосита» турларга ажратилади.

Муайян турдаги ионга нур ютилишини ўрганиш йўли билан бажариладиган таҳлил ишлари пайтида, асосан, 3 хил кимёвий ўзгариш кузатилиши мумкин:

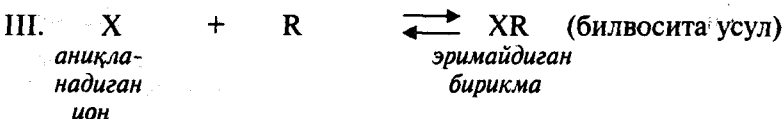
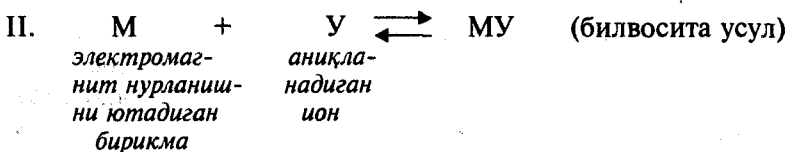
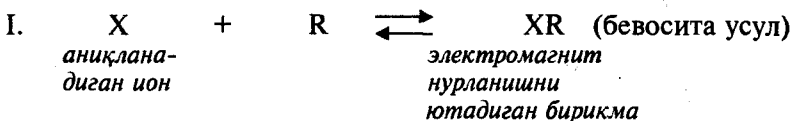


Схема кўринишида, юқорида келтирилган учинчи (III) ҳолатда, чўкма ҳосил бўлади. Чўкмани ажратиб олиб тегишли эритувчида эритилади. Шундан сунг ҳосил қилинган эритма таркибидаги ё X ёки R компонент фотометрик усул билан аниқланилади. Демак, билвосита усуллар билан таҳлил ўтказилган пайтда электромагнит тебранишли нурларни ўзига ютадиган моддаларнинг парчаланиши, шу билан бирга, чўкма ҳосил бўлиши ва, ниҳоят, чўкмани эритиб, унинг таркибида бўлиши мумкин бўлган компонентларни аниқлаш ишлари амалга оширилади.

Юқорида кўрсатилган таҳлил усуллари орасида бевосита тури (I), сўзсиз, энг самарали ҳисобланади. Амалда бажарилиши бўйича III- усул энг ноқулайдир. Шу сабабли у жуда кам ишлатилади.

Аналитик кимё амалиётида, хусусан, қуйида келтирилган усуллардан кенг миқёсда фойдаланилади.

Нефелометрик ва турбидиметрик анализ усуллари. Мазкур усуллар воситасида кўпинча текшириладиган моддаларнинг суюқлик (ёки эритма) да муаллақ осилган ҳолдаги заррачаларининг нур ютиши ёки ўзидан нур таратиши анализ қилинади ва муайян текширилаётган моддалар мавжудлиги ёки уларнинг йўқлиги аниқланилади. Нефелометрияда, одатда, модда заррачалари таратган нур интенсивлиги, яъни ёрқинлик даражаси ўлчанса, турбидиметрияда суюқлик (эритма)дан ўтган нурнинг ёрқинлик даражаси ўлчанади.

Люминесцент (флюорометрик) анализ. Бунда ўрганиладиган модда молекулаларининг энергетик кўзғалиши натижасида ўзидаги ортиқча энергияни чиқариши билан содир бўладиган нурланиш ёрқин (интенсив) лиги ўлчанади.

Атом-абсорбцион спектрал анализ. Мазкур усул текшириладиган модда атомлари томонидан ёруғлик (кўринадиган) нур энергиясининг ютилишига асосланган бўлиб, амалда кенг қўлланилади. Унинг негизида текширилиши керак бўлган бирикмадан маълум тартибда намуна олиб, эритма ҳосил қилиш, сўнг эритмани пуркаб, аэрозол ҳолатида алангага йўллаб, аланга рангини ўзгаришини кузатиш ётади. Аланга таъсирида эритмадаги компонент термик парчланади, яъни пиролиз жараёни амалга ошади.

Агар ўрганиладиган модда таркибида металл заррачалари бўлса, улар аланга таъсирида юқори даражада қизиб, маълум тўлқин узунлигидаги нурларни ютиб, ўзига хос спектр чизиқларини намоеън этади. Бундай таҳлил-тадқиқ ишлари атом-адсорбцияли спектрал анализ усули билан амалга оширилади.

Атом-абсорбцияли спектрал анализидан ҳозирги даврда кимё, физика ва геология йўналишлари, шунингдек, техника ва ишлаб чиқариш соҳаларига тегишли лабораторияларда модда ва маҳсулотларни таҳлил қилишда кенг фойдаланилади. Шундай мукамал ишланган спектрофотометрлар мавжудки, улар ёрдамида бир вақтнинг ўзида бир неча ўнлаб элементлар таҳлил қилиниши ҳам мумкин.

9.3. Комбинацияланган нур (КН) ва инфрақизил (ИК) спектроскопия усуллари.

Юқорида турли кимёвий модда молекулаларига хос ички айланма ва тебранма ҳаракатлар бўлишлиги ва айнан

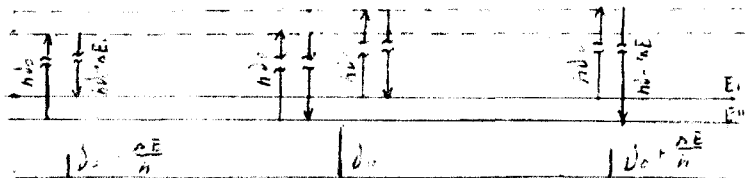
шундай хоссали моддаларни чуқур таҳлил ва тадқиқ қилиш муҳим аҳамият касб этишлиги кўрсатиб ўтилган эди. Бунда КН ва ИҚ-спектроскопия усулларида кенг фойдаланилади. ИҚ ва КН таъсирида ўтказиладиган тажрибаларда олинadиган тебранма спектрлар, худди бармоқ излари каби, тегишли модданинг таркиб-тузилмасини аниқлаб ўзида акс эттиради.

Ушбу усуллар ёрдамида, шунингдек, молекула симметрияси ва ички тузилиши тўғрисида ҳам маълумот олинади. Аниқланган атомлар (ёки атомлар гуруҳлари)нинг тебранма частоталари қийматлари буйича, ҳатто, модданинг термодинамик кўрсаткичларига ҳам тегишли маълумотлар қўлга кiritилади. Спектр ёрқинлик даражасини характерлаш миқдор анализи натижасида модданинг кимёвий ўзгариш кинетикаси ва мувозанат ҳолати, ҳатто, муайян технологик жараёни баҳолашга ҳам ёрдам беради.

Даставвал комбинацияли нур (КН) спектроскопия усулини кўриб чиқамиз. Мазкур усул, деярли бир вақтда, яъни XX асрнинг 20-йиллари охирида россиялик Л.И.Мандельштам ва Г.С.Ландсберг ҳамда ҳинд олимлари Ч.В.Раман ва К.С.Кришнанлар томонидан яратилган. Унинг негизида кимёвий молекула томонидан, маълум бир физик омил (масалан нурланиш,) таъсирида ўзидан янги нур таратиш-сочиш жараёни ётади.

Молекула таратадиган нур ва комбинацияли нур ҳам бошланғич нурланиш частотасига эга бўлиб, уни **релей** нурланиш деб аталади. Бунда модда молекуласи энергетик кўзғалиб нисбатан юқорироқ энергетик ҳолатга ўтса, бунини **стоксли** ўзгариш деб юритилади (таралаётган нур частотаси пасаяди). Агар нурланиш натижасида, аксинча, молекула паст энергетик ҳолатга ўтса - **антистоксли** ўзгариш (нур таратиш частотасининг ортиши) рўй беради.

Комбинацияли нур таралиши натижасида молекула эгаллайдиган энергетик ҳолатлар (стоксли ва антистоксли ўзгаришлар) оралиғидаги энергиялар қийматини $h\nu_0 + E''$ ва $h\nu_0 + E'$ кўринишларда ифодаланади. E'' ва E' энергетик ҳолатларни, шунингдек, комбинацияли нурланиш спектрида оралиқ ўтишларни 33-расмда схематик тарзда ифодалаш мумкин.



33-расм. Молекуланинг КН спектри оралиқ ўтишлари

Бирор модда молекуласи муайян электрон ҳолатига эга бўлиб, комбинацияли нурланиш туфайли, унинг электрон тузилишида энергетик кўзғалиш юзага келса, сўзсиз **ф л ю о р е с ц е н ц и я** ходисаси содир бўлади. Бунга оддийгина мисол - фосфорли жисм юзасига ёруғлик (нур) тушганда, ёрқин нур таралиши (қоронғи кечада йўл ҳаракати белгиларининг кўзга ташланиши) кузатилади. Демак, комбинацияли нур таратиш деганда модда молекулаларининг, ўзига хос ички айланма-тебранма ҳаракатлари билан боғлиқ равишда, маълум нурланиш таъсирида ўзидан нур сочиш тушинилади. Фараз қилайлик, юқори тебранма ҳаракатга эга бўлган молекулага муайян нурланиш билан таъсир қилинди дейлик. Бунда, авваламбор, молекула индукцияланади. Ундан таралган нур спектрида, модда молекуласига тушган бирламчи нур частотаси билан бирга, молекуланинг индукцияланиши билан боғлиқ таралган нур частотаси чизиқлари ҳам ҳосил бўлади.

Молекулага йўналтирилган бирламчи нур энергиясини $E = E_0 \cos(\omega t)$ кўринишда ифодаланса, унинг таъсирида тебранма ҳаракатдаги молекула дипол моментини $P(t) = a(q_i) \cdot E_0 \cos((\omega t))$ тенгламаси билан характерлаш мумкин. Бунда: $a(q_i)$ - молекуланинг қутбланиш даражаси; q_i - муайян вақт (t) давомида молекула таркибий қисмлари тебранишларининг координат қийматлари. Молекула қутбланиши, яъни $a(q_i)$ ни қуйидагича қатор билан ифодаланади:

$$a(q_i) = \alpha_0 + \left(\frac{\partial \alpha}{\partial q_i} \right) q_i + \dots$$

$q_i = q_{0i} \cos((\omega_i + \sigma_i) t)$ га тенг деб, молекуланинг индукцияланган дипол momenti модуляциясини, яъни $P(t)$ ни қуйидаги кўринишда ёзиш мумкин:

$$\begin{aligned}
 P(t) &= \left[a_o + \left(\frac{\partial a}{\partial q_i} \right)_o q_{oi} \cos(w_i t + \sigma_i) E_o \cos(wt) \right] = \\
 &= a_o E_o \cos(wt) + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial q_i} \right)_o E_o q_{oi} \cos[(w - w_i)t + \sigma_i] + \\
 &+ \frac{1}{2} \left(\frac{\partial a}{\partial q_i} \right)_o E_o q_{oi} \cos[(w + w_i)t + \sigma_i]
 \end{aligned}$$

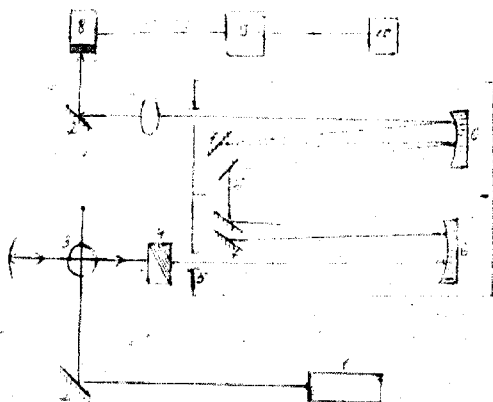
Ушбу ифодалардан келиб чиқадиган хулоса шуки, молекулани ташкил қилувчи атом (ядро)лари моментларининг индукцияланиши туфайли тебранишлар модуляцияси $\omega - \omega_i$ ва $\omega + \omega_i$ частотали чизиклар билан спектрда намоён бўлади. Комбинацияли таралган нур частотасининг ёрқинлиги одатда молекулани кўзғатадиган бошланғич нурланишнинг жуда кам (10^{-8}) қисмига тенг бўлишига қарамай, мазкур усулдан амалда жуда кенг миқёсда фойдаланилади. Таъкидлаш ҳам жоизки, ушбу усул жуда кўп математик ифодаларни қўллашни ҳам тақозо қилади. Кейинги йилларда, айниқса, ЭХМ, компьютер ва бошқа автоматик тизимлар ишлатилиб, кейинги йилларда КН-спектроскопия усулининг анча мукамал техник воситалари ҳам бунёд қилинган.

КН-таралиш молекуляр спектроскопия анализ усулининг яна бир устунлик жиҳати шундаки, у текширишларни ҳар хил, яъни жуда ҳам юқори ва анча паст температураларда турли модда молекулаларининг кимёвий реакция ва жараёнларга учратиб, унинг фаоллигини баҳолаш имкониятига эга. Шунингдек, замонавий КН-таралиш спектроскопия асбоблари махсус эталон (солиштирилладиган) модда намунаси жойлаштирилган ампула-кюветалар билан ҳам жиҳозланган бўлади.

Мазкур усул яратилиб турли моддаларнинг таҳлили ва тадқиқида ишлатила бошланган дастлабки даврда, нур манбаи сифатида симобли чироқлардан фойдаланилган ва бунда асосан микрофотографик тарзда нисбатан оддий спектрлар олинган. Ҳозирги пайтда эса, икки ва ҳатто уч марталаб монохроматланган нурлар, шу жумладан, лазер нурларидан фойдаланадиган КН-таралиш спектрофотометр қурилмалари ишлаб чиқилган бўлиб, улардан моддалар таҳлили ва тадқиқида кенг қўлланилмоқда. Ана шундай асбоб (қурилма) схемаси 34-расмда ва унда фойдаланиладиган

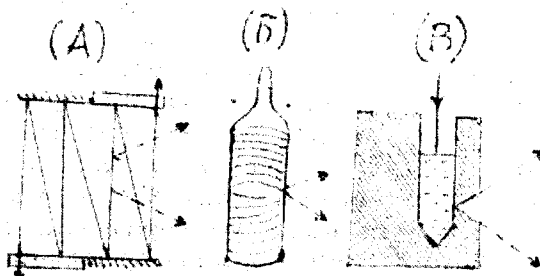
кювета (модда намунаси солинадиган идиш) ларнинг схематик кўринишлари 35-расмда тасвирланган.

КН-таралиш спектроскопия усулида бошланғич нурла-ниш манбаи сифатида лазер нурлардан фойдаланиш кўп қулайликлар яратади. Чунки бундай нур юқори қувват (10 ватт ва ундан ортиқ)га эга. Айнан шундай нур туфайли амалда ҳар хил ҳолатда: суюқ, газ, қаттиқ, шу жумладан, қотишма моддалар билан уларнинг намунаси жуда оз бўл-ганда ҳам бемалол самарадор анализ олиб бориш таъмин-



34-расм. КН-таралиш спектрофотометр схемаси.

1-лазер нур манбаи; 2-кўзгулар; 3-конденсорли ёриткич мосламасига жойлаш-тирилган модда намунаси (кюветада), 4-анализатор; 5-2хил монохроматлаш учун нур кириши, оралиқ ва чиқиш дарчалари; 6-объектив линзалар; 7-дифракцион панжара; 8- фотозлектронли кўпайтиргич; 9-кучайтиргич; 10-спектр сигналларини қабул қилувчи мослама. Расмдаги чизиқлар _____ лазер нур тутами, электр сигналлар.



35-расм. КН-таралиш спектрометри кюветалари.

(А) - кўп йўналишли газлар солинадиган кювета; (Б) - суюқ ва қуқунли модда-лар учун кювета (капилляр), (В) - қаттиқ моддалар учун кювета.

ланади. Таҳлил қилинадиган модда газ ёки суюқ бўлса -10^{-4} см³, қаттиқ ҳолда эса, 10^{-4} г атрофида миқдор етарли бўлади. Мазкур усул билан модда аралашмалари, металл қотишмаларни ўрганиш алоҳида аҳамият касб этади. Бунда бирикма таркибидаги компонентларнинг нисбий тақсимо-ти, ўзаро жойлашиш ҳолатлари, тузилмалари ҳамда ҳар бир компонентнинг сифат-миқдор кўрсаткичлари ва бошқа ил-мий маълумотлар қўлга киритилади.

Маълумки, молекула ички тебранма ҳаракати ҳар доим ундаги атом (ёки ион) ларга тегишли валентлик бурчаги ва мавжуд боғларнинг ўзгариши билан амалга ошади. Шунинг учун ҳам молекула тебранишларини *валентлик* ва *деформацияли* тебраниш хилларга бўлиб қаралади. *Валентлик тебранишда*, асосан, молекуладаги кимёвий боғларнинг узун-қисқа кўринишларда бўлди, лекин улар орасидаги бурчак тахминан ўзгармайдиган ҳолат тушунилади. *Деформацияли тебранишда* эса, аксинча, боғлар орасидаги бурчак ўзгаради. Деформацияли тебранишда, шунингдек, нафақат ички, балки молекулага оид ташқи тебранишлар ҳам назарда тутилади: ички тебранишда - молекулани ташкил қилувчи атомлар орасидаги бурчаклар ўзгариши, ташқида эса, фазовий бурчак ўзгариши тушунилади ва ҳисобга олинади.

Молекулага хос умумий тебранишни амалда ўрганиш вақтида унга тегишли муайян структуравий элемент тебраниш частотаси (қайтарилиш даражаси) ни аниқлаш асосий вазифалардан ҳисобланади. Демак, тажрибада молекула тебраниши спектрограммаси олиниб, ундан молекула ва ундаги барча гуруҳларга хос «характерли частота»лар қийматлари топилади. Ана шундай маълумотларни олишда, айниқса, ИҚ-спектроскопия усулининг аҳамияти беқиёс.

Таъкидлаб ўтиш жоизки, иссиқлик энергиясини ўзида тутувчи ИҚ-нурларни XVIII аср охирида У.Гершел кашф этган эди. Кейинчалик ИҚ-нурланиш 3 хил тўлқин узунлиги (λ)га эга бўлган ($\lambda_1=0,75-2,5$, $\lambda_2= 2,5-25$ ва $\lambda_3>25$ мкм) нурлар мажмуасидан ташкил топганлиги маълум бўлди. Айтайлик, ўрганиладиган муайян модда N та атомдан ташкил топиб тўғри чизиқли бўлмаган конформацияга эга бўлсин. Ана шундай молекуланинг тебраниш эркинлиги даражаси $3N-6$ га тенг. Унга ИҚ-нурлар таъсир этганда маълум тўлқин узунлиқдаги нурлар ютилиб, молекулада тебранма ҳаракатда бўлган атом (ёки атомлар гуруҳи) га оид харак-

терли частотада нурланиш спектри кузатилади.

Шу кунгача фанда маълум бўлган барча тур атом ёки ионлар учун тажрибада олинган спектрограммалардан аниқланган «характерли частоталар» қийматлари қатор илмий маълумотномаларда келтирилган. Шу нарса аниқланганки, олинган спектрларда, масалан, $-\text{OH}$ гуруҳининг валентлик тебранма частотаси $2500\text{--}3700\text{ см}^{-1}$, $-\text{CH}$ учун $2800\text{--}3100$, $=\text{C}=\text{O}$ учун $1600\text{--}1900$, $-\text{C}\equiv\text{N}$ учун $2100\text{--}2300\text{ см}^{-1}$ даги максимумларга тўғри келади. Худди шунга ўхшаш атомлар гуруҳлари учун деформацияли тебраниш частоталари ҳам маълум бўлиб, уларнинг қийматлари жадвал кўринишида маълумотнома (ёки махсус илмий манба)ларда тасвифлаб берилган.

Одатда, спектрал анализда тегишли миқдорий қийматларни ифодалаш учун «тўлқин сони» ёки «нурланиш частотаси» кўрсаткичидан фойдаланилади, уни ν билан белгилаш қабул қилинган. У тўлқин узунлиги (λ) га тескари

қийматда бўлади, яъни $\nu = \frac{1}{\lambda}$. Мисол учун, нур тўлқин

узунлиги 1 мкм (10^{-4} см) деб қабул қилинса, у ҳолда:

$\nu = \frac{1}{10^{-4}} = 10^4\text{ см}^{-1}$ кўринишида ёзилади. Шундай қилиб,

«тўлқин сони»ни 1 см масофадаги «нурланиш частотаси» дейиш мумкин.

Юқорида баён қилинган илмий тушунча ва маълумотлардан келиб чиққан ҳолда, таъкидлаш мумкинки, муайян моддага йуналтирилган ИҚ-нурлар молекулаларга ютилиб (абсорбцияланиб) унинг таркиб-тузилмасидаги атомлар, атомлар гуруҳи ва улар ўртасидаги турли боғланишларнинг энергетик ҳолатлари, умуман молекула тузилмасидаги ўринларини тўлқин сони (нурланиш частотаси) қийматларида ифодалайди. Янада оддий ифодаласак, ИҚ-нур ютилиши чизиги-полосаси спектрограммасида ўзига хос тах.-тип. нуқтали чизиклар пайдо бўлади.

Спектрограммани миқдорий таҳлил қилиш учун Бугер-Ламберт-Бер тенгламаси: $I_\nu = I_{0\nu} e^{-K_\nu c d}$ дан фойдаланилади. Бунда: K_ν - ν частотали нур ютилиш кўрсаткичи (маълумотномалардан топилади); c - модда концентрацияси

(молекулалар сони); d - текширилаётган модда намунасининг қалинлиги; $I_{0\nu}$ ва I_ν - моддага тушган бошланғич ва ундан ўтаётган ν частотали нурлар ёрқинлик даражалари. Бордию, тажриба вақтида ўрганилаётган модда миқдори (концентрация) жуда кам бўлса, у ҳолда Бугер-Ламберт-

Бернинг $I_\nu = I_{0\nu} e^{-K_\nu d}$ кўринишдаги тенгламасидан фойдаланилади. Айрим математик шартларни қабул қилиб, жумладан: $I_\nu/I_0 = T_\nu$ «ўтказиш», $(I_0 - I_\nu)/I_0 = 1 - T = \Pi$ «ютилиш» деб аталадиган ифодаларни белгилаб олиб, $D = \lg T = \lg(I_0/I_\nu) = K_\nu cd$ ёзиш ҳам мумкин. $D = K_\nu cd$ оптик зичлик кўрсаткичи ҳисобланади.

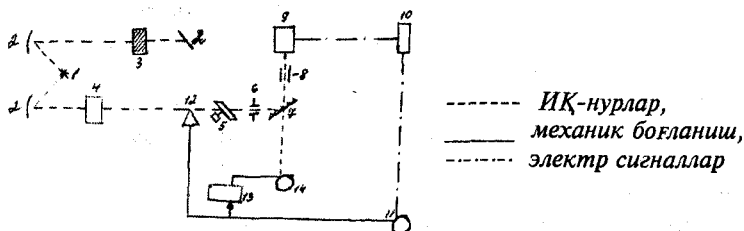
Шуни алоҳида таъкидлаш керакки, моддага нур тушганда, бунда нафақат нурнинг модда томонидан ютилиши, қисман уни модда молекулалари томонидан сочиб юборилиши ҳам мумкин. Шуни ҳисобга олиб, Бугер-Ламберт-Бер тенгламасини $I_\nu = I_{0\nu} e^{-(K_\nu - K_\nu \rho) d}$ кўринишда ёзиш қабул қилинган. K_ν - нур сочилиш коэффициентини.

Энди, ИҚ-спектроскопия усули амалиёти хусусида батафсилроқ маълумот берамиз. Замонавий ИҚ-спектрофотометрнинг илк нусхалари ХХ асрнинг 60-нчи йилларида яратилиб кимёвий бирикмалар таҳлили ва тадқиқида кенг қўлланила бошланди. Улар ёрдамида асосан 2-хил йўналишли ИҚ-нурлардан фойдаланган ҳолда, ҳам органик, ҳам аорганик бирикмалар тебранма -молекуляр спектрлари олиниб, ўрганилаётган молекулалар таркиб-тузилмалари тўғрисида аниқ илмий тушунчаларга эга бўлинади. 36-расмда замонавий ИҚ-спектрофотометри тузилмасининг схемаси берилган.

ИҚ-нурларни ҳосил қиладиган манба сифатида, одатда, силит (Si-карбиди) стержнини олиб, унга электр токини йўналтириб, юқори даража (1000°C) да қиздирилади. Физик-кимёвий таҳлил ва тадқиқ қилиш мақсадлари учун ИҚ-нурларнинг қисқа тўлқин узунлигидаги 0,75-2,5 мкм дан фойдаланилади. Уларни ҳосил қилиш учун симобли лампалар жуда қўл келади.

Спектрофотометрларда қўлланиладиган оптик кўзгулар тизимларини тайёрлаш учун LiF, NaCl, KBr, CsJ ва бошқа аорганик тузлардан фойдаланилади. Модда спектрини

Ўзида мужассамлайдиган спектрофотометр қисмида махсус газлар жойлаштирилган бўлиб, улар нур таъсирида қизишиб, шу жойдаги фотоэлементга таъсир этади. Бунинг натижасида таъсир кучга уйғун тарзда электр сигналлари ҳосил бўлади ва улар ўзи ёзадиган мосламага йўналтирилиб, спектрограммада-текшириладиган моддага хос спектр чиқиқлари намоён бўлади.



36-расм. ИҚ-спектрофотометр тузилиш схемаси:

1-ИҚ нур манбаи; 2-кўзгулар тизими; 3-текшириладиган моддадан тайёрланган юпқа қатлам; 4-солиштириш учун нур оқими ва параллел фон конденсатори; 5-тақсимловчи жодулятор; 6-монохроматорнинг нур кирадиган дарчаси; 7-нурни спектрларга ажратадиган элемент (дифракцион панжара ёки кўзгули призма); 8-монохроматорнинг нур чиқадиган қисми; 9-нурни қабул қиладиган мослама; 10-кучайтиргич; 11-мотор; 12-фотометрнинг понасимон призмаси; 13-спектр намоён бўладиган қурилма (ўзи автоматик ёзадиган мослама); 14-развертка мотори.

ИҚ-спектроскопия усули билан таҳлил ва тадқиқ ўтказиш учун модда намунаси қуйидагича услубда тайёрланилади:

1. Газсимон модда (ёки муайян бирикма буғлари) герметик берк ишланган махсус идишга жойлаштирилади. Унинг шакли найсимон бўлиб, узунлиги 10 см, тепа ва паст қисмлари шишасимон тиниқ қопқоқлар билан беркитилган бўлади. Ҳозирги пайтда модда намунаси солиядиган бошқача идиш (кювета)лар ҳам ишлаб чиқилганки, уларнинг тузилиши анча мураккаб. Масалан, уларда ҳар хил шаклдаги қайтаргич кўзгулар жойлаштирилиб, нурнинг кювета ичида турли хил йўналишда кўп масофа (1м дан 10м гача)ни босиб ўтиши мумкин. Ана шундай услубдаги мосламалар, сўзсиз, кўплаб газсимон моддаларни ҳартомонлама тўла-тўқис ИҚ-спектрини олиш имконини беради. Шунинг ҳам таъкидлаш жоизки, бундай модда жойлаштирилган идиш (мослама-кювета)лар юқоридаги устунликлардан

ташқари, зарурат бўлганда, ўрганилаётган нарсани қиздириш, термостатлаш, ҳатто улар воситасида у ёки бу турда муайян жараёни ўтказиш имкониятларига ҳам эгадирлар. Бундай спектрофотометр идишларда ўрганиладиган газ моддаси босимини маълум даражада бўлишлиги (аниқ қийматда узлуксиз ушлаб туриш) учун қисман инерт модда, масалан, N_2 (азот), Ar (аргон) ёки бошқалар қўшилган бўлиши ҳам мумкин.

2. Суюқ ҳолдаги ёки эритма кўринишдаги моддаларни ўрганиш учун ишлатиладиган идиш (кювета)лар ҳам мавжуд. Уларда текшириладиган суюқ модда қалинлиги мм улушидан, то бир неча мкм гача бўлиши мумкин. Амалда шундай идишлардан ҳам фойдаланиладики, уларда унчалик қалин бўлмаган қаттиқ қатлам (пластинка)лар оралиғига ўрганиладиган суюқлик томчиси жойлаштирилиб, юпқа пардасимон нусха (1-10 мг моддадан иборат бўлган бир неча мкм қалинликдаги парда) ҳосил қилинади.

Суюқ ҳолдаги тоза модда эмас, балки муайян модда эритмаси ўрганилаётган бўлса, солиштириш учун, алоҳида идишга эритувчи жойлаштирилиб ҳам текширилади.

ИҚ-спектроскопия усули билан моддаларнинг эритмалари таҳлил қилинишида эритувчи сифатида, кўпинча, CCl_4 , $CHCl_3$, CH_2Cl_2 , H_2O , D_2O ва бошқа суюқликлар ҳам ишлатилиши мумкин.

3. Қаттиқ ҳолатдаги моддалар, яъни турли хил оксид ва тузлар, комплекс бирикмалар, шунингдек, мураккаб таркиб-тузилмали бирикма ҳамда полимерлар таҳлили ва тадқиқида ҳам ИҚ-спектроскопия усулининг аҳамияти жуда катта.

Қаттиқ ҳолатдаги моддалардан қуйидаги тартибда намуна тайёрланиб спектрлар олинади: даставвал модда кукуни ҳосил қилиниб, унга KBr , KCl ёки бошқа шунга ўхшаш бирикма қўшиб, катта куч (босим) остида кукунсимон бирикмадан юпқа модда қатлами (пластинка)лари тайёрланади. Бундан ташқари, вазелин ёғи ёки бошқа тур иммерсияли муҳитда суспензия ҳосил қилиниб, шундан сўнг юпқа модда қатлами (ёки пардаси)ни олиш ҳам мумкин.

Амалда майда дисперсли (кукунсимон) бирикмалар, асосан, KBr қўшилган ҳолда прессланиб, текшириладиган модда намунаси тайёрланилади. Демак, дастлаб, махсус мослама (майдалагич, тегирмон, элак ва ҳоказо) лар восита-

сида юқори даражадаги дисперс ҳолдаги бирикма ҳосил қилиниши бирламчи-бошланғич амалий иш ҳисобланади. Кейин ана шундай кукунсимон моддадан 2-3 мг олиниб, унга 200-300 мг миқдорда, яъни 1:100 нисбатда КВг қўшиб, яхшилаб аралаштирилган ҳолда махсус техник қурилма (пресс) да сиқилади ва мустаҳкам қатлам бунёд этилади.

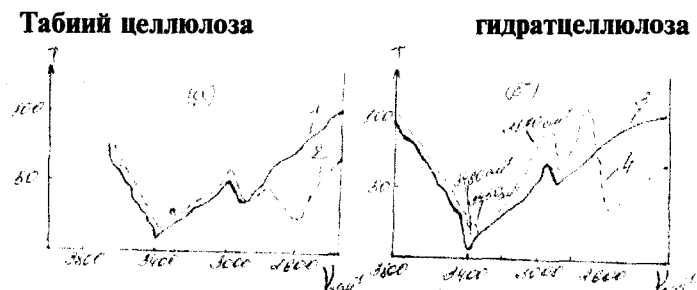
Мисол сифатида, пахта целлюлозасидан ИҚ-спектроскопия анализи учун намуна тайёрлаш услуби ҳусусида маълумот бериш мумкин. Юқорида кўрсатиб ўтилганидек, дастлаб таркибида целлюлоза тутувчи пахта ёки бошқа табиий (масалан, зигирпоя, каноф ва б.) толачаларни майдалаб кукун ҳосил қилиниб, сўнгра 5-10 т/см² босим остида сиқиб (пресслаб) юпқа қатлам тайёрланилади. Уларнинг қалинлиги одатда 10-40 мкм оралиғида бўлиши мумкин.

Табиий целлюлоза моддасини ИҚ-спектроскопия усули билан таҳлил (ёки тадқиқ) қилишнинг ўзига хос жиҳатлари бор бўлиб, уларнинг илмий асосларини билиб қўйиш фойдадан холи эмас, албатта. Целлюлоза, ўз таркиб тузилмасига кўра, анча мураккаб юқори молекулали органик модда (табиий полимер) ҳисобланади. Табиий шароитда у тегишли ўсимликлар (пахта-гуза, қамиш, зигирпоя, каноф, турли дарахтлар) танасида фотосинтез туфайли ҳосил бўлади. Унинг негизида қанд моддаларининг табиий шароитда поликонденсацияланиш реакцияси ётади. Молекуласи занжирсимон тузилишдаги глюкопиноз халқаларидан ташкил топган. Табиий целлюлоза текстил, қоғоз ишлаб чиқариш, кимё ва фармацевтика, шунингдек, жуда кўп бошқа саноат тармоқлари учун асосий хом ашё ҳисобланади.

Целлюлоза моддасида жуда узун, занжирсимон улкан (макро) молекулаларнинг ўзаро жойлашиши тартибига қараб, ҳам кристалл, ҳам аморф фазалар бўлади. Кристалл тузилишдаги целлюлоза моддасининг водород (Н) боғларини характерлаш, айрим ҳолларда эса, водород атомларини унинг изотопи - Дейтерий (Д) билан алмаштиришга ҳам тўғри келади. Бошқача ифодаланса, ИҚ-спектроскопия усули билан таҳлил ўтказилганда, кўпинча, дейтерланган целлюлоза намунасидан фойдаланишга тўғри келади.

Қисқача ва умумий ҳолдаги спектр анализи маълумоти-

га эга бўлиш учун 37-расмда табиий целлюлоза (1,2) ва унга маълум даражада ишлов берилиб ҳосил қилинган сунъий маҳсулот - гидратцеллюлоза (3,4) ларнинг ўзларига хос бошланғич (1,3) ҳамда дейтерланган (2,4) намуна турларига тегишли ИҚ-спектрлари кўрсатилган. Олдин таъкидлаб ўтилгандек, мазкур спектрограммалар ҳар бир бирикма таркибидаги у ёки бу турдаги кимёвий гуруҳлар тебранма спектр чизиқларидан иборатлигини кўрсатиб турибди.



37-расм. Табиий (а) ва гидратцеллюлоза (б) толачаларининг бошланғич ва дейтерланган намуналарининг ИҚ-спектрлари

Расмдан қуйидаги маълумотларни билиб олса бўлади: дейтерланган целлюлоза (2) молекулалари учун 3400, 3500 ва 3300 см^{-1} ИҚ-нур ютилиш частоталари кузатилган бир пайтда, дейтерланган гидратцеллюлоза (4) учун эса, 3450, 3480 ва 3170 см^{-1} частоталари характерли ҳисобланади. Бу, ўз навбатида, табиий целлюлозага ишқор билан ишлов бериб, сунъий целлюлоза олиш жараёнида целлюлоза макромолекуласи таркиб-тузилмасида, айниқса, ундаги -ОН гуруҳлари кескин ўзгарганлигини билдиради. Шунини ҳам таъкидлаш жоизки, ИҚ-спектроскопия усули натижаларини КН-спектроскопия тасдиқлабгина қолмасдан, балки янада чуқур аниқликда молекула тузилмасига оид кўплаб зарур маълумотларни беради.

9.4. Магнитли резонанс (ЭПР, ЯМР) спектроскопия усуллари.

Турли хил моддаларни таҳлил ва тадқиқ этишда парамагнит, яъни жуфт магнитли резонанс спектроскопия усул-

лари, жумладан, электрон-парамагнит ва ядровий парамагнит усуллардан кенг фойдаланилади. Мазкур усуллар хусусида маълумотларни баён қилишдан аввал, яна бир бор модда молекуласи, айниқса, уни ташкил қиладиган энг кичик кимёвий заррача - **атом** нинг таркиби ва тузилмаси тўғрисида бир қатор қўшимча илмий тушунча ва маълумотларни қуйида баён қиламиз.

Юқорида таъриф берилганидек, ҳар бир модда кимёвий бўлинмайдиган энг кичик заррача- **атом**лардан ташкил топади. Атомлар бирлашиб **молекула**ни ҳосил қилади. Молекулулар эса, ҳар хил омиллар таъсири натижасида «ион», «радикал» ва бошқа заррачаларни ҳам ҳосил қилиши мумкин.

“Атом”, “ион”, “радикал” ва “молекула” каби зарралар “протон” ва “электрон”лардан тузилган бўлади. Бу ҳақда юқорида атом таркиб-тузилмаси тўғрисида маълумот берилганда батафсил гапирилган эди: атом марказида мусбат зарядли протонлар, унинг атрофида эса, манфий зарядли электронлар жойлашиб, маълум орбиталларда узлуксиз ҳаракатда бўлади.

Атом, худди шунингдек, ион, радикал ва молекула ҳам, ўзида жуфтланмаган электронларни тутиши мумкин. Айнан шундай тузилмага эга бўлган модда заррасига хос физик-кимёвий кўрсаткичлар тўғрисида қуйида фикр-мулоҳаза юритамиз.

Олиб борилган тадқиқот натижаларига кўра, таъкидлаш мумкинки, мусбат зарядга эга бўлган протон заррачаси ҳамда манфий зарядли жуфтланмаган электрон, ҳар иккала заррача спинли бурчак-магнит моментига эгадирлар. Ўзгармас қучланишли магнит майдони билан таъсир қилинганда, мазкур зарралар қисқа тўлқинли энергияни резонансланган ҳолда ютиб, ўзига хос нурланиш спектрини ҳосил қилишади. Агар шундай тажрибада электронлар қатнашса, «Электрон парамагнит резонанс» (ЭПР) спектрлари кузатилади, ядро протонлари иштирокида эса, “Ядровий парамагнит резонанс” (ЯМР) содир бўлади.

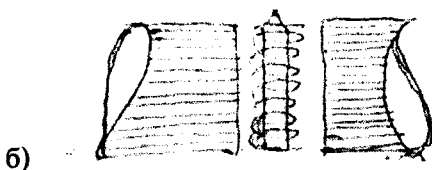
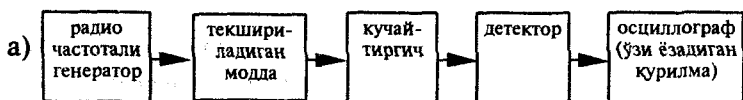
Шуни ҳам таъкидлаш жоизки, протон ва тоқ спинли электронни тутган модда зарраси, одатда, худди кичик магнитга ўхшаб квантланган энергияга эга бўлиб, ташқи майдон таъсирида резонансланиб, ўзидан маълум тўлқин узунлигидаги нур чиқара бошлайди. Айнан шу **парамагнитизм**

ходисаси ҳисобланади.

Тоқ спинли (жуфтланмаган) электронларни тутувчи модда атом (ион, эркин радикал ва молекула)ларига маълум кучланишли магнит майдони таъсир этганда ўзгарувчан кучланишли майдон ҳосил бўлиб, натижада, **электрон кўзғалиши** (ёки электрон ўтиши) ходисаси кузатилади ва ЭПР спектри олинади. Одатда, эркин электронларга эга бўлган металл ва ярим ўтказгич моддалар учун ЭПР спектрлари жуда аниқ намоён бўлади.

Хулоса қилиш мумкинки, ЭПР спектрини ҳосил қилиш учун энг муҳим шарт,бу текшириладиган модда заррачалоарида жуфтланмаган (тоқ спинли) электронлар бўлиши. Чунки тоқ ҳолатдаги электрон спинли магнит моментига эга бўлиб, ташқи магнит майдони таъсирида, албатта, резонансланиб, «электрон кўзғалиши» (ёки «электрон ўтиши») спектрларини содир этади.

ЭПР спектрини олиш учун схематик кўринишда 38-расмда кўрсатилганидек, қурилмалар тизимидан фойдаланилади.

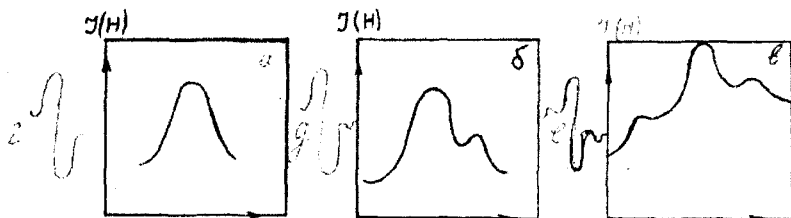


38-расм. ЭПР қурилмалари тизими (а) ва модда намунаси жойлаштириладиган қисм (б) кўриниши (схема).

Амалда радиочастотали генератор воситасида магнит майдони ҳосил қилинади ва унда махсус кюветада текшириладиган модда намунаси жойлаштирилган бўлади. Мазкур модда, албатта, ўз атоми (молекула)ларида тоқ спинли электронларни тутиши шарт. Магнит майдони таъсирида тоқ спинли магнит моментига эга бўлган электрон резонансланган ҳолатда кўзғалиб, ЭПР ютилиш спектрини содир этади.

Магнит моментига эга бўлган заррачанинг ташқи маг-

нит майдони таъсирига учраши, асосан, $X=x'+ix''$ тенгламаси билан ифодаланади. Бунда x' - текширилаётган моддага хос бўлган юқори (динамик) “магнитли қабул қилиш”; ix'' - “ютилиш” коэффициентлари. Айнан шундай ҳолатларда, ҳақиқатдан ҳам ютилиш спектри резонансли кўрсаткичга эга бўлади. Ўз навбатида, бу мавжуд магнит майдонининг кучланиш частотаси (ν) ни ўзгартиради ва спектрда намоён бўлади. 39-расмда ЭПР спектрларининг 3 хил кўриниши тасвирланган.



39-расм. ЭПР-спектрларининг 3 хил кўриниши.

а, б, в - ютилиш чизиклари; г, д, е - ютилиш спектр чизикларининг куб, аксиал ва ромб симметрияларга уйғун ҳосилалари.

Энди, ЯМР спектроскопия усулига оид маълумотларни баён қиламиз. Ҳар қандай кимёвий элемент атомининг маркази, яъни ядроси ўзига хос магнит моментига эга бўлган протон (мусбат зарядли заррача)лардан ташкил топган бўлади. Маълум шароитда улар ташқи магнит майдони таъсирида резонанслик спектр ҳосил қилади. ЯМР спектроскопия усули воситасида, одатда, молекуласида водород атомларини тутувчи, (масалан, гидридлар) айрим полимер бирикмалари, карбон водород ва шунга ўхшаш моддалар таҳлил ва тадқиқ қилинади. Бунинг учун кюветага жойлаштирилган модда намунаси магнит майдони таъсирига учратилади.

Тоқ спинли (ядровий) заррачаларни тутувчи кимёвий элемент атомлари ва уларнинг изотоплари мазкур усул билан самарали ўрганилиши мумкин. Айнан шундай маълумот 7-жадвалда келтирилган.

Табиатда жуда кенг тарқалган ^{12}C ва ^{16}O элементларнинг ядролари тоқ спинли эмас. Шунинг учун улар магнит

майдонида резонансланмайди, яъни ядровий резонанс кузатилмайдди.

Одатда, спинли ядрога эга бўлган кимёвий элементлар (ёки уларнинг бирикмалари) муайян магнит майдони билан резонансланиб, маълум энергия (E) ни ўзига ютади. Бу, асосан, радиотўлқинларга хос частотада содир бўлиб, ЯМР спектрини пайдо қилади. Демак, ЯМР-спектроскопия усулида муайян элемент ядролари ташқи магнит майдони билан ўзаро таъсирлашуви натижасида, уларнинг магнит моментлари ўзгариши кузатилиб, маълум частотада энергия ютилиши бўлади. Буни, илк бор, Персел ва Блох 1945 йили амалда аниқлаганлар.

7-жадвал

Тоқ спинли элемент ядролари

Элемент ядролари	Кимёвий элемент	Элемент ядросининг спинли квант сони	Ядро(протон)нинг д-фактори	γN-гидромагнит нисбат қиймати
¹ H	Водород	1/2	5,585	26753
² D	Дейтерий-водород изотопи	1	0,857	4107
⁷ Li	Литий	3/2	2,171	10398
¹³ C	Карбон изотопи	1/2	1,405	6728
¹⁴ N	Азот	1	0,403	1934
¹⁵ N	Азот изотопи	1/2	-0,567	-2712
¹⁷ O	Кислород изотопи	5/2	-0,757	-3628

Илмий манбаларга асосланиб, қайд қилиш мумкинки, ядроси магнит моментига эга бўлган атом, шунингдек, бундай атомларни ўзида тутувчи молекула, ҳуллас, 1/2 спинга эга бўлган кимёвий элемент (¹H, ¹³C, ¹⁵N, ¹⁹F ва б.)лар ташқи магнит майдонида 2 хил энергетик ҳолатларда бўлади: **биринчиси**, бунда ядросининг спинли квант сони магнит майдони кучланиши (H₀) йуналишига уйғун-параллел ҳолат (I=+1/2) ва, **иккинчиси**, H₀ га тескари бўлган (I=-1/2) ҳолатлар. Ана шу 2 хил энергетик ҳолатлар фарқи (ΔE) ўрганилаётган элемент атоми ядросининг магнит momenti (μ), ташқи магнит майдони кучланиши (H₀) ҳамда нурланиш частотаси (ν) қийматларига боғлиқ. Қуйида ана шу боғлиқлик ва бошқа кўрсаткичларни ифодаловчи, ЯМР-спектроскопия амалиётида кенг қўлланадиган тенгламалар

келтирилган: $\Delta E = 2\mu H_0$, $\Delta E = h\nu$, $\mu = \frac{\gamma h I}{2\pi}$ ва $\mu = \frac{\gamma}{2\pi} H_0(1 - \sigma)$

Бунда: h - Планк доимийлиги, σ -экранлаш доимийлиги ва γ -атом ядросини характерлайдиган гирромагнитли нисбат.

40-расмда ЯМР-спектрининг муайян бир кўриниши акс эттирилган.

Спектрограмма таҳлилида, одатда, «Кимёвий силжиш» ва протонларнинг «спин-спинли» таъсир константалари



40-расм. ЯМР спектрограммаси кўриниши.

(доимий катталиклар)дан кенг фойдаланилади. Шу билан биргаликда, ЯМР-спектрларни идентификациялаш, эталон модда спектрларига солиштирилган ҳолда, 3 турдаги: «кенг чизиқлар», «юқори даражали ажратиш» ва «релаксацияли» деб номланадиган таҳлил усуллари билан амалга оширилади.

Умуман, хулоса сифатида таъкидлаш мумкинки, юқорида баён қилинган барча спектроскопия усуларини бажариш амалиётида таҳлил ёки тадқиқ қилинаётган модда учун тегишли (УВ-электронли, атом-абсорбцион, КН ва ИК, нихоят, ЭПР ва ЯМР) спектрлар олингач, уларни тегишли эталон модда спектрларига солиштирилиб, ҳар бири алоҳида идентификацияланади ва изоҳланади.

Семинар машғулоти мавзулари

1. Ютилиш (абсорбция) спектроскопия усуллари мазмун-моҳияти ва аҳамияти
2. Электрмагнитли нурланиш спектрлари (турлари).
3. Комбинацияланган нур спектроскопия усули.
4. Инфрақизил (ИК) нур спектроскопияси.
5. Электрон ва ядро магнит резонанс спектроскопия усуллари.

Таянч илмий атама ва иборалар

Ультрабинафша; кўринадиган ва инфрақизил нурлар; нур тўлқин узунлиги; ёрқинлик даражаси; тўлқин сони (частота); моддаларнинг

ўзига нур ютиши, қайтариши; янгича нур тараши; ютилиш (абсорбцион) спектроскопия; электрмагнит нурланиш спектри; таркиб-тузилма; электрон қўзғолиши (ўтишлари). Катталиклар: ангстрем, микрометр, нонаметр ва ш.у.; Нефелометрик ва турбидиметрик анализ; Люминесцент (флюоретрик) анализ; атомабсорбцион анализ; КН ва ИҚ спектроскопия; молекула ички тебранма (валентли, деформацион) ҳаракатлар; спектр максимум-минимум чизиғи (полоса); нурланиш манбаи; монохроматлаш; детектор; спектр ёзиш воситалари; кювета; электрон ва ядровий магнит резонанс спектрлари; электрон; протон; тоқ спинли электрон; парамагнетизм; ташқи магнит майдони кучланиши; гигромагнитли нисбат.

Билим назорати учун рейтинг саволлари

1. Тўлқин узунлигига кўра, неча хил нурлар мавжуд? Ёруғлик нури спектрини изоҳлаб беринг.
2. Спектраланиш турлари ва моҳияти ҳақида нима биласиз?
3. УБ (электрон) - спектроскопия усули мазмун моҳияти нимадан иборат?
4. Электрмагнит нурланиш спектрлари ҳақида нима биласиз?
5. Молекула ички тебранма ва айланма спектроскопия усуллари-нинг умумий асослари ҳақида маълумот беринг.
6. Комбинацияланган ва инфрақизил нурларга асосланган спектроскопия усуллари моҳиятини сўзлаб беринг.
7. ЭПР ва ЯМР-спектроскопия усуллари негизда қандай ходиса ва жараёнлар ётади? Тушунтиринг.

КРИСТАЛЛ ВА МОРФОЛОГИК ТУЗИЛИШЛАРНИ ТАҲЛИЛ ВА ТАДҚИҚ ҚИЛИШ ФИЗИК УСУЛЛАРИ

Инсоният ўз тарихий ривожланиши давомида дастлаб табиатда мавжуд бўлган хилма-хил модда маҳсулот ва материаллардан кенг фойдаланган. Ҳозирги пайтда улар кимёвий синтез йўллари билан олинадиган ва амалда кенг миқёсда ишлатилаётган полимер (пластмасса) материаллари ҳам, барчаси, ўзига хос ички тузилишларга эга. Улар орасида кимёвий таркиби бир хил, аммо хоссалари ва ишлатилиш жиҳатлари ҳар хил бўлганлари ҳам бор, масалан, қорақуя (кўмир кукуни), графит ва олмос тоши. Уларнинг ҳар жиҳатдан ўзаро кескин фарқланиши, асосан, ички тузилишлари сабабдир. Бошқача айтганда, молекулаларнинг бир-бирига нисбатан маълум тартибда ёки тартибсиз жойлашишига қараб карбон маҳсулотларининг хоссалари бир-бирига асло ўхшамайди.

Олдинги мавзуларда атом ва молекулалар тузилиши бўйича ва уларни аниқлаш усуллари ҳақида батафсил маълумот берилган эди. Энди, атом ва молекулаларнинг ўзаро жойлашишига қараб содир бўладиган, ички тузилиш (тузилма)ларни таҳлил ва тадқиқ қилиш усуллари масалалари бўйича фикр юритамиз. Дастлаб, модда (ёки материал) ички тузилишларини аниқлайдиган мавжуд замонавий физик усуллари ҳақида маълумот беришдан олдин, ички тузилмаларнинг ўзи ўндай шакл ва кўрсаткичларга эга бўлиши хусусида илмий тушунчаларни баён этамиз.

10.1 Кристалл ва морфологик тузилмалар тўғрисида умумий тушунчалар.

Турли модда ва материалларнинг кристалл ва морфологик тузилмалари асосини атом, ион ва молекулалар ҳосил қилади. Ана шундай заррачалар маълум шарт-шароитда бир-бирига нисбатан тартиб билан жойлашиб, ҳар хил морфологик тузилишларни бунёд этишади. Жумладан, муайян заррачаларнинг координат ўқлари (XYZ) йўналишлари бўйича даврий такрорланадиган қатъий тартибда жойлаши-

шидан *кристалл* тузилиш (фаза) вужудга келади. Агар заррачаларнинг ўзаро жойлашишида ҳеч қандай тартиб бўлмаса, у ҳолда, тартибсиз фаза - аморф тузилма ҳосил бўлади.

Кристаллик модда тузилишларининг ўзи 3 хил кўринишда бўлиши мумкин: «яқин тартиб», «узоқ тартиб» ва координат ўқлари (XYZ) йўналишларида бир хил тартибда кузатиладиган «учламчи тартиб». Таъкидлаш жоизки, олмосга ўхшаган яхлит кристалл («монокристалл» деб юритиладиган) ҳолатларида айнан учламчи тартибда кристалл тузилиши намоён бўлади.

Аморф, яъни ҳеч бир тартибга ёки қоидага бўйсинмайдиган даражада, модда заррачаларининг хаотик жойлашиши туфайли содир бўладиган модда тузилишига мисол қилиб, оддий шиша (дераза ойнаси)нинг ички тузилишини кўрсатиш мумкин. Суюқ ҳолатдаги сув ҳам аморф тузилишга эга, музлаганда кристаллик тузилишни ҳосил қилади.

Кимёвий бирикмалар, айниқса, турли қаттиқ ҳолдаги модда, маҳсулот ва материалларнинг тузилишлари таҳлил ва тадқиқ этилганда, уларнинг молекуласини тузилиши (кристалл ёки аморф ҳолат кўрсаткичлари)ни аниқлаш етарли бўлмайди. Чунки муайян ҳар бир модда хоссаларини, юқорида баён қилинган кимёвий ва ички физикавий тузилишлардан ташқари, «молекулаларустки тузилмалар» ҳам белгилайди. «Молекулаларустки тузилма» деганда, авваламбор, муайян бир ёки бир неча турдаги молекулаларнинг ўзаро бир-бири билан бирлашиб жойлашишидан ҳосил бўладиган хилма-хил шаклдаги морфологик тузилмаларни тушунмоқ керак. Буни янада яхшироқ тасаввур этиш учун, мисол қилиб, совуқ (изғиринли) тундан сўнг дераза ойнасида турли шаклда сув молекулаларидан ҳосил бўладиган тузилмаларни, шунингдек, турли шаклдаги қор учкунларини кўрсатиш мумкин. Улар айнан сув молекулалари содир этадиган морфологик тузилмалардир.

Табиатда учрайдиган ҳамда саноат миқёсида ишлаб чиқариладиган жуда кўплаб қаттиқ ҳолдаги маҳсулот ва материаллар, шу жумладан, полимер материаллари: ингичка тола, ип, юпқа парда (плёнка) ва ҳоказолар ўз таркибида ҳар хил морфологик тузилмаларни тутишади. Тадқиқотлар натижасида бу исботланган. Таъкидлаш жоизки, морфоло-

гик тузилмаларнинг шакли ва катталиги модда (материал) табиатига қараб турлича бўлади. Улар юмалоқ (шарсимон) кўринишда бўлиб, **глобула** деб номланади. Уларнинг катталиги ҳам ҳар хил, яъни 1 мкм нинг жуда кам улушидан тортиб, бир неча 10 мкм гача бўлиши мумкин. Ана шундай тузилмаларни “микрoглобула”, “глобула” ва “макрoглобула” деб аташ қабул қилинган. Умуман, шундай морфологик тузилма тизимини **глобуляр** тузилма деб юритилади. Кейинги пайтда, катталиги 10^Å (анстрем)га тенг заррачаларни — «нона заррача» деб атаб, улар билан боғлиқ кимёвий ўзгариш ва технологик жараёнларга эътибор берилаётганини ҳам билиб қўйиш керак.

Осон кристалланидиган ҳам ноорганик, ҳам органик, шу жумладан, юқори молекуляр бирикма (полимер) лар ҳам, глобуляр тузилмалардан ташқари, маълум шарт-шароитда, хилма хил анизодиаметрик таёқча, пластинка, ипсимон тузилмаларни ҳам ҳосил қиладилар. Хусусан, ипсимон морфологик тузилмалар, ўз навбатида, **микрoфибрилла**, **фибрилла** ва **макрoфибрилла** деб номланади. Бундай морфологик тузилмалар аксариятининг ички қисмида юқори даражадаги кристалл фазалар мавжуд.

Юқорида кўрсатилгандек, кимёвий модда - маҳсулот ёки материалларда кузатиладиган турли-туман кўринишдаги тузилмалар, одатда, «полиморфизм» деб аталади. Табиатда учрайдиган турли минерал жинс ёки толасимон (масалан, жун, пахта ва шунга ўхшаш) хом ашё маҳсулотлари, худди шунингдек, синтез қилиб олинган кўплаб полимер материаллари: сунъий тола, пленка ва бошқалар ҳам полиморф тузилмалардан ташкил топган бўлади.

Ҳар қандай кристалли тузилишни чуқур таҳлил ёки тадқиқ қилишда рентген ва электрон **дифракцияси** усулларидан фойдаланилса, тегишли морфологик тузилмаларни тадқиқ қилиш учун эса, асосан ёруғлик ҳамда электрон микроскопияси усуллари жуда қўл келади.

Хулоса тарзида таъкидлаш мумкинки, табиий ёки синтез қилиб олинган бирор янги моддани маълум мақсадда ишлатишдан аввал, нафақат унинг сифат-миқдор анализлари, молекуляр тузилиши, балки унинг структуравий (кристалл ёки аморф) тузилмалари бўйича зарур маълумотлар ҳам олинади. Айнан шу мақсадда замонавий дифракция усулларидан фойдаланилади.

10.2. Нурлар дифракциясига асосланган усуллар.

Қаттиқ ҳолатдаги ҳам табиий, ҳам синтетик моддалар, тайёр маҳсулот ва материаллар ҳаммаси ўзида, албатта, кристалл тузилмаларни тутишлиги кўпчилик мутахассисларга яхши маълум. Кристаллик панжарани эркин атом, ион ва, ҳатто, молекулалар ҳам ҳосил қиладилар. Бунинг учун ана шундай модда заррачалари координат системасининг 3 та ўқлари йўналишларида жуда юқори тартибда жойлашган бўлишлари керак. Шундай тузилмага муайян қувватли нур, масалан, рентген нури ёки тезкор электронлар оқими билан таъсир қилинганда **дифракция** ҳодисаси кузатилади. Оддий қилиб ифодаланганда, атомлар (ёки ионлар) дан ташкил топган модда кристалл панжарасидан нур ўтганда, унинг бевосита атом ёки ион заррачаларига тушганлари уларни айланиб ўтади- дифракцияланади.

1912 йилда, илк бор, кристалларни ўрганиш пайтида, рентген нури дифракцияси, 1927 йилда эса, электронлар дифракцияси ҳодисалари кузатилди ва, пировард натижада, уларга тегишли таҳлил усуллари ҳам кашф қилинди. Дифракция усуллари воситасида, авваламбор, моддаларнинг атомли тузилиши, яъни кристалл панжарасида атомлар (ёки ионлар)нинг жойлашиши буйича маълумотлар олинади. Дифракцияли тасвири турли нурланиш ёки элементар заррача (электрон, нейтрон ва бошқа)лар оқимини кристалли тузилмаларига йуллаб олиш ҳам мумкин. Фақат, бунда асосий шарт, тегишли заррачалар оқими ёки нур тўлқин узунликлари маълум қийматда, яъни 1 \AA ($1 \text{ \AA} = 10^{-7} \text{ мм}$) ёки ундан ҳам кичик бўлиши зарур. Шундагина кристалларнинг атомли тузилиши тасвири - дифракцияси ҳосил бўлиши мумкин.

Муайян электромагнит нурланишининг тўлқин узунлиги (λ) билан, ундаги маълум частота (ν) даги энергия (E_ν) ўртасида қуйидагича боғлиқлик бор:

$$\lambda = \frac{c}{\nu} = \frac{c}{E_\nu} h \quad (1)$$

Бу ерда E_ν - ν частотали фотон нур заррачаси энергияси, c - ҳаракатдаги нур тезлиги, λ - унинг тўлқин узунлиги ва h - Планк доимийлиги.

Маълум қувватдаги нур (ёки заррачалар) оқимининг

оқими тўлқинлари узунлигидан нисбатан юқори бўлиб, тахминан, 10^{-1} нм га тенг ($\lambda_p \approx 10^{-1}$ нм).

Электронография усулида, масалан, 40-60 кВ электр кучланиш билан ҳосил қилинган тезкор электронлар оқими тўлқин узунлиги (λ_e) ўртача $5 \cdot 10^{-3}$ нм га тенг. Ниҳоят, дифракция учун ишлатиладиган нейтрон заррачалари оқими, одатда, ядровий реакторда ҳосил қилинади. Табиийки, уларнинг тўлқин узунлиги анча паст.

Шундай қилиб, моддалар таҳлили ва тадқиқининг дифракция амалиётида асосан олдинги 2 усул: рентгенография ва электронографиядан кўпроқ фойдаланилади. Бунга сабаб, **биринчидан**, мазкур усулларда қўлланиладиган рентген нури ёки тезкор электрон оқимини ҳосил қилиш, уни бошқариш ва улар орқали кристалл тузилма дифракция тасвирини олиш анча осон, **иккинчидан**, уларни амалга ошириш техника хавфсизлиги нуқтаи назаридан ҳам юқори даражада мақбул ҳисобланади.

Қуйида кристалл тузилмани моддаларни таҳлил ва тадқиқ қилишда дифракция усулларининг мазмун-моҳияти, умуман, дифракция ходисасининг илмий асослари хусусида батафсилроқ тўхтаимиз.

Муайян модда кристалл тузилишини дифракция усули билан ўрганиш пайтида таралган нур ёрқинлик даражасини нурнинг жисмдан таралиш бурчагига боғлиқ ҳолда ўлчанади. Бунинг натижасида, текширилаётган модда тузилиш кўрсаткичларига боғлиқ равишда, нур ёрқинлигининг тақсимланиши бўйича аниқ маълумотга эга бўлинади. Албатта, рентген нури, электронлар ҳамда нейтронлар оқимларининг ўз табиатларига хос тарзда, шунингдек, уларнинг муайян модда билан таъсирлашувида бир-биридан фарқли хусусиятларни намоён этиши туфайли ҳам қўлга киритиладиган маълумотлар салмоғи ва модда тузилишини характерлаш даражаси ҳам бир хил деб бўлмайди.

Одатда, рентген нурлари атом ва молекулалар таркибидаги электронлар томонидан таралади (сочилади). Электронография усулида электрон оқими дифракцияси моддадаги атомлар ядроси ва электронлари вужудга келтирилган электр майдони туфайли содир бўлади. Ниҳоят, нейтронлар дифракцияси пайтида эса, текширилаётган модда тузилмаларидаги ядровий куч таъсирида дифракция ҳодисаси юзага келади.

Шундай қилиб ҳар қандай дифракция усулида, демак, нур таралиш ёрқинлиги кристалл панжарадаги атомлар табиати, яъни нурларни таратиш қобилиятини белгилар экан.

Рентгенография, электронография ва нейтронография дифракция усулларининг бир бирига ўхшашлиги, улар ўртасидаги умумийлик шундан иборатки, уччаласи ҳам структуравий таҳлилга тегишли бўлган асосий масала — модда кристалл тузилмасидаги молекула ёки атом (ион)лар оғирлик марказлари координатларини аниқлашга қодир. Уччала усул ниҳоясида, ўрта ҳисобда, шаклан ўхшаш дифракцияли тасвир олинади. Шу билан биргаликда, мазкур усулларга хос бўлган дифракцияли нур таратиш ёрқинлик даражаси, тахминан, қуйидагича нисбатда бўлишлиги ҳам маълум: $I_p : I_e : I_n \approx 1 : 10^6 : 10^{-2}$. Бу шундан далолат берадики, рентген нури ва нейтронлар оқими дифракцияларидан фарқли равишда, электронографияда анча юқори даражада кристалл заррачаларининг нур таратиши кузатилади.

Дарҳақиқат, электронография усули ёрдамида жуда юпқа модда пардаси, ҳатто, газ ҳолатидаги моддалар молекулаларининг атомлари тузилишлари, кичик ўлчамли ниҳоятда нозик кристалл тузилмаларни таҳлил ва тадқиқ қилинади. Бунда ўрганиладиган модда намунаси жуда кичик ўлчамда (10^{-6} - 10^{-5} см) бўлишлиги шарти мазкур усулнинг камчилиги ҳисобланади.

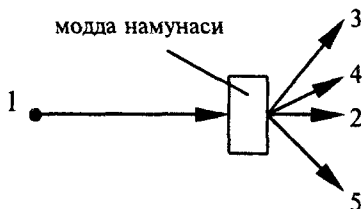
Рентген нури ва нейтронлар дифракция усуллари, асосан, қаттиқ модда (маҳсулот, материал ва б.) тузилишларини таҳлил ва тадқиқ қилишда анча самарали ҳисобланади. Амалий жиҳатдан мазкур усулларнинг афзаллиги шундан иборатки, кўплаб тайёр маҳсулот: тола, ип, парда-пленка, пластинка кўринишда ҳамда бошқа тайёр материалларни ҳам ишлов бермасдан тўғридан-тўғри дифракцион таҳлил (ёки тадқиқ) га учратиш мумкин. Бунда ўрганиладиган модда намунасининг қалинлиги 1 мм атрофида бўлади. Нейтрон заррачалари дифракцияси усулидан фойдаланилганда, модда қалинлиги бундан ҳам каттароқ бўлиши мумкин.

Турли хил сохаларда рентгенография усули кенг қўлланишини ҳисобга олган ҳолда, қуйида кристалл тузилишли моддаларни таҳлил қилиш рентген дифракция усули тўғрисида батафсил маълумот берамиз.

10.3.Рентген нури дифракцияси усули

Рентген нури - мусбат зарядли алфа-заррачалар оқими. Уни ҳосил қилиш учун алоҳида танланган металлдан катод ва анодди махсус қурилма барпо қилиниб, юқори кучланишли (80-100 кВолт) электр токи таъсирида, вакуум шароитида катод қиздирилади. Айнан шундай тарзда содир этиладиган рентген нурига мисол қилиб CuK_α нурланишни кўрсатиш мумкин. У 10^{18} - 10^{19} сек⁻¹ частотали (ν) электромагнит нурланиш бўлиб, тўлқин узунлиги (λ) $1,5\text{ \AA}$ атрофида ($1\text{ \AA}=10^{-8}\text{ см}$). Рентген нури дифракцияси ёрдамида яхлит кристалл (монокристалл)лар, шунингдек, бошқа турли даражадаги кристалл тузилишга эга бўлган қаттиқ жисм (модда ва материал)лар таҳлил ва тадқиқ қилинади.

Рентген дифракцияси амалиётида, одатда, нур ҳосил қилингандан сўнг, уни махсус филтр воситаси билан монокроматланиб, яъни муайян тўлқин узунлигидаги нурлар турами ҳосил қилиниб, сунгра модда намунасига йўналтирилади.



42-расм. Рентген дифракциясини олиш схемаси:

1-бирламчи (бошланғич) рентген нури; 2-моддадан ўтган бирламчи нур; 3-фотозлектронлар ҳосил қиладиган аморф гало; 4-модда кристалл тузилмасидан таралган дифракция рефлекслари, 5-рентген нури умумий фони.

42-расмда кўрсатилгандек, рентген нури текшириладиган моддадан ўтиб, дифракция тасвирини ҳосил қилади. Шунини таъкидлаш жоизки, рентген дифракцияси сувратида турлича ёрқинлик даражаси ва шаклларда дифракция тасвирлари – рефлекслар мажмуини аниқ кўриш мумкин. Уларни махсус физик асбоб-воситалар ёрдамида ўрганилиб характерли кўрсаткич (ёрқинлиги, электрон зичлиги, марказий нурдан узоқ-яқинлиги ва бошқа)лар қийматлари топилади. Натижада, монокристалл ёки модда кристалл фазасининг тузилишига оид ҳамда ундаги атом, ион, молекула ка-

би энг кичик заррачаларнинг жойлашиш тартиби билан боғлиқ маълумотлар қўлга киритилади.

Юқорида кўрсатилгандек, рентгенографик таҳлил ишларини бажариш вақтида бир қатор математик ифодаларни ҳам қўллаб, тегишли ҳисоб-китоблар қилинади. Жумладан, қуйидаги тенгламани кўрсатиш ҳам мумкин:

$$\vec{r}_1 = l_1 \vec{a}_1 + l_2 \vec{a}_2 + l_3 \vec{a}_3$$

Бунда: \vec{r}_1 - векторли қийматга эга бўлган оралиқ масофа (радиус), яъни координат ўқлари боғланишидан тегишли йўналишдаги заррачага бўлган масофа; a_1, a_2, a_3 - координат ўқлари (x, y, z) га мос кристалл панжара ўқлари; l_1, l_2, l_3 - бутун сонлар (рақамлар).

Ҳар қандай кристалл панжарадаги атом (ион, молекула) тузилмасидаги электронларнинг кристалл панжара ҳажмида тақсимоти, уларнинг зичлиги, зарядлари миқдори каби кўрсаткичлар одатда рентген нури таъсирида ўзгаради. Бунга сабаб - заррачаларнинг қўзғалиши, тебраниши ва бошқа жараёнлардир. Бундан ташқари рентген дифракцияси амалга ошаётган пайтда, текширилаётган моддада бирламчи (бошланғич) нур частотасига тенг бўлган иккиламчи электромагнит тўлқинлар ҳам пайдо бўлиб атрофга таралади. Бундай иккиламчи нурланишлар, маълум қонуниятлар асосида, интерференцияланиб (ўзаро бирлашиб), оқибатда, муайян йўналиш бўйича кристалл панжарадаги атомлар жойлашиши билан боғлиқ рефлексларни ҳосил қилади. Турли рефлекслар мажмуидан иборат дифракция расми, одатда, дифрактограмма (рентген дифракциясида рентгенограмма) дейилади.

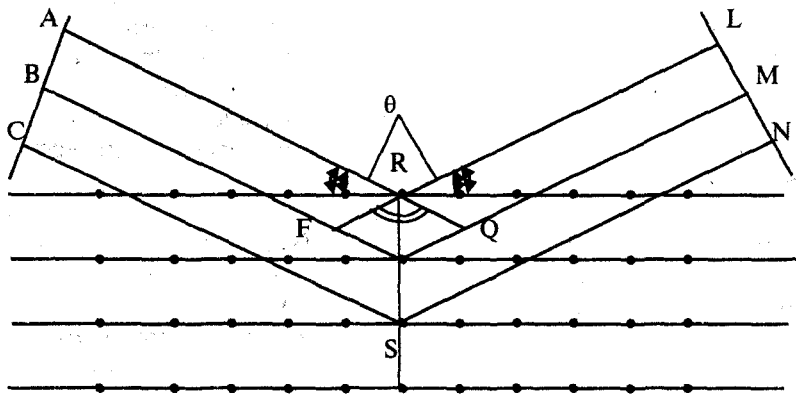
Олинган ҳар бир дифрактограмма (рентгенограмма)ни ҳар томонлама таҳлил этишда модда тузилишига оид энг муҳим математик ифодалар, жумладан, Фурье қаторидан фойдаланилади. Шуни алоҳида таъкидлаш жоизки, кристалл панжарани бунёд этувчи атомларнинг электрон зичликлари айнан Фурье қаторига биноан тақсимланиши мутахассисларга яхши маълум. Электрон зичликларининг қийматлари эса, муайян кристалл панжаранинг учта координат ўқи бўйича даврий такрорланиш хусусиятига эга.

Фурье қатори тенгламасига кўра, кристалл панжара электрон зичлигининг тақсимланишини қуйидагича ифодалаш қабул қилинган:

$$\rho(\vec{r}) = \sum_{-\infty}^{+\infty} A_{\vec{h}} e^{2\pi i(\vec{r} \cdot \vec{h})}$$

Бунда: \vec{h} - бир-бирига қўшиладиган қарама-қарши панжара ўқи (йўналиш) векторлари, $A_{\vec{h}}$ - уч хил тақсимланиш коэффициентлари, яъни h_1, h_2, h_3 индексларга мос бўлиб, $A_{\vec{h}} = A(h_1, h_2, h_3)$ кўринишда ифодалаш ҳам мумкин; ρ - 1 см куб ҳажм бирлигидаги электронлар зичлиги билан ўлчанади.

Рентген дифракцияси усули билан монокристалл, масалан, олмос тошига ўхшаган жисм ўрганилаётган ҳолатларда, табиийки, у куб, ромб ёки бошқа кристаллик сингонияларнинг бири кўринишида бўлиши муқаррар, албатта. Ана шундай кристаллик панжара тузилишини, схематик тарзда, 43-расмда кўрсатилгандек, бир текисликда ифодалаш ҳам мумкин.



43-расм. Модда кристалл панжараси 1 та текислигининг схематик тасвири

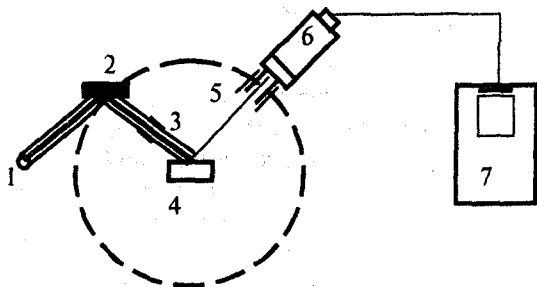
Ўрганиладиган ҳар қандай кристалл жисм тузилиши (панжара) бўғинларида муайян модда заррачаси, (масалан, атом, ион, молекула) ёки унинг маълум бўлаги, худди расмда акс эттирилгандек, барча йўналишларда тартибли жойлашиши сабаб, hkl кристалл текислиги юзаларини пайдо қилади. Ана шундай кристалл текислиги юзалари ора-

лиғини, одатда, d_{hkl} билан белгиланади.

Кристалл панжарага тушаётган рентген нурлари, Вулф-Брэг қонунига бўйсунган ҳолда, дифракцияланади. Бунинг математик ифодаси:

$n\lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin\theta$. Мазкур тенгламадан $d_{hkl} = n\lambda / 2\sin\theta$ келиб чиқади. Тенгламалардаги d_{hkl} - кристалл панжара текисликлари юзалари оралиғи, A (ангстрем)да ўлчанади; λ -рентген нури тўлқин узунлиги; n - кристалл панжара текисликларидан қайтадиган нур тўлқин узунликлари ($\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$) орасидаги фарқ, одатда, бутун сонларда ифодаланади.

Рентген дифракцияси усулини амалда қўллаш учун махсус рентген аппаратлари ишлаб чиқилган. Улар ёрдамида, нафақат яхлит кристаллар, турли даражада ўзида кристалл фазани тутувчи - поликристалл моддалар ҳам ўрганилади. 44-расмда амалда ишлатиладиган рентген апаратининг асосий схемаси кўрсатилган.



44-расм. Модда рентген дифракцияси усули апарати схемаси:

1-рентген трубкаси; 2-модда намунаси; 3,5-коллиматор мосламалари; 4-эталон кристалл панжара; 6-таралган (дифракцияланган) рентген нурини қабул қилиш мосламаси (детектор); 7-дифрактограммани ёзадиган мослама.

Турлича кристалл фазаларни ўзида тутувчи, яъни поликристалл модданинг рентгендифракция суратлари ҳар хил: Дебаеграмма (узлуксиз халқалар), Лауэграмма (диагонал, экватор ва бошқа йўналишларда жойлашган ҳар хил рефлекслар мажмуи) ва бошқа номлар билан аталади.

Таркибида турли хил кристалл фазаларни тутадиган моддалар жумласига юқори молекулали бирикма (полимер)ларни ҳам киритиш мумкин. Уларнинг кўплаб турлари табиатда мавжуд, жумладан, целюллоза, каучук ва бошқалар. Шу билан бирга, синтетик йўллар билан ҳам жуда кўп

полимерлар олиниб амалда улардан кенг фойдаланилмоқда. Ана шундай полимерлар ва улар асосида тайёрланган пардасимон маҳсулотлар, тола (ип)ларни ҳар биримиз ҳаёт-фаолиятимизда кўплаб учратганми, албатта. Кўп ҳолларда, улар катта куч остида чўзилиб, ориентирланган (тортилган) ҳолатларда бўлади. Табиийки, ана шундай полимернинг кристалли фазалари, ҳамда уларнинг мавжуд тузилмалари муайян йўналиш бўйича чўзилган ҳам бўлади. Уларни рентген дифракцияси усули билан тадқиқ қилинганда, ўзига хос дифрактограмма ҳосил бўладики, уни «текстурограмма» деб аталади. Табиий пахта, зиғир пояси, кенаф ва бошқа тола-лар, шунингдек, махсус ориентирланган полиэтилен (ПЭ), полипропилен (ПП) ва ҳоказо полимер тола (ёки пленка)ларига хос текстурограммаларни айнан рентген дифракцияси усулида олиниб таҳлил қилинади ва тегишли илмий хулосаларга келинади.

Ниҳоят, рентгенструктура анализи амалиёти натижалари хусусида яна қуйидаги маълумотларни ҳам билиб қўйишлик зарур. Жумладан, текшириладиган модда, жисм ёки тайёр маҳсулот (материал) тури ҳамда илмий ечилиши керак бўлган вазифа моҳиятидан келиб чиққан ҳолда, у ёки бу турдаги рентген дифракция усулларида фойдаланишга тўғри келади. Биргина мисол, ориентирланган полимер материалларни ўрганиш учун ионизацияли универсал рентген аппаратларидан фойдаланиб, улардаги текстура пайдо қиладиган майда кристалл тузилмаларнинг катталиги, кристалл юза текисликлари оралиқ қиймати (d_{hkl}), модда дифрактограммасига тегишли электроптик зичлик қиймати ва бошқа физик-структуравий кўрсаткичлар аниқланиб, текшириладиган объект таркиб-тузилмаси ҳар томонлама баҳоланади.

Яхлит кристалл тузилишига эга бўлган монокристалл, масалан, олмосга ўхшаш нусхаларни рентген дифракцияси билан таҳлил ёки тадқиқ қилишда махсус мослама - *гонометрлардан* фойдаланилади. Уларнинг турлари ҳам хилма-хил (Вайсенберг, Зубер-Шиболд ва шунга ўхшашлар).

Рентгенструктура таҳлилини юқори даражадаги аниқлик билан амалга ошириш имкониятига эга бўлган замонавий рентген аппарат ва техник воситаларини ҳозирги пайтда Япония, АҚШ, Германия ва бошқа мамлакат фирмалари ишлаб чиқаришади. Уларнинг аксарияти автоматик тизим,

ЭХМ ва ҳоказолар билан жиҳозланган. Шунинг учун ҳам кристалл тузилмалар, поликристалл модда ва материалларнинг ички тузилиши тўғрисида муҳим илмий маълумотларга ҳозир эга бўлинмоқда.

Хусусан, мазкур соҳага оид чоп этилган жуда кўплаб илмий аҳборот ва адабиётлар, ўтказилаётган илмий анжуманлар фикримиз далилидир. Турли хил илмий асбоб ва воситалар каби, ҳозирги замон рентгенструктура аппаратлари, худди шунингдек, мукамал ишланган электронограф ёки нейтронографлар қурилмаларнинг, анча юқори даражада баҳоланишини ҳам билиб қўйиш керак. Қанчалик илмий таҳлил ва тадқиқ асбоби мукамал бўлса, улар шунча бебаҳо.

10.4. Ёруғлик (оптик) микроскопия усули ва унинг ёрдамида моддаларни тадқиқ қилиш

Инсоният тарихида ўз яшаш макони, атроф-муҳит ва табиий унсурлар билан доим қизиқиб, улар тўғрисида аниқ тушунчаларга эга бўлиб, оқилона муносабат ўрнатишга интиланган. Бунда одамзоднинг ўз кўзи билан бевосита кўриш жараёни асосий ўрин тутган, албатта.

Маълумки, оддий кўз билан муайян нарсани аниқ кўриши учун оралиқ масофа ўртача 250 мм, кўриладиган модда зарраси катталиги эса, 0,1 - 0,2 мм дан ортиқ бўлиши зарур. Демак, инсон кўзининг кўриш қобилияти чегараланган. Ана шундай пайтларда турли катталаштирувчи воситалар: ойна-лупа, кўзойнак, дурбин, микроскоп, телескоп кабилар жуда қўл келади.

Ҳозирги пайтда, фан-техника мақсадлари учун хилма-хил ёруғлик (оптик) микроскопларидан кенг фойдаланилади. «Микроскоп» (заррабин) атамаси «микро»- жуда кичик ва «скопео» - «карайман» лардан тузилган. Демак, у «оддий кўз билан кўриб бўлмайдиган муайян жисм ёки унинг кичик бир бўлагини кўп марта катталаштирадиган оптик асбоб. Бошқача ифодаланса, микроскоп асбоби «окуляр», «конденсор», «объектив» ва ҳоказо номлардаги линзалардан иборат муайян оптик буюмлар тизими. Унда турли хил нурлар (кўринадиган, ультрабинафша, инфрақизил кабилар) дан фойдаланиб, кичик зарра ёки тузилма кўп марта катталаштириб ўрганилади.

Микроскоплар ва улар ёрдамида муайян моддаларни тадқиқ қилиш усули бирдан пайдо бўлмаган, албатта. Умумбашарият тараққиётига назар ташланса, кишилиқ жамияти ҳар доим ўз эҳтиёжини асосан табиий унсурлар ҳисобига қондиришга интиланган. Фан-техника ривожланиши билан кейинчалик, ҳатто, табиатда умуман бўлмаган нарсаларни ҳам яратиш (синтез қилиш)га эришилган. Кимё фани соҳасида мазкур масалада катта ютуқлар қўлга киритилган ҳам. Сўзсиз, бу каби ишларда турли илмий асбоб ва усуллардан кенг фойдаланилади. Микроскопия айнан ана шундай усуллар жумласига киради.

Тиббиёт, яъни инсон саломатлиги билан боғлиқ соҳани мисол учун олиб кўрайлик. Тирик организм тўқималарининг турли қисмлари ёки ҳар хил микроб, бактерия ва бошқа хил микроорганизмларни микроскопия усули билан ўрганиш натижасида инсон соғлиги учун зарур кўплаб илмий-амалий масалалар ҳал этилган. Худди шунингдек, геологиянинг минералогия йўналишида турли хил минералларнинг таркиб-тузилмаларини микроскоп воситасида чуқур ўрганилади. Натижада, текшириладиган минерал тўла тавсифланиб, ундан қандай мақсадларда фойдаланиш мумкинлиги аниқланилади, худди шунингдек, биологияда ҳам. Бу каби ишлар ҳозирги даврда жуда кенг кўламда олиб борилади.

Микроскоп асбобларининг яратилишига қадар ўтган даврларда ҳам кўплаб олимлар кенг суръатда ҳар хил илмий изланишлар олиб боришган. Шарқнинг буюк мутафаккирлари Абу Райхон Беруний ва ибн Синолар тадқиқотларини бунга мисол сифатида кўрсатиб ўтса ҳам бўлади. Х асрдаёқ ибн Сино, масалан, одам кўзини тузилишини, унинг кўриш жараёнини чуқур ўрганиб, муайян модда заррасини изоҳлай олиш асосларини илк бор аниқланган. Хусусан, олим ишлатган «кўз нерви», «гавҳари» (шишасимон жисм), «кўз тўқима (тузилма)»си каби қатор илмий атама ва тушунчалар ҳозирги офтальмология соҳасида ҳам муҳим аҳамиятга эгадир.

Бир қатор манбааларда келтирилган маълумотларга қараганда, ибн Сино инсон кўзини чуқур ўрганиб, муайян нарсени нур билан ёритиб, унинг тасвирини катталаштириш билан ҳам қизиққан. Кейинчалик у микроскоп, телескоп каби катталаштирадиган турли асбобларни яратган

ҳам. Жумладан, умрининг охирида ибн Сино уз шогирдлари билан Эроннинг шимолий қисмида жойлашган Ҳамадон шаҳрида катта илмий марказ-обсерватория ташкил қилган деган маълумотлар ҳам бор.

Микроскопларнинг турлича хилларини бунёд этилиши, сўнгра микроскопия усулининг, умуман, муҳим физик-кимёвий тадқиқ йўналиши сифатида шаклланиши тарихида дунёдаги жуда кўп олим ва мутахассисларнинг хизматлари катта. Кўплаб манбааларда қайд қилинишича, энг аввало, микроскопиянинг илмий асоси ишлаб чиқилган, яъни ҳар хил шиша (ботиқ, қобариқ ва бошқа кўринишдаги линза) лардан фойдаланган холда, майда заррача ёки тузилма булагини катталаштиришга эришилган. Айниқса, XVI асрда Нидерландия, Шимолий Италия ва бошқа юртларда катталаштириб кўрсатадиган кўзойнак нусхаларидан фойдаланила бошлангани маълум. Ниҳоят, 1590 йилда З.Янсен (Нидерландия) томонидан микроскопнинг муайян бир нусхаси тайёрланган.

Таъкидлаш жоизки, ёруғлик микроскопларининг мукамал турлари кейинчалик яратилиб, улардан амалда кенг қўлланила бошланган. Жумладан, Италиялик буюк олим Г. Галилей XVII асрнинг бошларидаёқ ўз ишларида микроскопни кўп ишлатгани аниқ. Шундан кейинги даврларда олиб борилган турли хил илмий-тадқиқот ишларида микроскоплардан олимлар янада кенг фойдаланишган. Бу ҳақда кўплаб мисоллар келтириш мумкин: Р.Гук (1665 йил) тирик организм тўқималари асосида ҳар хил хужайралар ётишлигини микроскоп ёрдамида кўрган. А. Левенгук эса, 1673-1677 йилларда микроскоп воситасида микроорганизмлар мавжудлигини исботлаган. Микроскопия усули билан бажарилган бу каби илмий кашфиётларни янада кўплаб кўрсатиш мумкин.

Хуллас, XVIII аср, айниқса, XIX ва XX асрларда мазкур соҳада олиб борилган илмий изланиш (тадқиқотлар ва кашфиёт)лар кўлами ниҳоятда ортган десак, тўғри бўлади. Масалан, 1770 йилда Л.Эйлер оптик микроскоп воситасида бир қатор муҳим илмий-амалий усулларини ишлаб чиққан бўлса, Ж.Амичи 1827- йилда, илк бор, микроскопда иммерсияли объективдан фойдаланиш заруратини таклиф этган. 1850 йилда Г.Сорби қутбланган нур оркали кичик заррачаларни катталаштирадиган микроскоп нусхасини яратиб,

амалда ундан фойдаланган ҳам.

Юқорида кўрсатиб ўтилганлардан ташқари, Э.Аббе (1872 йил), Ж.Сиркс (1893 йил), Р.Зигмунд ва Г.Зидентольф (1903 йил), Ф.Цернике (1935 йил) каби жуда кўп олимумутахассилар микроскопия усулини ривожига ва мукаммаллашувига катта ҳисса қўшишган.

Амалда, асосан **монокуляр** ва **бинокуляр** ёруғлик микроскоплари ишлатилади. Монокуляр микроскоп битта окулярли бўлиб, тасвири бир кўз билан кузатишга мўлжалланган бўлса, бинокулярда иккита окуляр ва икки кўз билан кўришга мослашган. Сўзсиз, иккинчи тур ёруғлик микроскоплари ишлаш учун анча қулай бўлган қатор устунликларга эга. Шунинг учун ҳам улардан амалиётда омилкорлик билан кенг фойдаланилади.

Энди, энг оддий монокуляр микроскоп тузилмаси тўғрисида қуйидагиларни билиб қўйиш керак бўлади. Ундаги асосий қисмларга *кўриш трубаси (тубус), таянч устуниси (штатив), модда намунаси жойлашадиган столча, ёруғликни тўғрилайдиган кўзгу, ҳар хил оптик линзалар ва микроскопнинг таги (асоси)* киради. Окуляр тубус ичига жойлаштирилади. Мазкур восита орқали кичик зарра ёки модда (жисм) тузилиши тасвирини кўриш механизми тўғрисида қуйидагиларни таъкидласак, ўринли бўлади.

Микроскопнинг кўриш трубасидаги мавжуд оптик линзалар тизими билан микрообъектив барпо қилинади. Тадқиқ қилинадиган модда кондесор-ёриткич билан ёритилади. Микроскоп объективи воситасида кузатиладиган тасвирининг ҳақиқий, катталаштирилган, ҳамда, тўнтарилган кўринишларини ҳосил қилиб, уларни окуляр орқали кузатилади. Объектив линзанинг вазифасига, шунингдек, кузатилаётган тасвири катталаштирилган ҳолда, негатив шаклини содир этиш ҳам киради.

Ёруғлик микроскопиясидан яна шу нарса ҳам маълумки, микродорий жихатдан, тасвирининг умумий катталаштиришини баҳолаш учун объективнинг чизиқли катталаштириш кўрсаткичини окулярнинг катталаштириш бурчаги кийматига кўпайтириш керак ($\Gamma = \beta \cdot \Gamma_{\text{ок}}$). Одатда, микроскоп объективи модда тасвири (ёки муайян тузилма бўлаги)ни 6,3 дан 100 мартага, окуляри эса 7-15 мартага катталаштириш хусусиятига эга. Солиштириш мақсадида, оддийгина мисол, кузойнак воситасида митти нарса (ёки ўқийётган варақдаги ҳарфлар) бир

неча мартагина катталаштирилишини тасаввур этинг.

Юқорида тузилиши кискача баён қилинган монокуляр микроскоплардан бинокуляр турининг фарқи анча катта бўлишини кўрсатиб ўтиш жоиз. Унинг устунлиги, нафакат иккала кўз билан тасвири бевосита кўриш имконияти мавжудлигида, балки унда анча мураккаб оптик тизимда турли линзалар жойлашгани сабаб, модда тасвирини юқорироқ даражада катталаштириб кўриш, расмга олиш ва бошқа қулайликлардан ташқари, яна муайян бир модда ўзгариши жараёнини бевосита кузатиш ҳам мумкинлигида. Лекин, таъкидлаш жоизки, ҳам монокуляр, ҳам бинокуляр микроскопларнинг турли катталикини ажратиши, оддийгина ифодаласак, «кўриш қобилияти», худди одам кузи каби чегараланган. Ниҳоят, ёруғлик микроскопларида моддани ёритиш учун қўлланиладиган нурнинг дифракцияланиши туфайли, уларда тасвирининг катталаштирилиши 3500 мартадан ошмайди. Мазкур кўрсаткични ошириш учун кўринадиган ёруғлик нури ўрнига муайян қисқа тўлқинли нурлардан фойдаланиш керак бўлади.

Микроскоп ёрдамида кўриладиган маълум бир тасвир аниқлиги ва ундан ҳосил қилинадиган илмий ахборот кўлами, худди инсон кўзига хос бўлгандек, муҳим кўрсаткич-«катталикини ажратиш» (ёки оддийгина-«кўриш қобилияти») билан жуда ҳам боғлиқ. Микроскопнинг ажрата олиш кўрсаткичи, ўз навбатида, унинг объектив апертураси, ёруғлик нурининг тўлқин узунлиги ва бошқа омилларга боғлиқ.

Ёруғлик нурининг модда элементар заррачалари билан таъсирлашувида, дифракция ҳодисаси кузатилиши сабаб, нуқтанинг микроскопда халқа кўринишида тасвири ҳосил бўлади. Халқа диаметри (d) $d=1,22 \lambda/A$ тенглама билан ифодаланади. Бу ерда: λ - нур тўлқин узунлиги, A -объектив апертураси. Ўз навбатида, $A=n \sin\theta$ га тенг. Бунда: p - муҳитнинг ёруғлик нурини синдириш кўрсаткичи, θ -эса, микроскопга тушган бирламчи нур билан объектив линзага тушаётган нур орасидаги бурчак. Объектив апертураси (A) 500-1000 бўлганда микроскопнинг «катталаштириш самараси» ижобий (фойдали) даражада бўлиши аниқланган.

Ёруғлик микроскопларида қўлланиладиган объектив линза сифатида, одатда, бир-бирига қават-қават қилиб жипс

ёпилштирилган шарсимон (сферик) шиша жисмдан фойдаланилади. Бундан ташқари, объектив линза урнида оптик шаффоф суюқлик тўлғазилган («имерсияли объектив» деб аталадиган) восита ҳам кенг қўлланилади. Уларга тушган ёруғлик нурининг сочилиши, яъни дифракцияланиши нисбатан паст даражада бўлади.

Олдин таъкидлаганимиздек, олим ва мутахассислар томонидан кўплаб ўтказилган тадқиқотлар натижасига кура, моддаларни микроскопда ёритиш учун кўринадиган ёруғлик нуридан бошқа, муайян тўлқин узунлигига эга бўлган бошқа нурлардан фойдаланилса, тасвир аниқлиги ҳам, уларнинг катталаштирилган даражаси ҳам анчагина юқори бўлади. Бунга, айниқса, УБ, ИК ва бошқа нурларни ишлатишга асосланган микроскоплар мисолида ишонч ҳосил қилиш мумкин. Масалан, битта ижобий кўрсаткич: агар кўринадиган ёруғлик нурига асосланган микроскопнинг «ажратиш» кўрсаткичи 0,2 мкм бўлса, УБ нурли микроскопда у 0,1 мкм га тенг, ундан ҳам, ҳатто, паст бўлиши мумкин.

Бир қатор шаффоф модда, жисм ва буюм тузилмаларини тадқиқ қилиш учун нурлар интерференциясига асосланган оптик системалардан фойдаланиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Ана шундайларга фазаконтрастли ва интерференцияли микроскопларни мисол сифатида кўрсатиш мумкин. Фан-техниканинг турли соҳаларида, юқоридагилардан ташқари, яна кутбли, люминисцент, ИК, рентген, лазер ва хоказо нурлар билан ишлайдиган микроскоплар ҳам кенг қўлланилади. Бу борада хусусан, металлографик, стереоскопик, проекциялайдиган ва бошқа микроскоп турлари мавжудлигини ҳам кўрсатиб ўтиш ўринли.

Бир қатор кимё лабораторияларида оддий ёруғлик нурига асосланган люминисцент ва фазаконтрастли микроскоплар ишлатилса, тиббиёт (медицина) мақсадлари учун флюорографик ва рентгенографик микроскоплар нисбатан кўпроқ қўл келар экан. Албатта, бунинг негизида маълум даражада баъзи омиллар ётади. Масалан, люминисцент микроскопия усулида текширилаётган объект УБ ёки ёруғлик нури спектридаги кўк нур ($\lambda=0,27-0,40$ мкм)дан фойдаланилади. Айнан шундай нурлар билан модда таъсирлашиб, энергетик кўзғалиб, флюоресценцияланиш ҳодисасини содир этади. Бунда текшириладиган модда хусусида

ҳақиқатан ҳам бир қатор муҳим илмий маълумотларга эга бўлинади.

Фаза-контрастли микроскопларда объектив линза воситасида нур фазаси ўзгартирилиб, модда заррачаси ёки унинг тузилиш фрагментини ёритилиши, тасвирнинг турли фазада намоён бўлиши таъминланади. Кўплаб минерал жинс, поликристаллик материалларни айнан шундай усул билан тадқиқ қилиш анча ижобий натижаларга олиб келиши мумкин, бу амалда исботланган ҳам.

Хуллас, ҳозирги даврда анча мукамал тизимларга эга бўлган қуйидаги оптик микроскоплар тадқиқот ишларида кенг миқёсда фойдаланилмоқда, жумладан:

- *шаффоф (оптик тиниқ) модда (ёки жисм)лар таркиби ва тузилмасини ўрганадиган фаза-контрастли ҳамда интерференцион микроскоплар;*
- *қутбланган нурга асосланган микроскоплар;*
- *люминесценцияланадиган моддаларни тадқиқ қилиш учун мўлжалланган УБ нурли микроскоплар;*
- *ИК, рентген ва лазер нурлари билан ишлайдиган махсус тадқиқот ишларига мўлжалланган микроскоплар туркуми;*
- *телевидение мақсадлари учун қўлланадиган махсус микроскоплар ва бошқалар.*

Таъкидлаш жоизки, юқоридагилардан бошқа яна бир қатор махсус микроскоплар ҳам мавжуд. Улар орқали ўта нозик ва мураккаб таҳлил ва тадқиқотлар амалга оширилади. Масалан, тиббиётда инсон ички органларини текшириш, турли операцияларни бажариш ва ҳоказо ишларни бажарилишини кўрсатиш мумкин.

Маълумки, Ўзбекистон дунёда пахта етиштирадиган йирик мамлакат ҳисобланади. Ҳозирги даврда жами пахта хом ашёсини тайёрлаш салмоғи бўйича 5-ўрин, пахта толасини сотиш бозорида эса, 2-ўринда туради. Пахтачилик, умуман, халқимиз ва барча мутахассисларимиз учун яхши таниш соҳа эканлигини назарда тутиб, пахта толаси табиий полимер (целлюлоза) материали сифатида, унинг физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда, хусусан, микроскопия усули муҳим ўрин тутганлигини алоҳида қайд қилиш ўринли.

Пахта толасини ёруглик микроскопи билан, илк бор, XX асрнинг 20-йилларида Боллс томонидан ўрганилган. У махсус усуллар воситасида, пахта толаларидан кўндаланг кесма (худди юпқа пиёз кесмаларига ўхшаган) лар тайёрлаб,

уларни айрим контрстловчи бирикмалар билан қайта ишлаб, микроскоп ёрдамида ўрганган. Пахта толаси кўндаланг кесимида кўплаб халқалар борлиги аниқланиб, улар пахта вегетацияси даврида, тола шакллана бошлаган босқичида, ҳар бир кеча- кундузда 1 тадан ҳосил бўлар экан. Худди дарахтларнинг кўндаланг кесимларида кузатиладиган йиллик «ўсиш халқалари» каби, пахта толаси кесимида кўринадиган халқасимон тузилмаларни ҳам Болс «толанинг ўсиш халқалари» деб атаган. Пахта толасида микроскоп ёрдамида кўринадиган халқаларни, олим шарафига, «Болс халқалари» деб ҳам аташади.. Чунки айнан Болс биринчи марта пахта толаси морфологик тузилишини чуқур тадқиқ қилган олимдир.

Шуни ҳам таъкидлаш жоизки, XX аср бошларида бошқа физик-кимёвий ва физик усуллар ҳам ривож топиб (масалан, рентген дифракцияси усули), улар воситасида ҳам, даставвал, табиий целлюлоза толалари (пахта, кенаф, зигирпоя, ёғоч ва ш.у.) чуқур тадқиқ қилинган. Рентгенструктура усули билан Мейер табиий целлюлоза толалари, шу жумладан, пахтани текшириб кўриб, уларнинг поликристаллик тузилишга эга эканлигини илк бор, Болс тадқиқотлари ўтказилган айнан бир даврда, кўрсатиб берган. Албатта, пахта ва бошқа табиий целлюлоза маҳсулотлари, шунингдек, бошқа юқори молекулали бирикмалар (мисол учун, табиий каучук, тери, ипак)ни ҳар хил усуллар билан тадқиқ қилиш муҳим аҳамият касб этади. Бундай толалар табиатнинг буюк мўъжизавий инъоми ҳисобланиб, инсонлар учун ниҳоятда қадрли эканлиги кўпчиликка яхши аён ҳам.

XX- асрнинг 60- 70 нчи йилларида, айниқса, Ўзбекистон олимлари томонидан пахта ва бошқа табиий целлюлоза толалари, нафақат уларнинг тўла етилган намуналари, хатто, бутун ўсиши (вегетация) жараёнида - суткалик шаклланишидан намуналар олиниб, ёруғлик ва электрон микроскопия, ИҚ - спектроскопия ва ретген дифракцияси каби ҳар хил замонавий усуллар билан комплекс тадқиқотлар ўтказилган.

Олинган илмий натижалар асосида, целлюлозанинг табиий шарт - шароитда биосинтези, унинг фибриллогенези ва бошқа жараёнларига оид қонуниятлар мукамал ишлаб чиқилган ҳам. Бу каби илмий тадқиқотлар натижалари,

улардан амалда фойдаланиш йўллари ва бошқа кўплаб илмий-амалий муаммолар қатор адабиётлар, шу жумладан, илмий монография ва рисоаларда ўз аксини топган. Целлюза ва унинг ҳосилаларини қайта ишлаб, янги турдаги тола, ип, пардали пленка ва бошқа маҳсулот, ҳамда материалларни ишлаб чиқариш технологияларини яратишда юқорида кўрсатиб ўтилган ишларнинг аҳамияти беқиёс, албатта.

10.5. Электрон микроскопия усули

Электрон микроскопияси моддалар таркиб-тузилмасини бевосита таҳлил ва тадқиқ қиладиган омилкор физик усуллардан ҳисобланади. Унинг негизида электронлар оқимидан текшириладиган объектни ёритиш ва унинг микроскопик тасвирини олиш жаоёнлари ётади. Бунда ишлатиладиган қурилма-электрон микроскопининг анча мураккаб, лекин бир-бири билан узвий боғлиқ бир неча қисмдан иборат эканлигини таъкидлаш зарур.

Турли морфологик тузулмаларни таҳлил (ёки тадқиқ) қилишда электрон микроскопия усулининг самарадорлиги, нафақат электрон микроскопи асбобининг оптик тизими, балки ўрганиладиган объект табиатига ҳам боғлиқ. Хусусан, бунда модданинг электронлар билан таъсирлашуви ва бунинг натижасида физик-кимёвий ўзгариш бўлишини ҳам ҳисобга олинади.

Умуман, электрон микроскопининг ишлаш принципи ёруғлик микроскопидан кескин фарқ қилмайди. Объектни ёритиш учун оддий микроскопда ёруғлик кўринадиган (ёки ультрабинафша ва бошқа) нурларидан фойдаланилса, электрон микроскопияда катта тезликдаги электронлар оқими, микроскопдаги оддий шиша линзалар ўрнида эса, электромагнит майдонлари ишлатилади.

Ёруғлик микроскопи «ажратиш қобилияти»ни асосан нур дифракцияси белгиласа, электрон микроскопида, дифракция ходисаси билан биргаликда, электромагнит майдонларида кузатиладиган абберрация ҳодисаси, электронларнинг фокусланмаслиги билан ҳам белгиланади. Шунга қарамай, электрон микроскопининг ажратиш қобилияти анча юқори, яъни бир неча Å га тенг ($1\text{Å} = 10^{-3}\text{ мкм} = 10^{-8}\text{ см}$). Худди шунингдек, электрон микроскопларининг модда тасвирини

катталаштириш даражаси ҳам анча катта, яъни, бир неча 10 мингдан 100 мингларгача. Албатта, юқорида таъкидлангандек, кўп нарсa текшириладиган модда табиатига боғлиқ.

Масалан, текширилаётган объект қалинлиги, модда зичлиги ва тузилиши билан боғлиқ равишда, электронларнинг маълум қисми ўз йўналишини ўзгартирмасдан бемалол объектдан ўтса, қолган кўп қисми модда билан таъсирлашиб, бошланғич (бирламчи) куввати, ёрқинлиги ва бошқа кўрсаткичлари ўзгарган ҳолда, йўлини давом эттиради. Ана шундай электронлар оқими, пировард оқибатда, объект тасвирини кузатув экранида ҳосил қилади. Бунда сўзсиз ўрганилаётган модда намунасининг қалинлиги ва бошқа кўп хоссалари, ҳамда электронлар оқими кўрсаткичлари ўртасида маълум боғлиқлик ҳам мавжуд.

Ушбу боғлиқликнинг математик ифодаси:

$$\rho_x = \frac{1,86 \cdot 10^{-10} AU}{z^{1/3}}$$

Бунда: ρ -модда зичлиги, г/см³; X- объект қалинлиги, мкм; A-электронлар билан таъсирлашадиган атомлар массаси; U-электронларни тезлатиш кучланиши, кВ; Z-элемент тартиб рақами. Агар модда билан таъсирлашадиган ҳар бир электрон, камида бир марта атомлар заррачаси билан таъсирлашади деб фараз қилинса, мазкур тенгламага кўра, текширилаётган объект қалинлиги қанчалик юпқа бўлса, олинадиган электронмикроскопик тасвир шунчалик аниқ ва ёрки намоён бўлади.

Модда намунаси қалинлашиши билан, сўзсиз, унда электронларнинг ютилиб қолиши кучаяди, тасвир ноаниқ бўлади ҳамда бошқа кўнгилсиз ҳодиса кузатилиши ҳам мумкин.

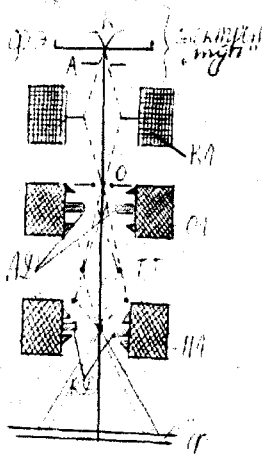
Ўтказилган тажриба ва кўп кузатишлар шундан далолат берадики, агар объект жуда қалин бўлса, унга электронларнинг юқори даражада ютилиши натижасида, бир қатор кайтмас жараён (физик-кимёвий ўзгариш)лар бўлиши муқаррар. Суюлиш, парчаланиш (деструкция), буғланиш кабилар шулар жумласига киради. Мисол сифатида, куйидагича маълумотни келтириш ҳам мумкин. Фараз кийлайлик, 70 кВт ли кучланишда модда намунасига 35 *вт/см*² кувват билан таъсир қилинганда, мазкур объект ҳарорати 1100⁰С гача кўтарилар экан. Демак, электронлар ушланиб

колмаслиги учун электрон микроскопия усулида ўрганиладиган модда намунасининг қалинлиги юқори бўлмаслиги керак. Тажрибалар шуни кўрсатадики, ўрганиладиган намуна қалинлиги 100-200 Å атрофида бўлиши яхши самара берар экан.

Электрон микроскопияда текшириладиган муайян модда вакуум шароитида бўлиб, электрон оқими таъсирида қизиши, ионланиши, кучли даражада электронлар билан зарядланиши ва хоказо ўзгаришларга учраши ҳам мумкин. Айнан шундай ўзгаришларни олдини олиш учун, ўрганиладиган модданинг кимёвий ва физик -кимёвий хоссаларини ҳисобга олган ҳолда, металллик препарат қалинлиги 0,03 мкм, органик бирикмаларда эса 0,1 мкм атрофида бўлиши тегишли услубий қўлланма (ёки кўрсатма) ларда белгилаб берилган. Шундай талабга жавоб берган ҳолда, бевосита усуллар билан намуналарни тайёрлаб, ёритувчи электрон микроскоплари билан тадқиқотлар амалга оширилади. Анча ноқобил (қўпол) ёки бевосита усуллар билан электрон микроскопик кузатиш учун объект тайёрлаш имкони бўлмаган пайтларда, билвосита усуллардан ҳам

фойдаланишга тўғри келади. Бу ҳақда кейинроқ батафсил маълумот берилади.

Амалда кенг қўлланадиган электрон микроскопларга мисол қилиб, асосан, электронлар бевосита моддадан ўтадиган, яъни ёритувчи турларни кўрсатиш мумкин. Бунда ўрганиладиган объект электронлар ёритилади. Модда таркиб-тузилмаси тасвирини ҳосил қилиш механизми ва қонунчалари ёруғлик микроскопиясидан фарқ қилмайди. Бунда шишали линзалар вазифасини ҳар хил электрмагнитли майдонлар ўтайди. Оптик линза каби, ҳар бир «электрмагнит линза» ҳам ўзига хос фокус оралиғи ҳамда «асосий юза сирти»га эга.



45-расм. Нур ўтказувчи (ёритувчи) электрон микроскоп схемаси

Нур ўтказувчи (ёритувчи) электрон микроскопнинг оптик тизимини схематик тарзда 45-расмдаги кўринишда ифодалаш мумкин. Бундай электрон микроскоп ёритиш тизимида, объект жойлашадиган камера, турли фокусловчи системалар, тасвир кўринадиган флуоресценция экрани, ҳамда расм олинадиган фотокамера мавжуд.

Расмда схематик тарзда кўрсатилгандек, электрон микроскопнинг ёритиш тизими 3 та электрод, яъни катод (К), фокусловчи электрод (ФЭ) ва анод (А) дан ташкил топган «электрон тўп» дан иборатдир. Бундан бошқа, оптик тизимлар ҳам бўлиши мумкин. «Конденсор», «объектив» ва «проекциялайдиган» линзалар мажмуи (КЛ, ОЛ ва ПЛ) айнан шундай тизимлар таркибига кириб, улар электронлар оқимини бошқарувчи муҳим воситалар ҳисобланади.

Электрон микроскопни ишга тушириш учун, даставвал, турли электр насосларидан фойдаланиб, электр микроскопнинг ички қисми (колонкаси)да юқори даражада вакуум пайдо қилинади. Электронлар ҳаракат-фаолиятини тула таъминлаш учун 10⁻⁴ - 10⁻⁵ мм сим. уст. даражасида вакуум зарур. Ана шундай шароитда бир неча 10 мингдан 100 мингача кВ кучланишли электронлар оқими тезкор ҳаракатда бўлиши аниқ.

Таъкидлаш жоизки, дастлаб «электрон тупи» дан отилиб чиқадиган, катта кувват ва тезликда ҳаракатланадиган электронлар текшириладиган объект (О) дан ўтиб, объектив линзанинг апертура диафрагмаси (АД) воситасида маълум шаклга эга бўлади. Ўрганиладиган объектга хос электронмикроскопик тасвирни ўзида мужассамлантирган электронлар оқими объектив линзанинг флуоресценцияли экран жойлашган қисмида аниқ намоён қилади. Экран марказида кичик тирқиш мавжуд бўлиб, ундан ўтган электронлар модда тасвирини проекциялайдиган линзага узатади.

Микроскопда тасвирни кўриш учун унинг махсус қисмда кузатиш диафрагмаси (КД) ҳам жойлашган бўлади. Ундан кейин анча катталаштирилган тасвир экран (Э) да ҳар томонлама кузатилиб, таҳлил қилиниб, сунгра лозим бўлса, керакли сурат-фотография (Ф) фотопластинка ёки пленкага туширилади.

Муайян объектни чуқур тадқиқ қилиш зарур бўлган ҳолатларда, одатда, бевосита электрон микроскопнинг ўзида модда тасвирини 10-15 минг марта катталаштирилган

шаклини фотопленка (ёки пластинка)га ўтказиб, кейин олинган негативни «ёруғлик катталаштиргич» воситасида яна 8-10 марта ва ундан ҳам юқори даражада катталаштирилишига эришилади.

Юқорида, электрон микроскопларининг турлари кўп бўлиб, улар орасида амалда кенг қўлланадиган тури «ёритувчи электрон микроскоплари» деб таъкидлаб ўтилди. Уларнинг яна бир устунлиги шундаки, бундай микроскоплар ёрдамида бир вақтнинг ўзида ҳам электронмикроскопик тасвир, ҳамда муайян кристалл бўлагининг электрон микродифракциясини олиш мумкин. Микродифракция олинган модда бўлаги эса 0,02 - 1 мкм катталиқда бўлса, кифоя.

Амалда кенг фойдаланиладиган электрон микроскопларига, албатта, растрани, яъни сканерлайдиган электрон микроскопларни ҳам кўрсатиб ўтиш керак. Уларда ниҳоятда ингичка (бир неча 10 Å диаметрга эга бўлган) электронлар тутамидан фойдаланилади. Бунда, худди телевизор трубкасидагидек тарзда, электронлар оқими модда сиртида сканерланади. Объект таркиб-тузилмасини бундай электрон микроскопда бевосита (тўғридан-тўғри, худди ёритувчи микроскоплардаги каби) ўрганиб бўлмайди. Кўпинча объект сирти олтин каби айрим нодир металл заррачалари билан вакуумда қопланиб, сўнгра сканерлаб ўрганилади.

Фан-техника соҳалари олдида турган муаммо ва вазифаларидан келиб чиқиб, электрон микроскопларининг бошқа турларидан ҳам фойдаланилади, хусусан, «эмиссияли», «қайтарувчи», «сояли», «кўзгули» каби электрон микроскоплар ҳам мавжудлигини кўрсатиб ўтиш мумкин. Табиийки, уларнинг ишлаш принциплари, нафакат ёритувчи электрон микроскоплардан, хатто, ўзаро бир-биридан кескин фарқланади. Масалан, қайтарувчи электрон микроскопида модда тасвирини объектдан қайтган электронлар ҳосил қилади. Улар воситасида кристалл панжарасига эга бўлган металллар ёки металлланган жисм юза сатҳлари тасвири аниқ кузатилади.

Эмиссияловчи электрон микроскопида объект тасвири дастлаб эмиссияланиб тарқалган электронлар томонидан ҳосил қилинади. Электронлар эмиссияси асосан объектни иситиш, кучли ёритиш, ион ёки бошқа элементар заррачалар билан кучли таъсирлаш ҳисобига пайдо бўлади. «Сояли электрон микроскоп»да махсус электрон зонд мавжуд бўлиб, у электронлар манбаи вазифасини ўтаб, флуорес-

центли экран ёки фотопластинкада текшириладиган объект соясининг тасвири содир бўлади. Нихоят, «кўзгули электрон микроскоп»ларда энг муҳим оптик қисм - электрон кўзгу ҳисобланади. Бундай микроскоплар ёрдамида металлмас объектларни ўрганиш мақсадга мувофиқ ҳисобланади. Деярли барча турдаги электрон микроскопларда, ўрта ҳисобда, 30-100 кВ кучланишда барқарор электронлар оқими ҳосил қилинади дейилса, асло хато бўлмайди.

Маълумотларга эътибор берилса, илк бор «электрон микроскопия» усули XX-асрнинг 30-нчи йилларда пайдо бўлиб, дастлаб турли вирус, бактерия ва шунга ўхшаш микроорганизм хужайралари тасвирини олишга эришилган. Ҳозир цитология, гистология, микробиология, кристаллография, геология, кимё ва бошқа жуда кўп фан ва техника соҳаларида мазкур усул кенг қўлланмоқда.

Электрон микроскопик тадқиқотлар учун объектларни махсус усуллар воситасида тайёрланади. Уларга мисол қилиб, текшириладиган моддани майдалаш (диспергациялаш), турли хил кесма (қирқим) лар олиш, сирт тасвири изини бошқа бир асосга кучириш (реплика) каби усуллари ни кўрсатиш мумкин. Майдалаш жараёни, нафақат механик, шунингдек, турли физик омиллар (масалан, ультратовуш) воситасида ҳам бажарилиши мумкин. Бунинг учун махсус дезинтегратор (ультратовуш билан майдалаш) техник асбоблари ҳам саноат миқёсида ишлаб чиқарилади.

Бир қатор органик материаллар, айниқса, тирик организм қисмлари ва полимер материалларининг ички тузилмаларини электрон микроскопик тадқиқида кесма (қирқим) лар олиш усули кенг ишлатилади. Одатда, уларни олиш усули нисбатан мураккаб бўлганлиги сабаб, махсус аппарат (микротом ва ультрамикротом) лардан фойдаланиб, тайёрланилади. Умуман, электрон микроскопик препаратларни тайёрлаш ўта муҳим соҳа ҳисобланиб, бу жабҳада кўплаб олим ва мутахассислар чуқур тадқиқотлар олиб боришган ҳам. Мазкур соҳа ҳақида батафсил маълумотларни махсус илмий-техник адабиётлардан билиб олиш мумкин.

10.6. Ёруғлик ва электрон микроскопия усуллари билан пахта толаси морфологик тузилишини ўрганиш натижалари.

Пахта, умуман олганда, инсоният учун яратилган бебаҳо инъом. У устибош ва хилма-хил турмуш жиҳозлари,

озиқ-овқат, ёқилғи ва бошқа кўплаб маҳсулот-материаллар манбаи. Пахта толасидан ташқари, унинг чигити, ғўза барги ва бошқа қисмлари турли-туман биологик фаол моддаларни узида тутишлиги туфайли, кимё саноати учун зарур хом ашё манбаи бўлиб ҳам хизмат қилади.

Пахта толасининг 96-98 фоизи α -целлюлоза (табиий полимер) моддасидан иборат бўлиб, у куёш энергияси таъсирида, поликонденсацияланиш механизми асосида, қанд моддасидан кимёвий синтез бўлади. Табиатда ғўза ўсимлиги турлари, шу билан бирга, олимлар яратган янги пахта навлари жуда кўп. Бироқ пахта толаси, унинг таркиб-тузилмаси, хусусан, морфологик тузилмалари, ўрта ҳисобда, бир хил кўринишга эга. Буни ёруғлик микроскопияси билан ўтказилган тадқиқотлар яққол кўрсатган. Айрим структуравий фарқ электрон микроскопияси билан аниқланиши мумкин.

Таъкидлаш керакки, пахта толасининг морфологик тузилишларини тадқиқ этиш XX-аср бошларидан то шу кунгача давом этиб келмоқда. Олдин кўрсатиб ўтилганидек, электрон микроскоплари кашф этилиши билан, XX - асрнинг 50-70-йилларида, айниқса, бундай тадқиқотлар тезкорлик билан амалга оширилиб, натижада, целлюлозанинг табиий фибриллогенез жараёни бўйича аниқ ашёвий илмий далилларга эга бўлинди.

Куйида пахтанинг Ўзбекистонда узоқ вақт давомида етиштирилиб келинган узун толали 108-Ф навига оид микроскопик ва электронмикроскопик тадқиқот натижаларини баён қиламиз. Ўз ўрнида кўрсатиб ўтиш керакки, тадқиқотлар учун махсус, ғўза гуллашидан 10 кун ўтгандан бошлаб, то тўла етилгунча, ҳар 5 кунда (бутун вегетация даврида) тола намуналари олиниб, уларга маълум ишловлар берилгач, ёруғлик бинокуляр микроскопи (МБИ-6) ва электрон микроскоплари УЭМВ-100 ҳамда «ТЕСЛА»лар билан ҳар томонлама ўрганилган.

Ёруғлик микроскопида ўтказилган тадқиқотлар, нафақат пахта толасининг «ўсиш халқалари», шунингдек, унинг спиралли кўриниши вегетация даврида қандай ўзгариши, толанинг эни ва бошқа кўрсаткичлари шаклланиши билан боғлиқ маълумотларни олиш имконини беради. Масалан, ғўза гуллашидан то кўсак тўла очилгунга қадар даврда пахта толасининг эни ва бурама (спиралли) ярим узунлиги, ўсиш

халқалари билан бирга доим ўзгаришда бўлади. Хусусан, тола эни ва ярим спирали эни қийматлари, гуллашдан кейинги 30-кунда, максимум, яъни 22,6 ва 195 мкм га тенг бўлиши аниқланган. Шундан кейин, бу қийматлар маълум даражада камайиши ҳам мумкин.

Текширилган 108-Ф пахта нави учун толанинг тўла шаклланиб пишиб етиши, ғўза гуллашидан кейинги 60-кунга тўғри келади. Бу пайтда, микроскопик кузатишларни кўрсатишича, тола эни 19 мкм, унинг ярим спирали узунлиги эса 162 мкм гача ўзгариб, кейин бу қийматлар ўрта ҳисобда сақланиб қолар экан. Гуллашдан кейинги 10-кундан бошлаб, целлюлозанинг интенсив фотосинтези, толада ўсиш халқаларининг пайдо бўлиши жараёни бошланиши ҳам айнан ёруғлик микроскопи билан олиб борилган тадқиқотлар орқали аниқланган. Жумладан, пахта толасининг 20 кунлигида 10та кўндаланг «ўсиш халқаси», 25 кунликда -15, 20-30 ва ҳоказо миқдорда бўлиши аниқланган ҳам.

Кейинги микроскопик кузатишлар шундан далолат берадики, 50-кунлик пахта толаларида 40 та халқа ўрнига 37 та аниқланган ва бундан кейин янги халқалар ҳосил бўлиши умуман кузатилмаган. Натижада, шундай ҳулоса чиқариш мумкин ҳам, яъни пахта толасининг шаклланиши, аниқроғи халқасимон морфологик тузилишининг тугаш даври гуза гуллаганидан кейинги 45-50- кунларга тўғри келади. Эҳтимол, айнан шу кунларда целлюлоза табиий полимери-нинг синтез жараёни ҳам тугаса керак.

Куйида электрон микроскопия усули билан пахта толасини бутун ғўза етиштириш мавсуми вегетация давомида ўрганиш натижалари бўйича қисқа маълумотларни келтирамиз. Толалар ички тузилмаларини аниқлаш мақсадида комплекс усулларни қўлаб, электрон микроскопда кўриш учун, турли препаратлар тайёрланган. Уларга, жумладан, диспергациялаш (майдалаш, фрагментлаш), репликалаш (тузилма тасвирини бошқа юзага кўчириш), кўндаланг ва тола узунаси бўйича юпқа қирқимлар олиш, кислотали гидролиз ва бошқаларни кўрсатиб ўтиш мумкин. Албатта, мазкур препаратив усулларини амалга оширганда ультратовуш дезинтегратори, ультрамикротом ва бошқа техник воситалардан кенг фойдаланилганини ҳам таъкидлаш зарур.

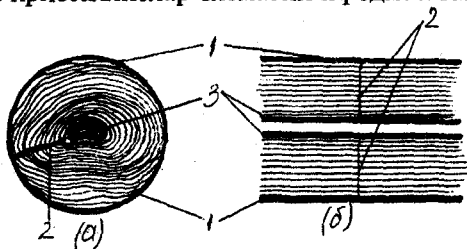
Электрон микроскопик тадқиқотлар натижасида шу нарса аниқланганки, пахта толасининг қаватсимон тузили-

ши- «ўсиш халқалари» узун, ипсимон шаклдаги, «микрo-фибрилла» ва шунга ўхшаш номдаги хилма-хил структуравий унсурлардан ташкил топар экан. Ҳар бир халқа, ўз навбатида, анча юпқа бир неча халқачалардан иборат бўлиб, халқачалар эса фибрилляр тузилмаларни бир-бири билан тартибли жипслашишидан ҳосил бўлар экан.

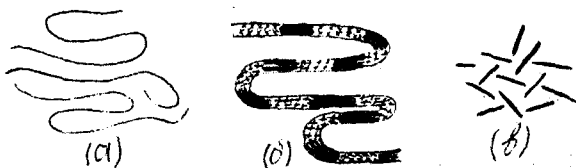
Дарҳақиқат, ғўза гуллашидан 10-15 кун ўтгач, тола ва унинг таркиб-тузилмаси интенсив равишда шакллана бошлар экан. Бу дегани - целлюлоза (табиий полимер) макромолекулалари, улар асосида, фибрилляр тузилма ва бутун морфологик унсурлар тола ичида вужудга кела бошлайди демакдир. Маълум бўлишича, энг зич фибрилляр тузилма айнан 35-кунлик пахта толасида кузатилади. Электронмикроскопик тадқиқотлар билан яна шу нарса ҳам аниқланганки, целлюлозанинг қаватсимон морфологик тузилмаси тола кундаланг кесимининг жуда катта қисмини эгаллаб, асосан, толанинг иккиламчи деворини ташкил этар экан. Ундан кейин, ўчламчи девор ва, ниҳоят, марказий канал «(бўшлиқ) жойлашган бўлади». Пахта толасининг ташқи сирти-бирламчи девор ҳисобланади. Шунини алоҳида таъкидлаш жоизки, пахта толасининг бирламчи ва учламчи деворчалари анча юпқа (мкм атрофида) бўлиб, бироқ ўзига хос фибрилляр тузилишга эгадирлар.

Ёруғлик ва электрон микроскопия усуллари билан ўтказилган турли хил кузатувлар натижасига кўра, қуйидагича илмий мулоҳаза юритиш ҳам мумкин: пахта толаси ичида, целлюлозанинг табиий фотосинтез жараёни ва унинг занжирсимон макромолекулаларини ҳосил бўлиши билан бирга, бир вақтнинг ўзида, фибрилляр тузилмалар ҳамда улар асосида тола ички қаватлари («ўсиш халқалари») ҳам пайдо бўлади. Юқорида таъкидлагандек, ҳар бир кеча кундузда битта халқа ҳосил бўлади ва бу жараён ғўза гуллашидан кейинги 45-50 кунгача давом этади. Бунда толанинг ташқи кўриниши ҳам шаклланишида давом этади ва тўла етилиб пишган 108-Ф пахта толасида, жами 37 та ўсиш халқаси мавжудлиги аниқланган (тез пишар бошқа навлар ва Миср пахта толаси халқалар сонига нисбатан анча кўп). 46-расмда пахта толаси кундаланг ва тола узунаси кесмалари ҳамда тола иккиламчи девор таркибидаги «ўсиш халқалари» схемаси кўрсатилган. Дарҳақиқат, пахта толасининг асосий қисмини халқасимон (қават-қават) тузилишдаги иккиламчи девор ташкил қилар экан. Бу илмий кашфиёт, албатта.

Шуни ҳам таъкидлаш жоизки, толанинг қатламли морфологик тузилмасини вужудга келишида асосий - энг бошланғич элемент «микрофибрилла» ҳисобланади. Электрон микроскопик тадқиқотлар натижаларига кўра, у ингичка ипсимон шаклда, ички нозик тузилиши бўйича бир жинсли (бир хил) эмас. Унда аморф ва кристалл фазалар маълум кетма-кетликда такрорланиб туради. Пахта целлюлозасини кислотали гидролизлаб, электрон микроскопида кўрилганда, айнан анизодиаметрик (300 дан 1200 А) кристаллитлар, яъни микрофибрилланинг юқори тартибли қисмлари яққол кўзга ташланади. 47-расмда микрофибрилланинг умумий кўриниши, ички нозик тузилмаси ва кристаллитлар схематик ифодаланган.



46-расм. Пахта толасининг кўндаланг (А) ва узунасига (Б) олинган кесма (қирқим)лари ёруғлик микрофотографияси:
1-тола бирламчи девори, 2-иккиламчи девор қатлам (қават)ли тузилмалари, 3-учламчи девор ва марказий бўшлиқ («канал»).



47-расм. Пахта целлюлозасининг морфологик тузилмалари:
(А) микрофибриллаларнинг умумий кўриниши; (Б). Микрофибрилла ички тузилмаси (аморф ва кристалл қисмлардан иборат); (Б') гидролизланган целлюлоза кристаллитлари.

Ниҳоят, хулоса қилиб таъкидлаш мумкинки, электрон микроскопия усуллари воситасида табиий полимер моддаси-целлюлозанинг табиий шароитда фибриллогенези бўйича бевосита ашъевий далиллар олинган. Хусусан, пахта толасининг турли хил морфологик тузилмалари аниқланган. Бу каби маълумотлар целлюлозани кимёвий модификациялаш ёки унинг турли хил ҳосилаларини қайта ишлаш учун жуда ҳам асқотади.

Семинар машгулотлари мавзулари

1. Кристалл ва морфологик тузилмалар.
2. Дифракция ходисаси ва унинг илмий асослари.
3. Рентген ва электрон дифракцияси усуллари ва улардан амалда фойдаланиш.
4. Ёруғлик микроскопияси.
5. Электрон микроскопия усули.

Таянч илмий ибора ва атамалар

Аморф тузилма ; Кристалл тузилиш, кристалл панжара, морфологик тузилмалар: нанозаррача микрофибрилла, фибрилла, макрофибрилла, глобула ва бошқалар; монокристалл; нур ёки электронлар дифракцияси; нур тўлқин узунлиги, частотаси ва ёрқинлик даражаси; рентгенография, электронграфия, нейтронография ва ҳоказо усуллар; оптик зичлик, электрон зичлик; поликристаллик; рентгенограмма кўринишлари: дебаеграмма, лауэграмма ва бошқалар; учламчи тартиб; микроскоп (заррабин); ёруғлик ва электрон микроскопия усуллари; окуляр, объектив, конденсор ва ҳоказо оптик линзалар; монокуляр ва бинокуляр микроскоплар; ёритувчи, эмиссияли, растрали электрон микроскоп турлари; ажратиш қобилияти; катталаштириш имконияти; ўсиш халқалари; пахта толасининг бирламчи, иккиламчи ва учламчи деворлари; фибрилляр морфологик тузилмалар.

Билим назорати учун рейтинг саволлар

1. Кристалломорфологик тузилмалар тўғрисида нималарни биласиз? Улар ўртасида умумийлик ва фарқ нималардан иборат?
2. Нанозаррача, «Глобула», «фибрилла», «монокристалл» ва бошқа тушунчаларга тавсиф беринг.
3. Нур ёки электрон дифракцияси хусусида нима биласиз? Бу ходисадан амалда қандай фойдаланилади?
4. Рентген ва электрон дифракцияси усулларининг илмий асослари ва моҳияти тўғрисида маълумот беринг.
5. Дифракция усулидан амалда фойдаланишда, асосан, қандай қонун ифодаси кўп ишлатилади? d_{hkl} нима?
6. Ёруғлик микроскопия усули тўғрисида нима биласиз?
7. Электрон микроскопия усулининг афзалликлари нимада?

ФИЗИК-КИМЁВИЙ БИРЛИКЛАР ИФОДАЛАРИНИНГ ХАЛҚАРО СИСТЕМАСИ ВА АЙРИМ ФИЗИК- КИМЁВИЙ АТАМАЛАР ИЗОҲИ

11.1. Умумий тушунчалар

Ҳар қандай таҳлил ёки тадқиқ ишларидан кейин, олинган тажрибалар натижасига кўра, модда ёки муайян системанинг физик-кимёвий хоссалари маълум бирликларда ифодаланади. Уларнинг ҳар бири ўзига хос ўлчамга эга, албатта. Масалан, зичлик (г/см^{-3}), ҳарорат (Цельсий- $^{\circ}\text{C}$ ёки Кельвин- K) ва бошқаларни кўрсатиш мумкин.

Илмий-техник тадқиқот ишларида, шунингдек, турли моддалар таҳлилида олинган маълумотлар ифодасида чалкашликлар бўлишини олдини олиш мақсадида халқаро миқёсда физик-кимёвий кўрсаткич ва катталиклар ифодаланиши келишиб олинган. Махсус тизим ҳам мавжуд. Жумладан, ҳозирги замон бирликлар тизими (SI-systeme international) ҳар хил ўлчам ва оғирликлар бўйича 1960 йилда ўтказилган халқаро анжуманда қабул қилинган бўлиб, шундан кейинги бир қатор конференцияларда тартибга солинган ҳам.

Ҳозирги даврда амалда қўлланилаётган халқаро бирликлар тизими, таъкидлаш жоизки, ўтган муайян катта вақт оралиғида синалган, шунингдек, расмийлаштирилган (норматив) кўплаб тартиб-қоидалар мажмуи деса ҳам бўлади. Фан-техниканинг бошқа соҳаларига қараганда, хусусан, кимё фани ва саноатнинг деярли барча йўналишларида модда таркиб-тузилмаси, ҳамда физик-кимёвий хоссаларни ўзгариши муқаррар бўлади. Шундай пайтда, сўзсиз, ҳам моддани, ҳам амалга ошган кимёвий реакция ёки жараённинг физик-кимёвий кўрсаткичларини аниқ ифодалаш зарурати туғилади. Айнан шундай бирликларнинг халқаро тизими мавжудлиги муҳим роль ўйнашини алоҳида қайд қилиш керак.

Ҳар бир иқтидорли ўқувчи-талаба ёки ёш мутахассис, физик-кимёга тегишли илмий-техник ибора ва атамалар моҳиятларини чуқур англаб олиши муҳим аҳамиятга эга. Шунинг учун ҳам мазкур соҳа бўйича зарур маълумотлар берилишини мақсадга мувофиқ ҳисоблаб, қуйида энг муҳим

берилишини мақсадга мувофиқ ҳисоблаб, қуйида энг муҳим физик-кимёвий бирликлар ифодаларини, шу билан бирга, бир қатор илмий атамалар изоҳини келтирдик.

11.2. Муҳим физик-кимёвий бирликлар

Физик катталиклар мажмуини, одатда, бирликлар системаси (тизими) дейиш мумкин. Муайян системага таълуқли ва, шартли ҳолда, бир-биридан фарқланувчи физик-катталиклар асосий система бирликларини содир этади. Буни 8-жадвалдан яққол кўрса бўлади.

8 - жадвал

Халқаро система (SI) асосий бирликларининг номи ва ифодаланиши

№: т.р	Физик катталиклар	Бирлик номи	Символи	Белгиланиши	
				Ўзбекча	халқаро
1.	Вақт	секунд	τ, t	S	s
2.	Узунлик	метр	l	m	m
3.	молда миқдори	мол	M	Mol	mol
4.	масса (вазн)	килограмм	KG	kg	kg
5.	нур кучи	кандела	C	kd	cd
6.	термодинамик ҳарорат	кельвин	T	K	K
7.	электр токи	ампер	J	A	A

9-жадвалда бир қатор физик ва физик-кимёвий катталиклар ифодаси ҳамда уларнинг бирликлари кўрсатилган.

9 - жадвал

Бир қатор муҳим физик ва физик-кимёвий катталиклар ва уларнинг бирликлари

Т.р NN	Катталик номи	Ифодаси	Бирлик		
			Номланиши	ифодаланиши	
				Ўзбекча	халқаро
1	2	3	4	5	6
1.	Адсорбция (юза концентрацияси)	Γ	см^2 га тўғри келади	$\text{mol}/\text{см}^2$	$\text{mol}/\text{см}^2$
2.	Солиштирма адсорбция	g	$g/\text{см}^2$ тўғри келадиган mol	$\text{mol}/g.\text{см}^2$	$\text{mol}/g.c$ m^2
3.	Вақт	τ, t	Секунд	s	s
4.	Баландлик	h	Метр	m	m
5.	Динамик қовуш-қоқлик	η	паскал-секунд	Pa.s	Pa.s

6.	Босим	p	Паскал	Pa	Pa
7.	Диаметр	d	Метр	m	m
8.	Дипол моменти	μ	кулон- метр	K \cdot m	C.m
9.	Узунлик	l	Метр	M	m
10	Тўлқин узунлиги	λ	сантиметр, пикометр (10^{-12} м)	sm, pm	cm, pm
11.	Ионли нурла- нишнинг юги- лиш дозаси	D	Грей	Gr	Gy
12.	Электр заряди	Q	кулон	Kl	C
13.	Электрон заряди	e	кулон	Kl	C
14.	Эритманинг ион кучи	I	килограммга мол	mol/kg	mol/kg
15.	Модда (V) мик- дори	m_v	мол	mol	mol
16.	Иссиклик мик- дори	Q	джоул	j	j
17.	Электр микдори	Q,q	кулон	Kl	C
18.	Реакция тезлиги константаси	K	см ⁻¹ (1-артибли), мол.секундга литр(2- тартибли)	s ⁻¹ , L/(mol.s)	s ⁻¹ L/(mol.s)
19.	Кимёвий муво- занат константа- си	K	мувозанатни содир этувчи- лар сонига боғлиқ	--	--
20.	В модданинг молял концен- трацияси	$C_m(V)$	мол килограмм- га	mol/kg	MOL/K G
21.	В модданинг моляр концен- трацияси	C_v ёки $C(V)$	мол литрга	mol/l	mol/L
22.	В модда масса (миқдор) кон- центрацияси	ρ_v , δ_v	грамм литрга	g/l	g/L
23.	В модда эквива- лентларининг моляр концен- трацияси	$C_{эк}(V)$	мол литрга	mol/l	mol/L
24.	Диффузия ко- эффициенти	D	метр квадрат секундга	m ² /s	m ² /c
25.	Кутбланиш ко- эффициенти	α	сантиметр куби	sm ³	cm ³
26.	Масса	m	килограмм	kg	kg
27.	В модда моляр	M_v	грамм молга	g/mol	g/mol

	массаси				
28.	Электр кучланиши	U	вольт	v	v
29.	Электр майдони кучланиши	E	вольт метрга	v/m	v/m
30.	Сирт таранглиги	σ	ньютон метрга	N/M	N/M
31.	Ҳажм	V	метр куб, литр (10^{-3} м^3)	$\text{м}^3, \text{L}$	$\text{м}^3, \text{L}$
32.	Моляр ҳажм	Vn	литр молга	l/mol	L/mol
33.	Солиштира ҳажм	Vm,v	литр килограмма	l/kg	L/kg
34.	Зичлик	ρ	грамм сантиметр кубга	$\text{g}/\text{см}^3$	$\text{g}/\text{см}^3$
35.	Майдон	S,A	метр квадрат	м^2	M^2
36.	Ионлар ҳаракатчанглиги	i	метр квадрат вольт секундга	$\text{м}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	$\text{м}^2/(\text{V}\cdot\text{c})$
37.	Кимёвий потенциал	μ	джоул молга	j/mol	j/mol
38.	Электр потенциалли	V, ϕ	вольт	V	V
39.	Моляр ўтказувчанлик	Lm	сименс-метр квадрати молга	$\text{Sm}\cdot\text{м}^2/\text{mol}$	$\text{S}\cdot\text{м}^2/\text{mol}$
40.	Солиштира электр ўтказувчанлик	σ, ϕ	сименс метрга	Sm/m	S/m
41.	Иш	W	джоул	J	J
42.	Моляр рефракция	Rn	кулон-метр квадрати ватт молга	$\text{Kl}\cdot\text{м}^2/(\text{V}\cdot\text{mol})$	$\text{c}\cdot\text{м}^2/(\text{v}\cdot\text{mol})$
43.	Куч	F,P	Ньютон	N	N
44.	Ток кучи	I	ампер	A	A
45.	Тўғри чизиқли тезлик	v	метр секундга	m/s	m/s
46.	Электр қаршилиги	R, r	ом	Om	Ω
47.	Оқувчанлик	ϕ, ψ	Паскал $^{-1}, \text{сек}^{-1}$	$\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$	$\text{Pa}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$
48.	Температура (ҳарорат)	T, t	Кельвин, целсий градуси	K, $^{\circ}\text{C}$	K, $^{\circ}\text{C}$
49.	Иссиқлик сифими	C	Джоул Келвинга	J/K	J/K
50.	Моляр иссиқлик сифим	Cn	Джоул мол-Келвинга	J/(mol.K)	J/mol.K
51.	Иссиқлик ўтказувчанлик	λ	ватт метр-Келвинга	Wt/(m.K)	W/(m.K)
52.	Частота	ν	Герц	Gz	Hz
53.	Энергия (кувват)	E	Джоул	J	J
54.	Ички энергия	U	Джоул	J	J
55.	Гиббс эркин	G	Джоул молга	J/mol	J/mol

	энергияси				
56.	Ионланиш энергияси	Ei	Джоул молга	J/mol	J/mol
57.	Энталпия	H	Джоул молга	J/mol	J/mol
58.	Энтропия	S	Джоул мол-Келвинга	J/(mol.K)	J/(mol.K)

Муайян бир кимёвий бирикма (ёки система, жараён бориши) сифати, физик-кимёвий кўрсаткичларини жадвалда келтирилган бирликларда ифодалаш қабул қилингандир. У ёки бу бирликнинг жаҳонда қабул қилинган халқаро ифодаси билан муайян мамлакат худудида фойдаланиш ўша халқ тилидаги ифодаси ҳам мавжуд. Мисол сифатида, солиштириш учун, ўзбек тилидаги ифодаси жадвалда берилган.

Лекин шуни алоҳида таъкидлаш зарурки, муайян бир илмий манбаа (китоб, мақола ёки ахборот матни)да, бир вақтнинг ўзида, ҳам ўзбекча (масалан, Ўзбекистонда), ҳам халқаро ифодаланишга йўл қўйиш мумкин эмас. Акс ҳолда, чалкашликлар келиб чиқиши муқаррар. Бир қатор машҳур олимлар номи билан кўп физик-кимёвий кўрсаткич ва бирликлар номланади, масалан, Ампер, Вольт, Жоул, Паскал, Келвин ва бошқалар шулар жумласига киради. Демак, мисол қилиб кўрсатилса, температурани Келвин, босимни Паскал, энергия (қувват)ни Джоул билан белгилашда олимлар номининг бошланғич ҳарфларини лотин шрифтида - ток кучини A(Ампер), кучланишни- V(Вольт), босимни- Pa(Паскал) каби кўринишларда ифодалаш керак бўлади.

Бир қатор хосса ёки кўрсаткичларнинг кичик ва катта қийматларидан амалда фойдаланиш зарур бўлади. Кичик қийматларда, худди жадвалда кўрсатилгандек, ифодалаш мақсадга мувофиқ, жумладан, энергия ёки иш бирлиги J (Джоул) ишлатилади. Шу билан биргаликда kJ (килоджоул) бўлиши ҳам мумкин. Бундан ташқари, таъкидлаш жоизки, айрим физик-кимёвий кўрсаткичлар икки ёки уч хил бирликларда ифодаланиши ҳам мумкин, яъни температура-⁰C ва K, ҳажм м³ ва Sm³, босим - Pa ва Atm. кабиларни кўрсатсак бўлади.

Шундай қилиб, юқорида модда (ёки маҳсулот, жисм, материал ва бошқа)лар, ҳамда муайян унсурлар тизимини характерлайдиган муҳим физик-кимёвий кўрсаткичлар бирликлари ифодаланган. Улардан амалда фойдаланганда, муайян

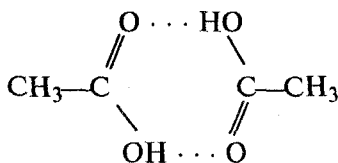
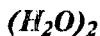
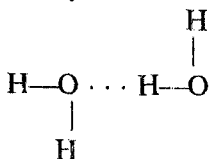
физик-кимёвий бирликлар замон талабида тўғри ифодаланганда, нафақат турли чалкашликлар олди олинади, шунингдек, бундай маълумот муҳим илмий ва амалий аҳамият касб этади ҳам.

11.3. Физик-кимёвий хоссаларни ифодалайдиган айрим илмий атамалар изоҳи.

1. **Абсолют қиймат** - мутлоқ қиймат.
2. **Аккумуляция** - жамлаш, энергияни йиғиш.
3. **Аллотропия** - бир қатор кимёвий элементларга хос хусусият, яъни таркибан бирхил, лекин турли миқдордаги атомлардан иборат моддалар содир бўлиши, масалан, оксиген (O)нинг кислород (O₂) ва озон (O₃) газларини ҳосил бўлиши.
4. **Амфотерлик** - айрим кимёвий моддаларнинг шароитга боғлиқ ҳолда кислотали ёки асосли (ишқорли) хоссаларни намоён этиш хусусияти.
5. **Анализ** - таҳлил, анализ.
6. **Анион** - манфий зарядли ион.
7. **Аномалия** - белгиланган меъёр (маром, даража) дан четлашиш, аномал ҳодиса.
8. **Ассоциат** - уюшма, бирлашма, мураккаб таркиб-тузилмали бирикма.
9. **Ассоциатланиш** - уюшиш, бирлашиш жараёни.
10. **Атмосфера** - Ер ҳаво қобиғи, жами массаси 5,15*10¹⁵ т, табиатан таркибини 78,8 фоиз азот (нитроген), 20-21%кислород(оксиген)ва қолгани инерт (аргон, гелий ва бошқа) газлар ташкил қилади.
11. **Атом** - кимёвий бўлинмайдиган энг кичик элемент заррачаси. У фақат физик омиллар таъсирида парчаланиш, яъни ядровий бўлиниши мумкин.
12. **Аэрозол** - қаттиқ ёки суюқ модда заррачаларининг газлар билан ҳосил қиладиган муаллақ ҳолатидаги аралашмаси. Табиий аэрозолга туман ёки булутни мисол қилиб кўрсатиш мумкин. Парфюмерия маҳсулотлари орасида кўплаб аэрозолларни учаритиш мумкин.
13. **Барометр** - босим ўлчагич асбоб.
14. **Баланс** - тенг, мувозанат ҳолат.
15. **Босим** - муайян модда заррачаларининг бирор бир жисм сиртига кўрсатадиган таъсир кучи, Pa (Паскал), атм (атмосфера) ҳамда сим. уст. мм бирликларда ифодаланади (1 атм.=101325 Pa=760 мм сим.уст.)
16. **Валентлик** - кимёвий элементни характерлайдиган физик-кимёвий кўрсаткич бўлиб, валентлик деганда айнан бир атом бошқа атомлар билан кимёвий боғланган ҳолатлардаги электронлар жуфтлиги тушинилади. Бошқача ифодаланса, муайян

элемент атомининг қўшни атомлар билан кимёвий боғланишнинг миқдорий даражасини белгилайдиган кўрсаткич, масалан, Н-1, О-2, Al-3 валентликда бўлади ва ҳоказо.

17. **Вариант** - тур, хил, нав.
18. **Водород боғланиш** - кимёвий боғланишнинг ўзига хос бир тури бўлиб, у молекулалар аро ва айрим модда молекулалари ичида, Н атоми воситасида ҳосил бўлиши мумкин. У, одатда, нуқталар билан тасвирланади (ковалент боғланишга караганда 15-20 марта кичик) қийматда, масалан, =O...H - кўринишда. Мисол сифатида, сув ёки сирка кислота димерининг ҳосил бўлишида намоён бўлади:



19. **Гальванотехника** - Италиялик олим Гальвани номи билан аталадиган, электротехникада, тузлар эритмасидан электр токини ўтказиб, металл буюм, ёки машина - механизм қисмини металл билан қоплаш соҳаси.
20. **Гетероген ва гомоген система** - чегара сиртлари бўлган, физик-кимёвий кўрсаткичлари ҳар хил, шунингдек, бошқа хоссалари билан ҳам фарқланадиган фазалардан иборат (гетероген); чегара сиртлар булмаган бир жинсли (гомоген) системалар, (масалан, коллоид ва чин эритмалар).
21. **Гигрометр** - намлик ўлчагич асбоби.
22. **Гипотеза** - илмий фараз, ғоя.
23. **Градиент** - физик-кимёвий кўрсаткич, градиент.
24. **Деградация** - бузилиш, айниш. Кўпинча ер (тупроқ) сифатига нисбатан ишлатиладиган экологик тушунча.
25. **Денудация** - табиий минерал жинсларнинг турли омиллар сабаб емирилиши. Туб маъноси - очилиб қолиш.
26. **Дефляция** - асосан, шамол таъсирида табиий унсурларнинг ўзгариши, нураши.
27. **Дивергенция** - айрилиш, ажралиш, модда (маҳсулот)ларнинг ўзига хос бўлган айрим таркибий қисмларга бўлиниш жараёни.
28. **Диссоциация** - бирор суюқлик (эритувчи) да муайян кимёвий бирикма (туз, кислота, ишқор ва бошқа)нинг ионлар (катион ва анион) га ажралиш жараёни.
29. **Диффузия** - муайян муҳит (суюқ ёки газ) да иссиқлик ҳаракати

- натижасида модда заррачаларининг бир текис тарқалиб, пировард-натижада, мавжуд хажмининг ҳар бир нуқтасида улар концентрациясининг тенглашиши кўзатиладиган жараён
30. **Ёниш** - жуда қисқа вақт орасида модданинг тўла оксидланиши. Бундай жараён натижасида катта миқдорда иссиқлик ажралиб чиқиб, атрофга нур таратилиши кузатилади.
 31. **Зичлик** - муайян модда (жисм, ҳар хил аралашма)ларнинг асосий физик-кимёвий кўрсаткичи бўлиб, энг кичик модда заррачалари: молекула, атом, ион ва шунга ўхшашларнинг ўзаро жойлашишида содир бўладиган бўшлиқлар даражасини ифодалайди. Шунингдек, унга «модданинг ҳажм бирлигидаги массаси» деб ҳам қаралади, ўлчов бирлиги $г/см^3$.
 32. **Изобара** - босим чизиғи, яъни муайян кимёвий системанинг турғун босим, лекин вақт ёки ҳароратга боғлиқ равишда, физик-кимёвий ўзгаришининг график ифодаси.
 33. **Изомерия** - органик бирикмаларнинг бир хил таркиб ва молекуляр массасига эга бўлган, лекин турлича тузилиш ва хоссаларда намоён бўлиши.
 34. **Изоморфизм** - кимёвий таркиби бир-бирига ўхшаш бўлган моддаларнинг бир хил кўриниш (шакл)да кристаллик ҳолатлари.
 35. **Изотерма** - ҳарорат чизиғи, муайян вақт ва босим қийматлари оралигида, лекин турғун температурада амалга ошадиган физик-кимёвий жараённинг график ифодаси.
 36. **Изотоплар** - атом массалари ҳар хил, протонлари бир хил, лекин турли миқдордаги нейтронларга эга бўлган кимёвий элемент турлари: табиатда кўплаб учрайди, шу жумладан радиоизотоплар.
 37. **Индикаторлар** - муайян суюқликнинг кислотали ёки ишқорли мухити (рН кўрсаткичи) ни аниқлайдиган бирикмалар. Улар асосан органик моддалардан тайёрланилади.
 38. **Интенсив** - жадал, кимёвий реакция ёки жараённинг бажарилиш вақти билан боғлиқ тушунча.
 39. **Ионлар** - кимёвий модданинг бирор суюқликда эриши билан ҳосил бўладиган мусбат ва манфий зарядли жуда кичик заррачалари. Мусбат зарядлиси - «катион», манфий - «анион» деб аталади.
 40. **Ионли боғланиш** - электрманфийлик хоссаси турлича бўлган атомлар ёки атомлар гуруҳлари ўртасидаги боғланиш, масалан, натрий хлорид (ош тузи) молекуласидаги натрий катиони (Na^+) ва хлор аниони (Cl^-) орасидаги боғланиш.
 41. **Катализ** - амалга ошган кимёвий реакция ёки жараёнда ўзгармайдиган, лекин реакция (жараён)ни тезлатувчи моддалар ҳақида ҳамда каталитик ўзгаришларни ўрганадиган физик-кимёнинг бир булими.

42. **Катион** - мусбат зарядли ион (эриганда эркин ҳолда ҳосил бўладиган модда заррачаси).
43. **Кимёвий модда** - молекулалари бир хил ёки ҳар хил элемент атомларидан ташкил топган бирикма, масалан, кислород гази (O_2), озон (O_3), карбонат ангидриди (CO_2), сув (H_2O), ош тузи ($NaCl$), сирка кислотаси (CH_3COOH), этил спирти (C_2H_5OH) ва ҳоказолар.
44. **Кимёвий мувозанат** - икки ёқлама, яъни «тўғри» ва «тескари» йуналишларда борадиган кимёвий реакцияларнинг тезлиги ёки бошқа кўрсаткичлари бир хил даражада бўлган ҳолат. Одатда, у «мувозанат константаси» деб аталадиган кўрсаткич (K) қиймати билан ифодаланади. Мисол учун, $K=1$ бўлганда кимёвий мувозанат вужудга келади.
45. **Компонент** - таркибий қисм, унсур.
46. **Конденсация** - сув буғи ва бошқа бир қатор газларнинг суюқ ҳолатга ўтиш жараёни.
47. **Крекинг** - нефтни қайта ишлаш («ҳайдаш») заводларида қўлланиладиган технологик жараён. Мазкур усул билан бензин, керосин, дизел ёнилғиси ва бошқа кўплаб модда ва маҳсулотлар ажратиб олинади. Крекинг жараёнининг термик ва каталитик турлари мавжуд бўлиб, уларнинг ҳар иккаласидан ҳам амалда кенг фойдаланилади.
48. **Кристалл** - модда(жисм) ички тузилишининг юқори даражада тартибли ҳолати, масалан, карбоннинг кристаллик тузилмадаги бирикмаси — олмосни кўрсатиш мумкин.
49. **Критерий** - меъзон, ягона ўлчов.
50. **Макро** - катта, улкан, жуда юқори даража.
51. **Максимум** - энг кўп, энг юқори, энг катта қиймат.
52. **Масса** - вазн, оғирлик, масса.
53. **Масштаб** - миқёс, каррали ўлчам.
54. **Материал** - модда, маҳсулот, маълумот (ахборот), материал.
55. **Метод** - усул, услуб, метод.
56. **Миграция** - кўчиш, кўчиб ўтиш, ўрнини ўзгартириш.
57. **Микро** - жуда ҳам кичик, жуда оз миқдорда, жуда ҳам кам даражада, микро.
58. **Минимум** - ниҳоятда кам, оз миқдор; жуда паст даражадаги қиймат.
59. **Молекула** - муайян модданинг барча кимёвий хоссаларини ўзида намоён этадиган энг кичик заррача, ўзига хос таркиб ва тузилмага эга.
60. **Мониторинг** - муайян табиий унсур (муҳит), масалан, ҳаво (атмосфера), сув ҳавзаси, ер сатҳи - ҳудуд, шунингдек, уларни ташкил қиладиган маълум бир тур ўсимлик дунёси, ҳайвонот олами, табиий минерал манбаа ҳолатини, сифат ва миқдор кўрсаткичларини узлуксиз назорат қилиш, таҳлил қилиб

- баҳолаш ва олинган маълумотлар асосида керакли чоратадбирлар белгилаш, аҳволни яхшилаш йўлларини ишлаб чиқиш ягона яхлит тизими (экокимёвий мониторинг).
61. **Нейтрон** - элементлар атомлари ядросида мавжуд бўлган, электрон массасининг 1838,6 қисмига тенг, зарядсиз бўлган элементар заррача. Уни 1932 йилда Ж.Чедвиг кашф этган, ядровий реакцияларда муҳим ўрин тутди.
 62. **Оптимал** - энг мақбул, энг мувофиқ, энг ўнғай, оптимал.
 63. **Арогеноз** - тоғларнинг ҳосил бўлиш жараёни.
 64. **Парник эффекти** - «ҳаво димиқиши». Ер юзида мавжуд транспорт, энергетик, турли техник воситалар ва ишлаб чиқариш корхоналари фаолияти натижасида атрофга чиқариб ташланаётган қизиган ҳолдаги газ, газсимон бирикмалар таъсирида юзага келган экокимёвий муаммо.
 65. **Плазма** - техника соҳасида: тўла ионланган газ моддаси (қуюқ қонга ўхшаш).
 66. **Полимерлар** - занжирсимон тузилишдаги макромолекулалардан ташкил топган органик бирикмалар. Уларнинг табиий (целлюлоза, каучук ва бошқа), синтетик (полиэтилен, полистирол, полихлорвинил ва ҳоказо) ва сунъий (вискоза, ацетат целлюлоза ва шунга ўхшаш) турлари мавжуд.
 67. **Полиметалли маъданлар** - таркибида жуда кўплаб металларни тутган табиий минерал жинслар.
 68. **Полипептидлар** - аминокислоталар молекулаларининг ўзаро бирикиб ҳосил қиладиган тўғри чизиқли тузилишдаги оқсил бирикмалари (табиий полимерлар).
 69. **Протон** - грекча «протос» - «биринчи» деган сўз бўлиб, ҳар қандай кимёвий элемент атоми ядросидаги мусбат зарядли, электрон массасидан 1838 марта катта $1,6726425 \cdot 10^{-24}$ г бўлган элементар заррача.
 70. **Процесс** - жараён, процесс.
 71. **Радияция** - нур ва энергиянинг сочилиши, таралиши (физик кўрсаткич).
 72. **Радикал** - жуфтланмаган (тоқ) электронни тутувчи, кимёвий фаол атом ёки атомлар гуруҳи. Мисол учун, сувга кучли нур таъсир этганда водород ва гидроксил радикаллари (H^* ва OH^*) ҳосил бўлади.
 73. **Реакция** - таъсирлашиш, кимёвий ўзгариш жараёни.
 74. **Реформинг** - нефтни қайта ишлайдиган корхоналарда қўлланадиган жараёнлардан бири, масалан, бензин олиш пайтида маълум босим остида, катализатор иштирокида водород билан айрим маҳсулотларни тўйинтириш (гидрогенлаш) жараёни.
 75. **Секунд** - сония.
 76. **Силикатлар** - таркибида нисбатан кўп SiO_2 бўлган, шу билан

биргаликда, бошқа оксид (CaO , Al_2O_3 , Na_2O ва бошқа)лар бўлган минерал чўкинди жинслар. Шиша саноати учун хом ашё вазифасини ўтайди.

77. **Синтез** - кимёвий реакция натижасида янги бирикма ҳосил қилиш.
78. **Сирт ҳодисалари** - суюқ ёки қаттиқ жисм юза сирти, ҳамда фазалар чегарасида амалга ошадиган сорбция, диффузия, коррозия ва шунга ўхшаш жараёнлар.
79. **Сифат анализи** - анализ усуларининг бир тури. Бунда таҳлил қилинадиган муайян бирикма ёки аралашма таркиби аниқланилади, масалан, эритма таркибидаги катион, анион ва бошқа заррачаларни топиш.
80. **Смог** - қурумли туман, тутунли аэрозол.
81. **Сорбция** - шимилиш, ютилиш жараёнлари. Агар мазкур жараён муайян модда (жисм) юза сиртида амалга ошса - «адсорбция», бутун ҳажмда «абсорбция» деб аталади. Сорбция жараёнининг акси «десорбция» дейилади.
82. **Стабил** - барқарор, ўзгармас, бир хил тарзда бўлиш.
83. **Стандартлаш** - фан, илмий-тадқиқот, ишлаб чиқариш, техника, технология ва иқтисодиёт соҳаларида такрорланиб турадиган масала (вазифа)лар ечимини оптимал даража ва кўрсаткичларини тартибга солиш, андозалаш, шунингдек, тайёр маҳсулотлар сифат-миқдор кўрсаткичлари ҳамда уларни ишлаб чиқариш, ишлатилиши коидаларини белгилаш.
84. **Структура** - тузилма, структура.
85. **Сублиматланиш** - модданинг қаттиқ ҳолатдан, суюқланмасдан, тўғридан-тўғри бевосита газ (буғ) ҳолатига ўтиши, масалан, йод кристаллининг буғланиши.
86. **Суспезиялар** - суюқлик муҳитида бир текис тарқалиб, катталиги 1 мкм (10^{-4} см) лик заррачалардан ташкил топган гетероген системалар, мисол қилиб, лойқа сув, қаттиқ зардоби ва шунга ўхшашларни кўрсатиш мумкин.
87. **Температура** - ҳарорат, иссиқ-совуқ даражасини белгилайдиган физик- кимёвий кўрсаткич, Цельсий ($^{\circ}\text{C}$) ва Келвин (K) шкалаларида бирлиги ифодаланади.
88. **Технология** - лотинча «Технос» - ҳунар, маҳорат, санъат, амалга ошира билиш маъноларини англатади. Муайян модда (маҳсулот, жисм, материал ва бошқа)га ишлов бериш усуллари ёки турли босқичли ишлар мажмуи.
89. **Трансгрессия** - денгиз ва океан сувларининг кўтарилиб, қирғоғидан тошиб, ён бағридаги қуруқликларни сув босиши.
90. **Трансформация** - бошқача тузилиш, шаклга ўтиш, ўзгариш жараёни. Масалан, маълум бир физик омил таъсирида модда тузилмаси, кўринишининг тубдан ўзгариши. Энг оддий мисол, температура ортиши билан муайян бир қаттиқ жисмнинг

суюқланиши.

91. **Тупроқ эрозияси** - сув, шамол ва бошқа турли омиллар сабаб, ернинг унумли қатлами (тупроқ)нинг бузилиши, емирилиши.
92. **Утилизация** - ишлаб чиқариш корхоналари, ҳамда одамларнинг кундалик ҳаёти-фаолияти натижасида ҳосил бўладиган бир қатор чиқинди моддалардан қайта фойдаланиш.
93. **Фаза** - маълум бир модданинг физик-кимёвий ҳолати, тузилиш даражаси. Масалан, бир идишда 0°C да сув, муз ва уларнинг буғлари бўлган ҳолат - айнан 3 фазали системадир.
94. **Факт** - далил, аниқ бир нарса, ашъёвий маълумот.
95. **Филтрлаш** - модда, маҳсулот, материал каби турли хил воситалар орқали муайян бир суюқликни ҳар хил гетероген аралашмалардан тозалаш жараёни. Бунга мисол қилиб кум воситасида лойқа сувни тиниқлатиш. Филтр материаллари табиий ва сунъий бўлиши мумкин.
96. **Форма** - шакл, кўриниш, тарз.
97. **Фотолиз** - ултрабинафша ёки бошқа кучли нур таъсирида муайян бир кимёвий бирикмани ташкил этувчи қисмларга парчаланиш жараёни.
98. **Фотосинтез** - табиий унсурларда, кўёш нури ва энергияси таъсирида, оддий моддалар асосида анча мураккаб органик бирикмаларнинг ҳосил бўлиши, масалан, ўсимликларда кетадиган реакция: $6\text{CO}_2 + 6\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{O}_2$. Бунда карбонат ангидриди ва сувдан қанд моддаси (глюкоза), ҳамда соф кислород гази синтез бўлади.
99. **Экзоген жараёнлар** - лотинча «эксо» - ташқи, «генес» - яратилган дегани. Мисол қилиб, ернинг ташқи қаттиқ қавати (литосфера)да турли органик ва анорганик унсурларнинг пайдо бўлиши, уларнинг хилма-хил биогеокимёвий ўзгаришларга учраш жараёнларини кўрсатиш мумкин.
100. **Экстракция** - маълум табиий унсур (ёки аралашма)дан муайян бир кимёвий модда (лар)ни суюқлик таъсирида ажратиб олиш, масалан, сув ёки бирор бир органик эритувчи билан муайян ўсимлик таркибидаги шифобахш бирикмаларни ажратиб олиш. Шунингдек, маълум суюқлик воситасида турли аралашмалардан аниқ бир таркиб-тузилмадаги кимёвий моддани соф ҳолда олиш жараёни.
101. **Электрманфийлик** - кимёвий элементларга хос бўлган физик-кимёвий кўрсаткич, бирор элемент атомининг ўзига электрон бириктира олиш қобилияти, масалан, сув молекуласи айнан кислород атомининг 2 та водород атомидан 1 тадан электронни ўзига бириктириши билан содир бўлади, яъни $\text{H}:\text{O}:\text{H}$.
102. **Электролиз** - электр токи таъсирида нисбатан мураккаб кимёвий модданинг ташкил этувчи оддий унсурларга парчаланиши, жумладан, сувнинг водород ва кислород газларига ажралиш

жараёни.

103. **Электрон** - массаси $0,9109534 \cdot 10^{-27}$ г, заряди $1,6021892 \cdot 10^{-19}$ Кулон бўлган элементар заррача. Барча элемент атомларида мавжуд бўлган, манфий зарядли заррачалар. Электр токи айнан электронлар оқимидан иборат.
104. **Эндоген жараёнлар** - Ер ички қисми (ядро, магма) энергияси туфайли амалга ошадиган физик, физик-кимёвий ва кимёвий, шунингдек, узоқ геологик даврларда амалга ошган геохимёвий жараёнлар. Ана шундай жараёнлар сабаб, ерости қатламларида тектоник ҳаракат, вулқон отишлари, ер кўчиши ва ҳоказо ер усти манзараси (ландшафти) ўзгаришлари кузатишган.
105. **Энтропия** - муайян модда ёки системанинг фойдасиз энергияси даражасини белгилайдиган физик-кимёвий ҳолат функцияси.
106. **Эритмалар** - 2 ва ундан ортиқ кимёвий модда майда заррачалари (молекула ёки ионлар)нинг ўзаро бир текис аралашиб, ҳосил қилган суяқ ҳолдаги гомоген системаси. Бунда компонентлардан бири эритувчи, қолганлари эриган модда ҳисобланади. Қаттиқ эритма («қотишма»)лар ҳам
107. **Эриган (ёки аралашма)даги модда концентрацияси** - эриган модда(лар) миқдорий кўрсаткичи - фоиз, моляр, нормал ва моляр ифодалари бор.
108. **Эркин радикал** - эркин валентликка эга бўлган, яъни ташқи орбитасида жұфтлашмаган электрон тутган кимёвий модда булакчалари - кимёвий ўта фаол заррачалар. Уларнинг аксарияти ўта беқарор.
109. **Эрозия** - лот. «эросио» - емирилиш, нураш. Тоғ минерал жинслари, қ/х ерлари, тупроқларнинг сув, шамол ва бошқа омиллар таъсирида, бузилиши, емирилиши, деграацияси.
110. **Ядро реакциялари** - элементар заррача (масалан, нейтрон) воқитида нисбатан оғир элемент атомларининг ядроларини булиниш жараёнлари. Илк бор, 1919 йилда Э.Резерфорд α -заррачалар билан азот ядросини парчалаб, пировард оқибатда, кислород атомларини ҳосил қилган. Ҳозирги даврда ядровий реакциялар асосида атом энергетикаси (АЭС) ривож топган.
111. **Қотишмалар** - 2 ва ундан ортиқ металллар аралашмасини қиздириш билан ҳосил қилинадиган, бир жинсли, қаттиқ эритмалар. Металмас қотишмалар ҳам мавжуд, масалан, гранит, мрамор, силикат шиша ва бошқалар.
112. **Кутбли ковалент боғ** - электр манфийлиги бир-бирига яқин элемент атомлари ўртасида ҳосил бўладиган кимёвий боғ.
113. **Кутбсиз ковалент боғ** - кимёвий бир хил турдаги атомлар орасида, масалан, водород атомлари, кислород, азот ва бошқалар ўртасида содир бўладиган боғлар ва бунинг натижасида вужудга келадиган газ (H_2 , O_2 , N_2 ва бошқалар)лар.
114. **Ҳаво намлиги** - атмосфера муҳитидаги сув буғининг миқдорий

кўрсаткичи. Ер юзида ҳарорат қанча юқори бўлса, ҳаво таркибида намлик ҳам (сув буғи) шунча юқори бўлади, жумладан:

1 м³ ҳавода 20⁰С ҳарорат бўлганда, 17 г,

1 м³ ҳавода 10⁰С ҳарорат бўлганда, 9 г,

1 м³ ҳавода 0⁰С ҳарорат бўлганда 5, г,

1 м³ ҳавода -20⁰С ҳарорат бўлганда 1 г миқдорда

сув буғи бўлиши мумкин. Сув буғлари билан «тўйинган» ҳаво массаси ҳарорат пасайиши (атмосфера совиши) натижасида ёғин-сочинни содир этади.

Семинар машғулоти мавзулари

1. *Моддаларнинг муҳим физик-кимёвий кўрсаткичлари ва уларнинг бирликлари.*
2. *Физик-кимёвий кўрсаткич ва бирликларнинг ифодаланишида халқаро тизимнинг аҳамияти.*
3. *Физик-кимёвий таҳлил ва тадқиқ ишларида қўлланиладиган асосий илмий ибора ва атамалар тафсилоти тўғрисида.*

Таянч илмий ибора ва атамалар.

Аккумуляция; Амфотерлик; Ассоциат; Атом; Босим; Валентлик; гетероген ва гомоген система; Диссоциация; Диффузия; Зичлик; Изоморфизм; Изотерма; Изобара; Катализ; Кимёвий мувозанат; Конденсация; Молекула; Мониторинг; Нейтрон; Протон; Радикал; Синтез; Сорбция; Структура; Сублиматланиш; Технология; Трансформация; Фаза; филтраш; Фотолиз; Экзоген ва эндоген жараёнлар; экзотермик ва эндотермик реакциялар; экстракция; электр манфийлик электролиз; электрон; эритма ва эритма концентрацияси; ядро реакциялари ва бошқалар.

Билим назорати учун рейтинг саволлари.

1. *Моддаларнинг асосий физик-кимёвий кўрсаткичларига нималар киради?*
2. *Физик-кимёвий кўрсаткич нима-ю, бирлик нима? Уларнинг мазмун ва моҳиятлари ҳақида маълумот беринг.*
3. *Бирликлар ифодаланишининг халқаро тизими қачон қабул қилинган? Бунинг аҳамияти нимада?*
4. *Энг муҳим физик-кимёвий кўрсаткичларга нималар киради?*
5. *Моддалар таркиб-тузилмасини ифодалайдиган асосий илмий атамаларга мисоллар келтиринг.*

АДАБИЁТЛАР

1. *Азимов Ш.Ю., Тожиёв Ф.Х.* Анорганик моддаларнинг физик-кимёвий анализи. Т.: «Ўқитувчи», 1977, 237 б.
2. *Айвазов Б.В.* Введение в хроматографию, М, «Высшая школа», 1983 год, 240с.
3. *Вайнштейн Б.К.* Структурная электронография, М., Изд Акад. наук, 1956 год, 314с.
4. *Вилков Л.В., Пентин Ю.А.* Физические методы исследования в химии. Структурные методы и оптическая спектроскопия, М., «Высшая школа», 1987 год, 367с.
5. *Детерман Г.* Гель-хроматография, М., «Мир», 1970 год. 252с.
6. *Евстратова К.И., Күрина Н.А., Малахова Е.Е.* Физическая и коллоидная химия, М.: «Высшая школа», 1990 год. 487с.
7. *Жбанков Р.Г., Марупов Р.М.и другие.* Спектроскопия хлопка, М., «Наука», 1976 год. 248с.
8. *Каргин В.А., Слонимский Г.Л.* Краткие очерки по физико-химии полимеров, М., изд. Мосунив., 1960 год, 176с.
9. *Кедров Б.М.* Развитие понятия элемента от Менделеева до наших дней, М-Л., «ГосИзд. Техн.-теорет. Лит.», 1948 год, 248с.
10. *Лукьянов А.Б.* Физическая и коллоидная химия. М.: «Химия», 1988 год, 288с.
11. *Лялик Ю.С.* Физико-химические методы анализа, М.: «Химия», 1973 год, 536 с.
12. *Миркомилова М.С.* Аналитик кимё, Т.: «Ўзбекистон», 1996, 335 б.
13. *Нефедов П.П., Лавренко П.Н.* Транспортные методы в аналитической химии полимеров, Л-д.: «Химия», 1979 год, 232 с.
14. *Пилипенко А.Т., Пятницкий И.В.* Аналитическая химия. Т.1 и 2, М.: «Химия», 1990, 846 стр.
15. *Пинес Б.Я.* Лекции по структурному анализу, Харьков, Изд.Харьк.Гос.Унив., 1957 год, 455 с.
16. *Порай-Кошиц М.А.* Практический курс рентгеноструктурного анализа, Т.2, М.: Изд. МГУ, 1960 год, 632 с.
17. *Рафиков С.Р., Бутов В.П., Монаков Ю.Б.* Введение в физико-химию растворов полимеров, М., «Наука», 1978 год, 328 с.
18. *Рустамов Х.* Физик кимё, Т.: «Ўзбекистон», 2000, 487 б.
19. *Степин Б.Д.* Применение международной системы единиц физических величин в химии, М.: «Высшая школа», 1990, 96 с.
20. «Теоретические основы газовой электронографии», М., Изд. МГУ, 1974 год, 227 с.
21. *Усманов Х.У., Разиков К.Х.* Световая и электронная микроскопия структурных превращений хлопка. Т., «Фан», 1974 год, 177 с.
22. *Эллиот А.* Инфракрасные спектры и структура полимеров (пер. с англ.), М., «Мир», 1972 год, 159 с.

	бет
Сўз боши	3
I-боб. МОДДАЛАРНИ ТАҲЛИЛ ВА ТАДҚИҚ ҚИЛИШНИНГ АНЪАНАВИЙ КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИ ТЎҒРИСИДА ҚИСҚА ТУШУНЧА-МАЪЛУМОТ.	5
1.1. Оқава сувнинг сифат ва миқдор анализлари.	12
<i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари.</i>	
II - боб. ФИЗИК-КИМЁВИЙ ОПТИК АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ.	16
2.1. Умумий тушунчалар	16
2.2. Фотоколориметрия усули	19
<i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари.</i>	
III-боб. ЭЛЕКТРОҚИМВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ. КОНДУКТОМЕТРИЯ.	26
3.1. Умумий тушунчалар	26
3.2. Кондуктометрия усуллари	29
<i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари .</i>	
IV-боб. КУЛОНОМЕТРИК АНАЛИЗ УСУЛИ.	40
4.1. Умумий маълумотлар	40
4.2. Кулонометрик анализ усули бўйича ўтказиладиган амалий тажрибалар ва уларни бажариш тартиби.	46
<i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари.</i>	
V-боб. ПОЛЯРОГРАФИЯ УСУЛИ.	51
5.1. Усулнинг мазмун-моҳияти ва айрим умумий тушунчалар.	51
5.2. Полярографик усулда металллар анализи.	57
5.3. Органик моддалар полярографияси.	63

5.4.	Полярографик анализ бўйича лаборатория ишлари.	66
5.4.1.	Рух билан аралашган қўрғошин ва кадмий миқдорини аниқлаш.	66
5.4.2.	Никель ва кобальт эритмаларининг полярографик анализи.	69
5.4.3.	Кадмий иштирокида индий металини полярографик аниқлаш.	70
5.4.4.	Капролактамини полярографик аниқлаш. <i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари.</i>	71
VI-боб.	ЭЛЕКТРОД ПОТЕНЦИАЛИ ВА ПОТЕНЦИОМЕТРИК АНАЛИЗ АСОСЛАРИ.	75
6.1.	Электрод потенциали.	76
6.2.	Бирламчи ва иккиламчи тур электродлар.	79
6.3.	Нейтраллаш усули учун қўлланиладиган индикаторли электродлар. <i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари.</i>	80
VII-боб.	ХРОМАТОГРАФИЯ УСУЛЛАРИ.	84
7.1.	Умумий тушунчалар.	84
7.2.	Адсорбцион хроматография.	86
7.3.	Қоғозли хроматография усули.	90
7.4.	Юпқа қатламли хроматография усули.	96
7.5.	Ион алмашиш хроматография усули.	98
7.5.1.	Ион алмашиш хроматографияси усуллари турлари. .	102
7.5.2.	Ионитлар ва уларни тажрибага тайёрлаш.	104
7.6.	Гел-хроматография.	108
7.6.1.	Гел ва эритувчиларни танлаш.	112
7.6.2.	Колонкаларни калибрлаш.	114
7.7.	Мавзуга тегишли шартли белгилар.	119

*Семинар машгулоти мавзулари, таянч илмий атама
ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари.*

VIII-боб. АТОМ-МОЛЕКУЛА ТУЗИЛИШЛАРИ, МОДДА МОЛЕКУЛАСИ КҮТБЛИЛИГИ ВА ИОН МАССАСИНИ АНИҚЛАШ ФИЗИК-КИМӨВИЙ УСУЛЛАРИ.	121
8.1. Атом ва молекула тузилишлари бўйича умумий ту- шунчалар.	121
8.2. Молекула симметрияси ва айланма-тебранма ҳара- катлари.	124
8.3. Турли хил модда молекулалари кутблилигини ўрга- ниш физик-кимёвий экспериментал усуллари.	126
8.4. Масс-спектрометрия усули ва унинг моддалар таҳ- лили тадқиқида тутган ўрни.	133
<i>Семинар машгулоти мавзулари, таянч илмий ибора ва атамалар, билим назорати учун рейтинг саволлари. ..</i>	
IX-боб. СПЕТРОСКОПИЯ УСУЛЛАРИ.	138
9.1. Спектрнализиси усуллари мазмун- моҳияти ва турла- ри бўйича умумий тушунчалар.	138
9.2. Моддаларнинг электромагнит нурланиш спектрлари. .	139
9.3. Комбинацияланган нур (КН) ва инфрақизил (ИК) спектроскопия усуллари.	143
9.4. Магнитли резонанс (ЭПР, ЯМР) спектроскопия усуллари.	154
<i>Семинар машгулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари.</i>	
X-боб. КРИСТАЛЛ ВА МОРФОЛОГИК ТУЗИЛИШЛАРНИ ТАҲ- ЛИЛ ВА ТАДҚИҚ ҚИЛИШ ФИЗИК УСУЛЛАРИ.	161
10.1. Кристалл ва морфологик тузилмалар тўғрисида уму- мий тушунчалар.	161
10.2. Нурлар дифракциясига асосланган усуллар.	164
10.3. Ренген нури дифракцияси усули.	168

10.4.	Ёруғлик (оптик) микроскопия усули ва унинг ёрда- мида моддаларни тадқиқ қилиш.	173
10.5.	Электрон микроскопия усули.	181
10.6.	Ёруғлик ва электрон микроскопия усуллари билан пахта толаси морфологик тузилишини ўрганиш на- тижалари.	186
	<i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий ибора ва атамалар, билим назорати учун рейтинг саволлари. ..</i>	
XI-боб.	ФИЗИК – КИМЁВИЙ БИРЛИКЛАР ИФОДАЛАРИ- НИНГ ХАЛҚАРО СИСТЕМАСИ ВА АЙРИМ ФИЗИК- КИМЁВИЙ АТАМАЛАР ИЗОҲИ.	192
11.1.	Умумий тушунчалар.	192
11.2.	Муҳим физик-кимёвий бирликлар.	193
11.3.	Физик-кимёвий хоссаларни ифодалайдиган айрим илмий атамалар изоҳи.	197
	<i>Семинар машғулоти мавзулари, таянч илмий атама ва иборалар, билим назорати учун рейтинг саволлари. Адабиётлар.</i>	206

К.РОЗИҚОВ, Э.ЎРИНОВ, М.ҚОДИРХОНОВ

МОДДАЛАР ТАҲЛИЛИ ВА ТАДҚИҚИНИНГ
ФИЗИК - КИМЁВИЙ УСУЛЛАРИ

«ЎЗБЕКИСТОН МИЛЛИЙ ЭНЦИКЛОПЕДИЯСИ»
Давлат илмий нашриёти—Тошкент—2003

Муҳаррир: *Қ.Ғиёсов*

Техник муҳаррир: *Ғ.Одилов*

2002 йил 25 декабрда босишга рухсат этилди. Бичими 60x84 ¹/₁₆.
«Таймс» ҳарфида терилди. Офсет босма усулида чоп этилди. Шартли босма
табоғи 12,5. Нашр босма табоғи 12,5. Адади 500 нусха.

Баҳоси шартнома асосида.

«Ўзбекистон миллий энциклопедияси» нашриёти, 700129,
Тошкент, Навоий кўчаси, 30-уй.

ТошДАУ нашр-тахририяти бўлимнинг «РИЗОГРАФ» аппаратида
чоп этилди. 700140, Тошкент шаҳри, Университет кўчаси, 1-уй.

