

ЎЗБЕКИСТОН РЕСПУБЛИКАСИ
ОЛИЙ ВА ЎРТА- МАХСУС ТАЪЛИМ ВАЗИРЛИГИ

ТОШКЕНТ КИМЁ-ТЕХНОЛОГИЯ ИНСТИТУТИ

МИРКОМИЛОВА М. С.

МУТАЛОВ Ш. А.

АНАЛИТИК КИМЁ

(оптик анализ усуллари)

(учинчи нашр)

ТОШКЕНТ 2019

СЎЗ БОШИ

Аналитик кимё кимёвий анализ усуллари ҳақидаги фан бўлиб, олий ўқув юртлирининг кимё ва кимёвий технология факультетларининг талабалари томонидан ўрганиладиган умумкимёвий ўқув фанлари ичида асосийларидан бири ҳисобланади. Аналитик кимё инсоннинг ишлаб чиқариш фаолияти билан боғланган. Бинобарин, ҳом ашёлар ёки маҳсулотлар таркибидаги асосий компонентлар ва қолдиқлар миқдори ҳақида маълумотларга эга бўлмасдан, металлургия, кимё, доришунослик ва бошқа саноат тармоқларининг технологик жараёнларини моҳирона ривожлантириш ҳамда бошқариш мумкин эмас.

Аналитик кимё ёш мутахассисларни тайёрлаш жараёнида муҳим тарбиявий вазифани бажаришга ҳисса қўшади, бўлажак кимёгарларда бошқа кимё фанлари ва умумилмий фанлар билан биргаликда илмий материалистик дунёқарашни шакллантиришга хизмат қилади, шунингдек, махсус билимларга мустаҳкам асос бўлади.

Физикавий ва физик кимёвий анализ усуллари ўрганиш ҳозирги кунда кўпчилик техника олий ўқув юртлирининг, айниқса инженер-технологлар тайёрлайдиган ва ихтисосликларнинг ўқув дастурларидан мустаҳкам ўрин олган. Анализнинг физикавий ва физик-кимёвий усуллари бир-бирини тўлдириб, аналитик кимё фанини ташкил этади.

Ушбу қўлланма техника олий ўқув юртлирининг талабаларига мўлжалланган бўлиб, анализнинг физик-кимёвий, бошқача айтганда инструментал усуллари ўрганишга бағишланган. Маълумки, дарсликда асосий эътибор физик-кимёвий анализ усуллари назариясига қаратилган бўлиб, бу назария физика ва кимёнинг асосий қонунларига таянади. Шу билан бирга китобда анализ усуллари амалда қўлланилиш масалалари, уларнинг аҳамияти, имкониятлари ҳақида мукаммал фикр юритилади.

Дарслик асосан 4 бобдан таркиб топган. Олдинги бобларда спектроскопик усуллар берилган бўлиб, унда атом ва молекуляр спектроскопик анализ усуллари баён қилинган. Кейинги бобларда электрокимёвий

усулларкимёвийреакциялар билан борадиган физикавий ҳодисаларни текширишга асосланган усуллар берилган, хроматографик анализ усуллариға бағишланган.

Ҳар қайси бобнииг охирида материални янада чуқурроқ ўзлаштиришга мўлжалланган ўз-ўзини текшириш учун саволлар берилган.

Муаллиф қўлланма қўлёзмасини кўриб чиқиб, ўзларинингқимматли маслаҳатларини берган профессорлар Қ. А. Аҳмеров, С. М. Туробжонов, Д. Юсупов, Г. Раҳмонбердиевларга шунингдек, қўлланма қўлёзмасини диққат этироф билан таҳрир қилган муҳаррир ўзининг чуқурминнатдорчилигини изҳор қилади.

Муаллиф китобнинг сифатини янада яхшилашта каратилган фикр-мулоҳазаларини мамнуният билан ҳабул ҳилади.

Муаллиф

I БОБ. КИРИШ

Аналитик кимё фани, унинг аҳамияти

Аналитик кимё моддалар (ёки уларнинг аралашмалари)нинг сифат ва миқдорий таркибини текшириш усуллари ҳақидаги фандир.

Аналитик кимёнинг вазифаси анализ усуллари ишлаб чиқиш, уларни амалда қўллаш ҳамда аналитик кимё усулларининг назарий асосларини кенг миқёсда ўрганишдан иборатдир. Янгидан–янги принципиал анализ усуллари излаш ҳамда ҳозирги замон фани ва техника ютуқларини аналитик мақсадлар учун қўллаш аналитик кимёнинг муҳим вазифасидир.

Аналитик кимё муҳим назарий ва амалий аҳамиятга эга. Деярли барча кимё қонунлари аналитик кимё усуллари ёрдамида топилади. Турли моддалар, маъданлар, минераллар, ой тупроғи, узоқ сайёра ва бошқа осмоний жисмларнинг таркиблари аналитик кимё усуллари орқали аниқланади.

Ҳозирги замоннинг бирор–бир кимёвий изланишини, хоҳ у янги модда олиш бўлсин ёки янги технологик тизим ишлаб чиқилмасин, ишлаб чиқаришни жадаллаштириш ёки маҳсулот сифатини ошириш бўлмасин, барибир уларни аналитик кимё усуллари қўлламасдан туриб амалга ошириб бўлмайди.

Ҳозирги замон фан ва техникасининг ривожини инсон фаолиятининг объекти бўлган модданинг кимёвий таркиби ҳақидаги билимларисиз тассавур қилиш қийин. Геологлар томонидан кашф қилинган минераллар ва кимёгарлар томонидан олинган янги моддалар ва материаллар биринчи галда ўзининг кимёвий таркиби билан таърифланади. Халқ хўжалигининг барча соҳаларида тегишли технологик жараёнларни тўғри бошқариш учун хом ашё, оралик моддалар ва провард маҳсулотларнинг кимёвий таркибини аниқ билиш талаб этилади.

Аналитик кимё геология, геохимё, қишлоқ хўжалиги, фармацевтика, нефт-кимё саноати, лак-бўёқчилик ва халқ хўжалигининг бошқа кўпгина соҳаларида ҳам муҳим аҳамиятга эга. Ўзбекистон Республикаси ҳудуди табиий

хом ашёларга бой бўлган минтақада жойлашган. Мамлакатимиз ер ости бойликларининг захиралари кўрсатиб ўтилган: Ўзбекистонда 2, 7 мингдан зиёд турли фойдали қазилма ва маъдан бўлган истиқболли жойлар аниқланган. Улар 100 га яқин минерал хом ашёлар турларини ўз ичига олади.

Олтин захиралари бўйича Республика дунёда тўртинчи ўринда, уни қазиб олиш бўйича еттинчи ўринда, мис захираси бўйича 10-11 ўринда, уран захираси бўйича 7-8 ўринда туради. Ҳозирги вақтда 4 та қимматбаҳо металл конлари қидириб топилган. Олтиннинг асосий захиралари Марказий Қизилқумда жойлашган. Бу ердаги захира Республикани дунёда тўртинчи ўринга олиб чиқди. Мурунгов кони дунёдаги гигант конлар қаторига киради. Республикада кумуш конлари ҳам бор. Булар Навоий ва Наманган вилоятидаги “Оқтепа” конидир. Ўзбекистон рангли металллар – мис, кўрғошин, рух, вольфрам ва шу гуруҳга кирувчи бошқа металлларнинг аниқланган захираларига эга.

Мис рудалари билан бирга рангли металлларнинг 15 дан ортиқ тури, чунончи, олтин, кумуш, молибден, кадмий, индий, теллур, селен, рений, кобальт, никель, осмий ва бошқалар ҳам қазиб олинади.

Рангли металллар захиралари, асосан Олмалиқ руда майдонида жамланган. “Қалмақир” кони ноёб конлардан бўлиб, у мис, молибден рудаларини қазиб чиқариш бўйича чет элдагилардан анча устун туради. Бу кон рудаси Ўзбекистондаги энг йирик корхоналардан бири “Олмалиқ кон-металлургия” комбинатида қайта ишланиб, рангли металллар олинади.

Ўзбекистон ренийнинг ноёб захираларига эга (Олмалиқ). Саноатда ренийдан авиация ва космик техника учун ўта чидамли қотишмалар, электрон ускуналар, нефтни парчалаш учун катализаторлар ишлаб чиқаришда фойдаланилади.

Республика фосфоритларга бой. Ҳозирги вақтда Қизилқум фосфорит комбинати қурилмоқда. Унда 2, 7 миллион тонна фосфорит концентрати олинади.

Ўзбекистонда жуда катта калий туз конлари мавжуд бўлиб, булар Қашқадарё вилоятидаги Тубакат ва Сурхондарёдаги Хўжаикон конларидир.

Республикамиз тош тузи конларига бой. Бешта аниқланган тош тузи конида тахминан 90 миллиард тонна хом ашё бор.

Ҳозирги вақтда Борсакелмас (Қорақалпоғистонда) конининг тузларидан сода ишлаб чиқариш учун хом ашё сифатида фойдаланиш кўзда тутилмоқда. Қўнғиротда сода заводи қурилиб, ишга тушган.

Ўзбекистон ҳудудида жуда кўп миқдорда нефт, газ, кўмир, каолин захиралари бўлиб, улар мамлакатимизнинг иқтисодий салоҳиятини юксалтиришда муҳим хом ашёлар ҳисобланади.

Бу табиий бойликлардан халқ хўжалигини иқтисодий ривожлантиришда фойдаланиш йўллари амалга ошириш учун аналитик кимёнинг анализ усуллари алоҳида аҳамият касб этади. Мамлакатимиз рудаларидан тоза металллар ажратиш олиш саноат учун муҳимдир. Аналитик кимёда тоза моддалар деганда, улар таркибидаги қўшимчаларни замонавий усуллар ёрдамида аниқлаб бўлмаган моддалар тушунилади. Жуда тоза моддалар таркибига кирувчи қўшимчаларни анализ қилиш атом, яримўтказгич ва металлургия саноатлари амалиётида қўлланилади.

Атом реакторларида қўлланиладиган уран таркибидаги қўшимча бўлган борнинг миқдори фоизнинг юз мингдан бир улушидан ортмаслиги; яримўтказгич сифатида ишлатиладиган германий ва кремний таркибидаги қўшимчалар: фосфор, алюминий, темир ва мис миқдорлари жуда кам бўлиши лозим.

Аналитик кимё атом энергетикасида қўлланиладиган янги техник ресурслар, ракета қурилиши учун иссиққа чидамли қотишмалар ҳамда электроника учун яримўтказгич материаллар тайёрлаш соҳаларида ютуқларга эришишда муҳим ҳисса қўшади. Аналитик кимё бу соҳаларни самарали анализ усуллари билан таъминлабгина қолмай, балки кўпгина янги технологик жараёнларни яратишга ҳам асос солди.

Ўзбекистон Республикасида пахта, буғдой етиштириш қишлоқ хўжалигининг етакчи тармоғи бўлганлиги учун, тупроқ, ўғит ва бошқа препаратларни анализ қилмасдан туриб, қишлоқ хўжалиги ишлаб чиқаришини жадаллаштириб бўлмайди. Тупроқ таркибидаги микроэлементлар миқдорини анализ қилиш ва ҳосилни ошириш учун етишмайдиган компонентларни аниқлаб бериш алоҳида аҳамиятга эга.

Ўзбекистонда ноорганик минерал ўғитлар, гербицидлар ва пестицидларнинг қўлланиши энг юқори меъёрлардан ҳам бир неча баробар ортиқ эди. Улар тупроқни, дарё, қўл, ер ости ва ичимлик сувларини ифлослантирди. Тупроқнинг ҳар хил саноат чиқиндилари ва маиший чиқинди эканлиги ҳаммамизга аён. Атроф-муҳитнинг ифлосланиш даражасини текшириб туриш умумдават жамияти бўлиб, у атмосфера ифлослиги, тупроқ, денгиз ва чучук сувларнинг таркибини, ифлосланиш даражасини кузатиб боради. Чунки сув, атмосфера ҳавоси таркибидаги ўзгаришларни аниқламасдан, уларни тозалашга киришиб бўлмайди.

1.1. Физик-кимёвий анализ усуллари умумий тавсифи (синфланиши).

Физик - кимёвий анализ усуллари хусуситлари ва қўлланилиш соҳалари

Техниканинг жадал ривожланиши моддани текшириш усуллари тобора янги талаблар қўйилмоқда. Яқин вақтларга қадар модда таркибида 10^{-2} – 10^{-6} % гача концентрацияда бўладиган қўшимчаларни аниқлаш билан кифоя эди. Кейинги вақтларда атом материаллари саноатнинг пайдо бўлиши ва жадал ривожланиши шунингдек, қаттиқ оташбардош ва бошқа махсус пўлат ҳамда қотишмалар ишлаб чиқаришнинг ўсиши аналитик усуллар сезгирлигини 10^{-5} – 10^{-8} % гача оширишни талаб қилди, чунки қўшимчаларнинг шу даражадаги кам миқдорлари ҳам материаллар хоссаларини кескин ўзгартириш ва баъзи технологик жараёнлар йўналишини бузиши мумкинлиги аниқланди.

Кейинги вақтларда, яримўтказгичлар саноатнинг ривожланиши муносабати билан моддаларни тозалик даражасига ва анализ усулларининг сезгирлигига тобора катта талаблар қўйилмоқда.

Яқин вақтларга қадар техник маҳсулотлар таркибида 10^{-3} – 10^{-4} % миқдорда бўладиган қўшимчалар эътиборга олмаса ҳам бўладиган "асари" сифатида қаралар ва бегона моддаларнинг бундай миқдорлари саноатда ҳамда қўпчилик илмий-тадқиқот ишларида асосий моддани ишлатишга ҳалақит бермас эди. Ҳозирги техника учун эса анчагина юза моддаларни ишлатиш талаб этилади. Масалан: полиэтилен олиш учун фойдаланилувчи этиленда қўшимчалар (сув, кислород) миқдори 10^{-4} % дан ортмаслиги зарур, акс ҳолда полиэтиленнинг унуми кескин пасайиб кетади.

Нефт ва газни геокимёвий қидиришларда ҳаводаги углеводларнинг $10^{-5}\%$ гача миқдорлари аниқланади. Полиметалл конларини гидрокимёвий излаш табиий сувнинг 1 литрида бор-йўғи бир неча микрограмм, яъни $10^{-7}\%$ концентрацияда мис, қўрғошинлар борлигини аниқлашга асосланган.

Ниҳоятда тоза моддаларни ишлаб чиқариш ва ишлатишда модданинг асосий массасини ташкил қилувчи катта миқдордаги элементлар иштирокида айрим элементларнинг ультрамикромикдорларини аниқлашга тўғри келади. Масалан, яримўтказгичли электрон асбоблар тайёрлаш учун ишлатиладиган германий таркибида қўшимчалар миқдори 10^{-7} % дан ошмаслиги керак.

Физик-кимёвий анализ усулларида аниқланувчи компонентларни модданинг бошқа таркибий қисмларидан ажратишга кўпинча эҳтиёж бўлмайди, шунингдек индикаторлар ҳам ишлатилмайди. Бу усулларнинг яна бир афзаллиги уларнинг тезкорлиги, ниҳоятда сезувчанлиги ва танловчанлигидир. Буларнинг ҳаммаси ишлаб чиқаришни жадаллаштириш, иш унумдорлигини ошириш, маҳсулот сифатини яхшилаш, технологик жараёнларни тўғри бошқаришда катта аҳамиятга эга.

Физик-кимёвий анализ усулларининг яна бир муҳим афзаллиги анализни масофада ўтказиш имкониятидир. Мисол тарзида Ой тупроғини луноход (ой юрувчи) ичида ўрнатилган рентгенофлюоресцент мослама воситасида бевосита

текширишни, Венера (Зухро) атмосферасини текширишни келтириш мумкин. Ер шароитида юқори радиоактивликка эга бўлган заҳарли моддаларни, шунингдек, катта чуқурликдаги сувларни текширишда ҳамда шунга ўхшаш масалаларни ечишда масофадан анализ ўтказиш катта амалий аҳамиятга эга.

Физик-кимёвий анализ усулларида ишлаб чиқаришни назорат қилишда, ишлаб чиқариш жараёнларини назорат қилишда ва илмий тадқиқот ишларини бажаришда кенг фойдаланилади. Физик-кимёвий анализ усулларида ишлатилувчи кўпчилик асбоблар анализ жараёнини ёки унинг босқичларини автоматлаштириш имконини беради. Бу усулларда текширилувчи объектларнинг таркиби ҳақидаги маълумотларни ЭХМ томонидан қабул қилинувчи электр ёки оптик сигналлар тарзида олиш мумкин. Автоматик газ анализаторлари шахталардаги ҳаво таркибини назорат қилиб туради. Металлургия саноатида юқори даражада автоматлаштирилган оптик ва рентген квантомерлари кенг қўлланилади.

Маълумки кимёвий жараёнларни бошқариш аввало қайта ишланувчи моддалар ва реакция маҳсулотларининг концентрацияларини ўлчаш ҳамда ростлаш орқали амалга оширилади. Нефтни қайта ишлаш заводларида, полиэтилен, синтетик спирт ишлаб чиқарувчи заводларда ва бошқа кимё корхоналарида анализаторларнинг сигналлари электрон ҳисоблаш машиналарига йўналтирилади, улар берилган программа бўйича барча ишлаб чиқариш жараёнларини бошқаради. Кимёвий анализ амалиётида автоматлаштирилган хроматографлар, спекрометрлар ва бошқа анализаторлар мустаҳкам ўрин олган. Чет элларда автоматик равишда ишлайдиган янги атом - адсорбцион ва рентген спектрометрлари, шунингдек роборт лаборантлар яратилган. Кейинги вақтларда намуна ва реагентларни суюқ ташувчи оқимга киритиб ингичка найлар орқали детекторларга узатиладиган асбоблар яратилган. Булар оқим – инъекцион анализаторлар (ОИА) деб юритилади.

Баъзи физик - кимёвий усулларда текширилувчи намунани парчаламай туриб, анализ қилинади (парчаламай текшириш), бу эса саноатнинг айрим тармоқларида, тиббиёт, криминалистикада ва бошқаларда катта аҳамиятга эга.

Парчаламай текширишни анализнинг рентгенофлюоресцент, радиоактивацион ва бошқа усуллари ёрдамида бажариш мумкин.

Кўпинча, аниқланувчи модда текширилувчи намунанинг ҳажмида эмас, балки унинг юзасида қандай жойлашганлигини аниқлаш катта амалий аҳамиятга эга бўлади. Намунанинг бирор нуқтасида элемент аниқланадиган бундай анализ локал анализ деб аталади. Локал анализ металлшунослик, минералогия, криминалистика, археология ва бошқа соҳаларда аҳамиятга эга. Локал анализ рентгенспектрал, шунингдек лазер микроспектроскопия усуллари ёрдамида амалга оширилади.

Физик - кимёвий анализ усулларнинг хатолиги классик усулларникига нисбатан каттароқ бўлиб, 2-5% ни ташкил қилади. Аммо шуни эътиборга олиш керакки, классик усулларда физик-кимёвий усуллардагига нисбатан модда катта концентрацияларда бўлиши талаб этилади. Аниқланувчи компонентнинг миқдори кам бўлганида (10^{-3} % ва камроқ) анализнинг классик усулларида умуман фойдаланиб бўлмайди. Шунга қарамай анализнинг кимёвий усуллар ўз аҳамиятини йўқотмаган. Хусусан модда миқдори кўп бўлганида, текшириш юқори аниқликни талаб этганида ҳамда вақт бемалол бўлганида (масалан, тайёр маҳсулотлар анализда орбитраж анализда этаноллар тайёрлашда) кимёвий анализ усуллар беқиёсдир.

Физик - кимёвий анализ усулларининг муҳим камчилиги уларда этаноллар ва стандарт эритмаларнинг (намуналарнинг) зарурлигидир. Анализларнинг тўғри чиқиши уларнинг сифатига, таркиби қай даражада маълумлигига ва улар таркиби жиҳатидан текширилувчи намунага нақадар яқинлигига тўла боғлиқ бўлади.

Моддаларни миқдорий жиҳатдан аниқлашда кимёвий реакциялардан фойдаланилганда, бу реакцияларнинг боришида эритмаларнинг физик хоссаларини ўзгариши (масалан, электр ўтказувчанлигини, рангининг интенсивлигини ўзгариши) юз беради. Маълум реакцияларининг боришида вужудга келадиган физик ҳодисаларни кўрсаткичларини ўлчашга асосланган анализ усуллари физик-кимёвий усуллар деб аталади.

Анализнинг физик ва физик-кимёвий усуллари куйидаги гуруҳларга бўлиш мумкин:

1. анализнинг электрокимёвий усуллари. Бу усуллар текшириладиган моддаларнинг электрокимёвий хоссаларидан фойдаланишга асосланади.
2. анализнинг оптик (спектрал) усуллари – текшириладиган бирикмаларнинг оптик хоссаларидан фойдаланишга асосланган.
3. анализнинг радиометрик усуллари - айна элементнинг радиоактив нурланишини ўлчашга асосланган.
4. анализнинг масса - спектроскопик усуллари айрим ионлаштирилган атом, молекулалар ва радикалларнинг массаларини аниқлашга асосланган.
5. Анализнинг хроматографик усуллари - эриган моддаларнинг аралашмаси газлар, суюқликлар бўғлариинг аралашмаларини сорбцион метод билан динамик шароитларда ажратишга асосланган. Текшириладиган эритма сорбент тўлдирилган колонка орқали ўтказилади. Аралашмадаги компонентларни турлича юритилиши ҳисобига уларнинг колонка узунлиги бўйича ажратирилиши юз беради. Колонка ва қоғоз хроматографиясида компонентларни миқдорий анализ қилиш айрим зоналарини анализ қилиш билан амалга оширилади.

Оптик анализ усуллари.

1.2. Спектроскопик анализ усуллари синфланиши.

Аналитик кимё анализ усуллари физикавий, физик-кимёвий анализ усуллари, модда таркиби, электрокимёвий анализ, анализнинг оптик усуллари, колориметрия, спектрално анализ, эмиссион спектрлар, аланга фотоколориметрия анализининг масс - спектроскопия нурланиш, тўлқин узунлиги, спектрлар, фотопластинка, фотоэффект, фотоэлемент, ички фотоэффект, ташқи фотоэффект.

Анализнинг оптик методларига моддалар томонидан ютиладиган, тарқатиладиган, қайтариладиган электромагнит нурланишнинг спектрларини текширишга асосланган спектрал методлар киради. Моддаларнинг

молекулалари ёки атомларнинг электромагнит нурланиши билан таъсирлашуви айна модда учун ўзига ҳос тарзда боради. Анализнинг оптик усуллари гуруҳига қуйидагилар киради:

1. эмиссион спекрал анализ элементларнинг қўзғалган атомларини бир хил шароитларда маълум тўлқин узунлигидаги нур тарқатиш хусусиятига асосланган. Бу метод модданинг элемент таркибини аниқлашга имкон беради, яъни текшириладиган модда таркибига қандай кимёвий элементлар, қандай нисбатларда кириши ҳақида хулоса қилишга ёрдам беради.

2. атомно - эмиссионная спектрокопия – эмиссион спектрал анализнинг бир тури бўлиб, бунда спектрал чизиқларнинг фотографиясини олиш ўрнига нурланишнинг интенсивлиги фотоэлемент ва гальванометр ёрдамида ўлчанади. Текшириладиган эритма алангага аэрозол ҳолида киритилади. Бу метод бир қатор элементларни 10^{-3} г сезгирлик билан ва 2-4% аниқлик билан топишга ёрдам бера олади.

3. Атом - абсорбцион спектрофотометрия текшириладиган элемент атомларининг газ ҳолатида ёруғликнинг стандарт манбаидан тарқаладиган нурланишнинг ютган энергиясини ўлчашга асосланган. Бу усул жуда истикболли фавқулотда тез ривожланаётган аналитик методдир. Бу метод бир қанча афзалликларга эга: селективлиги, юқори сезгирлиги (10^{-9} – 10^{-13} г), анализни тўлиқ автоматлаштириш кабилар.

4. Рентгеноспектрал усул моддаларни рентген нурлари таъсирида ўрганишга асосланган. Моддаларнинг атом ва молекуляр тузилиш ҳақидаги маълумотларни икки усулда олиш мумкин. Биринчи усулда рентген нурларининг монохроматик тўплами манбадан текшириладиган намунага юборилади. Агар энергия қандайдир ички орбитадан битта электронни юлиб олишга етарли бўлса, бунда фотоэлектрик юритиш юз беради. Бундан ташқари орбита электронларидан бири юлиб олинган электрон орбитасига ўтади. Рентген рангли эритмалар томонидан спектрнинг кўринадиган қисмидаги нурларнинг юритилишини ўлчашга асосланган. Кўпчилик ҳолларда ютилган

ёруғлик миқдори билан эритманинг ҳажм бирлигидаги модда миқдори ўртасида пропорционал бўлган боғланиш мавжуд бўлади.

5. Молекуляр – спетроскопик анализ усуллари. Фотоколлориметрик усул спектрнинг кўринувчи соҳасида нур ютилишини ёки ютилиш спектрини аниқлашга асосланган. Анализнинг люминесцент ёки флуоресцент усули моддалар ультрабинафша нурлар билан нурлантирилганда улардан тарқалувчи кўринувчи нурларнинг интенсивлигини аниқлашга (флуорусценция) асосланган.

6. Нефелометрик ва турбидиметрик анализ усуллари. Турбидиметрия рангсиз суспензиянинг қаттиқ заррачалари томонидан ютилувчи нурнинг интенсивлигини ўлчашга асосланган. Нефелометрия суспензиянинг қаттиқ заррачалари томонидан қайтарилган ёки сочилган нурниш интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Синдириш коэффициентининг ўлчашга асосланган рефрактометрик усул, қутбланиш текислигининг айланишини ўрганишга асосланган поляриметрик усуллар ҳам оптик анализ усулларига киради.

Бошқа физик – кимёвий анализ усуллари.

7. Анализнинг массо – спектрал усули. Массо – спектрал усул ионланган атом, молекуляр ёки радикалларни электр ёки магнит майдони таъсирида ионлар оқимини ажратиш йўли билан массани зарядга нисбатига боғлиқ равишда аниқлашга асосланган.

Текшириладиган намунани (газ, қаттиқ жисм) камерада электронлар билан бомбардимон қилинган ионлар ҳосил бўлади. Сўнг массанилизатор m массага эга бўлган ионлар нурининг массаси $m + < m$ бўлган бошқа нурлардан ажратади ва ажратилган нурлар тезлигини оширади. Ажратилган мусбат ионлар оқимини фотографик (масс-спектрографи) ёки фотоэлектрик (масс-спектрометрия) методлари билан ўлчанади ва элеменгларнинг масса спекторлари ҳосил қилинади.

Анализнинг масс - спектрал методлари саноат, фан ва янги технологияларининг турли соҳаларида қўлланилмоқда. Бу методлар изотоп таркибини белгилашга имкон беради, реакция маҳсулотларини таркибини

текширишга, ўта тоза моддалар таркибидаги қўшимчаларни аниқлашга ёрдам беради.

Масс - спектрал методларни бошқа кимёвий ва физик- кимёвий методлар билан биргаликда олиб бориш, шунингдек, электрон ҳисоблаш машиналари иштирокида олиб бориш бу ўта истиқболли метод учун жуда кенг имкониятлар очиб беради.

8. Анализнинг радиоспектроскопик методлари. Радиофизик методларга электромагнит майдони таъсири натижасида вужудга келадиган ҳар хил физик ҳодисаларга асосланган ва моддаларнинг электрик ва магнитли хоссаларини махсус радиофизик ускуналар ёрдамида кузатишга боғлиқдир. Бу методларнинг афзаллиги назорат қилишнинг кенг миқёсда қўллаш имконияти борлигидадир.

Электрон парамагнит резонанс (ЭПР) методи. Ўзгармас магнит майдонида парамагнит заррачалар томонидан электромагнит тўлқинларини резонанс ютилиши ҳодисасидан фойдаланишга асосланган. Бу метод парамагнит моддаларининг концентрациясини ўлчашда, оксидланиш- қайтарилиши жараёнларини текширишда, кимёвий кинетика ва кимёвий реакциялар механизмини ўрганишда мувафаққият билан қўлланилмоқда.

Ядро магнит резонанси (ЯМР) методи ўзгармас магнит майдонида текшириладиган модда томонидан электромагнит тўлқинлари томонидан ядромагнетизми ҳисобига резонансли ютилишига асосланган. Бу метод комплекс бирикмаларини текширишда, эритмадаги ионлар ҳолатини ўрганишда қўлланилади.

Ядро гамма резонанс спектроскопияси (ЯГР-спектроскопия) методи мессбауэр эффектни кузатишга асосланган. ЯГР спектроскопия усули моддалардаги кимёвий боғланишлар хусусиятларини белгилашда, шунингдек, комплекс ва элемент органик бирикмаларни текширишда қўлланилади.

Юқоридаги каби методларнинг ривожланиши маълум даражада кимёвий технология, атом энергетикаси, космонавтика, биология, биокимё каби соҳаларни жадал ривожланишига имконият яратади.

9. Анализнинг радиометрик усуллари. Кейинги вақтларда юқори сезгирликка эга бўлган (10^{-7} - 10^{-11} г) ва моддани парчаламасдан анализ қила оладиган радиометрик метод кенг қўлланилмоқда. Радиометрик метод – радиоактив элементлар тарқатадиган заррачалар нурланишини ўлчашга асосланган методдир. Бу нурланишни махсус ҳисоблагич ускуналари ёрдамида ўлчаш мумкин. Радиоактив нурланишни кўпинча Гейгер-Мюллер ҳисоблагичида ўлчанади. Намунадаги радиоактив элементнинг миқдори вақт бирлигидаги нурланишнинг интенсивлигини ўлчаш ёрдамида топилади. Ҳозирги даврда икки йўналишдаги радиометрик метод қўлланилади; радиоактивацион анализ ва радиоактив индикаторлардан фойдаланиб қилинадиган анализ. Радиоактивацион анализ элементларни турли ядро заррачалари (нейтронлар, дейтронлар, протонлар, α -заррачалар) билан бомбардимон қилиб, фаоллаштиришга асосланган. Бунда ҳосил бўладиган радиоактив нурланишнинг миқдоран ўлчами текшириладиган намунадаги айна элемент миқдорининг меъзони бўлиб ҳисобланади.

Текшириладиган модда билан бир вақтнинг ўзида аниқланувчи элементнинг миқдори маълум бўлган стандарт намуна ҳам нурлантирилади. Олинган натижаларни солиштириб, қуйидаги нисбатдан қидириладиган компонентнинг массасини ҳисоблаб чиқариш мумкин:

$$\frac{\text{Номаълум намунадаги масса, } x}{\text{Эталондаги масса, } m} = \frac{\text{Номаълум намунадаги элементнинг умумий активлиги}}{\text{Эталондаги элементнинг умумий активлиги}}$$

Радиоактив индикаторлар (нишонли атомлар) методи элемент ёки унинг бирикмаларининг тозалик даражасини аниқлашда кенг қўлланилади. Бу метод кимёвий ва биологик жараёнларнинг механизмини ўрганишда қўлланиладиган энг яхши методлардан ҳисобланади.

1.3. Спектроскопик анализ усуллари умуий маълумоти

Оптик усулларда моддаларнинг оптик диапазондаги электромагнит тўлқинлари билан ўзаро таъсир эффектларини ўлчашга асосланган. Оптик диапазон деганда одатда электромагнит тўлқинларнинг тўлқин узунликлари λ 100 дан 100 000 н. м. гача бўлган соҳалари тушунилади. Кўпинча тўлқин узунлиги λ ўрнига унинг частотаси ν дан фойдаланилади, у $\nu = C/\lambda$ Гц га тенг. Бу ерда C ёруғлик тезлиги. Тўлқин частотаси $\nu = 1/\lambda$ см⁻¹ бўлганида оптик диапазон тўлқин частоталари 10⁵ дан 10² см гача бўлган тўлқинлар соҳасидир. Оптик диапазон ультрабинафша (УБ) - 100-380 н. м. , кўзга кўринувчи - 380-760 н. м. ва инфрақизил (ИК) 760-100000 н. м. соҳаларга бўлинади.

Текширилувчи системанинг нур квантлари тарқатиши ёки ютишини текширилувчи моддани сифат ёки миқдори таркиби ҳақида маълумот берувчи тавсифий сигналлар ҳосил бўлиш жараёни деб тасаввур этиш мумкин. Нурланиш частотаси (тўлқин узунлиги) модданинг таркибига боғлиқ бўлади. Аналитик сигнал интенсивлиги уни ҳосил этувчи заррачалар миқдорига, яъни аниқланувчи модда миқдорига ёки аралашма компонентлари миқдорига мутаносиб бўлади. Электромагнит тўлқинларининг моддага таъсири турлича бўлиши мумкин.

Электромагнит нурланиш спектори. Спектроскопик анализ усулларида электромагнит нурларининг текширилаётган модда билан ўзаро таъсирини ўрганишга асосланган усуллар киради. Электромагнит нурларнинг модда билан ўзаро таъсири модданинг хоссаларини ўзгартиради, натижада у нур чиқариши, ютиши ёки сочиши мумкин. Бу ўзаро таъсир текшириладиган модданинг хоссаларини ифодаладиган сигналларнинг пайдо бўлиш жараёни деб қаралиши мумкин. Сигналнинг частотаси модданинг синфони хоссаларини акс эттирса, унинг интенсивлиги модданинг миқдорини ифодалайди.

Кимёвий анализ учун ишлатиладиган электромагнит нур спектори кенг частоталар (10⁶-10²⁰ Гц) ва тўлқин узунликлари (10²-10⁻¹² м) оралиғини ўз ичига олади. Унга радиотўлқин (10⁶-10⁸ Гц ва 10⁻²-1 м), иссиқликдан нурланиш, ультрабинафша, кўринадиган ёруғлик, инфрақизил, рентген (3*10¹⁷-10²⁰ Гц ва 2*10⁻⁹-10⁻¹² см) нурлари ва бошқалар киради.

Электромагнит нурланишнинг назариясини 1865 йилда (Ж. С. Максвелл яратган.

Электромагнит нурланиш тўлқин ва ёруғлик фотонлари хоссаларига эга. Электромагнит нурланишнинг тарқалиши тўлқин шаклида, тасаввур қилиш қулай. Бу ҳолда электромагнит тўлқин тезлик, частота, узунлик ва амплитуда билан тасвирланади. Электромагнит нурларнинг тарқалиши учун (товуш тўлқинларидан фарқли равишда) ўтказиш муҳити талаб этилмайди, яъни у вакуумда ҳам тарқалаверади. Нурланиш энергиясининг ютилиш ва чиқариш ҳодисаларини тушунтириш учун фақат тўлқин модели етарли эмас. Шунинг учун у тўлқин модели билан бир наторда дискрет заррачалар дастаси - фотонлар шаклида ҳам тасвирланади. Фотонлар энергияси нурланишнинг частотасига мутаносибдир.

Нурланишнинг тўлқин хоссаси. Электромагнит нурланиш тўлқин тарқалиши шаклида қаралганда, унинг йўналиши электр ва магнит векторлари кўринишида тасвирланади. (1.1 – расм). Электр майдон кучланганлигининг вектори муайян пайт кучланганлик қиймати мутаносиб бўлади. 1.1 - расмдан кўринади-ки, электр майдон кучланганлигининг вақт бўйича ўзгариш эгри чизиғи синусоидал тузилишига эга.

Электр майдоннинг кучи модданинг ютиш, қайтариш, синдириш ва ўтказиш каби хоссалари билан белгиланади. Тўлқиннинг ҳар бир навбатдаги максимумининг фазода олинган нуқта орқали ўтиши учун зарур бўлган вақт нурланиш даври (T) дейилади.

Майдоннинг ҳар бир секунддаги тебранишлар сони частота (ν) дейилади: $\nu = 1/T$, Гц. Шунини таъкидлаш керакки, частота манбаига боғлиқ бўлиб, нур тарқалаётганда муҳитга боғлиқ эмас. Тўлқиннинг тарқалиш тезлиги (v_1) эса аксинча, муҳит ва частотага боғлиқ (i индекс тезлигининг частотага боғлиқлигини кўрсатади). Тўлқиннинг иккита қўшни максимуми ёки минимуми орасидаги масофа тўлқин узунлиги λ дейилади. Тўлқин узунлиги, спектрнинг соҳасга кўра, турли birlikларда ифодаланиши мумкин. Масалан рентген ва узоқ ультрабинафша соҳаларига уни аниметрда ($1 = 10^{-10}$ м) кўринадиган ва

ультрабинафша соҳаларда нанометр ($1 \text{ Нм} = 10^{-9} \text{ м}$), инфрақизил соҳада - микрометр ($1 \text{ мкм} = 10^{-6} \text{ м}$) тарзида ифодалаш қулайдир. Тўлқин узунлигининг частотага кўпайтмаси нурланишнинг тезлигини ифодалайди $v\lambda = c$. Нурланишнинг вакуумдаги тезлиги ($=3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$) частотага оғлиқ эмас. Демак, вакуумда $c = v\lambda = 3 \cdot 10^8 \text{ м/с}$. Бошқа муҳитларда электромагнит нурланиш майдони муҳитдаги электронлар билан тўқнашади, у оқибатда унинг тезлиги камаяди. Нурланишнинг ҳаводаги тезлиги унинг вакуумдаги тезлигидан атиги 0,03% кам бўлганлиги учун амалда вакуумдаги тезликка тенг деб олиниши мумкин.

Электромагнит нурланишни изоҳлаш учун тўлқин сони (ν) тушунчаси ҳам ишлатилади. $\nu = 1/\lambda$. Тўлқин сони см^{-1} бирликда ўлчанади ва у 1 см масофада жойлашадиган тўлқинлар сонини кўрсатади. Ҳар қандай нурланиш қувват ва интенсивлик билан тасвирланади. Нурланишнинг қуввати (W) берилган юзага бир секундда тўйинаётган энергия оқимига тенг. Нурланишнинг интенсивлиги (1) жисмнинг бурчак бирлигига тўғри келадиган қувватдир.

1. 4. Нурланишнинг дискрет хоссалари. Нурланиш муайян энергияга эга бўлган дискрет заррачалар дастаси (фотонлар ёки квантлар) сифатида ҳам қараш мумкин. Фотоннинг энергияси нурланиш частотасига боғлиқ.

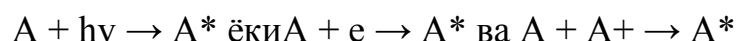
$$E = h\nu$$

Бу ерда h – Планк доимийси ($6,63 \cdot 10^{-34} \text{ Жс}$). Энергиянинг тўлқин узунлиги ёки тўлқин сони орқали қуйидагини ифодалаш мумкин.

$$h = hc/E = hc\nu$$

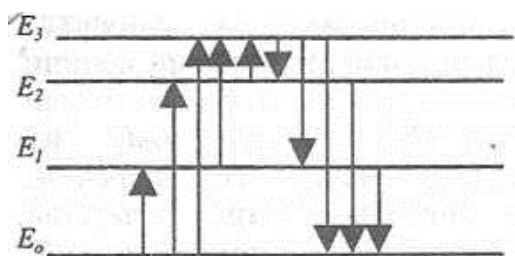
Ушбу тенгламадан кўринадикки, тўлқин сони ν ҳам частота сингари энергияга мутаносиб боғланган. Электромагнит нурланишнинг спектори жуда катта тўлқин узунлиги ва соҳасини ўз ичига олади. Масалан, рентген нурланиши ($\lambda = 10^{-10} \text{ м}$) фотонининг энергияси қизиган вольфрам сими чиқарилган нурланиш ($\lambda = 10^{-6} \text{ м}$) энергиясидан тахминан ўн минг марта каттадир.

1. 5. Электромагнит нурланишнинг пайдо бўлиши. Ҳар бир атом ва молекула муайян чекланган сондаги дискрет ёки квантланган энергетик ҳолатларга эга бўлади. Моддаларнинг энергияси энг кичик бўлган турғун ҳолатига асосий энергетик ҳолат дейилади, унинг энергияси E_0 деб белгиланади. Агар атом ёки молекула (бундан кейин атом) етарли энергияга эга бўлган бирор заррача билан тўқнашса, у кўзғатилган (ғалаёнланган) энергетик ҳолатга ўтиши мумкин:

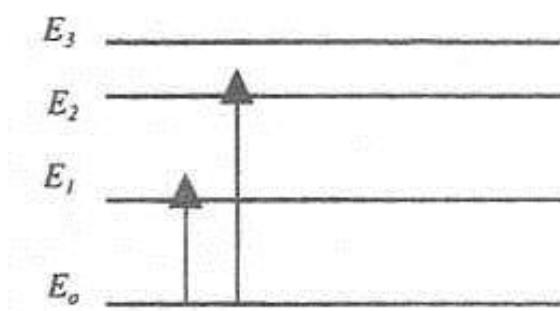


Бу ерда A^* - кўзғатилган заррача; e – электрон, A^+ - ионлашган атом, $h\nu$ – частотаси ν бўлган фотоннинг энергияси. Ҳар қандай атомнинг битта асосий ва бир нечта кўзғатилган ҳолатлари – $E_1, E_2, E_3 \dots$ бўлади. 1.2 – расмда атомнинг энергетик ҳолатларидаги ўтишлар схематик тарзда тасвирланган. Одатда, атомларни кўзғатилган ҳолатга ўтказиш учун энергия манбалари сифатида аланга, электр ёйи, токнинг учқун разряди, элементар заррачалар (электрон, протон, нейтрон ва бошқалар) билан бомбардимон қилиш, лазер нурлари ва бошқалар ишлатилади.

1.17. Атомнинг спектрлари. Ҳар бир атом муайян квантларигина ($h\nu$) ютади ва чиқара олади. Шунга кўра, ҳар бир атом ўзига хос спектрал чизиқларга эга бўлади. Бундай чизиқлар ушбу атом учун хусусий чизиқлар бўлиб, улар шу атомни топишга имкон беради. Атомнинг ютадиганган энергиясини $h\nu_{kn}$ ва чиқарган энергиясини $h\nu_{nk}$ деб белгилаймиз. Одатда, $h\nu_{nk} \sim h\nu_{kn}$ бўлади.



1.2 – расм. Атомларнинг энергетик ҳолатларидаги ўтишлар:
 E_0 – кўзғатилмаган ва E_1, E_2, E_3 – кўзғатилган ҳолатлар



1.3 – расм. Атомларга бериладиган нур квантларининг ютиши квантларига мос келмаслиги.

Атом юқорироқ энергетик ҳолатдан пастроқ энергетик ҳолатга ёки асосий энергетик ҳолатга қайтса, муайян иссиқлик ёки энергия ажралади.

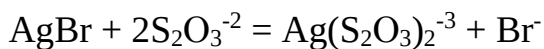
1. 6. Ёруғликни қабул қилувчи мосламалар

Ёруғликни қабул қилувчи мосламаларда спектра сезгирлик-турли тўлқин узунлигидаги нурланишни қабул қилиш хоссаси ва интеграл сезгирлик хоссаси бўлади. Интеграл сезгирлик спектрга ажралмаган нурланиш таъсири орқали ўлчанади.

Инсон кўзи спектрнинг тахминан 400 дан 760 нм гача соҳасдаги нурга сезгир бўлади. Кўзнинг сезгирлиги сариқ – яшил рангга (550 нм) нисбатан максимал бўлади ва ундан иккита: қизил ва гунафша спектр томонга силжиган сари сусайиб боради. Кўзнинг ўлчов асбоби тарзидаги имконияти нур оқимларипинг интенсивликлари нисбатини ёки фарқини тахминий аниқлаши жиҳатидан чеклангандир. У фақат биргина рангдаги нур оқимларининг интенсивликлари ўзаро тенг ёки тенг эмаслигини тўғри аниқлай олади. Визуал усулларнинг барчаси шунга асосланган.

Фотопластинка. Фотопластинканинг ёруғликка сезгир кавати юпқа желатина қатламида бир текисда тақсимланган кумуш галогенидларининг майда кристалларидан иборат. Фотопластинка ёритилганда унинг ёруғликка сезгир каватида ёруғлик квантлари таъсирида кумуш галогенидининг фотолизи (нур таъсирида парчаланиши) содир бўлади. $\text{AgBr} + h\nu = \text{Ag} + \text{Br}$. Натижада фотопластинкада яширин тасвир ҳосил бўлади. Фотопластинканинг ёритилган жойларида кумуш металлининг кристаллари пайдо бўлади. Яширин тасвири очилтириш учун фотопластинкага махсус очилтиргич билан ишлов берилади. У

пластинканинг ёритилган жойларида кумушнинг қайтарилиш жараёнини охирига етказиб, кўринувчи тасвир олишга имкон беради. Олинган тасвир натрий тиосульфат эритмаси (мустаҳкамловчи) воситасида мустаҳкамланади. У ёруғлик таъсирига учрамаган кумуш галогенидларини эритади:



Бундай ишловдан кейин фотопластинкада спектрнинг спектр чизиқлари шаклидаги тасвири қолади.

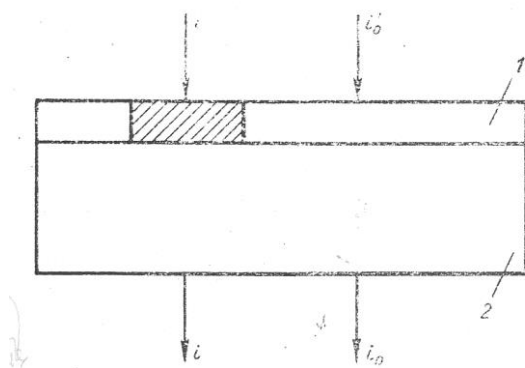
Агар фотопластинканинг тегишлича ёритилган ва ёритилмаган қисмларидан ўтган ёруғлик интенсивлиги i ва i_0 бўлса (1. 4 – расм), унда қорайиш (ёки қорайиш зичлиги) S қуйидагига тенг бўлади:

$$S = \lg i / i_0$$

Очилтирилган пластинка маълум қисмининг қорайиши унинг ёритилишига H ва ёритиш вақтига (экспозициясига) t боғлиқ бўлади ва қуйидаги формула билан аниқланади:

$$H = Et$$

Бунда H – ёритиш миқдори.

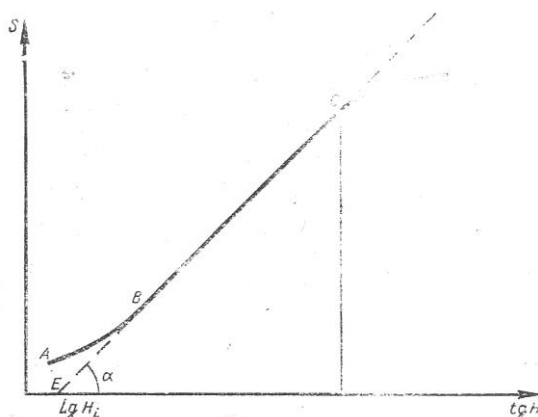


1. 4 – расм. Фотопластинка:
1 – эмульсия; 2 – подложка.

1. 5 – расмда фотографик эмульсиянинг шу боғланишини ифодаловчи характеристик эгри чизиғи кўрсатилган. Ордината ўқига қорайиш қиймати S , абсцисса ўқига эса ёритилиш E логарифмининг қиймати қўйилади. Юқоридаги формулани логарифмлаш натижасида қуйидагини оламиз:

$$\lg H = \lg E + \lg t$$

Экспозиция вақти t ўзгармас бўлганида H нинг қиймати фақат ёритилиш E нинг натижасида ўзгаради (ёритилиш ёруғлик нур интенсивлиги I га мутаносиб) ва бунда характеристик (тавсифловчи) эгри чизик қорайишнинг ёритилишига ёки ёруғлик интенсивлигига боғлиқлигини кўрсатади. Агар пластинканинг қорайишлари ўлчанган бўлса, тавсифловчи эгри чизикдан фойдаланиб, унинг турли қисмларидаги ёритилишини аниқлаш мумкин. 1.5 – расмдан кўринишича, H қийматларининг маълум соҳасига S ва $\lg H$ орасидаги чизикли боғланиш мос келади, у ҳолда



1.5 – расм. Фотопластинка қорайишининг ёритилишига боғлиқлик эгри чизиги

$$S = \lg Et - \lg I H_i \quad \text{ёки} \quad S = \lg H - \lg H_i$$

H нинг қийматлари катта бўлганида қорайиш S яна $\lg H$ ганисбатан секинроқ ўзгаради.

ВС эгри чизикнинг қисминормал қорайиш соҳаси деб аталади, камроқ қорайиш соҳаси АВ-е тарлитутиб турилмаган соҳа, кўпроқ қорайиш соҳаси- ортиқчатутиб турилган соҳа деб аталади. Тўғри чизик қисми СЕ нинг $\lg H$ ўқи га оғиш бурчаги иинг тангенс $\tan \alpha = \gamma$ пластинканинг контрастлик фактори, СЕ чизик давоми иинг абсцисса ўқи билан ксиссишиш нуқтасига мос келувчи H_i қиймат эса пластинканинг инерцияси деб аталади.

$$\tan \alpha = \gamma = CE / EF = S / (\lg H - \lg H_i) \quad (1)$$

бу ерда γ - контрастлик фактори. Эгри чизикнинг тўғри чизикли қисми бошланишини белгиловчи H_i нинг қиймати қанча катта бўлса, пластинканинг

сезгирлиги шунчалик кам бўлади. Тенглама (1) ни ўзгартириб, қуйидагини оламиз:

$$S = \gamma \lg H - \gamma \lg H_i$$

Айни пластинка учун γ ва H_i лар ўзгармас бўлгани сабабли

$$S = \gamma \lg H - 1 \quad \text{ёки} \quad S = \gamma \lg E_t - 1$$

Бу фотопластинканинг асосий тенгламасидир. Ундан фойдаланиш тавсифловчи эгри чизиқнинг тўғри чизиқли қисми билан чегараланади.

Фотопластинканинг бошқа муҳим хоссаси унинг сезгирлигидир. Оқ нур билан ёритилгандаги қорайишига нисбатан 0, 2 га ортиқроқ қорайиш олиш зарурий ёритилиш миқдори (экспозиция) га тескари бўлган қиймат тарзида аниқланади. Очилтирилган пластинканинг ёритилмаган қисмидаги $H = 0$ пайдо бўладиган салгина қорайиш “вуаль” дейилади.

Спектрал анализ учун спектрал сезгирлик муҳимроқ тавсиф ҳисобланади. У, одатда, график тарзида ифодаданади:

$$S=f(\lambda)$$

Бунда: λ – тушувчи ёруғлик нурининг тўлқин узунлиги, нм.

Фотопластинкалар, одатда, спектрнинг 230нм. дан 500 нм гача оралиқда сезгир бўлади. Пластинкадарни сенсibiliзациялаш орқали сезгирликнинг бу оралиқларини анча кенгайтириш мумкин. Ҳозирги вақтда фотопластинкалар спектрнинг қисқа ультрабинафшадан то 1000 нм гача бўлган соҳаларидаги кенг оралиқларида муваффақият билан ишлатилмоқда.

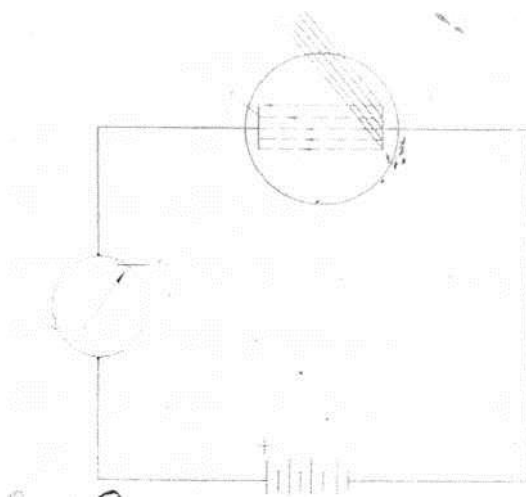
Фотопластинкаларнинг спектраланализда нурни қабул қилувчилар сифатида асосий афзалликлари қаторига уларнинг ёруғлик интенсивлигини интеграллаш қобилиятини, жуда сезгирлигини, спектр оралиқларининг етарлича кенглигини ва бошқаларни киритиш мумкин.

Фотопластинкаларнинг асосий камчиликларидан бири уларда эмульсиянинг нотекископланганлигишунингдек фотоматериалларга кимёвий ишлов беришнинг сермеҳнатлиги ва кўп вақт талаб этишидир.

Ёруғлик дастаси монохроматордан ўтгандан кейин бошқа нурлардан ажратилади. Сўнгра бу нур бирор электрик сигналга айлантирилади ва

сигналнинг интенсивлиги ўлчанади. Ёруғлик дастасини электрик сигналларга айлантириш учун нур қабул этгичлардан фойдаланилади. Ёруғлик қабул этгичларнинг ишлаш тартиби турлифизикавий ҳодисаларга асосланган. Булар орасида фотоэффектга асосланган фотоэлементлар кенг қўлланилади. Ёруғлик қабул этгичга келиб тушаётган нур ундан чиқаётиб, электрик сигналга айланади. Бу сигналнинг интенсивлиги нур дастасининг интенсивлигига боғлиқ. Аналитик ўлчашларда кичик концентрацияли эритмалар билан ишлангалиги учун унинг интенсивлиги кичик бўлади. Шу боис уни кучайтириш талаб этилади. Бундай мақсадда радиотехник кучайтириш усулидан фойдаланиш қулайдир.

1. 7. Фотоэлементлар ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантириб берувчи қурилмалардир. Фотоэлементларнинг ишлаши фотоэффект ҳодисасидан фойдаланишга асосланган. Моддалардаги элементларнинг атомларидан ёруғлик оқими таъсирида электронлар ажралиб чиқиши *фотоэффект* дейилади. Фотоэффект икки хил: ташқи ва ички бўлади.



1. 6 – расм. Фотоэффект ҳосил бўлиш схемаси

Ёруғлик нури турлича катталиқдаги энергия квантлари оқимидир. Бундай нур металл юзасига тушганида энергия квантлари атомларга ютилади ва атомларнинг ички энергияси ортади. Бунинг натижасида атомнинг электронлари юқорироқ энергетик даражаларга ўтади. Агар квант энергияси

етарли даражада катта бўлса, электрон ядрога тортилиш кучини енгиб, металл юзасини тарк этади. Бу ташқи фотоэффект дейилади.

Ҳар бир металлдан электронини тортиб олиш учун энергия квантининг маълум минимал қиймати зарур бўлади. Энергия квантининг бундай минимал қийматига маълум тўлқин узунлиги мос келади. Бундай тўлқин узунлиги чегара бўлиб, ундан юқорида ёруғлик металлдан электронларини ажратиб чиқара олмайди ва фотоэффект вужудга келмайди. Ана шу тўлқин узунлиги фотоэффектнинг қизил чегараси дейилади. Унинг қийматлари турли металллар учун турлича бўлади.

Агар ёруғлик нурунинг тўлқин узунлиги фотоэффектнинг қизил чегарасидан кичикроқ бўлса фотоэлемент занжирида ток пайдо бўлади ва унинг кучи нур оқимининг кучига мутаносиб бўлади:

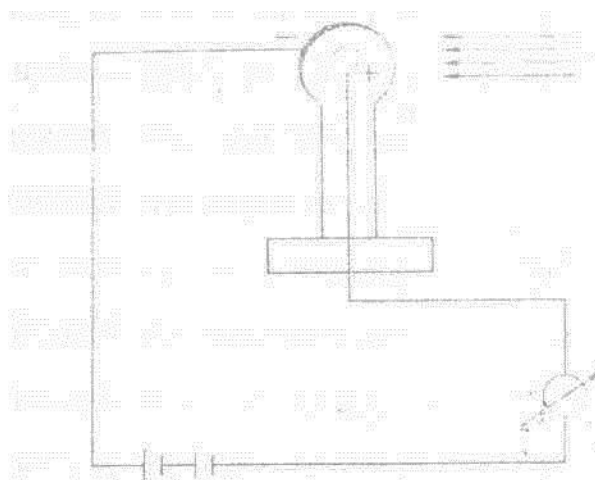
$$I = kI$$

Бунда i - фототок, I - тушувчи ёруғлик интенсивлиги.

Тузилиш нуқтаи назаридан фотоэлементлар ташқи фотоэффектли фотоэлементлар, ички фотоэффектли фотоэлементлар ва бекитувчи қатламли фотоэлементларга бўлинади.

1. 8. Ташқи фотоэффектли фотоэлемент(1. 7– расм) шиша колба 3 га туширилган фотокатод 1 ва анод 2 дан ташқил топган (фотоэффект ҳодисасига кўра). Ташқи фотоэффектли фотоэлементлар қатор афзалликларга эга: ёруғлик оқими интенсивлигининг катта оралиғида фототок кучи ёруғлик оқимининг интенсивлигига мутаносибдир. Бундай фотоэлементлар температуранинг ўзгаришига анчагина барқарор бўлади. Улар бир меъёрга ишлайди, ёруғлик ўзгаришидан тез таъсирланади, сезгирлиги юқори эмас, лекин ички қаршилиги катта бўлгани сабабли бу фотоэлементларни кучайтириш схемаларига улаш мумкин. Бу турдаги элементларнинг камчиликлари тузилишининг мўртлиги ва уларда қоронғулик токи мавжудлигидир. Бекитувчи қатламли фотоэлементларда ярим ўтказгичнинг ички фотоэффектидан ва ярим ўтказгич билан металл ёки иккита ярим ўтказгич чегарасида ҳосил бўлувчи бекитувчи

қатламнинг жўмрак эффектидан фойдаланилади. Бекитувчи қатлам электронларни амалда фақат бирйўналишда ўтказди, тескари йўналишда эса ўтказмайди. Кўзғатилган электронлар бекитувчи қатлам орқали ўтиб кетиши мумкин, бунда потенциаллар айирмаси вужудга келади. Ярим ўтказгичнинг олтин пардаси билан туташуш чегарасида бир томонлама ўтказувчи юпка қатлам ҳосил бўлади, у «бекитувчи қатлам» дейилади. Бу қатлам электронларни ярим ўтказгичдан қопловчи олтин пардага бемалол ўтказди, аммо олтин қатламидан ярим ўтказгич томон ўтишга интилувчи электронларга катта қаршилик кўрсатади. Натижада ярим ўтказгичбилан қопловчи олтин парда чегарасида потенциаллар айирмаси юзага келади ва ташқи занжирда унга кетма - кет уланган гальванометрда қайд этилувчи электр токи ҳосил бўлади. Қулайлик учун ярим ўтказгич одатда, металл тагликка жойлаштирилади. Бекитувчи қатламли фотоэлементларнинг ўзига хос хусусияти ёруғлик таъсирида, ташқи кучланиш манбаи иштирокисиз ток ҳосил қилишидир.

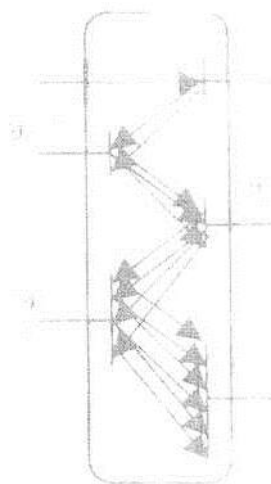
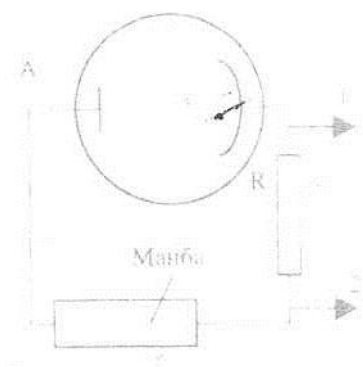


1. 7 – расм. Ташқи фотоэффектли фотоэлемент.
1 – фотокатод; 2 – фотоанод; 3 – шиша лампа;
4 – кўрсаткич асбоб; 5 – ток манбаи

Бекитувчи қатламли фотоэлементларнинг афзалликлари уларнинг ниҳоятда сезгирлиги, спектрнинг кенг оралиғида ишлаши ва тузилишининг соддалигидир. Асосий камчиликлари: ёруғлик характеристикаларининг чизикли бўлмаслиги, инерциялилиги ва фототокнинг температурага сезиларли даражада боғлиқлигидир.

1. 9. Ички фотоэффектли фотоэлементлар баъзи ярим ўтказгичлар қаршилигининг ёруғлик таъсирида камайишига асосланган. Одатда ярим ўтказгичлар сифатида селен ёки таллий сульфиди ишлатилади. Бу фотоэлементлар учун фототокнинг умумий кучи ёруғлик оқимининг интенсивлигига мутаносиб эмас; уларнинг спектр характеристикалари спектрнинг инфрақизил соҳасига кучли силжиган бўлади. Ички фотоэффектли фотоэлементлар анчагина инерцияли ва температура коэффиценти катта бўлади. Бу камчиликлари сабабли фотоқаршиликлардан кўп фойдаланилмайди.

Ёруғликни қабул этгичларнинг электрик турлариорасида вакуумфотоэлементлар кенг тарқалган. Бундай фотоэлементлар металлни ёритганда ундан чиқадиган электронлар эмиссиясига асосланган.



1. 8 – расм. Фотоэлемент.
Фотокўпайтиргичнинг

A – анод; K – фотокатод; R – қаршилик;

1 ва 2 фотокўпайтиргичларга
уланадиган клеммалар.

1. 9 – расм.

тузилиши.

K – катод; $\mathcal{E}_1, \mathcal{E}_2$ – эмитерлар;
 A – анод.

Бу фотоэлементлар ташқи ток манбаи билан биргаликда ишлайди. Унинг соддалаштирилган тузилиши 1. 8–чизмада келтирилган.

Электр майдони таъсиридан фотокатоддан электронлар анодга томон учиб, занжир уланади. Колба ичида газ бўлмаганлиги учун бу ҳаракат қаршиликсиз содир бўлади. Фотоэлементларнинг сезгирлиги, асосан, катоднинг материали ва унинг ишланиш даражасига боғлиқ. Фотоэлемент

катодидан чиқадиган электронларни ва фотоэлементларнинг сезгирлигини шу асосда бошқариш мумкин. Фотоэлемент танлашда колбанинг шаффофлигига ҳам аҳамият берилади. Ультрабинафша соҳада ишлайдиган колба кварцдан ясалади. Вакуум фотоэлементларда қоронғулик токи деб аталадиган ток бўлади. Бу ток нур бўлмаганда ҳам мавжуд бўлади. У жуда кичик бўлсада, спектрни қайд қилишга ҳалакит беради, чунки у асосий ток билан биргаликда кучаяди. Қоронғулик токининг юзага келиши колбадаги турли йўқотишлар ва катоддан электронларнинг тасодифий чиқиб кетиши билан боғлиқ. Электронларнинг катоддан чиқиб кетиши ҳароратга боғлиқ, ҳароратнинг ортиши электроннинг чиқиб кетиш эҳтимолини анча оширади. Қоронғулик токини йўқотиш учун колбанинг сирти яхшилаб ювилиши ёки электродларнинг пайвандланган жойлари ерга уланиши керак (бунда ток ерга кетади). Газ тўлдирилган фотоэлементларнинг сезувчанлиги вакуум фотоэлементларникидан анча юқори бўлса-да, уларнинг барқарорлиги паст бўлади.

1.10. Фотоқўпайтиргичларда (1. 9 – чизма) фотоэлемент билан кучайтиргич уйғунлаштирилган бўлиб, унинг ишлаши электронларнинг иккиламчи эмиссиясига асосланган. Нур таъсиридан катоддан чиққан бирламчи электронлар электр майдонида тезлаштирилади ва эмиттерга (Э) тушади. Ўз кинетик энергияси туфайли эмиттерга тушган электрон унинг сиртидан иккиламчи электронни уриб чиқаради. Ҳар бир бирламчи электрон бир неча иккиламчи электронни уриб чиқаради. Навбатдаги эмиттер олдингисидан кўра мусбатроқ зарядлангани учун кучайиш эмиттердан эмиттерга ортиб боради ва анодга бир неча марта қўпайган даста тушади. Агар фотоэлементнинг сезгирлиги 10 - 100 мкА бўлса, фотоқўпайтиргичнинг сезгирлиги 10, 100 хатто 1000 А ни ташкил этади. Фотоқўпайтиргичда ички қаршилиқ улаб, фототокни янада кучайтириш мумкин. Фотоқўпайтиргичларда ҳам қоронғилик токи бўлади. Вакуум фотоэлементлар ва фотоқўпайтиргичлар ультрабинафша ва кўринадиган соҳаларда фотоэлектрик токни қайд қилиш учун ишлатилади.

Спектроскопия усулларининг синфланиши. Спектроскопия усуллари

атом ва молекуляр спектроскопиядан ташқари электромагнит нурланиш билан модданинг таъсири асосида қатор усулларга бўлинади. Бундай бўлинишни 1-жадвал шаклида тасвирлаш мумкин.

Бундан ташқари, спектрал асбоблар бўйича спектроскопия усуллари каналлар сони ва тўлқинни фазо ва вақтда ажратиш усулларига бўлиш мумкин. Бу усуллар орасида классик усуллар (тўлқинни фазода ажратиш, селектив филтрлаш) кўп тарқалган. Бир каналли усулларда ўлчаш кетма - кет амалга оширилади, кўп каналли усулларда тўлқин узунликлар бир йўла ўлчанади. Кейинги йилларда пайдо бўлган усулларнинг негизини селектив модуллаш ташкил этиб, унда тўлқинни фарқлаш оптик қисмдан спектрал асбобнинг электрик қисмига ўтказилган.

1 - жадвал

Электромагнит нурланиш энергиялари соҳалари, уларга тўғри келадиган анализ усуллари ва уларнинг негизини ташкил этувчи жараёнлар

Нурланиш соҳаси ва усул	Энергия квантаарининг тавсифи		
	Тўлқин узунлиги, λ, μ	Бошқа катталиклар	Жараён
Радио частотали ЯМР ва ЭПР	$10 - 10^{-1}$	$\nu = 10^6 - 10^9$ Гц	Ядро ва электронлар спинининг ўзгариши
Микротўлқин	$10^{-1} - 10^{-3}$	$V = 0, 1 - 10$ см ⁻¹	Айланиш ҳолатларининг ўзгариши

Оптик УБ Кўринадиган	$10^{-6} - 10^{-8}$	$\lambda = 400 - 200 \text{ нм}$ $\lambda = 750 - 400 \text{ нм}$	Валент электронлар ҳолатининг ўзгариши
Инфрақизил	$10^{-3} - 10^{-6}$	$V = 10 - 1,3 \cdot 10 \text{ см}^{-1}$	Тебраниш ҳолатларнинг ўзгариши
Рентген	$10^{-8} - 10^{-10}$	$E = 0,1 - 100 \text{ КэВ}$	Ички электронлар ҳолатининг ўзгариши
Гамма-нурланиш (ядро физикавий усуллар)	$10^{-10} - 10^{-13}$	$E = 0,01 - 10 \text{ МэВ}$	Ядро реакциялари

1.11. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Спектроскопик анализ усуллари нимага асосланган?
2. Электромагнит нурланиш спектри қандай асосий катталиклар билан ифодаланади?
3. Спектрнинг ультрабинафша, кўринадиган ва инфрақизил соҳалари, қандай тўлқин узунликлари ва энергетик қийматлар билан ажралиб туради?
4. Атомлар спектрлари қандай пайдо бўлади ва нима билан фарқланади?
5. Атомларнинг асосий ва қўзғатилган электрон ҳолатлари қандай тасвирланади?
6. Энергетик ўтишлар нимага боғлиқ ва қўзғатилган ҳолатларнинг яшаш даври қандай?
7. Спектралчизиқларнинг қандай характеристикалари бор?
8. Интенсивлик билан нурланувчи заррачалар орасида қандай боғлиқлик бор?
9. Танлаш қоидалари нима ва уларнинг спектроскопик усулларда қандай

аҳамияти бор?

10. Молекулаларнинг спектрлари ўзаро ва атомларнинг спектрлариданқандай жиҳатлари билан фарқланади?

11. Молекуланинг электрон, тебраниш ва айланиш энергиялари қандай спектрлар билан боғлиқ?

12. Молекуляр спектрларнинг ўзига хослиги нима билан белгиланади?

13. Нур энергиясини монохроматлаш учун, қандай асбоб ва усуллардан фойдаланилади?

14. Спектроскопия усулларқандай тамойиллар асосида синфланади?

15. Спектрал асбобларқандай асосий таркибий қисмлардан иборат?

16. Спектрал асбобларнинг дисперсияси ажрата олиш кучи, ёруғлик кучи қандай омилларга боғлиқ?

17. Спектроскопияда қандай оптикавий материаллар ишлатилади.

18. Электромагнит нурларни қабул этгичлар (фотопластинкалар, фотоэлементлар, фотокўпайтиргичлар, фотодиодлар, фото ва термоқаршилиқлар) қандай ишлайди?

19. Селектив филтрлаш ва селектив модуллаш усуллари нимага асосланган ва улар қандай фарқланади?

20. Аналитик сигналшовқин нисбатнинг анализ учун қандай аҳамияти бор?

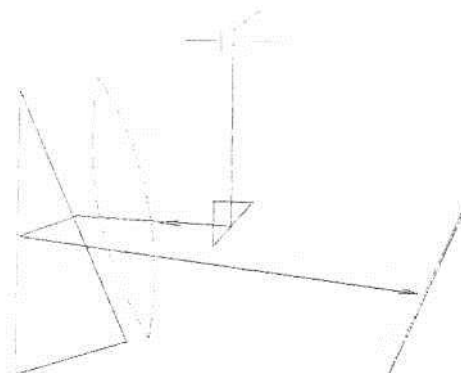
21. Фурье - спектрометрларнинг қандай афзаллиги бор? Уларни қачонқўллаш мумкин.

2 БОБ. СПЕКТРАСКОПИК АСБОБЛАР

2.1. Спектраскопик асбобларнинг тузилиши.

Спектрал асбобларнинг тузилиши кўп турли бўлади. Эмиссион спектрал анализ нурланишни қайд қилиш усулига қараб уч гуруҳга бўлинади: визуал спектрал анализ (спектроскоплар, стилоскоплар, стилометрлар), фотографик спектрал анализ (спектрографлар) ва фотоэлектрик эмиссион спектрал анализ (спектрометрлар, квантометрлар). Улар бир - биридан дисперсловчи мосламанинг тури, ишлатиладиган асбоблар ва эксперимент техникаси жиҳатидан фарқ қилади.

Стилоскоплар одатда нурни синдирувчи қурилма билан таъминланган бўлади. Уларда дисперсловчи элемент сифатида шиша призмалар ишлатилади, кузатувчининг кўзи ёруғликни қабул қилувчи бўлади. 1.10 – расмда бир призмали автоколлимацион асбобнинг оптик схемаси кўрсатилган.



*1.10 – расм. Бир призмали автоколлимациялаш асбобининг оптик схемаси:
1 – ёруғлик кириш тирқиши; 2 – призма; 3 – объектив; 4 – ёруғлик нурини
синдирувчи призма; 5 – фокус текислиги.*

Кўзғотиш манбаидан чиқувчи ёруғлик оқими тирқиш 1 дан ўтиб, бурилувчи призма 2 ёрдамида объектив 3 га йўналтирилади. Сўнг у синдирувчи призма 4 га тушади, ундан ўтади ва алюминий қатлами билан қопланган (ясси кўзгу вазифасини бажарувчи) қиррасидан қайтади. Қайтган нур призма 4 дан иккинчи марта ўтади ва яна объектив 3 га тушади. Объектив айна ҳолда камера объективи вазифасини бажаради, ёруғлик тирқишдан призмага йўналганида эса у коллиматор объектив вазифасини бажарган эди. Тирқишнинг тасвири фокус текислигида 5 ҳосил бўлади. Спектрни окуляр ёрдамида қараб

кузатилади. Бунинг учун устига миллиметрли шкала чизилган барабан билан бириктирилган механизм ёрдамида призма 4 ни буриб, окулярнинг кўриш майдонига спектрнинг керакли соҳаси киритилади.

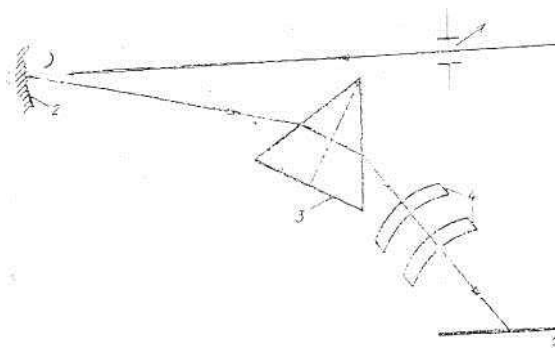
Стилоскоп спектрнинг 390 дан 700 нм бўлган соҳаларида ишлашга мўлжалланган. Амалда СЛ-3, СЛ-10, СЛ-11, СЛ-11А маркали ва бошқа стилоскоплар ишлатилади.

Стилометрларнинг СТ-1, СТ-7, оптик схемаси ва тузилиши стилоскопларникига нисбатан мураккаброқ бўлади. Бу асбобларнинг фотометрик системаси икки спектр чизиқларининг интенсивлигини бевосита пасайтиришга ва уларнинг нисбий интенсивликларини микдорий тавсифлашга, шунингдек, кўриш майдонида текширилувчи чизиқлар жуфтини яқинлаштиришга имкон беради. Бу эса ишда қулайлик яратади ва анализнинг аниқлигини оширади.

2.2. Спектрографлар

Спектрал анализда энг кўп ишлатилувчи асбоблар кварцдан ясалган ИСП-28, ИСП-30, ИСП-22 турдаги спектрографлардир. Спектрларнинг фоторасмини олишга мўлжалланган асбоблар *спектрографлар* дейилади. Улар кассетали фотокамера билан таъминланган бўлиб, асбобнинг тузилиши пластинканинг ёруғликка сезгир қатламини объективнинг фокус текислиги билан бирлаштиришга имкон беради. Кассетани механизм ёрдамида вертикал йўналишда силжитиш мумкин. Силжиш катталиги миллиметрли шкала ёрдамида ўлчанади. Бу битта пластинкада бир нечаўнлаб спектрларнинг расмини олишга имкон беради.

ИСП - 28 спектрографи оддий ишлаш учун қулай ва ишончлидир. ИСП - 28 спектрографнинг оптик схемаси 1.11 – расмда келтирилган. Ёруғлик тирқиш 1 дан ўтиб, алюминланган кўзгу 2 га тушади, бу кўзгу коллиматорли объектив вазифасини бажаради. Қайтган нур призма 3 га тушади. Призмадан кейин икки линзали камерали объектив 4 ўрнатилган бўлиб, у спектрни фотопластинка 5 эмульсияси текислигигапроекциялайди. Фотопластинка кассетага жойланган. Бу спектрографларнинг призмалари ва объективлари кварцдан ясалган.



1.11– расм. ИСП - 28 спектрографининг оптик схемаси:

1 – ёруғлик кириш тирқиши; 2 – сиртига алюминий қопланган кўзгу; 3 – призма;
4 – камерами объектив; 5 – фото пластинка.

ИСП - 28 нинг такомиллаштирилган тури ИСП - 30 спектографи бўлиб, у вақт релеси ва баъзи бошқа қўшимча мосламаларга эга. Ёруғликни дисперсловчи элемент сифатида диффракцион тур ишлатилувчи ва спектрни фотографик ёки фотоэлектрик усулда қайд қилувчи асбоблар (ДФС-13, ДФС-10М ва б.) тобора кўпроқ ишлаб чиқарилмоқда.

Спектрал анализнинг фотографик усуллари содда бўлишига карамай, фотопластинкаларни ишлашга ва спектр чизиқларини фотометрлашга кўп вақт талаб этади. Бир қатор ҳолларда, масалан, пўлат ва чўян эритиш жараёнини назорат қилишда анализ тезлиги хал қилувчи аҳамиятга эга бўлади. Спектрларни фотоэлектрик усулда қайд қилишни жорий этиш туфайли анализ тезлигини оширишга эришилди.

Текширилувчи намунадаги барча элементлар миқдорларини бир вақтнинг ўзида аниқлаш учун спектрдан турли элементларга хос чизиқларни ажратиб олиш зарур.

Бунинг учун спектрал асбобнинг фокус текислигида тегишли сондаги чиқиш тирқишлари ўрнатилади. Бу турдаги асбоб полихроматор ёки квантометр деб аталади. ДФС-36 квантометрда полихроматор 36 та кўзғалувчи тирқишлар билан таъминланган ва улар бир вақтнинг ўзида 36 та спектр чизигини ажратиб олишга имкон беради. Асбобнинг ишлаш соҳаси 190-700 нм оралиғида бўлади.

Кўп каналлик фотоэлектрик қурилмалар (МФС-7, МФС-3, ДФС-40,

ДФС-44, ДФС-51) ҳозирги кунда ЭҲМ билан жиҳозланган.

Фотографик усулнинг муҳим афзаллиги унинг ниҳоятда сезгирлигида ва спектрал фотографик пластинкани сақлаб қўйиш мумкинлигидадир.

2.3. Спектрларни қўзғатиш манбалари

Қўзғотиш манбалари намунани конденсацияланган фазадан буғсимон фазага ўтказди ва шу фазада моддани қўзғалган ҳолга келтиради. Кўпчилик қўзғотиш манбаларида бу ишлар бирга амалга оширилади, аммо баъзи ҳолларда иккита: бири буғсимон фаза олиш учун ва иккинчиси уни қўзғотиш учун ишлатилувчи қурилмалардан фойдаланилади.

Элементлар спектрларини қўзғотиш учун текширилувчи намуналар юқори температура зонасига ёки кучли электр майдонига киритилади, баъзан бу икки омил биргаликда таъсир этади. Юқори температура моддани газсимон фазага ўтказиш учун зарур, шунда катта тезликда ҳаракатланувчи атомлар ва заррачалар орасида энергия алмашилиши содир бўлади, электр майдон эса заррачалар тезлигини ошириш учун керак.

Қўзғотиш манбаи спектрнинг зарурий ёрқинлигини таъминлаши ва етарли даражада барқарор бўлиши керак – спектр чизиқларининг интенсивлиги жуда бўлмаганда текшириш вақтида ўзгармай туриши лозим.

Атом – эмиссион спектрал анализ амалиётида спектрларни қўзғотиш манбаи сифатида доимий ва ўзгарувчан ток электр ёйлариининг алангаси, паст ва юқори вольтли зичланган уч кун, паст вольтли импульсли разряд ва бошқалардан фойдаланилади. Кейинги йилларда юқори частотали зарядларнинг ҳар хил турлари - индуктив боғланган юқори частотали плазма (ИБП) манбаи, микротўлқинли заряд ва бошқалар кенг ишлатила бошлади.

Алангадан аланга фотометриясида ёруғлик манбаи сифатида, шунингдек, атом-адсорбцион усулда моддаларни атомлаштиришнинг асосий воситаларидан бири сифатида фойдаланилади. Аланга етарли даражада ёруғ ва барқарор спектр ҳосил қилади. Спектрларни алангада қўзғотиш асосан термик характерга эга. Аланганнинг температураси ёнувчи аралашманинг таркибига

боғлиқ ва 2000-3000°C оралиғида сақлаб турилади. Ишқорий металллар ва ишқорий-ер металлари бирикмаларининг (хаммаси бўлиб 40 дан ортик элементни) микромиқдорларини 2-4% хатолик билан аниқлашда, аланга фотометрияси усулининг аҳамияти айниқса каттадир.

Доимий ток электр ёйи бу ток кучи анча катта (5-7А) ва паст кучланишдаги (50-80В) электр разряддир. Майдаланган ҳолдаги текширилувчи намуна ёй занжирига одатда анод тарзида уланадиган пастки электроднинг чуқурчасига жойлаштирилади. Ёй плазмасининг ҳарорати (температураси) электрод тайёрланган материалларга ва электродлар оралиғидаги газнинг ионланиш потенциалига боғлиқ бўлади. Кўмир электродлар ишлатилганида плазманинг ҳарорати энг юқори -7000°C, мис-электродлар ишлатилганда эса тахминан 5000°C бўлади. Электродлар таркибига қўзғотилиш потенциали намунанинг асосий элементнигига нисбатан пастроқ бўлган аралашмалар киритилганда ёй ҳарорати пасаяди. Масалан, калий тузлари иштирокида , кўмир электродлар орасдаги ёй ҳарорати 7000°C дан 4000°C гача пасаяди. Бу ёй ҳароратини бошқариш ва уни барқарор тутиб туриш имконини яратади. Бунинг учун разряд ҳосил бўлиш зонасига қўзғатилиши потенциали кичик бўлган, спектрографик буфер деб аталувчи элемент киритилади. Спектрографик буферлар сифатида одатда етарли миқдордаги натрий ёки калий тузлари ишлатилади. Улар иштирокига плазмада текширилувчи намунанинг таркибига амалда боғлиқ бўлмаган маълум температура ҳосил қилинади.

Ўзгармас токли кўмир ёйида қўзғотилиш потенциаллари юқори қийматларга эга бўлган баъзи газлар ва металлмаслардан ташқари деярли барча-элементларнинг спектрлари қўзғотилади.

Ёй разради беқарор бўлади. Бунинг сабабларидан бири разряд ҳосил қилиб туриш учун зарур бўлган термо-электрон эмиссиями таъминловчи катод доғининг узлуксиз силжишидир. Ёйнинг беқарорлигига барҳам бериш учун унинг занжирига катта балласт (ортиқча) қаршилиқ Руланади. Ом қонунига биноан ёй орқали ўтувчи ток.

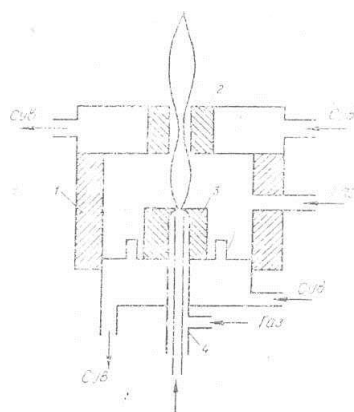
$$I = U(R+r)$$

га тент. Бу ерда U – ёйни таъминловчи манба кучланиши, r –ёй оралиғининг қаршилиги.

Балласт қаршилиқ $R_{канча}$ катта бўлса, ёй электр токининг ўзгаришларига тебранишларнинг таъсири шунча кам бўлади. Худди шу сабабли ёйни таъминловчи кучланишни ошириш ($R_{ни}$ каттароқ олиш ҳам мумкин) фойдалидир.

Ёйдаги спектрларни қўзғотиш шароитларини яхшилаш учун назорат қилинувчи атмосферадан (масалан инерт газдан), плазманинг фазодаги ҳолатини, магнит майдон хусусан, айланувчи майдон ёки газ оқими таъсирида барқарорлаштиришдан фойдаланилади.

Ёйли плазматронлар ҳам кенг тарқалган(1.12 – расм). Ёй аноди 3 нинг 1-2 мм ли тешиги бўлиб, у орқали инерт газ камерага пуфлаб ўтказилади. Инерт газ камера деворларига уринма ҳолида жойлаштирилган найча орқали босим остида берилади. Камерада йиғилувчи гирдобсимон оқимлар ёй плазмасини совитади ва зичлайди, сўнгра бу плазма газ билан бирга анод тешиги орқали чиқиб кетади ва узунлиги 10-15 мм ли барқарор оқим кўринишида анод юзасида нурланади. Бунда плазманинг ҳароратини 5000-12000°С оралиғида ўзгартириб туриш мумкин. Плазматрондан кўпинча эритмаларни ва баъзан кукунларни анализ қилишда фойдаланилади.



Эритма

1.12 – расм. Ёй плазматрони схемаси:

1–камера; 2, 3–графит электродлар; 4–нуркагич.

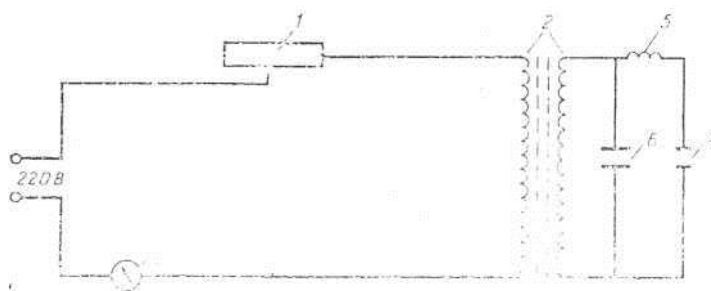
Ёй разрядини ўзгарувчан ток билан ҳам таъминлаш мумкин. Аммо бундай разряд мустақил мавжуд бўла олмайди. Ток йўналиши ўзгарганида

электродлар тезда совийди, термоэлектрон эмиссия тўхтайди, ёй оралиғи ионсизланади ва разряд учқун сўнади. Шу сабабли ўзгарувчан ток ёйининг ёйиб туришини таъминлаш учун махсус ўт олдирувчи мосламалардан фойдаланилади, ёй оралиғини юқори кучланишли, юқори частотали, аммо кам қувватли импульс билан тешиб ўтилади.

Ёйда деярли барча элементларнинг спектрларини олиш мумкин.

2. 4. Зичланган учқун

Металларни текширишда текширилувчи металлардан ёки текширилувчи металл билан бошқа металлдан, масалан мисдан тайёрланган электродлар орасидаги юқори вольтли зичланган учқундан кенг фойдаланилади. Юқори вольтли зичланган учқунни таъминлаш схемаси 1.13-расмда келтирилган.



1.13 – расм. Юқори кучланишли зичланган учқун билан таъминлаш схемаси:
1–реостат; 2–трансформатор; 3–амперметр; 4–аналитик оралиқ;
5–ўз-ўзидан индукцияланиш ғалтаги; 6–конденсатор.

220 В кучланишли ток реостат 1 орқали трансформатор 2 нинг биринчи чўлғамига келади, трансформатор кучланишни 1200-1500 В гача оширилади. Ток кучи амперметр 3 орқали назорат қилинади. Учқун ўз-ўзини индукциялаш ғалтаги 5 орқали конденсаторга 6 бириктирилган аналитик оралиқда 4 ҳосил бўлади. Конденсатор 6 ни зарядлаш вақтида аналитик оралиқ 4 электродларида ҳам потенциаллар айирмаси вужудга келади. Аналитик оралиқ 4 электродларидаги кучланиш тешиб ўтиш учун етарли бўлганида конденсаторзарядсизланади ва аналитик оралиқда 4 учқун ҳосил бўлади. Тешиб ўтиш кучланиши қатор омилларга: электродларнинг иш юзалари, орасидаги масофага ва уларнинг ҳолатига (тозалиги, ишланиш сифати), ундаги ҳавонинг

ионланиш даражасига боғлиқ бўлади. Шу сабабли учқунланиш (разряд) нотекис бўлиб, у спектрал чизиқларни қўзғатувчи температуранинг бекарорлигини юзага келтиради.

Зичланган учқунни таъминлаш учун иккита оралиқли генератор ишлатилганда учқун барқарорроқ бўлади (1.13 – расм). 220 В кучланишли ток реостат 1 орқали биринчи чўлғамга берилади. Унда кучланишни 220 В дан 1200-1500 В гача оширадиган трансформатор 2 нинг ток кучи амперметр 3 орқали назорат қилинади. Учқун аналитик оралиқ 4 да ҳосил бўлади, бу оралиқ ўз-ўзини индукциялаш ғалтаги 5 орқали конденсатор 6 га бириктирилган бўлади.

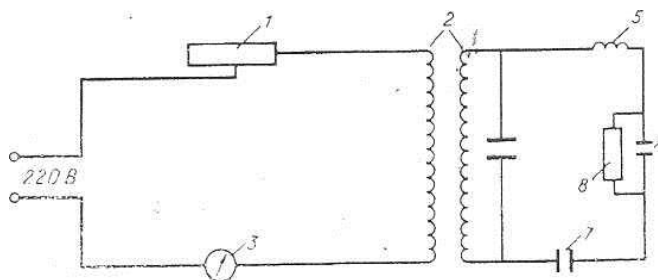
Аналитик оралиқ 4 билан кетма-кет қўшимча оралиқ (учқунлатгич) 7 уланади. Аналитик оралиқ 4 катта қаршилик 8 воситасида шунтланади. Конденсатор 6 ни занжирдан зарядлаш вақтида қаршилик 8 ток ўтказилади ва аналитик оралиқ 4 электродларида потенциаллар айирмаси ҳосил бўлмайди. Оралиқ тешиб ўтилгандан кейин конденсатор 6 нинг зарядсизланиши бошланади. Тешиб ўтиш шароитини барқарорлаштириш учун шу оралиқ электродлари вольфрамдан ясалади. Тешиб ўтилгандан кейин занжирда юқори частотали ток ҳосил бўлади. Шунтловчи қаршилик 8 даги кучланиш тез ортади ва аналитик оралиқ 4 га қўйилган бўлиб қолади. Аналитик оралиқни тешиб ўтиш кучланиши учқунлатгич 7 никига нисбатан кичикроқ қилиб қўйилгани учун у дархол тешиб ўтилади. Шундай қилиб, учқунланишнинг бошланиши ва конденсатордаги кучланиш учқунлаткичнинг тешиб ўтиш кучланишига боғлиқ бўлади. Бундай схема учқуннинг жуда барқарор бўлишини таъминлайди. Учқун генератори ИГ-3 шу схема асосида қурилган.

Учқуннинг асосий афзаллиги унинг ҳосил бўлиш шароитининг барқарорлиги ва демак, миқдорий анализда зарур бўлган қўзғотиш шароитларининг барқарорлигидир. Учқун ишлатилганида намуна деярли парчаланмайди ва шу сабабли ёйдан афзал ҳисобланади. Қўзғатиш потенциаллари юқори бўлган элементларни қўзғотишга, қодир бўлган ичи ковак катодларни жуда сезгир ёруғлик манбалари сифатида ишлатиш

истикқоллидир.

2. 5. Газни учқунлатувчи ковак катодли лампалар

Адсорбционанализ учун схема тарзида 1.14–расмда ифодаланган лампадан фойдаланилади. Лампа бир неча килоомли қаршилик орқали бир неча юз вольтли доимий кучланиш манбаига уланади. Катод сифатида металл цилиндр ёки металл стакан, анод сифатида эса вольфрам таёқча ишлатилади. Аниқланувчи элементлар катодда буғлатилади. Улар цилиндр материали таркибига киради ёки цилиндрнинг ички юзасига юпқа қатлам тарзида суртилган бўлади. Баъзан катодга тегишли металлдан цилиндр шаклида ўраб тайёрланган заркоғоз қўйилади ёки стаканча ичига шу металлнинг бўлакчаси солинади. Лампанинг ичидаги ҳаво сўриб олинади ва инерт газ билан тўлдирилади.



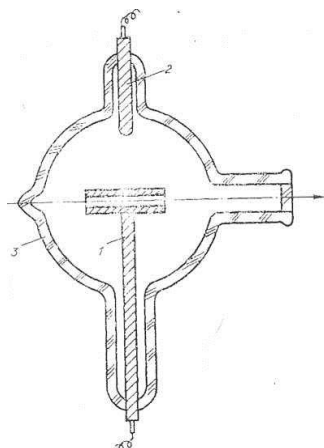
1.14–расм. Иккита оралиқлик генератор схемаси:

1 –реостат, 2–трансформатор, 3–амперметр, 4–аналитик оралиқ,
5 – ўз-ўзидан индукциялаш ғалтаги, 6 – конденсатор, 7 – учқунлатгич,
8 – қаршилик.

Катод соҳаси фақатгина металл атомлари учун эмас, балки инерт газ атомлари ва ионлари учун ҳам қўзғотиш ва ионлаштириш шароити қулайдир. Катод соҳасининг спектри катод элементларининг атомлари ва ионларига хос чизиқлар, шунингдек, тўлдирувчи инерт газнинг спектр чизиқларини ўз ичига олади.

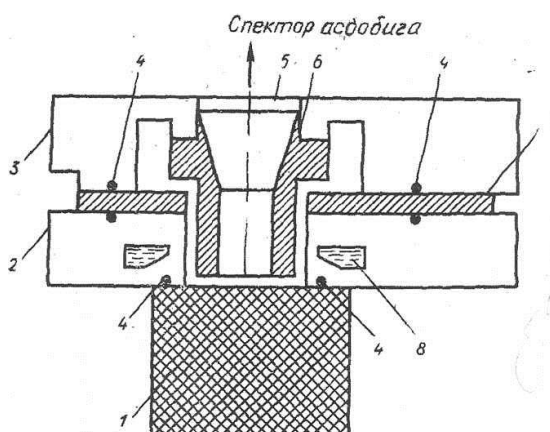
Учқунлаш токи кучини, тўлдирувчи инерт газни ва унинг босимини танлаш ҳамда катоднинг тузилишини ўзгартириш ҳисобига аниқланувчи элементлар атомларининг резонанс чизиқларини етарли даражада юқори интенсивликда олиш мумкин. Текширилувчи модданинг атомлари ҳам термик

буғланиш жараёнида, ҳам анидланувчи модда юзаси ионлар билан бомбардимон қилиниши натижасида учқунга кириши мумкин. Спектрал анализда бу мақсадда доимий токнинг паст босимли инерт газдаги сусл аланга берувчи учқундан фойдаланилади. Бу катоди ковак цилиндр шаклида тайёрланган махсус учқунлатиш найчаларида амалга оширилади.



1.15–расм. Адсорбцион анализда ишлатиладиган ковак катодли лампа:
1 – катод; 2 – анод; 3 – учқунлатиш найи.

Яқин вақтларгача учқуннинг бундай туридан махсус мақсадларда, хусусан, спектр чизикларининг жуда нозик структурасини текширишда ва изотоп спектрал анализда фойдаланилар эди. Гримм томонидан таклиф этилган ковак катодли найчанинг тузилиши ундан металл намуналарни ялпи анализ қилишда ҳам фойдаланишга имкон беради (1.16 – расм).



1.16 – расм. Тутовчи разрядли найча схемаси:
1 – текшириладиган модда; 2 – катод; 3 – анод; 4 – вакуум зичлагичлар;
5 – тирқишли кварц шиша; 6 – керамик изолятор; 7 – сувли советгич.

Бундай учқундаги чизиклар ўз-ўзича ютилмайди. Шу сабабли ҳар бир

чизикдан концентрациясининг кенг оралиғида элементларнинг миқдорини аниқлашда фойдаланиш мумкин. Гримм лампасида учқуннинг нурланиши ниҳоятда барқарор бўлади. Катта миқдорларнинг массаси бўйича 50% гача аниқлашда такрорий ўлчашлардаги хатолик 1% дан кам бўлади. Бу усулда пўлатлар таркибидаги углерод, олтингугурт, фосфор сингари элементларни аниқлаш мумкин.

2. 6. Дисперсловчи (нурни ёювчи) элемент

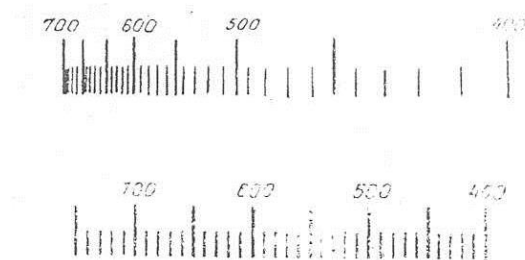
Спектрал анализ асбобининг асосий қисмларидан бири дисперсловчи элементдир. Дисперсловчи элемент нурланишни спектрларга ажратиб беради. Спектрал асбобнинг бу муҳим қисми асбобнинг аналитик имкониятини ва асосий тавсифларини – чизикли дисперсияси ва ишлаш чегараларини белгилаб беради. Дисперсловчи элемент бурчак дисперсияси $D_{\text{бур}}$ билан тавсифланади, у асбоб камерасида тўлқин узунликларининг фарқи 1Å бўлган нур дасталари қандай бурчак остида тарқалса шу бурчакнинг қиймати билан ўлчанади:

$$\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2, \quad D_{\text{бур}} = \frac{\Delta l}{\Delta\lambda} = \frac{dl}{d\lambda}$$

Призмали асбобнинг бурчак дисперсияси нурни дисперсловчи призмаларнинг бурчак дисперсияси орқали аниқланади. Бу дисперсия призма қандай материалдан тайёрланганига, призманинг синдирувчи қирраларига, ёруғликнинг тушиш бурчагига, синдириш бурчакларининг қийматига, уларнинг сонига ва нурнинг тўлқин узунлигига боғлиқ бўлади. Призмали асбобнинг бурчак дисперсияси тўлқин узунлиги ортиши билан камайиб боради(1.17 – расм).

Диффракцион турли асбобнинг бурчак дисперсияси турнинг ҳар бир миллиметр узунлигига тўғри келадиган штрихлар сонига мутаносиб бўлади. Оддий диффракцион турлар бир меъра спектрлар ҳосил қилади. Бурчак дисперсияси спектр тартибининг ортиши билан ортиб боради. Турли тартибдаги спектрлар қисман бир-бири билан қўшилиб кетади. Кичикрок тартибли спектрнинг узун тўлқинли учи кейинги тартибли спектрнинг қисқа тўлқинли учи билан қўшилади. Турли тартибдаги спектрларнинг

интенсивликлари ҳар хил бўлади.



1.17-расм. Призмали ва дисперсион асбобларда дисперсия.

Тўрнинг бурчак дисперсияси призманинг бурчак дисперсиясидан фарқ қилиб, тўлқин узунлигига боғлиқ бўлмайди, буни тўрнинг афзалликлари қаторига киритиш мумкин.

Спектрал асбобнинг чизиқли дисперсияси D_r , дисперсион элементнинг бурчак дисперсияга боғлиқ бўлади:

$$D_r = \frac{\Delta l}{\Delta \lambda} = \frac{dl}{d\lambda}$$

Бу ерда Δl асбобнинг фокус текислигидаги икки нур шуъласи орасидаги чизиқли масофа. Бунда уларнинг тўлқин узунликлари ва λ_1 ва λ_2 бир – бирига яқин бўлиши керак: $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$

Чизиқли дисперсия – тўлқин узунликлари 1 А га фарқ қилувчи икки спектр чизиғи бир-биридан қандай масофада жойлашганини кўрсатади. Кўпинча, тескари қийматдан $D = l/D_r$ фойдаланилади. $l/D_r = \Delta \lambda / \Delta l$ бу фокус юзасининг 1 мм да спектрнинг нанометрларда ўлчанувчи қайси қисми жойлашганини кўрсатади. У одатда 0, 1 дан 10 нм/мм гача бўлади.

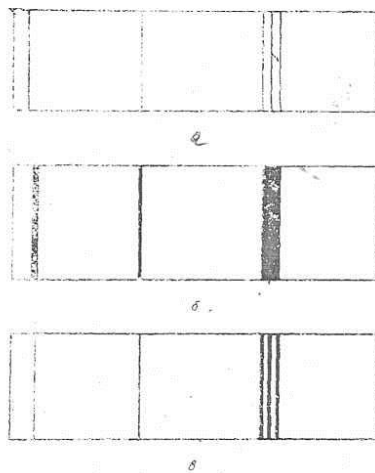
Призмали асбобнинг чизиқли дисперсияси унинг бурчак дисперсиясига ва камера объективининг фокус масофасига боғлиқ бўлади.

Спектрал асбобнинг иккита тўлқин узунликлари бир – бирига яқин иккита спектр чизиқларининг алоҳида тасвирларини бериш қобилияти унинг ажратиш чегараси деб айтилади.

1.18 – расмда учта турли спектрограф воситасида суратга олинган темир спектрининг бир қисми кўрсатилган: учала спектрда ҳам тегишли чизиқлар орасидаги масофа бир хилдир. Шунга қарамай, спектрда яқин чизиқлар

алоҳида ифодаланган, яъни α асбоб уларни ажрата олади, β ва γ в спектрларда эса чизиклар ягона кенг чизик шаклида туташиб кетган. β асбоб ушбу чизикларни ажрата олмайди. Асбобнинг ажратиш қобилияти бошқа иккита спектрографникига нисбатан катта экан. Спектрал асбобнинг ажратиш хусусияти $R = \lambda / \Delta\lambda$ орқали ифодаланади, бу ерда $\Delta\lambda$ икки кушни λ_1 ва λ_2 тўлқин узунликларининг айирмаси $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$,

$$\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2 \text{ эса ўртача тўлқин узунлик.}$$



1.18–расм. Темир спектрининг турли спектрографларда суратга олинган қисмидаги спектрлар.

Спектрал асбобнинг ажратиш қобилиятини чексиз ошириб бўлмайли, чунки тасвир ҳосил қилувчи тирқишнинг кенглигини чексиз камайтириб бўлмайди. Тирқиш торлиги жуда кичрайгандан (одатда миллиметрнинг бир неча мингдан бир улушларидан ҳам камроқ) кейинги торайтириш тасвир кенглигига таъсир этмай қолади. Буни тирқиш жуда тор бўлганида асбоб фокуси юзасида, хатто монохроматик чизикларнинг кенглиги ҳам тирқишга боғлиқ равишда эмас, балки асосан диффузион дифракция орқали содир бўлиши билан тушунтириш мумкин. Тирқишнинг геометрик тасвири канча камроқ бузилса ва бунда асбобнинг чизикли дисперсияси канча катта бўлса, унинг ажратиш қобилияти ҳам катта бўлади. Амалда ажратиш қобилияти призма ва линзаларнинг ўлчамларига ва уларнинг сифатига боғлиқ бўлади. Оддий спектрал асбобларнинг ажратиш қобилияти 5000 дан 50000 гача қийматни ташкил этади.

Дисперсловчи элемент сифатида призмалар, дифракцион турлар ва интерференцион мосламалардан фойдаланилади.

Аналитик кимёда призмали ва дифракцион турли спектрал асбоблар кўпроқ ишлатилади. Спектрал асбоблар учун призмалар шиша ёки кварцдан ясалади, чунки бу материаллар тўлқин узунликларининг кенг оралиқларида етарли даражада шаффофдир. Шишадан ясалган призмалар кварц призмаларга нисбатан юқорироқ дисперсияга эга ва арзонроқдир. Шу сабабли спектрнинг кўринувчи ва инфрақизилга яқин бўлган соҳаларида ишлаш учун шиша призмалар ишлатилади. Спектрнинг ультрабинафша соҳасини текшириш учун эса кварц призмалардан фойдаланилади.

Дифракцион турлар дисперсловчи элемент сифатида муҳим афзалликларга эгадир. Ёруғликнинг дифракцион тўрда дисперсияланиши тўлқин узунлигига боғлиқ эмас, унинг ажратиш қобилияти призманикига нисбатан анча юқори бўлади.

2. 7. Спектрал сифат анализи

Эмиссион сифат анализи жуда сезгирлиги туфайли бегона моддалар, айниқса металлларнинг жуда оз миқдордаги аралашмаларини ҳам осон аниқлаш имконини беради. “Спектрал тоза” деб баҳоланган препарат унинг юқори сифатли эканлигини билдиради.

Спектрал сифат анализи ҳар бир кимёвий элементнинг ўзига хос чизиқли спектр ҳосил қилиб нурланишига асосланган. Сифат анализининг вазифаси иккита асосий ишдан иборат. Аввал катта сезгирликни таъминловчи шароитда текширилувчи намунанинг спектрини олиш лозим. Сўнгра катор спектр чизиқларини бир— бирига таққослаб, чизиқларнинг қайси элементларга хослиги тўлқин узунликлари бўйича аникланади. Бунда тўлқин узунлигини спектрал асбобнинг фокус текислигидаги ҳолати бўйича аниқлашни ва аксинча, маълум тўлқин узунлиги бўйича спектрдаги чизиқни топишни ўрганиб олиш керак.

Спектрни визуал кузатишда спектр чизиқларининг рангларида фойдаланиш катта ёрдам беради. Оддий спектрларни текширишни ўрганиб

олиш осон. Бунинг учун кузатилаётган ёки сураатга олинган спектрни унинг атласдаги тасвири билан таққосланса бир хил чизиклар яққол кўринади. Таққослашда чизикларнинг нисбий интенсивлигига ва уларнинг орасидаги масофага эътибор бериш лозим.

Чизиклар орасидаги мутлақ масофалар спектрал асбобнинг чизикли дисперсиясига боғлиқ бўлади. Аммо спектрнинг кичик қисмлари учун нисбий масофалар, ҳатто агар спектрлардан биридиффракцион, иккинчиси эса призмали асбобда олинган бўлса ҳам, деярли ўзгармас бўлиб қолади. Чизикларнинг сони ва уларнинг мутлақ ҳамда нисбий интенсивлиги уз навбатида спектрал аппаратнинг ва ёруғлик манбаининг параметрларига боғлиқ бўлади. Шунинг учун айниқса спектрда чизиклар сони кўп бўлганида спектрни атласда келтирилган спектр олинган шароитда ёки унга яқин шароитда олиш керак.

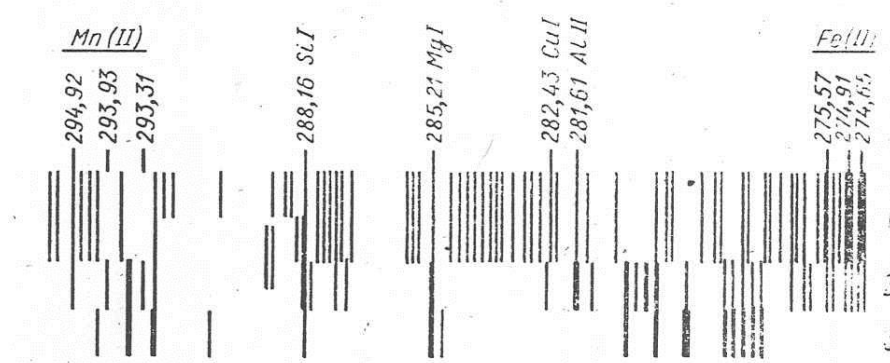
Барча оддий спектрларда алоҳида интенсив чизиклар ёки ўзига хос чизиклар гуруҳи яққол кўзга ташланади. Кўринадиган соҳадаги бу чизиклар ишқорий ва ишқорий – ер металлариغا хосдир. Симобли кварц лампасининг нурланишидаги 546, 7 нм ли равшан яшил ва 579, 6 нм ли сарик чизиклар симоб чизиклардир.

Миснинг ёйли спектрида яшил соҳадажуда равшан чизиклар гуруҳи кўринади. Шу спектрнинг узиультрабинафша соҳасида топиш учун қулайдир – спектрограммада 327, 4 нм ва 324, 5 нм ли иккита интенсив чизик яққол кўзга ташланади.

Мураккаброқ спектрларни аниқлаш анча кийинроқ бўлади.

Агар текширилувчи спектрнинг ёнида таниш оддий спектрнинг тасвири туширилса спектрни аниқлаш анча осонлашади (1.19 – расм). Спектрларни текшириш, масалан, темирда озроқ марганец (чизиғи 294, 82 нм) ва алюминий (чизиғи 284, 61 нм) борлигини кўрсатади. Алюминий – магний қотишмасининг спектрида (2-спектр) 275, 57 нм ва 274, 65 нм ли чизиклар гуруҳига қараб темир борлигини, 282, 43 нм ли чизик асосида мис ва анчагина кўп миқдорда марганец борлигини (294, 92-293, 3 нм ли чизиклар орқали) осон аниқланади.

Алюминий – магний қотишмасининг спектрида (спектр 3) магний чизиқлари (спектр 2) яққол кўриниб туради.



1.19 – расм. Қотишманинг спектри.

1 – темир чизиқлари; 2– алюминий - магний қотишмаси; 3 – магний чизиқлари

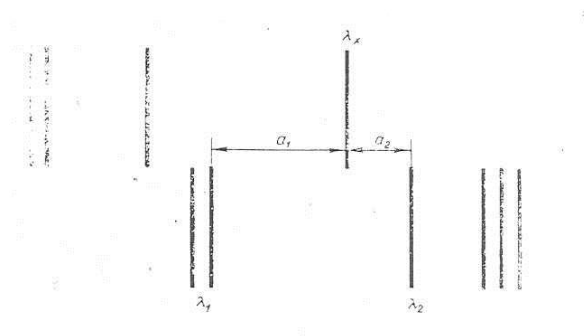
Тўлқин узунлигини аниқлашнинг бошқа аниқроқ усули тўлқин узунлиги маълум бўлган чизиқдан бевосита фойдаланишга асосланган, яъни спектрини тушунтириш ва текширилувчи чизиқнинг тўлқин узунлигини аниқлаш учун таққослаш спектрларидан фойдаланилади, уларда алоҳида чизиқларнинг тўлқин узунликлари яхши маълум бўлади. Бу мақсадда, кўпинча, тўлқин узунликларининг турли соҳаларида ўзига хос чизиқлар гуруҳига эга бўлган темир спектрида фойдаланилади. Одатда текширилувчи модданинг спектри темир спектрининг тепасида суратга туширилади. Спектрдаги номаълум чизиқнинг тўлқин узунлиги^λ ни аниқлаш учун текширилувчи чизиқнинг иккала томонида жойлашган иккита чизиқ танланади (1.20 – расм). Агар текширилувчи чизиққа етарли даражада яқин чизиқлар танланган бўлса, унда спектрнинг кичик оралиғи давомида дисперсия ўзгармай қолади, деб ҳисоблаш мумкин.

Берилган чизиқнинг тўлқин узунлигини λ аниқлаш учун энг яқин бўлган темир спектрининг тўлқин узунлиги λ_1 аниқ бўлган чизиғи орасидаги масофа α_1 билан тўлқин узунлиги λ_2 аниқ бўлган иккинчи чизиқкача бўлган масофа α_2 ўлчанади. Спектрнинг кичик оралиғида дисперсия ўзгармаслигини эътиборга олиб, қуйидаги мутаносибликни ёзиш мумкин:

$$\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\alpha_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_2}{\alpha_2}$$

Бу мутаносибликка озроқ ўзгартиришлар киритсак қуйидагини оламиз:

$$\lambda_x = \lambda_1 + (\lambda_2 - \lambda_1) - \frac{\alpha_1}{\alpha_1 + \alpha_2}$$



1.20-расм. Спектр чизигининг тўлқин узунлигини аниқлаш.

Чизиклар орасидаги масофани МИР-2 микроскопи, ПС-18 спектропроектори воситасида ўлчаш мумкин.

Спектрал чизикнинг тўлқин узунлиги унинг муҳим хоссасидир. Тўлқин узунлигини билган ҳолда чизикни бошқа маълум чизикка таққослаш, яъни спектрда уни қайси элемент ҳосил қилганини аниқлаш мумкин.

Спектрда элементга хос чизикларнинг йўқлиги текширилувчи намунада шу элемент мутлақо йўқлигига тўлиқ далил бўла олмайди. Унинг концентрацияси айни текшириш шароитида уни аниқлаш учун етарли бўлмаслиги ҳам мумкин. Шу сабабли сифат анализининг натижалари ишончли бўлишини таъминлаш учун муайян усулда ҳар бир элементнинг қанча миқдори уни аниқлаш учун етарли бўлишини тахминан бўлса ҳам бўлиш керак. Спектрал сифат анализи ёрдамида 80 дан ортиқ элементни аниқлаш мумкин. Спектрал сифат анализи усуллари билан турли элементларни аниқлаш чегараси кенг ораликда: 10^{-2} % дан (Hg, Os, U. . .) 10^{-5} % гача (Na, B, Вi ва бошқа) бўлади.

Эмиссион сифат анализидан қотишмалар, минераллар, рудалар, тоғ жинсларининг номаълум намуналари таркибини аниқлашда фойдаланилади. Бунда тўлиқ сифат анализи ўтказилиб, сўнггра миқдорий анализ – химиявий ёки спектрал анализ ўтказилади. Металл ва қотишмаларни маркалаш, фойдали қазилмалар конининг чегараларини белгилаш ва кўпгина бошқа мақсадлар учун муайян элементларнинг сифат анализи ўтказилади.

2. 8. Микдорий спектрал анализ

Микдорий спектрал анализ амалда XX асрнинг бошларидан қўлланила бошланди, бунда анализ учун спектрал чизиқларнинг нисбий интенсивликларидан фойдаланиш биринчи марта таклиф этилди. Бошқа шароитлар бир хил бўлганида спектр чизиқларнинг интенсивлиги қўзғалувчи манбадаги қўзғалган атомлар микдори билан аниқланади, бу микдор фақатгина элементнинг намунадаги концентрациясига эмас, балки қўзғотиш шароитларига ҳам боғлиқдир. Қаттиқ ҳолдаги намуна компонентини плазмага ўтказиш суюқланиш, буғланиш ва сублимация жараёнларининг содир бўлиши билан боғлиқ. Плазманинг таркибига температура ва намунадаги компонентларнинг суюқланиш иссиқликлари, уларнинг диффузияланиш коэффициентлари, буғ босими, қўзғотиш манбаининг температураси ва бошқа омиллар таъсир кўрсатади. Шу сабабли плазмадаги модданинг таркиби бошлангич зичланган намунанинг таркибидан анчагина фарқ қилади. Қўзғотиш шароитларининг етарлича барқарор эмаслиги плазманинг таркиби ва температурасининг ўзгаришига сабаб бўлади ва спектр чизиқларининг интенсивлиги ўзгаришига, демак, анализ натижаларининг турлича чиқишига олиб келади. Қўзғотиш манбаи барқарор ишлаб турганида спектр чизиқлари интенсивлигининг намунадаги элементнинг концентрациясига боғлиқлиги қуйидаги тенглама орқали тақрибий аниқланади:

$$I = a' \cdot a'' \cdot C = a \cdot C$$

Тажрибада кузатиловчи боғлиқликларни Ломакин тенгламаси яхши ифодалайди:

$$I = a \cdot C^B$$

Бунда нур ютиш коэффициенти – в концентрацияга боғлиқ бўлади.

Микдорий спектрал анализ амалиётида, одатда, алоҳида чизиқнинг интенсивлигинидан эмас, балки турли элементларга мансуб бўлган иккита спектр чизиқлари интенсивликларининг нисбатидан фойдаланилади. Шундай қилиб, элементнинг концентрацияси билан боғлиқ бўлган ҳосса тарзида аниқланувчи элемент чизиғи интенсивлигининг айни спектрдаги бошқа

элемент чизиғининг интенсивлигига нисбатидан фойдаланилади.

Аниқланувчи элемент чизиғи одатда аналитик чизиқ деб аталади ва унинг интенсивлиги I_a билан белгиланади, ёки уни аралашма чизиғи дейилиб, интенсивлиги $I_{ар}$ билан белгиланади. Иккинчи чизиқ одатда таққослаш чизиғи дейилади ва у интенсивликлар нисбати фақат аниқланувчи модда концентрациясига боғлиқ, лекин қўзғотиш шароитига ва спектрни кайд қилишга боғлиқ бўлмайдиган қилиб танланади. Баъзан текширилувчи намунага ички стандарт, яъни чизиғидаи таққослашчизиғи тарзида фойдаланиладиган элемент киритилади. Таркибида бирор элементнинг миқдори кўп бўладиган намунами анализ қилишда таққослаш чизиғи сифатида одатда шу элементнинг чизиғи танланади. Масалан, пўлатларни анализ қилишда таққослаш чизиғи сифатида темир спектрининг чизиғидан фойдаланилади. Таққослаш чизиғининг интенсивлиги I_T билан, агар чизиқ негизга мансуб бўлса уни негиз чизиғи деб атаб $U_{нег}$ билан белгиланади.

Бу ҳолда аналитик чизиқ ва негиз чизиғи учун Ломакин тенгламаси қуйидагича бўлади:

$$I_{нам} = a' \cdot C_{нам}^B \quad I_{нег} = a'' \cdot C_{нег}^{B'}$$

Ёки уларнинг нисбатлари:

$$\frac{I_{нам}}{I_{нег}} = \frac{a' \cdot C_{нам}^B}{a'' \cdot C_{нег}^{B'}} = \frac{a' \cdot C_{нам}^B}{a'' \cdot C_{нам}^{B'}} \cdot C_{нам}^B = a \cdot C_{нам}^B$$

Бу тенглама интенсивликлар нисбати ҳам элементнинг намунадаги концентрациясига мутаносиблигини кўрсатади. Бу миқдорий спектрал анализ усуллариининг асосий тенгламасидир.

Модданинг концентрацияси билан спектр чизиқларининг интенсивлиги орасидаги боғлиқлик амалда эталонлар ёрдамида топилади. Кимёвий таркиблари аниқ маълум бўлган моддалар ва материалларнинг намуналари эталон дейилади. Эталонларга қуйидаги қатъий талаблар қўйилади: 1) таркиби, тайёрланиши, ишланиши, шакли ва бошқа кўрсаткичлари бўйича эталонлар айни хом ашё ёки маҳсулотларнинг текшириляётган намуналарига жуда мос – келиши керак; 2) эталонлар ўзининг кимёвий таркиби ва тузилиши бўйича

мутлако бир жинсли бўлиши лозим; 3) эталонларнинг кимёвий таркиби турли аналитик усулларда ва турлича лабораторияларда бир–бирига дахлсиз равишда текширилган бўлиши керак.

Таркибидаги аниқланувчи элементнинг миқдори турлича бўлган эталонлар тўплами бўлиши зарур. Эталонлардаги элементлар концентрацияларининг оралиғи анализ қилинаётган намуналардаги концентрациялар оралиғига тенг ёки ундан озгина ортиқроқ бўлиши керак.

Фотографик усул. Ҳозирги кунда қайд қилишнинг фотографик усули энг кўп қўлланувчи усуллардандир. У эмиссион миқдорий анализ учун зарур бўлган қатор афзалликларга эга: 1) кўп сонли элементларни бир вақтнинг ўзида аниқлаш мумкин; 2) бутун экспозиция давомида спектр чизиқлари интенсивликларини ўртачалаштириш мумкин; 3) анализнинг жуда сезгир бўлиши таъминланади. Булардан ташқари, фотографик қайд этишда бир текширилувчи объектдан иккинчисига ўтишда асбобни қайтадан мослаш мутлако талаб этилмайди.

Даражалаш графиклари. Текширилувчи элементларнинг концентрацияси ва спектр чизиқларининг интенсивликлари ёки уларнинг қорайиши орасидаги тажриба йули билан топилган боғлиқликни турли усуллар билан ифодалаш мумкин. Улардан энг қулайи график усулдир. Абсциссалар ўкига концентрация логарифмини, ординаталар укига эса интенсивлик логарифмини қўйиб чизиқли график олинади, унинг тенгламаси қуйидагича:

$$\lg I = \lg a + b \lg C$$

2. 9. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар:

1. Эмиссион спектрларнинг табиати қандай ва улар қандайхосил бўлади?
2. Атом – спектроскопия анализи, қандай принципга асосланган?
3. Қандай типдаги атом – спектроскопия усуллари биласиз?
4. Атом – спектроскопияда қандай қўзғатувчи восита қўлланилади?
5. Қуйидаги қўзғатувчи воситалар: а) аланга; б) электр учкуни; в) конденсация қилинган учкуннинг қандай афзаллиги ва камчилиги бор?

6. Ломакни тенгламасини келтириб, ундаги қийматларга характеристика беринг.

7. Атом спектрлари қандай кўринишда бўлади?

8. Атом ва электронларнинг энергетик ҳолати, нима билан тавсифланади?

9. Спектр чизиғининг интенсивлиги нималарга боғлиқ.

10. Спектр чизиғининг кенглигикандай аниқланади?

11. Дисперловчи мосламалар – призма ва диффракцион турнинг хусусиятларини таърифлаб беринг.

12. Спектрал асбобдаги фото пластинканинг вазифаси нимадан иборат.

13. Фотоэффект мима? Фото элементларнинг турлари қандай бўлади.

14. Спектрал сифат анализи нимага асосланган.

15. Спектрал анализнинг миқдорий усули нимага асосланади?

16. Атом спектроскопияда қандай дисперсловчи асбоблар ишлатилади?

17. Спектр нурланишни қабул қилувчилар сифатида қандай фотоэлементлардан фойдаланилади?

3 - БОБ. ЭМИССИОН СПЕКТРАЛАНАЛИЗ

Эмиссион спектрал анализ усуллари газсимон ҳолатдаги моддаларнинг атомлари ёки ионлари тарқатадиган нурнинг тўлқин узунлиги, интенсивлиги ва бошқа хоссаларини ўлчашга асосланган. Модда нур тарқатиши учун унга қўшимча энергия бериш талаб этилади. Бунда текширилувчи модданинг атомлари ва молекулалари қўзғалган ҳолатга ўтади. Улар дастлабки ҳолатига ўтганда ортиқча энергияни нур тарзида чиқаради. Қаттиқ жисмлар ёки суюқликлар томонидан тарқатилувчи нурнинг хусусияти одатда моддаларнинг кимёвий таркибига деярли боғлиқ бўлмайди ва шунинг учун анализда унга асосланиб хулоса чиқариб бўлмайди. Газларнинг нур тарқатилиши эса бутунлай бошқача йўсинда ва текширилувчи намунанинг таркибига боғлиқ бўлади. Шу сабабли эмиссион анализда моддани қўзғотишдан олдин уни буғ ҳолатига ўтказилиши керак. Намунани ёруғлик манбаига киритиб буғлатилади ва қўзғатилади. Ёруғлик манбалари сифатида юқори температурали аланга ёки турлича хил электр зарядлардан: электр ёй, учқун ва б. фойдаланилади.

Ёруғлик манбаларидаги юқори температура (минглаб ва ўн минглаб градус) таъсирида кўпчилик моддаларнинг молекулалари атомларга парчаланади. Шунинг учун эмиссион усуллар асосан атом анализи учун ва камдан-кам ҳолларда молекула анализи учун хизмат қилади. Ёруғлик манбаининг нурланиши намунада иштирок этувчи барча элементлар атомларининг нурланишидан йиғилади. Анализ учун ҳар бир элементнинг нурланиши алоҳида ўрганилиши керак. Бунга оптик спектрал асбоблар воситасида эришилади. Уларда турли тўлқин узунлигидаги ёруғлик нурлари бир-биридан фазода ажратилади. Ёруғлик манбаининг тўлқин узунликлари бўйича ажратилган нурланиши *спектр* деб аталади.

Спектрал аппаратларда асбобга тушувчи ёруғликнинг ҳар бир тўлқин узунликларидаги тебранишлари битта чизиқни ҳосил қилади. Ёруғлик манбаининг нурланишида турли узунликлардаги нечта тўлқин иштирок этган бўлса, спектрал асбобда шунча чизиқ ҳосил бўлади.

Эмиссион спектрал анализ атом ва молекулаларнинг нурланиши спектрлари бўйича модданинг кимёвий таркибини сифат ва миқдорий жиҳатдан аниқлаш усулидир.

Атомларнинг нурланиш спектрлари махсус оптик асбобларда, текширилувчи намуналарни газ алангаси, электр ёйи ва юқори вольтли учкунда юқори температураларда ёндириб кузатилади. Намуналар ёндирилганда текширилувчи моддалар бутланади ва атом ҳамда ионларга диссоциаланади. Бунда улар қўзғотилган ҳолда бўлиб, маълум тўлқин узунлигидаги ўзига хос чизиқларга эга бўлган нурланиш спектрларини ҳосил қилади. Намуналар спектридаги бу чизиқларни ўрганиш уларнинг сифат таркибларини аниқлаш имконини беради.

3.1. Эмиссион спектрал анализнинг турлари. Эмиссион спектрал анализ қуйидаги турларга бўлинади:

Визуал анализ. Намунадаги компонентларнинг сифат ва миқдорий таркиби кўринувчи спектрни бевосита кузатиш ёки турли ўтказгичлар ёрдамида қўзғатилган нурланишни кўринувчи ҳолатга ўтказиб кузатиш орқали аниқланади.

Фотографик атом-эмиссион спектрал анализда спектр фотопластинка ёки плёнка туширилади ва сўнгра сифат анализи қилинганда спектропроекторда кўрилади. Миқдорий анализларда эса микрофотометрлар воситасида аниқланади. Бунда чизиқларнинг нисбий интенсивлиги ва намунадаги элементларнинг концентрациялари орасидаги боғланиш аниқланади.

Фотоэлектрик анализда модда миқдори алоҳида спектр чизиқлари билан нурлантирилувчи иккита приёмникнинг (аналитик жуфт) фотокларини таққослаш орқали аниқланади. Бунда натижа ўлчов асбобининг шкаласида дарҳол кўринади ёки ўзи ёзар мосламанинг лентасида ёзув тарзида олинади.

3.1. Атомнинг тузилиши

Атом мусбат зарядланган ва деярли барча массаси тўпланган ядродан ҳамда унинг атрофида айланадиган электронлардан ташкил топган. Атом

ядросининг заряди барча электронлар зарядларининг умумий миқдорига тенг бўлгани сабабли атом электрнейтралдир. Хар қандай модда (бирикма) нинг кимёвий бўлинмайдиган кичик заррачаси атом деб аталади. Молекула эса икки ёки ундан ортиқ атом бирикмадир. Кимёвий модданинг хар ҳил реакция ва ўзгаришларида иштирок этадиган асосий заррачаси молекула ҳисобланади. Маълумки айрим кимёвий элемент атомларидан камида икkitаси ўзаро боғланиб оддий бирикма молекуласини ҳосил қилади, масалан, N_2 (азот газы) O_2 ва O_3 (кислород ва озон газлари) H_2 (водород газы) ва х. к.

Хар қандай элемент атоми асосан икки ҳил зарядли, яъни мусбат-протон ва манфий-электрон заррачаларидан ташкил топган. Протонлар атомнинг марказида электронлар эса унинг атрофида ўзига ҳос қобик (электрон қавати) шаклида жойлашиб, узлуксиз ҳаракатда бўлади. Протон ва электронларнинг атомдаги миқдори ўзгариши билан янги кимёвий элемент ҳосил қилади.

Атом ядросининг ички энергияси ниҳоятда катта бўлади. Ядронинг ҳатто энг яқин қўзғалган ҳолатга ўтиши учун юз минглаб ва миллионлаб электрон-вольтга тенг энергия талаб этилади. Бу нурланиш квантларига мос келади. Заррачаларнинг кинетик энергиялари бир неча унлаб электрон вольтдан ортмайдиган (одатда ундан ҳам кам бўлади) ёруғлик манбаларида атомларнинг ядролари доимо одатдаги ҳолатда қолади. Шунинг учун ядроларнинг тузилиши ва уларнинг энергия даражаларини умуман кўриб чиқилмаса ҳам бўлади. Оптик соҳада чизиқли спектрлар ҳосил бўлишини юзага келтирувчи қийматлар системаси бутунлай атомдаги электронларнинг ҳаракатига боғлиқдир. Электроннинг мураккаб ҳаракатини ч турдаги оддий ҳаракатлар йиғиндисы деб тасаввур этиш мумкин: булар электроннинг орбита бўйлаб ядро атрофида айланиши орбита текислигида айланиши ва электронларнинг ўз ўқи атрофида айланишидан иборат. Учала айланма ҳаракат хар бирининг ўз квант сони бўлади. Атомнинг ички энергиясы учала ҳаракатга ҳам боғлиқ бўлгани учун хар бир даража учала квант сони билан аниқланади.

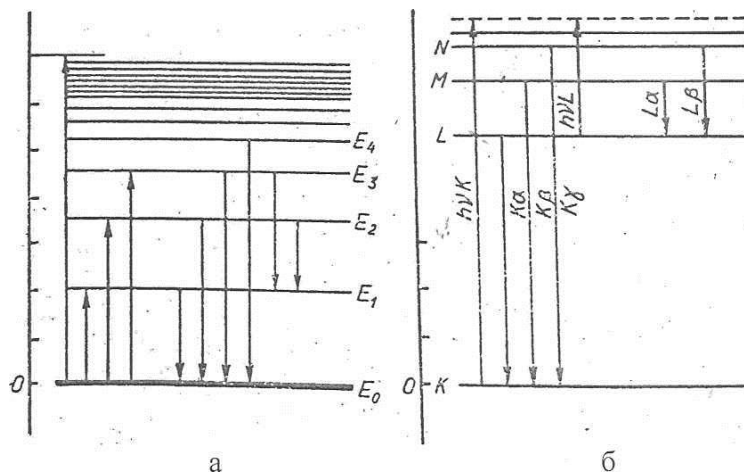
Атом энергиясига асосий улушни электроннинг орбита бўйлаб ҳаракати қўшади ва у бош квант сон n билан белгиланади. У ҳар қандай бутун мусбат қийматга эга бўлиши мумкин: $n = 1, 2, 3, \dots, n = 1$ бўлганида орбитага биттагина тўлқин сиғади ва электрон ядрога энг яқин ҳолатда ҳаракатланади, n нинг қиймати қанча катта бўлса, электрон ядродан шунча узоқда ҳаракатланади. Бу масофа жуда тез ортиб боради, аммо қўшни даражалар орасидаги энергиянинг фарқи тобора камайиб боради, чунки электроннинг ядрога тортилиш кучи масофа ортиши билан тез камаяди.

3.1.1. Эмиссион спектрларнинг пайдо бўлиши. Барча элементларнинг атом ва ионлари нормал (асосий) ва қўзғотилган ҳолатларда бўлиши мумкин. Қўзғотилмаган, яъни нормал ҳолатда атомларнинг энергияси энг кам (E_0) бўлади ва бу ҳолатда улар нур тарқатмайди. Ташқи кучлар таъсирида (тез ҳаракатланувчи заррачалар, ионлар, электронлар билан тўқнашиш натижасида) атомнинг валент электронлари нормал энергия даражаси E_0 дан юқори энергетик даражалар $E_1, E_2, \dots$ ва хоказоларнинг бирига ўтади. Одатда қўзғотилган атомнинг эгаллаш мумкин бўлган энергетик ҳолати - унинг энергетик даражалари параллел горизантал чизиқлар системаси билан ифодаланади. (2-расм).

Расмдаги пастки горизантал чизиқ атомнинг қўзғотилмаган (асосий) ҳолатига мос келади ва бунда энергиясининг қиймати $E_0=0$ бўлади. Қолган чизиқлар қўзғотилган атом қўшимча энергиясининг турли қийматларига мос келади ва E_1, E_2, E_3 билан белгиланади.

Чизиқлар орасидаги масофалар атомнинг энергия даражалари айирмасига мутаносиб равишда танланади. Ҳар бир юқориги даражанинг ноль даражадан айирмаси ушбу даражанинг қўзғалиш энергияси деб аталади. Ҳар бир элементнинг атоми узининг энергетик даражалар системасига эга. 2-расмда юқorigа йўналган стрелкалар билан атом қўзғатилганидаги энергетик ўтишлар, пастга ҳаратилган стрелкалар билан эса энергетик йўқотиладиган (нурланадиган) ўтишлар ифодаланган. Агар кўриб чиқилган даражалар орасида бошқалари ҳам бўлса, у ҳолда поғонали ўтишлар ҳам бўлиши мумкин. Бунда

атом тўплаган энергияни бирданига эмас, бир нечтага бўлиб қайтаради. Атомни юқорироқ даражага қўзғотиш ҳам поғонали бўлиши мумкин. Бунинг учун атом пастроқ энергетик ҳолатга қайтмасдан, бир неча кетма-кет тўқнашишларга дуч келиши керак.



2-расм. Атомлардаги энергия қаватининг тузилиши (ордината ўқи-ионланиш энергияси, эв)
а– оптик спектр; б–рентген спектри.

Атом ҳар гал қуйироқ энергетик ҳолатга ўтишида доимо энергия квантларини йўқотади. Ўз – ўзидан ўтишларда маълум частотали ва тўлқин узунлигига эга бўлган ёруғлик, электромагнит энергиясининг улушлар ажралиб чиқади. Атомдаги оптик электронларнинг бундай ўтишлардаги квант энергияси атомнинг юқори ва паст даражаларидаги энергияларининг айирмасига $E_1 - E_0$ тенг ва чиқарган нур частотаси ν га боғлиқ бўлади:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h \nu$$

Бу ерда тебранишлар частотаси 1 секунддаги тебранишлар сонини кўрсатади, герцларда (Гц) ўлчанади. Юқори частоталар кило герцларда ($1\text{кГц}=10^3\text{Гц}$), ва мегагерцларда ($1\text{МГц}=10^6\text{Гц}$) ўлчанади:

$$\nu = \frac{\Delta E}{h} = \frac{E_1 - E_0}{h} = \frac{E_1}{h} - \frac{E_0}{h}$$

Бу ерда $E_1 - E_0$ атомнинг қўзғотилган ва нормал ҳолатдаги энергияси; h –планк доимийси, у $6,62 \cdot 10^{-34}$ Дж*с га тенг.

Атом таркатган нурнинг тўлқин узунлиги λ квант қиймати билан қуйидаги нисбатда боғланган:

$$\Delta E = E_1 - E_0 = h\nu = h\frac{c}{\lambda}$$

Бунда C – ёруғлик тезлиги, см/с, λ –тўлқин узунлиги, см.

Тўлқин узунлиги бир ҳил фазаларда тебранувчи нуқталар орасидаги энг кичик масофани кўрсатади. Маълум вақтўтгач, атом ўз– ўзидан нормал ёки камроққўзғотилган ҳолатга ўтади. Бунда ажралиб чиқувчи энергия ΔE ёруғлик кванти $h\nu$ тарзида нурланади.

3.1.2. Спектр чизиқларнинг интенсивлиги. Атомлар бир энергетик ҳолатдан иккинчисига ўтганида спектр чизиқларининг интенсивлиги ёки нурланиш қуввати нурланувчи атомлар сони N_i (қўзғотилган ҳолатда бўлган атомлар сони) билан ва атомларнинг ихолатидан к ҳолатига ўтиш эҳтимоли A_{ik} орқали аниқланади:

$$J_{ik} = N_i \cdot A_{ik} \cdot h \cdot \nu_{ik}$$

Бу ер да J_{ik} спектр чизиғининг интенсивлиги, h –планк доимийси, Дж*с; ν_{ik} – айни спектр чизиғига мос келувчи ўтиш частотаси;

Қўзғотилган атомлар термодинамик мувозанат ҳолатида Больцман қонунига биноан энергетик даражаларга тақсимланади:

$$N_i = N \frac{g_i}{g_k} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Бунда N – плазмадаги атомлар сони, g_i ва g_k – қўзғотилган нормал ҳолатлар учун статистик оғирликлар; E_i - k даражасига хос қўзғолиш энергияси.

(1) ва (2) тенгламалар қўшилганда спектр чизиқларининг интенсивлиги учун ушбу тенгламани оламир:

$$J_{ik} = N A_{ik} h \nu_{ik} \exp\left(-\frac{E_i}{kT}\right)$$

Бу тенгламага кўра спектр чизиғининг интенсивлиги температурага боғлиқ бўлади.

Температура ўзгармас бўлганида бу тенгламани соддалаштириш мумкин:

$$J_{ik} = a' N$$

Бу ерда a' - температурага боғлиқ бўлган барча катталиклар йиғиндиси.

Кўзғотиш манбаининг ишлаш режими ва модданинг плазмага ўтказиш тезлиги барқарор бўлганида маълум турғун ҳолат юзага келади ва плазмадаги элемент атомларининг сони элементнинг намунадаги концентрациясига мутаносиб бўлиб қолади:

$$N = a'' * C$$

Бу ерда C - модданинг намунадаги концентрацияси; a'' - мутаносиблик коэффициенти;

(б) тенгламани (а) га қўйиб қуйидагини оламиз:

$$I_{ik} = a' * a'' * C = a * C$$

Бу ерда a -мутаносиблик коэффициенти, у кўзғотиш ва кейинги ўтишларни белгиловчи a' ва a'' константаларга мос келади ҳамда заряд параметрларига, модданинг плазмага ўтиш шароитларига боғлиқ бўлади.

Заряд плазмасидаги атомлар сони текширилувчи намунадаги аниқланадиган элементнинг концентрациясига мутаносиб бўлади. Намунада аниқланувчи элементнинг концентрацияси ортиб бориши билан спектрни кўзғотиш манбаида кўзғотилган атомларнинг нурланиши билан бир каторда айна элементнинг кўзғотилмаган атомлари томонидан нурнинг ютилиш жараёни ҳам сезиларли таъсир кўрсата бошлайди. Бундай жараён ўз– ўзича ютилиш деб аталади. Модда концентрациясининг ортиши билан ўз– ўзидан ютилиш ҳам ортади. Натижада интенсивликнинг концентрацияга тўғри мутаносиб равишда боғлиқлиги даражаси $J \sim C^b$ боғлиқлик билан алмашинади, бу ерда $b \leq 1$. Ўз–ўзидан ютилиш ҳодисаси спектрни кўзғотувчи барча манбаларда маълум даражада кузатилади.

Спектр чизиғининг концентрациясига боғлиқлигини яхши ифодаловчи Ломакин тенгласида ўз–ўзидан ютилиш эътиборга олинади:

$$I = a * C^b \quad (1)$$

Бунда a – кўзғотиш манбаининг ишлаш режими, барқарорлигига, температурага боғлиқ коэффициент; b – кўзғотилмаган атомлар томонидан ёруғлик квантларининг ютилишини ҳисобга оладиган ўз–ўзича ютилиш коэффициенти .

Тенглама (1) ни логарифмлаб, қуйидагини оламиз:

$$\lg I = \lg a + b \cdot \lg C$$

$\lg I$ нинг $\lg C$ га чизиқли боғлиқлиги даражаланган график тузиш учун ниҳоятда қулайдир. Бу формула микдорий атом – эмиссион спектр анализни ўтказишда тузиладиган даражалаш эгри чизиқларининг асосий (аммо ягона эмас) математик ифодасидир.

Атомларнинг юқориқоқ концентрацияларида плазмага нурланган фотонларнинг ютилиши (ўз – ўзича ютилиш) натижасида интенсивликнинг N га боғлиқлиги сусаяди. Ўз – ўзича ютилиш таъсири резонанс чизиқларида айниқса яққол сезилади, чунки бунда фотонлар плазманинг кўпроқ қисмини ташкил этувчи асосий ҳолатдаги атомларга ютилади. Элементнинг концентрацияси жуда юқори бўлганида ва, демак, ўз – ўзича ютилиш кучли бўлганида, спектрал чизиқнинг интенсивлиги максимумга етади, концентрацияга боғлиқ бўлмай қолади ва айти температурада тўлқин узунлиқларининг шу спектр оралиғида мутлоқ қора жисмнинг нурланиш интенсивлигига тенг бўлади. Интенсивлик ортиганида спектр чизиқларининг кенглиги ҳам ортади.

3.1.3. Спектр чизиқларининг кенглиги. Спектр чизиқларининг кенглиги уларнинг муҳим хоссасидир. Маълумки, спектр чизиғи спектрал асбоб тирқишининг оптик тасвиридир ва тирқиш қанча кенг бўлса, спектрал чизиғи ҳам шунча кенг бўлади. Лекин битта спектрдаги барча спектр чизиқлари биргина тирқишнинг тасвири бўлганлиги сабабли бир хил кенгликда бўлиши керак эди. Аммо амалда улар турлича бўлади. Бундай номутаносиблик турли сабаблар таъсирида юзага келади.

1. Оддий шароитдаги эмиссион спектроскопияда реал нурланиш қатъий монохроматик бўлмайди. Унинг энергияси тўлқин узунлиқларининг маълум оралиқда тақсимланган бўлади ва бу оралиққанча катта бўлса спектр чизиғи шунча кенг бўлади. Бу спектр чизиғининг табиий кенглиги бўлиб, унинг қиймати 10^{-4} нм бўлади. Кўпчилик аналитик масалаларни ечишда бундай кенгайишни эътиборга олмаса ҳам бўлади, чунки у бошқа сабаблар таъсирида юзага келувчи кенгайишдан анча камдир.

2. Агар нурланувчи заррача кузатиш чизиғи бўйлаб ҳаракатланса ундан чиқувчи нурнинг тўлқин узунлиги маълум даражада силжийди ва бунинг натижасида кўп сонли нурланувчи заррачаларга эга бўлган эмиссион спектроскопия шароитида спектр чизиқлари кенгаяди бу *Допплер кенгайиши* дейилади. У нурланувчи атомнинг массаси камайиши ва температура кўтарилиши билан ортиб боради. Даврий жадвалнинг ўртасидаги элементлар учун 5000°C температурада спектрнинг кўринувчи қисмида Допплер кенгайиши тахминан 0, 001-0, 002 нм ни ташкил этади.

3. Атомнинг энергетик поғоналари электр ёки магнит майдонида катор поғоналарга ажралади. Бу ходиса ажратиш энергетик майдонда содир бўлганида штарк эффекти, магнит майдонида содир бўлганда эса зееман эффекти деб аталади. Плазмадаги зарядланган заррачалар туфайли юзага келган майдон спектр чизиқларини кенгайтириш учун кифоя қилади, бу кенгайишни оддий асбоблар воситасида кузатиш мумкин.

4. Намунадаги элементнинг концентрацияси ортиши натижасида ўз – ўзича ютилиш ҳам ортади. Бу эса чизиқнинг марказий қисмида интенсивликнинг камайишига ва унинг кенгайишига олиб келади.

Спектрал анализ учуй йуғон ва жуда ингичка чизиқларга нисбатан ўртача кенгликдаги чизиқлар яроқлироқ ҳисобланади.

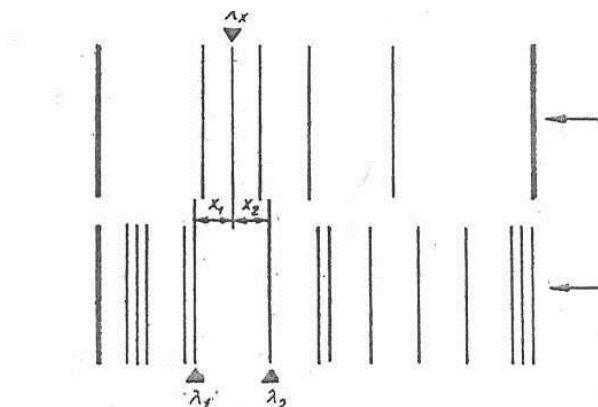
Спектр чизиқларнинг тўлиқ узунликларини ўлчаш. Спектрал анализ учун зарур бўлган спектр тегишли чизиқларнинг тўлиқ узунликлари қуйидаги усулларда ўлчанади: :

1. Дисперсион эгри чизиқдан спектрал асбоб шкаласининг кўрсатишлари билан спектр чизиқларнинг тўлқин узунликлари орасидаги боғлиқликни ифодаловчи эгри чизиқдан фойдаланилади. Бу усулда ўлчанаётган тўлқин узунликларнинг тахминий қийматлари олинади.

2. Олинган спектр олдиндан маълум бўлган спектр билан таққосланади. Қўпинча бу мақсадда темир спектридан фойдаланилади, чунки унинг спектрдаги кўпчилик спектрал чизиқлар яхши ўрганилган. Спектрал чизиқлар атласлари мавжуд бўлиб, уларда бошқа элеменларнинг энг

характерли чизикларнинг ҳолати билан бирга темир спектраллари ҳам келтирилган.

3. Текширилаётган спектрал чизикнинг икки томонидаги иккита маълум спектрал чизикнинг тўлқин узунликлари бўйича интерполяциялаш йўли билан тўлқин узунлиги топилади.



2.1–расм. Спектрал чизиклар тўлқин узунлигини интерполяция қилиш усули билан аниқлаш (юқорида науна спектри, пастда темир спектри берилган).

Агар биринчи спектрал чизикдан аниқланувчи чизикгача бўлган масофа x_1 (2.1-расм) текширилаётган чизикдан иккинчи спектрал чизикгача бўлган масофа x_2 деб олинса, унда интерполяция формуласига биноан аниқланувчи тўлқин узунлиги қуйидагича топилади.

$$\lambda_x = \lambda_1 + \frac{\lambda_2 - \lambda_1}{x_2 - x_1} \cdot x_1$$

Бу ерда λ_x , λ_1 ва λ_2 — ўлчанувчи спектр чизикларнинг тўлқин узунликлари.

Бу формула призмали спектрограф ишлатилганда тўлқин узунликларнинг фақат кичик оралиғи учун яроқлидир.

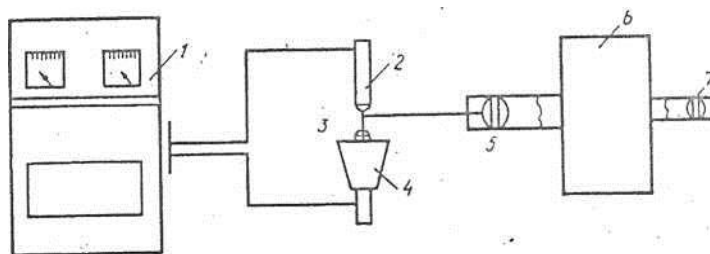
3.1. 4. Визуал атом –эмиссион спектрал анализ.

Визуал атом –эмиссион анализнинг қурилмаси. Бу усул текширилаётган модданинг спектрини спектрал асбоб окуляри (стилоскоплар ва стилومترларга қ.) орқали кўз билан куриб ўрганишга асосланган. Спектрдаги чизикларни таққослаш орқали сифат анализи, уларнинг нисбий интенсивликлари қийматларини аниқлаш орқали эса ярим миқдорий анализ ўтказилади. Визуал

спектрал анализ тажриба техникасининг оддийлиги, тезкорлиги, яққоллиги, шунингдек ишлатиладиган асбобларнинг нисбатан арзонлиги билан ажралиб туради. Визуал усулнинг камчиликларига спектрнинг субъектив тасвирланишини, ишқорий ва инқорий–ер металларида бошқа элементларни аниқлаш учун катта концентрациялари талаб этилиши ва қайта текшириш натижалари бир хил бўлмаслигини киритиш мумкин. Спектрнинг кўзга кўринувчи ораликдаги турлича энергияли ёруғлик квантларини кўз орқали қабул қилишда ранглар сезилади. 390-700 нм лар оралиғидан ташқаридаги нурларни кўз сеза олмайди. Аммо спектрнинг кўринувчи қисмларида ҳам турлича тўлқин узунликларига кўзнинг сезгирлиги турлича бўлади.

Кўзнинг максимал сезиши 570 нм га яқин соҳа бўлади. Визуал анализ қурилмасининг схемаси 2.2. –расмда келтирилган.

Генератор 1 ёрдамида қарши электрод 2 ва фульгуратор 4 орасида учқун разряди 3 ҳосил этилади. Полихроматик нур спектрал асбоб 6 объективи 5 га тушади. Объектив призмалар воситасида нурланишни спектрга айлантиради. Спектр окуляр 7 орқали кузатилади.



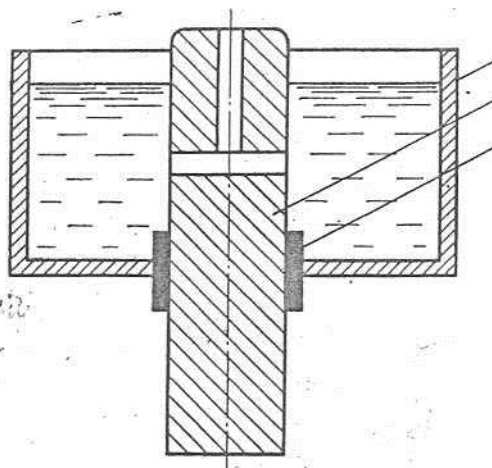
2.2. -расм. Визуал анализ қурилмасининг схемаси:

1 –генератор; 2–қарши электрод; 3– учқун разряди; 4–фульгуратор;
5–объектив; 6 –стилометр; 7–стилометр окуляри.

Текшириладиган эритма фульгуратор идиши 1 га (2.3–расм) солинади. Юзасига эритмани йўналтиришга мўлжалланган ариқчалари бўлган электрод 2 резина қистирмалар 3 ёрдамида герметик маҳкамланади.

Визуал усул спектрни анчагина узок вақт давомида кузатишни талаб қилади, шунинг учуй эритма текширилганда нурланиш манбаи минимал иссиқлик қувватига эга бўлиши керак. Учқун зонасига текширилувчи моддани

киритиш шароитини бир меъёрга тўтиб туриш учун экспозиция жараёнида эритманинг температураси жуда жуда кам ўзгариши керак. Асбоб шиша оптика билан таъминланган бўлиб, спектрнинг 400-700 нм соҳаларида кузатишга имкон беради. Зичланган учкун ҳосил бўлишининг баъзи режимлари ёки юқори частотали учкунларнинг иссиқлик қуввати юқори бўлмайди. Нурнинг ёйли манбалари бу мақсад учун яроқсиздир.



2.3 – расм. Фульгуратор.
1–фульгуратор идиши; 2–электрод; 3– қистирма.

Визуал усулларда нихоятда оддий ускуналардан фойдаланилади ва анализ жуда тез ўтказилади. Қайд қилиш мосламасининг аниқлиги энг яхши шароитларда ҳам $\pm 4 - 5\%$ дан ошмайди. Шу сабабли визуал усуллардан юқори аниқлик талаб этилмайдиган ҳолларда фойдаланилади. Визуал қайд этиш намунадаги аниқланувчи элементларнинг ҳаммаси учун спектрнинг кўринувчи қисмида етарли даражада сезилувчи чизиклар бўлиши талаб этилади. Ундан алоҳида элементларни учкунга бўлиниб киришида ҳам фойдаланиб бўлмайди, чунки бунда спектр чизикларнинг интенсивлигини маълум вақт мобайнида ўртача қийматга келтириб бўлмайди.

Ёруғлик манбаи узоқ вақт давомида барқарор ёниб турганида, масалан, яхлит металл намуналарини ёйда ва учкунда, газ аралашмалари ва бошқа объектларни учкун найчасида анализ қилишда визуал усуллардан фойдаланиш қулай бўлади. Металлларнинг намуналарида кўп сонли элементларни кетма-кет

аниқлашда разряднинг ёниши шароитлари секин аста ўзгаради. Шунинг учун уларни катъий изчилликда аниқлаш талаб этилади.

3.1. 5. Атомспектроскопик анализнинг асослари

Атом спектроскопияси усуллари ташқи – валент электронлар ва ички электронларнинг бир энергетик поғонадан иккинчисига ўтиб, дастлабки поғонага қайтганида атом муайян нур чиқаради. Бу вақтдаги нурланиш натижасида ҳосил бўладиган спектрнинг ташқи узунлиги ва частотасига кўра атом спектроскопияси, оптик ва рентген спектроскопия усулларига бўлинади. Оптик спектроскопияда ултрабинафша ва кўринадиган соҳа спектрлари ҳосил бўлишида валент электронлар катнашса, рентген спектроскопиясида ички электронлар катнашади. Атомларнинг валент электронлари турли энергияга эга. Оптик соҳа спектрларини олиш мақсадида текшириладиган мураккаб модда бирор манба энергияси ёрдамида атомар ҳолатга ўтказилади. Ички электронлар энергиялари ўзаро яқин бўлганлиги учун рентген спектрларини олишда атомлаш талаб этилмайди. Текшириладиган моддаларнинг атомар ҳолатга айлантириш учун турли хил ароматизаторлардан фойдаланилади. Оптик соҳа усулларида атом эмиссион ва атом– абсорбцион усуллар киради. Бу соҳада нурланиш ва модда таъсирлашганда ионизация кузатилмайди. Ташқи валент электронларни кўзғатиш учун талаб этиладиган энергия ички электронларни кўзғатиш учун талаб этиладиган энергиядан анча кичикдир. Ички электронларни кўзғатиш учун катта энергия талаб этилади. Ички электронларни кўзғатганда ионизация кузатилади. Ионизация натижасида чиқариладиган электронга фотоэлектрон ёки иккиламчи электрон дейилади. Атомнинг ички электронпоғоналаридаги ўтишлар натижасида яна бир электрон чиқиши мумкин. Бундай электрон оже–электрон деб юритилади. Оже–электроннинг чиқиши билан боғлиқ электронларга оже– спектроскопия усули тўғри келади. Рентген электромагнит спектроскопиясига рентген эмиссион, рентген-флуоресцент, рентген-абсорбцион усуллар ва рентген электрон спектроскопияси эса рентген фотоэлектрон ва оже–электрон спектроскопия усули киради. Аниқланувчи модда билан нурланиш таъсирининг табиатга кўра барча атом спектроскопияси усуллари эмиссион ва абсорбцион усулларга бўлинади. Эмиссион атом спектроскопияси усулларида атом юқори

температурага (юқори энергияга) эга бўлган қурилмалар ёрдамида қўзғотилади. Оптик соҳанинг эмиссион усулларида текшириладиган моддани атомлар ҳолига айлантирадиган атомизаторлар ва атомни қўзғатиш учун ишлатиладиган қўзғатиш манбаси вазифасини битта қурилма бажаради. Текшириладиган моддани қўзғотиш учун электромагнит нурланиш ишлатилса, бундай усуллар флуорисцент усуллар деб юритилади.

Флуоресцент усулларга атом –флуоресценция ва рентген–флуоресценция киради. Абсорбцион усулларда текшириладиган модда таркибидаги атом қўзғатилган ҳолатга ўтказилмайди. Биз қуйидаги атом – эмиссион ва атом–абсорбцион усуллари батафсил ва бошқа атом спектроскопияси усуллари қисқа қараб чиқамиз.

3.1. 6. Атом – эмиссион спектроскопия усули. Атом – эмиссион анализ усули аланга, электр ёйи ёки учқунида бўғлатилган ва қўзғатилган атомларнинг чиқариш спектрларини ўрганишга асосланган. Қўзғатилган атом ёки ионлар ўз – ўзидан асосий энергетик ҳолатга ўтади, бу вақтда заррача частотаси

$$\nu_{ki} = \frac{E_k - E_i}{h}$$

бўлган нур чиқаради. Бу нур спектрографда спектрга ажратилади. Ҳосил бўлган спектрдаги “аналитик (охириги) чизиқлар” деб аталадиган чизиқларнинг (кўпчилик ҳолда) ўрни бўйича сифатий ва унинг интенсивлиги бўйича миқдорий эмиссион анализ амалга оширилади. Текшириладиган элементнинг аналитик (охириги) чизиқлари интенсивлиги энг катта бўлган, элементнинг концентрацияси камайганда спектрдан энг кейин йўқоладиган чизиқлардир.

Аланга фотометрияси эмиссион спектрал анализнинг бир тури бўлиб, унда спектрларни қўзғотиш манбаи сифатида турли алангалар: ацетилен – ҳаво, ацетилен – кислород, пропан – ҳаво, пропан – кислород, водород – ҳаво ва бошқалар ишлатилади (иловадаги 2- жадвал). Аланга фотометрияси энергиясининг тарқатилиши (эмиссион усул) ёки ютилишига (адсорбцион усул) асосланган анализ усулидир. Аланга температураси деярли юқори бўлгани сабабли бундай алангаларда осой ёки ўртача ионланувчи элементлар - ишқорий

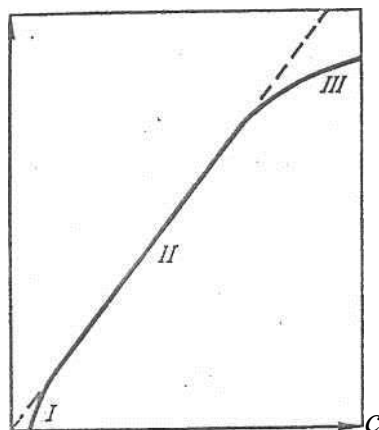
ва ишқорий – ер металлари, галий, индий, магний, марганец, кобальт, мис, кумуш ва бошқалар нур ажратилади. Аланга температураси ортиши билан нурланувчи элементнинг сони ортиб боради. Пропан – ҳаво, ёритувчи газ ҳаво сингари “совуқ” алангаларда фақат ишқорий ва ишқорий – ер металлари нурланади. Температура юқори бўлмаганлиги туфайли нурланиш спектрлари оз сонли спектр чизиқларидан ташкил топади. Бу эса элементларга хос нурланишни ёруғлик филтрлари воситасида ажратиб олишга ва арзон спектрал асбоблардан – аланга фотометрларидан фойдаланишга имкон беради. Эмиссион спектроскопиядаги ҳар қандай асбоб сингари фотометрда ҳам қўзғотиш манбаи (аланга горелкаси), дисперсловчи элемент (одатда, ёруғлик филтри) ва ёруғлик қабул қилувчи мослама (одатда фотоэлемент) бўлади.

Аниқланувчи элементлар плазмага аэрозол ҳолатида киритилади, намуна эритмаси сиқилган оксидловчи (ҳаво, кислород) билан пуркалганда аэрозол ҳосил бўлади. Эритмани пуркаш пайтидан қўзғотилган атомларнинг нурланиш пайтигача мураккаб жараёнлар содир бўлади. Пуркашда ҳосил бўлувчи “суюқлик–газ” аэрозоли эритувчи буғланиб кетганидан кейин “каттиқ модда–газ” аэрозолига айланади. Сўнгра тузнинг каттиқ заррачалари буғланади ва молекулалари диссоциланади. Баъзи ҳолларда бу иккала жараён бир вақтнинг ўзида содир бўлиши мумкин. Бу туркум жараёнлар бир томонлама йўналган, яъни қайтмас бўлади. Аниқланувчи элемент атомлари кейинчалик гидроксил радикаллари, кислород атомлари, галоген атомлари билан ўзаро таъсирлашувчи ёки ионланиши мумкин. Ҳосил бўлган таркибида металл атомлари бор радикаллар ўз навбатида чизиқли спектрлар чиқариши мумкин.

Аланга плазмасидаги қўзғотилган молекулалар ёки радикаллар билан тўқнашиши натижасида металлларнинг эркин атомлари ҳам қўзғотилади. Бу жараёнларнинг ҳар бири турли алангалар, металллар тузлари ва эритувчилар учун турли даражада содир бўлади.

Барқарор шароитда спектр чизиқларининг интенсивлиги элементнинг алангага киритилган атомлари миқдорига ёки текширилувчидаги эритмадаги металл тузнинг концентрациясига мутаносиб бўлади. Аммо амалда бундай

боғлиқлик алангада ўз – ўзидан ютилиш, ионланиш ва термик барқарорлик бирикмалар ҳосил бўлиш жараёнлари туфайли бузилиши мумкин. 2. 4 – расмда спектр чизиклари интенсивлигининг эритмадаги элементнинг концентрациясига боғлиқлиги ифодаланган. Эритмада аниқланадиган элемент ўртача миқдорда бўлганида бу боғланиш тўғри чизикли бўлади. Эритмадаги элемент миқдори катта бўлганида плазмада атомлар эмиссиясининг ўзидан – ўзи ютилиши таъсири сезилади ва бу ҳолда спектр чизигининг интенсивлиги элементнинг эритмадаги концентрациясининг квадрат илдиздан чиқарилган қийматига мутаносиб бўлади. Эритмадаги элементнинг концентрацияси жуда кичик ва плазманинг температураси юқори бўлганида атомларнинг ионланиш жараёни юзага келади ва спектр чизигининг нурланиш интенсивлиги концентрация квадратиغا мутаносиб бўлади. Иккала ҳолда ҳам даражалаш графиги эгри бўлади.

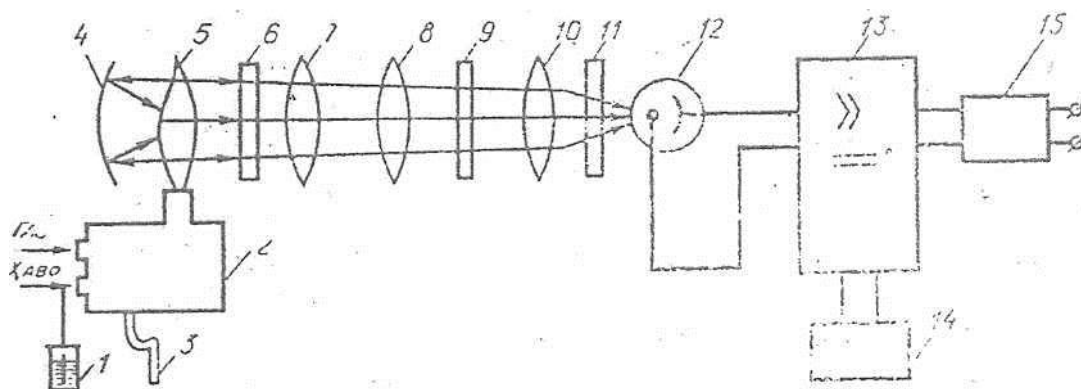


2. 4-расм. Атом нурланиш спектрал чизиги интенсивлигининг элементконцентрациясига боғлиқлиги.

I – ионланишнинг таъсир этиш чегараси, II – тўғри пропорционал таъсир этиш чегараси, III – ўз – ўзини ютиш таъсир этиш чегараси.

Алангада мувозанат жараёнлари содир бўлиб, натижада таркибида аниқланувчи элемент бор молекула ва радикаллар ҳосил бўлади. Бундай бирикмаларнинг барқарорлиги уларнинг аланга температурасида диссоциланиш даражаси билан белгиланади. Аланга шароитида энг термик барқарор бирикмаларга ишқорий–ер металларининг, уран, лантан, бор, титан ва баъзи бошқа элементларнинг оксидлари киради. Баъзи ҳолларда аланга

спектрида элементнинг фақат молекуляр чизикларини кўриш мумкин. Масалан, “ацетилен – ҳаво” алангасида CaO нинг диссоцияланиш даражаси бор-йўғи 4, 7%ни ташкил этади. Металларнинг нурланиш интенсивлиги эритмаларнинг анион таркиби ўзгаришига жуда сезгир бўлади ва кўпчилик ҳолларда (органик анионлар ҳисобга олинмайди) интенсивликнинг пасайиши-“анион эффекти” содир бўлади. Металларнинг нурланишини фосфат ва сульфат анионлари кескин пасайтиради. Чамаси эритмада анионлар концентрацияси катта бўлганида аэрозолнинг каттиқ заррачаларидан металларнинг буғланиши қийинлашади. Бу эса уларнинг нейтрал атомларининг аланга плазмасидаги концентрацияси пасайишига олиб келади. Киритилган анионлар-сульфат ва фосфат ионлари алангада кальций билан барқарор, кам учувчан $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ тузи сингари бирикмаларни ҳосил қилади. Инқорий – ер металларининг нурланишига катионлар ҳам сўндирувчи таъсир кўрсатиши мумкин. Хусусан алюминий алюмининатлар $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ ва $\text{Sr}(\text{AlO}_2)_2$ ҳосил бўлиши туфайли кальций ва стронцийларнинг нурланишини сўндиради. Аланга фотрметриясидаги текшириш натижаларига анион ва катионларнинг салбий таъсирини йўқотиш анча қийин вазифадир.



2. 5. –расм. Алангали фотометрнинг принципиал схемаси: 1–текшириладиган эритма; 2–пуркагич; 3–нов; 4–рефлектор; 5–аланга; 6– диафрагма; 7, 8– конденсаторлар; 9–интерференцион ёруғлик фильтри; 10– линза; 11–ҳимоя ишишаси; 12–фотоэлемент; 13–кучайтиргич; 14– микроамперметр; 15–ток бериш блоки.

Интерференцион ёруғлик фильтри бор аланга фотометрлари аналитик амалиётда энг кўп ишлатилади. Бундай фотометрнинг принципиал оптик

схемаси 2. 5–расмда келтирилган. Текширилувчи эритма пуркагич 2 да сиқилган ҳаво ёрдамида пуркалади ва аланга 5 га аэрозол ҳолида киритилади. Аэрозолнинг йирик томчилари пуркагич деворларида йиғилади ва нов 3 орқали чиқариб юборилади. Барқарор майда дисперсланган аэрозол ёнувчи газбилан аралашиб, аланга томон тортилади. Аланганинг тўғри ва рефлектор 4 қайтарилган умумий нурланиши диафрагма 6 ва конденсаторлар 7, 8 ордали интерференцион ёруғлик фильтри 9 га тушади; унда ажратилган нурланиш эса конденсатор 10 да даста ҳолида йиғилади ва химояловчи шиша 11 дан ўтиб, фотоэлемент катодига ёки фото кўпайтгич 12 га тушади. Кучайтиргич 13 дан чиққан электр сигнали микроамперметр 14 стрелкасини оғдиради. Таъминлаш блоки 15 автокомпенсационстабилизаторларкучланишни ўзгартирувчилар жойлаштирилган.

3.1. 7. Атомлаш ва қўзғатишманбалари

Эмиссион спектриал анализ усулларида текшириладиган моддани буғлатиш, қўзғатиш ва атомлаш учун турли манбалар (2 жадвалда.) ишлатилади.

2 жадвал

Атом эмиссион спектроскопия усулларида қўлланиладиганасосий атомлаш ва қўзғатиш манбалари

Атомлаш манбаси	Ҳарорат, С	Намунанинг ҳолати	аниқланадиган минимал масса улуш (w), %	нисбий стандарт етлашиш, Sr
Аланга	1700 4800	Эритма	$10^{-7} - 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
Электр ёйи	3000 7000	Қаттиқ	$10^{-4} - 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$
Электр учкун	10000 12000	Қаттиқ	$10^{-3} - 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$

Индуктив боғланган плазма	6000 10000	Эритма	$10^{-8} - 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$
---------------------------------	---------------	--------	---------------------	-------------------------------------

Қўлланиладиган атомлаш ва қўзғатиш манбаларининг турларига кўра атом эмиссион спектрал анализ қатор усулларига бўлинади. Қўзғатиш манбаси сифатида аланга ишлатиладиган усул аланга фотометрияси усули деб юритилади. Аланга фотометрияси усулида аланга манбаи сифатида горелка қўлланилади, унга турли ёнилғи берилиши мумкин. Ёқилғининг табиатига кўра, алангадан чиқадиган иссиқлик турли ҳароратга (3 жадвал) эга бўлади.

Аланга фотометрияси усулида анализ қилинадиган намуна эритмаси алангага пуркалади. Аланга қатъий аниққайта такрорланувчан ҳарорат бериши керак. Аланга юқори ҳароратли бўлганлиги учун эритманинг эритувчиси буғланиб (ёниб) кетади. Алангада текшириладиган қаттиқ модданинг майда заррачалари қолади. Бу заррачалар олдин термик диссоциланиб, эркин атомлар (атомлар газ) ҳосил қилади.

$$MA_{\text{эритма}} = MA + \text{эритувчи}$$

$$MA = M + A$$

3 жадвал

Ҳосил бўлган атомларнинг бир қисми аланга энергиясини ютиб қўзғатилган ҳолатга ўтади.

Ёнилғи	Аланга ҳарорати, °C	
	Одсидловчи ҳаво	Оксидловчи кислород
Ёритгич газ	1700	2700
Водород	2050	2780
Пропан	1720	2800
Бутан	1900	2900
Ацетилен	2300	3060
Дициан	-	4700
C ₂ H ₂ N ₂ O	2955	2955

$H_2 + F_2$	4800	4800
-------------	------	------

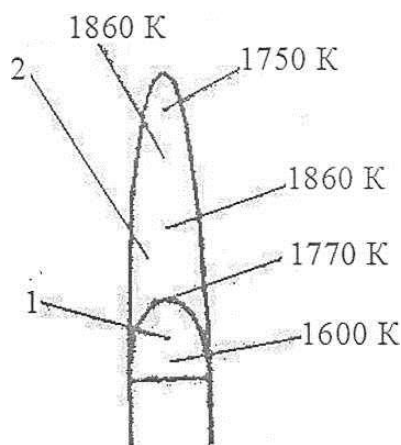
Қўзғатилган ҳолатдан асосий ҳолатга ўтган атом ўз табиатига хос частотага эга бўлган фотонлар чиқаради. Чиқаётган фотонлар тегишли оптик системадан ўтганда, бу ситема нурнинг умумий дастасидан частоталари аниқланадиган моддага тўғри келади қисминигина ўтказди. Ушбу нурнинг интенсивлигини ўлчаш асосида текшириладиган модданинг табиати ва миқдори аниқланади.

Шуни таъкидлаш ўринлики, аниқ ва қайта такрорланувчан натижалар олиш учун аланганинг ҳарорати бир хил бўлишини таъминлаш керак. Бунинг учун горелкага ёнилғи ва оксидловчи (ҳаво ёки кислород) қатъий ўзгармас тезлик ва босимда берилиши керак. Аланганинг ҳарорати электр ёйи ёки учқуни ҳароратларидан паст бўлганлиги учун текшириладиган элементнинг спектрдаги чизиқлари сони ҳам анча кам бўлади, чунки бунда фақат жуда кичик энергияли ўтишларгина кузатилади. Аланга ҳарорати юқори бўлса, чизиқларнинг интенсивлиги ва усулнинг сезувчанлиги ортади.3 жадвалда келтирилган маълумотлардан кўринадики, аланганинг ҳарорати фақат ёнилғининг табиатига эмас, балки оксидловчига ҳам боғлиқ. Оксидловчи сифатида кислород ишлатилганда ҳарорат анча юқори бўлади. Ҳар қандай аланганинг ҳарорати унинг структурасига боғлиқ.2. 6. -чизмада қалдирок газнинг ҳаво иштирокида ёнишида аланга ҳароратининг тақсимланиши тасвирланган.

Аланганинг ички қисми қайтариш соҳаси бўлиб, унинг ташқи қисми оксидлаш соҳасидир. Аланганинг ички ва юқори қисмларида ҳарорат паст, ўрта қисмида эса юқоридир. Қайта такрорланувчан натижалар олиш учун эритма аланганинг муайян ҳароратли қисмига бир хил босим билан пуркалиши керак. Ҳозирги горелкаларда текшириладиган эритма ёнилғига аралаштирилиб, аэрозоль ҳолида берилади. Аланганинг ички қайтарилиш соҳасида текшириладиган модда термин диссоциланади ва ёнилғи чала ёнади. Бу соҳада кўп миқдорда қўзғотилган молекула ва эркин радикаллар (C_2 , CO ва бошқа)

бўлиб, улар кўринадиган ва ультрабинафша спектрал соҳаларда кучли нурланади. Бу нурланиш чиқариш спектрлари чизиқлари устига тушиб, анализни мураккаблаштиради. Шунинг учун аналитик мақсадларда юқори ҳароратли оксидлаш соҳаси ишлатилади.

Оксидлаш алангасида ёнилғи тўлиғича ёнади ва у, асосан, инфрақизил соҳага мос келувчи нур чиқаради.



2. 6– расм. Қалдироқ газнинг ҳавода ёниш алангасида ҳароратнинг тақсимланиши.

1–қайтариш соҳаси, 2–оксидланиш соҳаси.

Аланга берадиган ҳарорат нисбатан юқори бўлмаганлиги учун аланга фотометрияси усули паст ҳароратда қўзғатилиши мумкин бўлган ишқорий ва ишқорий ер металлари аниқлаш учун ишлатилади. Аланга атомлаш ва қўзғотиш манбаси сифатида ишлатилганда натижаларнинг қайта такрорланувчанлиги анча юқори ($Sr=1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$).

Юқори ҳароратда қўзғотиладиган кўплаб элементларни аниқлаш учун электр ёйи ишлатилади. Электр ёйи иккита кўмир ёки бошқа материалдан тайёрланган электроддан иборат бўлиб, улардан бирида текшириладиган моддани жойлаш учун махсус тешиккратер бўлади. (2. 6.3 чизма). Агар текшириладиган модда бирор металл ёки қотишма бўлса, кратерли электрод ўрнида унинг ўзи ишлатилади.

3.1. 8. Атом эмиссион сифат анализини амалга ошириш учунқулай манба электр ёйидир. Электр ёйининг ҳарорати индуктив боғланган плазманинг ҳароратидан кичик бўлганлиги учун унда спектрал чизиқлар

камроқ бўлади, спектрал чизикларнинг камлиги эса сифат анализи учун анча қулайдир. Атом эмиссион усул кўп элементли анализ усулидир, бу усул ёрдамида кўплаб элементларни топиш мумкин. Бунинг учун текшириладиган модданинг чиқариш (эмиссион) спектри фотопластинка ёки фотопленка тушириб олинади (спектрографик усул). Хар бир элемент кўп сонли спектрал чизикларга эга бўлганлиги учун улар орасидан интенсивлиги энг юқори бўлгани (аналитик ёки охириги чизиклар) танланиши керак. Спектрал чизикларни идентификация қилиш учун махсус атласлардан фойдаланилади. Турли хил спектрофотографлар учун махсус атласлар мавжуд. Атласларда темирнинг 20 марта катталаштирилган спектрал чизиклари бўлиб, уларнинг сони ҳам кўп бўлганлиги учун хар чизикнинг тўлқин узунлиги кўрсатилган бўлади. Атласдаги темирнинг спектрлари юқорисида элементларнинг характерли спектрал чизиклари жойлаштирилган.

3.1. 9. Атом эмиссион миқдорий анализ спектрал чизиклар интенсивлиги билан намунадаги аниқланадиган элементнинг концентрациясини ифодалайдиган Ломакин Шайбе формуласи $I = ac^b$ асосида амалга оширилади.

Миқдорий аниқлашлар учун спектрографик ва спектрометрик усуллардан фойдаланилади. Спектрографик усулларда текшириладиган элемент (элементлар)нинг фотопластинкага туширилган спектри олиниб, бу спектр асосида микрофотометрлар ёки денситометрлар ёрдамида спектрал чизикларнинг интенсивлиги топилади. Интенсивлик бўйича, миқдорий усуллардан бириёрамида, текширилаётган намунадаги текшириладиган элементнинг миқдори аниқланади. Визуал аниқлашлар спектроскоп, стилоскоп, стилометр сингари асбобларда амалга оширилади.

Миқдорий аниқлашлар учун даражалаш чизмаси, уч эталон, бир эталон, қўшимчалар ва бошқа усуллардан фойдаланилади. Қайси усулнинг танланиши текшириладиган модданинг табиати, анализ вақтида учраши мумкин бўлган халақит берувчи омилларга боғлиқ.

Микдорий аниқлашлар даражалаш графиги ёки қўшимчалар усули билан олиб борилади. Аланга фотометриясида элементларни аниқлашнинг паст чегаралари жуда кичик (ишқорий металллар учун 0.001 мкг\мл гача, бошқалари учун 0.1 мкг\мл). Унинг ҳатолиги 1– 3%. Аланга фотометриясининг афзалликларидан бири унинг тезкорлигидир.

3.2. Атом абсорбцион спектрографнинг схемаси.

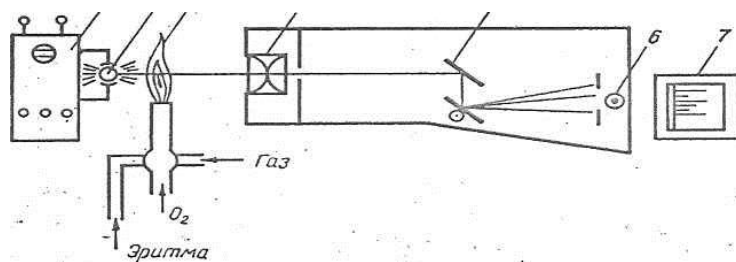
Атом абсорбцион спектрал анализ муайян тўлқин узунлигидаги ёруғлиқнинг таркибида аниқланувчи элемент бор алангадан ўтганида ютилишини ўлчашга асосланган. Нур ютиш алангадаги элемент атомлари электронларининг юқорирод энергетик поғоналарга ўтиши ва бунда маълум энергияли ёруғлиқ квантлари – $h\nu$ (h –Больцман доимийси, ν –нур частотаси) ютиши натижасида содир бўлади.

$$\nu = \frac{E_{ax}-E_a}{h}$$

Бунда E_{ax} ва E_a – атомнинг кўзғотилган ва нормал ҳолатлардаги энергияси. Атом кўзғотилганида энергетик ҳолатининг ўзгариши унинг асосий энергетик ҳолатига нисбатан энг яқин поғонага ўтишидан иборат бўлади, дейиш эҳтимолга жуда яқиндир. Бу резонанс ўтиш дейилади. Агар кўзғотилмаган атомга унинг резонанс частотали нурланиш йўналтирилса атомлар нур квантлари ютади ва нурланиш интенсивлиги камаяди. Бундай ходисалардан фойдаланиш атом абсорбцион спектроскопиянинг физик асосини ташкил этади. Агар эмиссион спектроскопияда модданинг концентрацияси кўзғотилган атомлар сонига тўғри мутаносиб бўлган ёруғлиқ интенсивлигига боғлиқ бўлса, атом абсорбцион спектроскопияда аналитик сигнал (нурланиш интенсивлигининг камайиши) кўзғотилмаган атомлар сонига боғлиқ бўлади.

Атом абсорбцион спектрографда 2. 7- расм стандарт спектрал лампа 2 бўлади. Унинг ичи бўш катода 4 да текширилувчи элемент бўлади ва юқори частотали майдон генератори I воситада кўзғотилади. Бунда лампа таркатадиган, нурланиш интенсивлиги ўзгармас ва маълум тўлқин узунлигига эга бўлади. Стандарт лампанинг ёғдуси газ горелкаси 3 лангасидан ўтиб (унга текширилувчи эритма ва конденсатор 4 киритилган) спектрографга тушади, у

ерда диффракцион тўр 5 билан спектрга ажратилади ва бу спектр ёруғликни қабул қилувчи 6 да қайд қилинади ва ўзи юрар мослама 7 да белгилаб олинади. Стандарт лампанинг спектри газ горелкаси алангасидан ўтганда элементга ёруғлик квантлари ютилиши натижасида спектр маълум миқдорда хиралашади ва хиралашиш даражасига қараб аниқланувчи элементнинг миқдори ҳақида фикр юритилади.



2. 7-расм. Атом- абсорбцион спектрографнинг схемаси

Атом абсорбцион анализ амалиётида кўпинча икки хил алангадан: “ҳаво ацетилен” ва “азот (I) оксид ацетилен” алангаларидан фойдаланилади. Биринчи турдаги алангадан ишқорий ва ишқорий ер металлларининг, шунингдек хром, темир, кобальт, никель, магний, молибден, стронций, нодир металллар кабиларни аниқлашда фойдаланилади.

Ацетилен билан азот (I) оксиди алангасининг температураси олдингисиникидан деярли 900 С юқорида бўлади. Шу билан бирга бу аланга олд қисмининг тарқалиш тезлиги катта бўлмайди. Натижада унда анча кўпрок элементлар ва улар бирикмаларининг атомлашувига шароит туғилади. Аланга атом абсорбцион анализда фойдаланиладиган тўлқин узунликларининг бутун оралиғида (190 856 нм) жуда шаффоф бўлади. Аланганинг асосий камчилиги ўзининг кучли нурланиши ва кўпчилик элементларнинг кучли ионланишидир.

Алангада эркин атомларнинг ҳосил бўлиши жуда кўп жараёнларнинг текширилувчи намуна эритмасидан аэрозол ҳосил бўлиши, аэрозол томчиларидан эритувчининг буғланиши, молекулаларнинг атомларга диссоциланиши, атомларнинг қўзғотилиш ҳамда ионланиш жараёнлари биргаликда таъсир этишининг натижасидир. Алангадаги радикаллар, анионлар

кислород ва углерод атомлари билан реакцияга киришиб янги бирикмалар ҳосил қилиш жараёнлари ҳам таъсир этади.

3.2.1. Атом абсорбцион анализ

Қўзғотилмаган эркин атомларнинг оптикавий ораликдаги нурланишни ютишига асосланган. Атом абсорбцион анализ учун текшириладиган модда бирор атомизаторда атомар газ ҳолатига келтирилади ва шу атомар газга аниқланадиган элементга хос бўлган нурланиш махсус лампада юборилади. Ушбу атомар газ катламида махсус лампадан тушган нурнинг бир қисми ютилади. Шу ютилиш миқдорий аниқлашлар учун асосий катталик сифатида қўлланилади:

$$a = k_a l c_a$$

Бу ерда K_a эркин атомларнинг нурни ютиш коэффициенти; L ютиш қатламининг узунлиги.

Атомлаш шароити ва анализ тартиби бир хил бўлганда атомизатордаги атомлар концентрацияси унинг намунадаги концентрациясига мутаносиб бўлади. Бундай ҳолда юқоридаги формулани

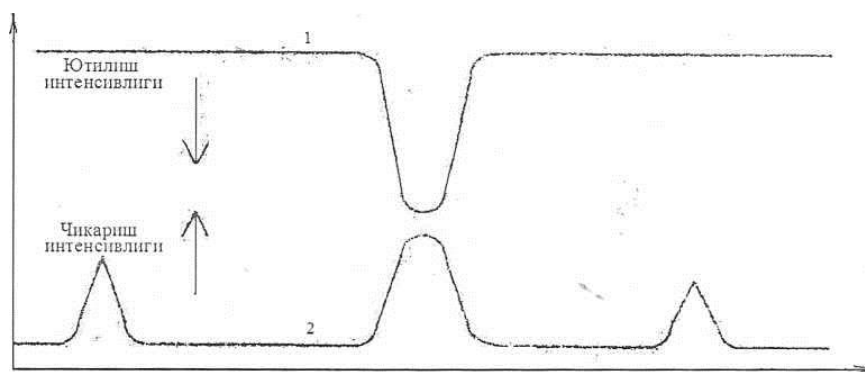
$$A = k l c$$

Шаклда тасвирлаш мумкин.

3.2.2. Атом абсорбцион анализда атомизаторлар текшириладиган намунадаги моддани фақат атомар газ ҳолатига ўтказиши керак. Атом эмиссион усулда эса атом қўзғатилган ҳолатга ҳам ўтказилади. Атом абсорбцион анализ усулида ҳам атомлаш манбаси сифатида аланга ишлатилади. Аланга атомизатори учун қўлланиладиган горелка атом эмиссион усуликидан фарқли равишда чузилган шаклли аланга ҳосил қиладиган тузилишга эга. Бу горелка учун ёнилги сифатида ёритгич газ ҳаво, ацетилен ҳаво, ацетилен NO_2 ишлатилади. Аланга атомизаторлари бир хил режимда ишлайди, лекин уларнинг атомлаш даражаси юқори эмас. Шунинг учун ҳам кўпинча электротермик атомизаторлардан фойдаланилади. Электротермия: атомизатор графитдан ясалган кичик найдай ясалаган бўлиб, у катта кучга эга бўлган ток билан қиздирилади. Унинг юқори қисмидаги тешигидан намуна эритмаси

шприц ёрдамида киритилади. Бу атомизатор ёрдамида қаттик моддаларни ҳам анализ қилиш мумкин. Графитнинг тез ёниб кетмаслигини таъминлаш учун уаргон атмосферасида жойлаштирилади. Электротермик атомизаторларининг қобиляти ва демак сезувчанлиги юқори. Сезувчанликнинг юқорилиги модданинг атомизаторда кўпроқ вақт бўлиши ва графитнинг қайтарилувчилик хоссалари билан боғлиқ. Анализ учун олинадиган намуналарнинг миқдори кўпбўлиши талаб этилмайди. Электротермик атомизаторланиш хароратини узлуксиз кенг ораликда ўзгартириш мумкин.

Атом абсорбцион анализда нурланиш манбаси сифатида чизиқли спектрлар чиқарадиган ғовак катодли ва электродсиз разряд лампалари ишлатилади. Ғовак катодли лампа паст босимли инерт газ билан тўлдирилган, катод ва анодли шиша ёки кварц балондан иборат. Катод пиёласимон тузилишига эга бўлган тоза металлдан тайёрланади. Электродларга кучланиш берилганда тутунли разряд инерт газни мусбат зарядли ионга айлантиради. Мусбат зарядли газ ионлари катодга зарб билан урилиб чиқаради. Газ фазада металл атомлари қўзғотилган ҳолатга ўтиб, шу металлга хос эмиссион спектр чиқаради. Ғовак катодли лампанинг афзалликларидан бири шундаки, чиқарган нурнинг тўлқин узунлиги орасидаги интервал жуда тор ($0.01 \text{ \AA}$) бўлади. Аниқланадиган элементнинг ютиш чизиғи унинг нурланиш чизиғидан кенгрокдир (2. 8-чизма). Бу эса ютилиш чизиғининг максимумини аниқлашга имкон беради. 26. 5-чизмадан куринишича, ғовак катодли лампанинг бир нечта нурланиш чизиқларидан фақат биттаси (масалан, магний учун $2852 \text{ \AA}$) анализ учун ишлатилади. Бу чизиқ бошқа чизиклар билан цопланмаган, шунинг учун ҳам уни монохроматор ёрдамида ажратиш олиш мумкин. Ушбу спектрнинг мазкур чизиғи монохроматор ёрдамида ажратилгандан сунг аниқланадиган элементнинг қўзғотилмаган атомар газига тушади ва шу асосда аниқдаш амалга оширилиши мумкин.



2. 8–расм. Атом абсорбцион спектроскопияда чиқариш ва ютилиш спектрлари.

1-намунанинг ютилиш спектри, 2-ёруғлик манбасининг чиқариш спектри.

Металмасларни аниқлаш учун кўпинча электродсиз лампалардан фойдаланилади. Электродсиз лампага текшириладиган моддадан фойдаланилади. Электродсиз лампага текшириладиган моддадан бироз миқдори жойлаштирилган бўлиб, у атомар ҳолатга айлантирилгандан сунг микротулкинли майдон таъсиридан қўзғатилади.

Бу лампаларнинг ҳар бири фақат битта элементни аниқлаш учун мулжалланган.

Атом абсорбцион усулнинг кўпчилик турларида текширилувчи намунани аввал эритмага ўтказиш талаб этилади. Эритувчилар сифатида сув, минерал кислоталар, уларнинг аралашмалари, органик эритувчилар ва бошқалардан фойдаланилади. Барча ҳолларда ҳам тарозида тортиб олинган намунадаги аниқланувчи элементни эритмага тула ўтказиш талаб этилади.

Атом абсорбцион усулда миқдорий анализ стандарт эритмалар асосида тузилган даражалаш графиклари ёрдамида бажарилади. Стандарт эритмалар кўпинча тегишли металлларнинг тузларидан тайёрланади. Бунда кераксиз эффектлар таъсирини камайтириш учун эритмани суюлтириш, намуна ва стандарт эритмадаги асосий компонентларнинг концентрацияларини тенглаштириш, турли махсус қўшимчалар киритиш, аппаратда ишлашни оптималлаштириш ва бошқалардан кенг фойдаланилади.

Атом абсорбцион спектрометрия анча янги усул бўлиб, ундан рудалар, минераллар, техник материалларни, мураккаб дорилар ва табиий объектларни анализ қилишда фойдаланилади. Атом абсорбцион усулда техник объектлардан

металлар, котишмалар, рудаларга гидрометаллургия йўли билан ишлов бериш маҳсулотлари, турли концентратлар текшириб аниқланади. Масалан, олтин таркибидаги 10-4% миқдордаги кумуш, мис ва рухларни аниқлашда шу усул билан қўлланилади. Атом абсорбцион усуллардан клиник ва турли биологик анализларда (дон, зардоб ва бошқаларда қўрғошин ва симоб бор йўқлигини аниқлашда) фойдаланилади.

Кўпчилик элементлар учун бу усулда аниқлаш чегараси $10^{-5} - 10^{-6} \%$ концентрацияда бўлади. Хатолиги 3% дан 10% гача.

Усулдан фойдаланиш баъзан чекланган бўлади. Масалан, резонанс чизиқлари спектрнинг узок ультрабинафша қисмида жойлашган элементларни бу усулда аниқлаб бўлмайди, аниқлаш намунани эритмага ўтказишни талаб қилади ва х.

3.2.3. Амалда ишлатилиши

Эмиссион спектрал анализ усулларида фан ва техниканинг турли соҳаларида, халқхўжалигининг турли тармоқларида фойдаланилади. Metallургия саноатида бажариладиган анализларнинг кўпқисми эмиссион спектрал анализ усулида амалга оширилади. Металл эритиш жараёнининг боришини спектрал аналитик назорат қилиш катта аҳамиятга эга, шу назорат натижалари асосида технологик жараённинг боришига, легирловчи қўшимчаларни кушишга доир ўзгартишлар ўз вақтида киритилади.

Визуал спектрал анализ металлургия саноатида иккиламчи хом ашёни навларга ажратишда ниҳоятда қулай усул бўлиб, бир неча минут ичида қотишманинг турини ёки пўлатнинг маркасини аниқлашга имкон беради. Бу эса маълум таркибли шихта олишда ёки унинг таркибига ўзгартиш киритиш лозимлигини аниқлашда зарурдир.

Кимёвий хоссаларда бир-бирига жуда яқин бўлган ва кимёвий усулларда анализ қилишниҳоятда кийин ёки иложи бўлмаган моддалар спектрал усулларда осон анализ қилинади. Сийрак-ер элементларнинг ёки инерт газларнинг аралашмалари бу усулда анчагина осон анализ қилинади. Спектрал

анализ воситасида органик бирикмаларнинг кимёвий хоссалари бир-бирига жуда яқинбўлган изомерларини аниқлаш мумкин.

Фойдали қазилма бойликларини топиш учун турли хил геологик намуналарни текширишда, шунингдек, рудаларни бойитиш ва гидрометаллургия корхоналарида технологикжараёнларни назорат қилишда спектрал усуллардан фойдаланиш жуда яхши натижалар беради. Келтирилувчи руданинг сифати, фойдали компонентларни ва ҳалал берувчи компонентларни ажратиб олиш даражаси ҳамда маҳсулот сифати спектрал анализ ёрдамида назорат қилиб турилади.

Табиий сувларни, оқар сувларни ва саноатнинг чиқинди сувларини, тупроқларни атмосферани ва бошқа атроф муҳит объектларини текширишда, шунингдек, тиббиёт ва биологияда, электрон техникасида тоза материалларни анализ қилишда техникасида тоза материалларни анализ қилишда спектрал анализ муҳим аҳамиятга эга. Космик тадқиқотларда ҳам спектрал анализдан муваффақиятли фойдаланилади.

Усулнинг умумий тавсифи. Эмиссион - спектроскопия усулларида умумий баҳо беришда- энг аввал уларда аниқлаш чегараси кичиклигини таъкидлаш зарур. Эмиссион-спектрал анализ тезкорлиги, аниқлиги ва бошқа афзалликлари туфайли амалиётда кенг ишлатилади.

Спектрал анализнинг жуда тез бажарилиши унинг юқори унумдорлигини белгилайди. Спектрал анализ учун ускуналар сотиб олишга дастлаб катта ҳаражатлар қилинишига қарамай, анализнинг унумдорлигини катта ва реактив ҳамда материаллар кам сарфланиши туфайли кўплаб анализ ўтказилганда ҳар бир анализ жуда арзонга тушади. Metallургия ва машинасозлик саноатларидаги кўпқисми спектрал анализ ёрдамида бажарилади.

Спектрал анализ ўз моҳияти бўйича асбобий усулдир. Замонавий асбоб-ускуналардан фойдаланилганда кўп ишлар спектроскопда ишловчининг иштирок этишини (бажарилишини) талаб қилмайди ва бу ишларни автоматлаштириш мумкин.

Спектрал анализ универсал бўлиб, унинг ёрдамида турли хил қаттиқ суюқ, газсимон объектлардаги ҳар қандай элементар ва бирикмаларни амалда аниқлаш мумкин. Спектрал анализга юқори танловчанлик хосдир. Демак, мураккаб намуна таркибидаги деярли ҳар бир моддани олдиндан ажратмасдан сифати ва миқдорини аниқлаш мумкин. Атом-абсорбцион анализ алангада атомлаб $10^6 - 10^4$ электотермик атомизаторда атомлаб $10^{-9} - 10^{-7} \%$ (масса) сезувчанлик билан аниқлаш имконини беради. Усулнинг алангали кўринишида натижаларнинг қайта такрорланувчанлиги анча юқори. Бу усул атом - эмиссион усулга кўра, селектив бўлиб, кўп элементли анализни, амалга ошириш анча мураккаб. У миқдорий анализ усули сифатида анча аниқ ва сезувчан усулдир. Кўпинча миқдорий аниқлашлар учун ташқи стандарт ва қўшимчалар усуллари қўлланилади. Атом-адсорбцион анализда ички стандарт усулни қўллаб бўлмайди. Бу усул бир элементли усул бўлиб, бир вақтнинг ўзида иккита элементнинг аналитик сигналларини ўлчаш имкони йуқ.

3.2. 4. Атом-флуоресцент спектроскопии усули(АФС) эмиссион усуллар қаторига кириб, унда аналитик сигнал ультрабинафша ёки кўринадиган соҳалардаги атом-флуоресцент усулда атомлар юқорихарорат таъсиридан эмас, балки катта энергияли ташқи манба таъсиридан қўзғатилади. Бундай манбалар сифатида атом-абсорбцион усулларда ишлатиладиган ғовак катодли ва электродларсиз лампаларга ўхшаган манбалар ишлатилади. Бироқ ҳозирги вақтда қўзғатиш манбаси сифатида, асосан, лазерлар ишлатилмоқда. АФС усулидаги чиқариш спектри люминесцент нурнинг бир кўриниши бўлиб, унинг интенсивлиги

$$I = 2, 3 \varphi I_0 k l c$$

формула билан ифодаланади (бу ерда I_0 - ташқи нурланиш манбаининг интенсивлиги; φ - люминесценциянинг квант унуми; k - ютилиш коэффициента; l - оптик йўлнинг узунлиги).

АФСда муҳитнинг ҳарорати юқорибўлганлиги учун фқиймат кичик бўлади, шунинг учун ҳам катта энергияга эга бўлгач лазерлар ишлатилиши усулнинг сезувчанлигини оширади. Барча атом спектроскопик анализ усуллари

орасида атом-флуоресцент спектрларининг ниҳоятда соддалиги ва спектрал чизиқларнинг устма-уст тушмаслиги учун АФС энг селектив усул ҳисобланади.

Рентген спектроскопииси усуллари. Юқори энергияга эга бўлган электронлар билан бомбардимон қилинганда атом ядросига яқин бўлган К, L электрон поғоналардаги электронни уриб чиқариб, унинг бўшаган ўрнига юқорироқ энергетик поғонадаги электроннинг ўтиши натижасида *хос рентген нурлар* деб аталувчи нурлар чиқади (29-чизма). Бундан ташқари, узлуксиз спектрга эга бўлган, сустрлаштирувчи электрон энергияси туфайли юзага келадиган сустрлаштирувчи рентген нурлари ҳам ҳосил бўлади. Узлуксиз рентген нурланишининг максимал частотаси ($\nu_{\max}$) рентген найидаги кучланиш (U) билан

$$U = h/\nu_{\max}$$

тарзда боғланган. Шундай қилиб, эмиссион рентген спектри хос рентген нурлари чизиқлари билан қопланган узлуксиз фонни ташкил этади. Хос рентген нурлари фақат электронлар билан бомбардимон қилганда эмас, балки юзани катта энергияли электромагнит нурлар билан нурлантирганда ҳам юзага келади. Бу ҳолда узлуксиз рентген спектри ҳосил бўлмайди. Ҳосил бўлган бундай хос рентген нурлари флуоресцент ёки иккиламчи нурлар дейилади. Шунинг ҳам айтиш керакки, юқори энергетик поғоналардан электронлар ички поғоналарга ўтганда ҳамма вақт ҳам хос рентген нурлари ҳосил бўлавермайди. Бундай ҳолларда, электрон поғоналар қайта қурилади ва ташқи электронлардан бири атомдан узилиб чиқади. Бу жараён, юқорида таъкидланганидай, оже-эффект, атомдан ажралган электрон эса оже-электрон дейилади. Оже-эффектнинг юзага келиш ҳтимоли катта, шунинг учун ҳам бу ҳол энгил элементларни аниқлашда қийинчиликлар туғдиради.

Рентген спектри текшириладиган намуна чиқарган (рентген эмиссион ва рентген флуоресцент) ёки ундан ўтган (рентген абсорбцион) рентген нурлари интенсивлигининг тақсимланишини ифодалайди. Рентген эмиссион нурларда спектрал чизиқлар сони кам, рентген абсорбцион нурларда ютилишни

тасвирлайдиган “сакраш” мавжуд. Рентген нурлари спектрларини ифодалаш учун куйидагича белгилаш қабул қилинган:

$$\text{CaK}_{\alpha},$$

Бу ерда Са - элемент белгиси; К - атомнинг биринчи энергетик поғонасидаги электрон ўтишини кўрсатадиган белги; α - ушбу электрон ўтишида бош квант соннинг ўзгаришини кўрсатадиган белги. α : $\Delta n=1$; $\Delta n=2$; γ : $\Delta n=3$; 1, 2, 3 - электрон поғонача раҳами.

$\Delta n=1$ бўлган электрон ўтишнинг эҳтимоли энг катта бўлганлиги учун α - чизиқнинг интенсивлиги юқори бўлади.

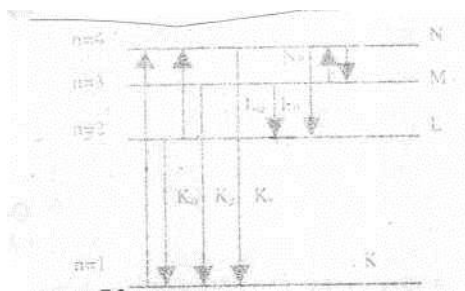
3.2. 5. Рентгеноспектрал асбобларнинг асосий қисми унинг нурланиш манбасидир. Рентген нури олиш учун рентген найидан фойдаланилади (2. 9-чизма). Рентген найи анод (1) ва қизиб турган катоддан (2) иборат бўлиб, уларга бир неча киловольт кучланишли ток берилганда, улар орасида 50-100 мА ток ўтади. Ток билан исиган катод ўзидан электронлар чиқаради. Электронлар тезлатгич ёрдамида анодга томон йўналтирилади. Бомбардимон қилувчи электронлар дастаси анодга киритилган модда атомининг ички электрон қобиғидан электронни уриб чиқаради. Электронлар кинетик энергиясининг қолган қисми секинлаштирувчи нурланишга ва анодни иситишга сарфланади. Чиқариш ойнаси орқали рентген нури тарқатувчи элементга ёки намунага юборилади.

Хос рентген нурлари асосида анализ бажарилганда, текшириладиган намуна бевосита анодга жойлаштирилади.

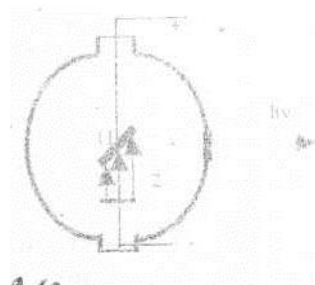
Тарқатувчи элемент сифатида дифракцион панжарали кристаллар ишлатилади. Уларга *кристалл-анализаторлар* ҳам дейилади. Рентген нурлари дифракциясини Вульф-Брегг хонуни асосида тасвирлаш мумкин:

$$n\lambda = 2d \sin \theta$$

бу ерда n - спектрнинг тартибини кўрсатувчи бутун сон; d - кристаллографик юзалар орасидаги масофа; θ - кристаллограф юзаси билан унта тушаётган нур ва хайтаётган нур дастаси орасидаги бурчак.



2. 9 – расм.



2.10 – расм.

Кристалл юзасидан 0 бурчак остида тулхин узунлиги λ бўлган, Вульф-Брегг қонунига бўйсунадиган нур қайтади, қолгани сочилади ва қисман кристалл томонидан ютилади. Нурқабул этгичлар сифатида фотоматериаллар, рентген квантларини ионизацион ва сцинтиляцион санагичлар ишлатилади.

Рентгеноспектрал сифат анализи спектрал чизикнинг рентген спектридаги ўрнига асосан амалга оширилади. Бу спектрал чизикҳар бир элемент учун алоҳида жой эгаллайди. Унинг спектридаги ўрни электрон энергияларининг фарқига боғлиқ, бу фарқ Мозли қонуни асосида қуйидагича ифодаланади:

$$\Delta E = h\nu = \frac{2\pi^2 m_e e^4 (Z - \xi) \cdot 2}{\left(h - \frac{1}{n_0^2} - \frac{1}{n_1^2}\right)}$$

Бу ерда ν – рентген спектридаги чизикнинг частотаси; m_e – электроннинг массаси; e – электроннинг заряди; h – Планк доимийси; n_0 ва n_1 – дастлабки ва охири ҳолатларга мос келувчи бош квант сонлар. Бу усулда ҳам спектрал чизикни идентификация қилиш учун бирор стандарт модда қўллаш мақсадга мувофиқ. Рентген чизиклари-эмиссион спектр чизикларидан содда бўлсада, уларни идентификациялаш анча мураккаб, чунки кўп тартибли спектрал чизиклар ўзаро устма-уст тушиши мумкин. Шу боис хатонинг олдини олиш учун бир неча чизиклардан фойдаланишга тўғри келади. Бироқ шуни таъкидлаш керакки, бу усулда элементнинг атрофидаги кимёвий муҳит анализга деярли ҳалақит бермайди. Рентгено-эмиссион анализ усули ёрдамида галогенлар, олтингугурт ва эмиссион усулда аникланиши мумкин бўлмаган бошқа элементлар аникланиши мумкин. Рентгено-флуоресцент усул

моддаларни парчаламасдан аниқлашга имкон беради. Унинг топиш чегараси: рентгено-абсорбцион усул учун – $10^{-3}\%$ (масса) рентгено спектрал микроанализ учун – $10^{-1} - 1$ мкг/гни ташкил этади.

2.2. 6. Рентгеноспектрал миқдорий анализ учун хос (бирламчи) рентген нурлари ҳам, флуоресцент (иккиламчи) рентген нурлари ҳам қўлланилиши мумкин. Бирламчи рентген нурларини қўллаш учун намуна аноднинг сиртига суртилади. Агар металл намунани текширилса, унинг ўзи анод вазифасини бажаради. Иккиламчи рентген нурлари асосида бажариладиган рентгено-флуоресцент таҳлил бирламчи рентген нурлари асосидаги миқдорий таҳлилдан анча афзалликларга эга. Бу усулда узлуксиз рентген спектри-фонга эга бўлмаганлиги учун унинг сезувчанлиги юқори. Унда текшириладиган модда рентген найидаги вакуумдан холи жойда бўлганлиги боис тажриба соддалашади. Бироқ иккиламчи спектрларнинг интенсивлиги бирламчи спектрларнинг интенсивлигидан кичик, шунинг учун ҳам бу усулда спектрларни суратга олиб бўлмайди.

Рентгеноспектрал миқдорий анализ бирламчи спектрал асосида амалга оширилганда модда миқдори билан рентген нурунинг интенсивлиги ўрганилади. Спектрал чизиқларнинг мутлақ интенсивлиги қўзғатиш шароити, намунанинг кимёвий таркиби сингариларга ҳам боғлиқ. Шунинг учун уларни ҳисобга олишга тугри келади. Намунадан $u^{\text{та}}$ ан рентген нурларининг сусайишини

$$I = I_0 10^{-\mu \rho l}$$

тенглама билан ифодалаш мумкин (бу ерда I_0 ва I - намунага тушган ва ундан утган рентген нурунинг интенсивликлари; μ - ютилишнинг масса коэффициенти; ρ - модданинг зичлиги; l - модда хаватининг қалинлиги).

$$\frac{I_x}{I_{cm}} = k \frac{C_x}{C_{cm}}$$

Бу ерда k - стандарт намуна чизикдарининг интенсивлиги асосида тажрибада аниқданадиган эмпирик коэффициент.

3.2. 7. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар

1. Атом спектроскопияси усуллари нимага асосланган?
2. Атомизатор нима, у қандай мақсадда ишлатилади? Қайси усулларда атомизаторлар талаб этилади?
3. Атом спектроскопияси усуллари қандай атомлаш манбалари ишлатилади? Улар қандай вазифани бажаради?
4. Атом спектроскопияси усулларида қандай қўзғатиш манбалари ишлатилади? Улар қандай вазифани бажаради?
5. Аланга, ёй, учкун, индуктив боғланган плазма ёрдамида атомларни атомлаш ва қўзғатишда қандай ҳодисалар содир бўлади?
6. Қандай моддаларни аниқлаш учун аланга, қандай моддаларни аниқлаш учун эса электр ёйи, электр учкуни атомизаторлари ишлатилади?
7. Атомлаш ва қўзғатиш манбаларида қандай асосий физикавий ва кимёвий жараёнлар содир бўлади?
8. Атом-эмиссион спектроскопияси усулининг моҳияти нимада?
9. Атом-эмиссион усулда атомларни қўзғатиш манбаси нима?
10. Охириги (аналитик) спектрал чизиқлар нима ва улар қандай танланади?
11. Спектрал атласлар қандай тузилган?
12. Эмиссион спектрлар интенсивлиги билан атомлар сони орасида қандай боғлиқлик бор?
13. Ломакин-Шайбе тенгламасининг моҳияти нимада? У қандай мақсадларда қўлланилади?
14. Спектроскопик буферлар нима ва улар қандай мақсадларда қўлланилади?
15. Сифатий эмиссион спектрал анализ қандай амалга оширилади? Спектрал чизиқлар қандай идентификация қилинади?
15. Миқдорий эмиссион анализни амалга ошириш усуллариининг моҳияти нимада?
16. Аланга фотометрияси усулининг моҳияти, қўлланилиши ва

имкониятларини айтиб беринг.

17. Аланга фотометрияси усули қандай элементларни аниқлашда қулай ҳисобланади? Бу усулда қандай ёнилтилар ишлатилади ва улар қандай ҳароратгача киздира олади?

18. Аланганинг тузилиши қандай ва унинг қайси қисми асосий аҳамиятга эга? Нима учун?

19. Электр ёйи ва электр учкуни асосидаги атомизаторлар қандай элементларни аниқлаш учун ишлатилади?

20. Атом-эмиссион анализда аниқлашларга ҳалакит берадиган қандай омиллар мавжуд, бериладиган ҳалакит нималарга олиб келади ва уларнинг олди қандай олиниши мумкин?

21. Спектрал ҳалакит омиллари нималарга боғлиқ?

22. Физик-кимёвий ҳалакит омиллари қандай намоён бўлади ва уларни йўқотишнинг қандай чоралари бор?

23. Сезувчанлик шкаласи нима ва у қандай маълумот беради?

24. Атом-абсорбцион анализ усули нимага асосланган?

25. Атом-эмиссион ва атом-абсорбцион усуллар нима билан фаркланади?

26. Атом-абсорбцион усулнинг атомлаш манбасида қандай физикавий ва кимёвий ҳодисалар содир бўлади?

27. Атом-абсорбцион усулда ютиш катламини қандай килиб олиш мумкин? Бу катламдаги заррачаларга қандай талаблар қўйилади?

29. Атом-абсорбцион усулда аланга ва электротермии атомизаторлар нима билан фарқилади? Уларнинг қандай афзаллик ва камчиликлари бор?

30. Атом-абсорбцион усулда қандай нурланиш манбаси ишлатилади? Унинг қандай хусусиятлари бор?

31. Атом-абсорбцион усулнинг сезувчанлиги, селективлиги ва аниқлигини атом-эмиссион усул билан таққосланг.

32. Атом-абсорбцион усулда рофоннинг нурланиши ва ютиши нима?

Улар анализга қандай таъсир курсатади? Бу таъсир қандай ҳисобга олинади?

33. Сифатий спектрал анализни қайси усул билан ўтказиш маъқул? Атом-эмиссион усул биланми ёки атом-абсорбцион усул биланми? Нима учун?

34. Атом-флуоресцент анализ нимага асосланган?

35. Рентгеноскопик анализ усуллари нимага асосланган? Хос рентген нурлари сустлаштирувчи нурлардан нимаси билан фарқланади? Уларнинг қандай имкониятлари бор?

36. Рентгено-эмиссион, рентгено-флуоресцент ва рентгено-абсорбцион анализ усуллари ўзаро нима билан фарқланади.

37. Оже-электронлар нима? Улар қандай усулнинг негизини ташкил этади?

38. Сифатий ва миқдорий рентгеноспектрал анализ қандай бажарилади?

4 – БОБ. КОЛОРОМЕТРИЯ УСУЛЛАРИ

Колориметрия методи 1795 йил В. Севергин томонидан таклиф қилинган ва абсорбцион анализнинг оддий методларидан ҳисобланади. Колориметрия методлари текшириладиган эритма билан стандарт эритманинг ранглари солиштиришга асосланган.

Ҳар бир модда электромагнит нурланишни ютади ва қайтаради. Тўлқин узунлиги 400 дан 760 ммк гача бўлган (кўринувчи ёруғлик) нурланишни ютиш қобилиятига эга бўлган ҳамма моддалар эритмалари рангли бўлади.

Эритма ранги қанчалик куюқ бўлса, айти эритмадаги модда ёки ионнинг концентрацияси шунчалик катта бўлади. Агар текшириладиган ва стандарт эритмаларнинг ранги бир хил бўлса, улардаги моддаларнинг миқдори ҳамбир хил бўлади демакдир. Бинобарин, рангли куюқ бўлган текшириладиган эритмани суялтириб, стандарт эритма рангига келтирилса ва текшириладиган эритма неча баробар суялтирилганлигини билган ҳолда текшириладиган эритмадаги эриган модда (ион) миқдорини топиш мумкин.

Колориметрии метод жуда оз миқдордаги моддаларни аниқлашда фойдаланилади. Бу методнинг қулайлиги шундаки, анализни ўтказиш учун кам вақт керак бўлади, бундан ташқари аниқланувчи моддани ажратиб олиш талаб қилинмайди.

4.1. Колориметриянинг визуал методлари

Тенглаштириш методи (қатлам қалинлигини ўзгартириш методи).

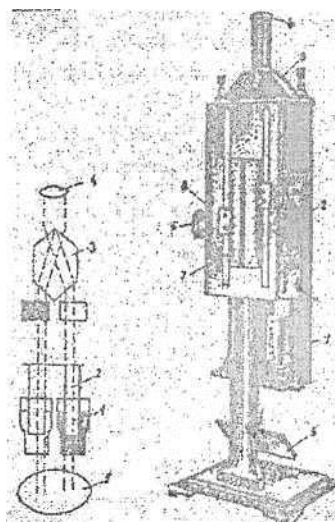
Туби тиниқ бўлган цилиндрга қуйилган эритмага юқоридан қараганда унинг рангининг қуюқлиги суюқлик қатламининг баландлиги (қалинлиги) билан тўғри пропорционал боғланишда эканлигини кўриш мумкин. Эритмалардан бири қаватининг қалинлиги ($l_{\text{станд.}}$) ўзгартирмасдан, иккинчисиникини ($l_{\text{текш.}}$) ўзгартириб стандарт ва текширилаётган эритмалар рангининг қуюқликлари орасидаги фарқ йўқотилади, яъни иккала эритма рангининг қуюқлиги бири-бирига тенглаштирилади. Эритмалар қатламларининг қалинликларини ва стандарт эритма концентрациясини билган ҳолда текширилаётган эритмадаги аниқланаётган модда концентрациясини ҳисоблаб топиш мумкин. Бунда қуйидаги формуладан фойдаланиш мумкин:

$$C_{\text{текш.}} \cdot l_{\text{текш.}} = C_{\text{станд.}} \cdot l_{\text{станд.}} \quad \text{ёки}$$

$$C_{\text{текш.}} = \frac{C_{\text{станд.}} \cdot l_{\text{станд.}}}{l_{\text{текш.}}}$$

Эритмалардан бири қаватининг қалинлиги ўзгартириш йўли билан иккала эритма ранглари қуюқлигини тенглаштириш **колориметрлар** деб аталадиган махсус асбобларда бажарилади.

Дюбокс колориметри (ботириш колориметри) дан фойдаланилганда аниқроқ натижалар олинади (4– расм).



4 –расм. Дюбокс колориметри ва унинг тузилиши:

1–таканчалар; 2–оптик шишадан ясалган цилиндрлар; 3–оптик система;
4–окуляр; 5–оқ экран; 6–винт; 7–шкала; 8–ҳисоблаш учун нониус.

Дюбокс колориметри билан ишлаганда текширилаётган ва стандарт эритмалар шакли ҳамда ўлчамлари бир хил кювета (стаканча)ларга солинади, улар асбобга жойлаштирилади. Ҳар қайси кювета тепасига қўзғалмайдиган шиша ўзак ўрнатилган. Махсус винтлар ёрдамида стаканчаларни кўтариб, шиша ўзакларни уларга ботириш ёки чиқариш мумкин. Кюветкалар тагига айланадиган кўзгу ўрнатилган бўлиб, ёруғлик кўзгудан қайтариб, стандарт ва текширилаётган эритмалар орқали ўтади, сўнгра шиша ўзакларга тушади ва махсус призмаларда сингандан сўнг кузатувчига кўринади.

Окулярдаги кўриш майдони диаметри бўйича иккига бўлинган, рангининг қуюқлиги турлича бўлган ярим доиралардан иборат. Чап ярим доирага ўнг кюветадаги эритма орқали ўтадиган, ўнг ярим доирага эса чап кюветадаги эритма орқали ўтадиган нурлар тушади. Винтлар ёрдамида шиша ўзакларнинг кюветалардаги эритмаларга ботиб туриш баландлиги ва эритмалар қатламларининг баландлиги ўзгартирилади ҳамда иккита ярим доираларнинг бир хил рангда бўлишига эришилади. Шундан сўнг шкала бўйича эритмалар устунининг баландлиги ҳисоблаб топилади ва стандарт эритманинг концентрацияси юқорида келтирилган формула орқали топилади.

Стандарт сериялар методи. Бу методда битта стандарт эритма тайёрланмай, балки аниқланадиган ионнинг концентрацияси аста-секин ортиб борадиган концентрацияларига эга бўлган (бир-биридан концентрацияси 10-15% га фарқ қиладиган) 10-15 стандарт эритмалар тизими тайёрланади. Текширилаётган эритманинг ранги шу стандарт эритмалар ранглари билан солиштирилади. Агар текширилаётган эритманинг ранги стандарт эритма ранги билан бир хил бўлса, унда уларнинг концентрациялари ҳам бир хил бўлади. Борди-ю, синалаётган эритманинг ранги иккита бир-бирига яқин стандарт намуналар ранги оралиғида бўлса, бундай ҳолларда концентрация ўртача арифметик қиймат тарзида ҳисоблаб чиқарилади. Стандарт сериялар методида янги тайёрланган стандарт эритмалардан фойдаланиш лозим.

4.2. Колориметрик титрлаш методи.

Бу методда аниқлаиувчи ионнинг аниқ миқдорини сақловчи титрланган эритмаси тайёрланади. Аниқланаётган эритма ранги билан стандарт эритманинг ранги текширилади. Стандарт эритмани реагентлар аралашмасига титрланган эритма қўшиш йўли билан тайёрланади. Аниқлашни бир хил ўлчов цилиндрга текшириладиган эритма солиниб, устига ҳосил қилинадиган реагентлардан маълум миқдорда қўшилади. Масалан, агар текшириладиган эритмада Fe^{3+} ионлари бўлса, устига нитрат кислота ва аммоний роданид қўшилади. Иккинчи цилиндрга стандарт эритма тайёрлаш учун дистилланган сув ва реагент (нитрат кислота ҳамда аммоний роданид) солинади. Бюреткадан текшириладиган эритманинг рангига тенглашгунча титрланган эритма (Fe^{3+} ионлари бор эритма) қўшилади. Титрланган эритманинг сарфланган ҳажми бюреткадан ҳисобланади. Стандарт эритманинг сарфланган ҳажми ва унинг таркибидаги () ионнинг концентрациясини билган ҳолда текшириладиган эритмадаги аниқланувчи ион () нинг миқдорини ҳисоблаб топиш мумкин.

4.3. Сувдаги темир миқдорини колориметрик метод (тенглаштириш методи) билан аниқлаш

Аниқлаш темир (III) ионининг сульфосалицил кислота билан сариқ рангли комплекс ҳосил қилишига асосланган бўлиб, эритма рангининг қуюқлиги сувдаги темирнинг миқдорига боғлиқ бўлади. Аниқлаш Дюбокс колориметри билан бажарилади. Анализ ўтказиш учун сульфосалицил кислотанинг 10% ли эритмаси ва аммиакнинг 10% ли эритмаси керак бўлади.

Стандарт эритма тайёрлаш. 0, 8636 г аммоний - темир (III) сульфат кристаллоидрати $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1 литр дистилланган сувда эритилади. Бу эритмадан пипетка билан 10мл олиб 100 мл ҳажмли ўлчов колбасига солиниб, дистилланган сув қўшиб эритма ҳажми колба белгисигача етказилади. Стандарт ишчи эритма анализ ўтказиладиган куни тайёрланади. 1 мл стандарт эритма 0. 01 мг $\text{Fe}(\text{III})$ сақлайди.

Анализ қилиш тартиби: 50 л сифимли ўлчов колбасига 10мл ишчи стандарт эритмасидан солиб, устига сульфосалицил кислотанинг 10% ли эритмасидан 10 мл ва аммиакнинг 10% ли эритмасидан 10 мл қўшилади.

Бошқа 50 мл сиғимли колбага пипетка билан 20 л текшириладиган сувдан солиниб, устига 10 мл сульфосалицил кислотанинг 10% ли эритмасидан ва аммиакнинг 10% эритмасидан ҳам 10 мл қўшилади. Иккала колбадаги тайёрланган эритманинг ранги бир-бирига яқин бўлиши лозим. Агар текширилаётган сувнинг ранги қуюқроқ бўлса, биринчи колбага яна 10мл ишчи стандарт эритмадан қўшилади. Аксинча, борди-ю стандарт эритманинг ранги қуюқроқ бўлса, унда биринчи колбадаги эритма қайтадан тайёланади: ўлчов колбасига 4 мл ишчи стандарт эритма солиниб, устига 10 мл сульфосалицил кислота эритмаси ва 10 мл аммиак эритмасидан қўшилади. Иккала колбадаги эритмаларнинг ранги деярли бир хил бўлишига эришилгач, ҳар бир колбага дистилланган сув қўшиб, эритмалар ҳажми белгигача етказилади.

Иккинчи колбада тайёрланган текшириладиган эритмадан 10 мл олиб колорметр кюветасига солинади. Бошқа кюветасига янги тайёрланган биринчи колбадаги стандарт эритмадан 10 мл солинади ва текширилаётган эритманинг қавати баландлигини ўзгартириб оптик мувозанат ҳолатига келтирилади. Аниқлашни стандарт эритманинг қаватини ҳар хил баландликлари билан такрорланади.

Темирнинг миқдори қуйидагича ҳисобланади:

$$m(Fe) = \frac{I_{\text{станд.}}}{I_{\text{текш.}}} \cdot V \cdot 0,01 \cdot \frac{1000}{V_1}$$

Бу ерда: V–қўшилган ишчи стандарт эритманинг ҳажми (мл);
V₁–аниқлаш учун олинган текшириладиган сув ҳажми (мл).

Олинган натижалар жадвалга ёзилади:

4-жадвал

Т/р	1 _{текш.}	1 _{станд.}	1 _{станд.} /1 _{текш.}	m(Fe)	Изоҳ

4. 4. Молекуляр спектроскопия усуллари

Текшириладиган модда эритмасидан ўтганда электромагнит нурлар интенсивлигининг ўзгаришини улчашга асосланган усулларга молекуляр абсорбцион. усуллар киради. Молекуляр электромагнит нурларни ютиб, паст энергетик ҳолатдан кўри энергетик ҳолатга ўтади. Молекула ютган ортқча энергия унинг тебраниш, айланиш ёки илгариланма энергияларини оширишга сарфланади, айрим ҳолларда эса иккиламчи нурлар ҳосил бўлади ёки фотохимёвий жараён содир бўлади.

Модда ютадиган нурнинг турига ва ютилган ортқча энергияни ўзгариши усулларига кўра молекуляр абсорбцион усуллар қуйидагиларга бўлинади.

-фотокolorиметрия текшириладиган рангли эритма рангининг интенсивлигини рангли стандарт эритма рангининг интенсивлиги билан фотоэлектрик усулда таққослашга асосланган;

-спектрофотометрия ютиш спектрларини аниқлашга ёки текшириладиган модда ютиш эгри чизиғининг максимумига мос келадиган қатъий аниқ тўлиқ узунлигидаги ёруғликнинг ютилишини ўлчашга асосланган усул. Тўлиқ узунлигига боғлиқ равишда спектрофотометрия спектрнинг ультрабинафша (УБ), кўринувчи (К) ва инфрақизил (ИК) соҳаларидаги спектрофотометрияга бўлинади.

Молекуляр ютиш спектрларнинг келиб чиқиши. Эмиссион спектрлар модда молекулалари алоҳида атомлар ва ионларга парчаланадиган юқори температураларда олинади. Нурланиш спектрларида парчаланмаган заррачаларнинг молекуляр дасталари ҳам бўлишига қарамай, бу спектрлар асосан атом ва ионларнинг спектрларини ҳамда намунанинг элементар таркибини аниқлаш учун фойдаланилади.

Ютиш спектрларини олиш учун моддани ёруғлик манбаларига киритиш керак эмас, бу ерда у юқори температура таъсирида парчаланиб кетиши мумкин. Спектрдаги чизиқларнинг дасталари, модда молекулаларининг одатдаги шароитида бўладиган қуйи даражаларидан қўзғатилган ҳолатга

ўтишига мос келади. Шу сабабли эмиссион спектрлардан фарқ қилиб, ютиш спектрлари модданинг молекуляр тузилиши орқали аниқланади ва абсорбцион анализ асосан молекуляр анализдир. Лекин кейинги вақтларда ютиш спектрларидан атом анализи учун фойдаланиш усули пайдо бўлди (Атом эмиссион анализга қаранг).

Молекуляр спектрлар атом спектрларига нисбатан анча мураккаброқ ва турли-туман бўлади, чунки молекулаларнинг тузилиши атом тузилишига қараганда анча мураккаброқдир. Молекуляр спектрларнинг ҳосилбўлиши ва тузилишини тушуниб олиш учун молекулалар ортқча энергия ютганда қандай ички ҳаракатлар содир бўлиши мумкинлигини аниқлаб олиш зарур. Атомлар қўзғотилганда қўшимча энергия электронлар ҳаракатини ўзгартириш учун сарфланади. Худди шунингдек, молекулаларда ҳам электрон энергетик даражалар бўлади. Бу даражалар ташқи электронларнинг қўзғотилганида ядродан узоқроқ орбиталарга ўтиши билан боғлиқ. Улар табиати жиҳатидан атомларнинг энергетик даражаларидан фарқ қилмайди.

Агар маълум тўлқин узунлигидаги нурланиш моддадан ютилмай ўтса, бунда модда молекулаларининг энергетик ҳолатлари ўзгармай қолаверади. Аммо агар нурланиш, яъни нур энергияси ютилса бу энергия фақат ички ҳаракат учун сарфланади, бунда атом ёки молекулаларнинг оғирлик маркази ҳаракатсиз қолади. Атомларда фақат электронларгина ички ҳаракатда бўлади. Молекулаларда эса бундан ташқари алоҳида атомларнинг мувозанат ҳолати яқинида тебраниши ва бутун молекула ўз ўқиатрофида айланиши мумкин.

Барча ҳаракатлар энергиянинг электрон, тебранма, айланма даражалари ҳосил бўлишига олиб келади. Заррачанинг массаси қанча катта бўлса, унга боғлиқ бўлган тўлқин шунча қисқа ва иккита қўшни даражаларнинг энергиялари орасидаги фарқ кичкинабўлади. Демак, айланма ҳаракатланиш даражалари бир-бирига жуда яқин жойлашган бўлиб, уларнинг бир-бирига ўтиши учун кам энергияни талаб қилинади. Тебранма ҳаракатланиш даражалари ораларида энергия фарқи анчагина катта бўлади, чунки ҳаракатда алоҳида атомлар ёки молекулаларнинг кичик қисмлари иштирок этади.

Молекулаларда электрон даражаларнинг бирдан иккинчисига ўтиш учун эса атомлардаги сингари кўп энергия талаб қилинади.

Молекуланинг айланма ҳолатини ўзгартириш учун жуда оз энергия зарур бўлади ва у бир вақтнинг ўзида тебранма ҳаракатини, айниқса, электрон ўтишини таъминлаш учун мутлақо озлик қилади. Шу сабабли фақат айланиш спектрларни, яъни молекулаларнинг айланиш тезлигининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган спектрларнигина олиш мумкин. Соф тебраниш спектрларни олишнинг иложи бўлмайди, чунки тебраниш даражаларини кўзғотиш вақтида молекулаларнинг айланиш тезликлари ҳам ўзгариб қолади. Шу сабабли амалда тебраниш–айланиш спектрлари билан иш юритилади.

Соф электрон спектрларни мутлақо олиб бўлмайди. Электронлар бир поғонадан иккинчисига ўтишида молекуланинг тебранма ва айланма ҳолатлари ўзгаради ва учала ҳаракат турининг ўзгариши билан боғлиқ бўлган спектрлар кузатилади.

Демак, нур квантлари ютилганида заррачанинг ички энергияси кўпаяди; бу энергия заррачанинг айланиш энергияси, атомларнинг тебраниш энергиялари ва электронлар ҳаракатининг энергияларидан ташкил топади:

$$E = E_{\text{ай}} + E_{\text{теб}} + E_{\text{эл}}$$

Бунда: $E_{\text{ай}}$ –айланиш энергияси, $E_{\text{теб}}$ –тебраниш энергияси, $E_{\text{эл}}$ –электрон энергияси.

Молекула ички энергиясининг ҳар бир тури квант хоссасига эга ва маълум энергетик ҳолатларнинг йиғиндиси тарзида ёки тегишли квант сонлари орқали тавсифланиши мумкин.

4. 5. Айланиш спектрлари. Айланишдаги ўтишлар энергияси кичик бўлганлиги учун айланиш спектрининг энергияси ҳам кичик бўлади ва спектр узоқ инфрақизил ва микротўлқин соҳаларида ($\lambda > 50 \mu\text{м}$) жойлашади. Енгил молекулаларга хос айланиш спектрлари 0,2 – 2 мм соҳада пайдо бўлса, оғир молекулаларга хос спектрлар узун тўлқинли соҳага силжийди. Масалан, хлороформ молекуласидаги спектр 1 – 3 см тўлқинли соҳага жойлашади, чунки

хлороформ молекуласининг айланиши бир бутун жисмнинг айланишидай қаралиши керак.

Ҳосил бўладиган спектр айрим атомларни эмас, балки хлороформ молекуласини тўлиқ ифодалайди. Газсимон ҳолатдан суюқ ёки қаттиқ фазага ўтганда молекулаларнинг эркин айланиши чекланади, шунинг учун ҳам ўтишлар сони кам бўлади. Ўтишлар сонининг камлиги айланиш спектрларидан аналитик мақсадларда фойдаланишни ҳам чеклайди.

Молекуланинг айланиш тезлиги ортиши билан унинг ички энергияси ортади ва даражалар орасидаги масофа ҳам кўпаяди. Молекулани биринчи даража E_1 дан иккинчисига ўтказиш учун E_1 га нисбатан икки барабар кўпроқ энергия талаб этилади. Иккинчи даражадан учинчисига ўтказиш учун эса E_1 га нисбатан уч баробар кўпроқ энергия талаб этилади ва ҳоказо. Шундай қилиб қўшни даражалар орасидаги энергия фарқи айланиш квант сонининг ортиши билан тезда ортиб боради:

$$E_0 \rightarrow E_1 \rightarrow E_2(2E_1) \rightarrow E_3(3E_1) \rightarrow E_4(4E_1)$$

Айланиш даражалари орасидаги энергиянинг фарқи жуда кичкина бўлади, шунинг учун хатто хона температурасида ҳам молекулалар бир-бири билан тўқнашганидаги кинетик энергия уларнинг айланиш даражаларини қўзғотишга ҳимоя қилади. Шундай қилиб, оддий температурада кўпчилик молекулалар турлича тезликда айланма ҳаракат қилади. Молекуланинг пастроқ айланиш даражаларига ўз-ўзидан ўтиши ва фотонлар ажратиш камдан-кам содир бўлади ва нурланиш спектрларини олишнинг имконияти бўлмайди. Молекулаларнинг айланиш тезлиги одатда улар тўқнашганларидагина ўзгаради. Аммо молекула фотон ютиб, юқориқ даражасига ўтиши мумкин. Бунинг учун фотон энергияси икки айланиш даражалари энергияларининг фарқига тенг бўлиши лозим.

Айланиш спектрларини газ ҳолатдаги моддаларда кузатиш мумкин. Суюқ ва қаттиқ жисмларда молекулалараро боғланиш мавжудлиги туфайли молекулалар мутлақо айланмайди ёки айланиши кучли камайган бўлади;

айланиш даражалари бир-биридан катта фарқ қилиб, аниқ спектр олишнинг иложи бўлмайди.

Текширилувчи модда молекуласини парчаламай газсимон ҳолатга ўтказиш ва спектрнинг узок инфрақизил соҳасида ишлаш қийинлиги айланма спектрлардан фойдаланишни жуда чеклаб қўяди. Кейинги вақтларда микротўлқинлар соҳасида айланма спектрларни радиотехник усуллар билан олиш имконияти (радиоспектроскопия) пайдо бўлганлиги муносабати билан улардан фойдаланиш бирмунча кенгайди.

4. 6. Тебраниш спектрлар. Қўзғотилмаган молекулада барча атомлар бир-бирига нисбатан маълум ҳолатни эгаллаб туради ва бу ҳолат системанинг энг кичик потенциал энергиясига мос келади. Икки атомли молекулада оддий ҳолатда энергия энг кам бўлади. Агар молекулага унинг кимёвий боғланиш энергияси $E_{\text{ким}}$ дан камроқ қўшимча энергия берилса, унинг атомлари мувозанат ҳолати атрофида тебранади. Бунда молекулага қанча куп қўшимча энергия берилган бўлса, тебраниш амплитудаси шунча катта бўлади.

Молекулани қўзғотилмаган ҳолатдан энг яқин тебраниш даражасига ва биринчи дараждан иккинчисига ўтказиш учун тахминан бир хил энергия талаб этилади. Хаттоки энг яқин тебранма ҳаракатларни қўзғотиш учун зарурий энергия ҳам молекулаларнинг хона температурасидаги кинетик энергиясидан анча катта бўлади. Шунинг учун оддий шароитларда кўпчилик молекулалар энг паст тебраниш даражасида бўлади.

Дипол моментиға эға бўлган молекула фотонни ютиб, юқорирок тебраниш даражасига ўтиши мумкин. Тебраниш даражаларида ўтиш қоидаси квант сони фақат бир бирликка ўзгаришини талаб қилади, яъни фақат энг яқин қўзғолган даражаға ўтиши мумкин. Тебраниш спектрларини олиш ҳам анча қийин.

4. 7. Молекулаларнинг спектрлари. Атомларнинг спектрларидан фарқли равишда молекулаларнинг спектрлари анча мураккаб бўлиб, улар электрон, тебраниш ва айланиш энергиялардан ташкил топади. Шунинг учун

ҳам молекулаларнинг қўзғотилган ҳолатдаги энергияси шу учала энергия йиғиндисига тенг.

$$AE = E_e + E_v + E_r$$

Бу ерда E_e , E_v , E_r – мос равишда электрон, тебраниш ва айланиш энергиялари. Бу энергиялар орасидаги муносабат $E_e > E_v > E_r$ бўлганлиги учун ҳар бир электрон энергиясига бир неча тебраниш ва ҳар бир тебраниш энергиясига бир неча айланиш энергиялари тўғри келади. Шу сабабли ҳам, агар атомларда электрон аниқ частотали фотонни ютиб ягона спектрал чизиқни ҳосил қилса, молекулаларда электрон ўтишларнинг мураккаблиги туфайли спектрал йўлак ҳосил бўлади. Спектрал йўлак кўплаб яқин жойлашган спектрал чизиқлардан иборат. Ҳар бир молекула ёки унинг таркибий қисмининг (функционал гуруҳ) йўлаклари фарқли бўлганлиги боис, бир молекула ёки функционал гуруҳни иккинчисидан шу асосда фарқлаш (сифт анализи) мумкин.

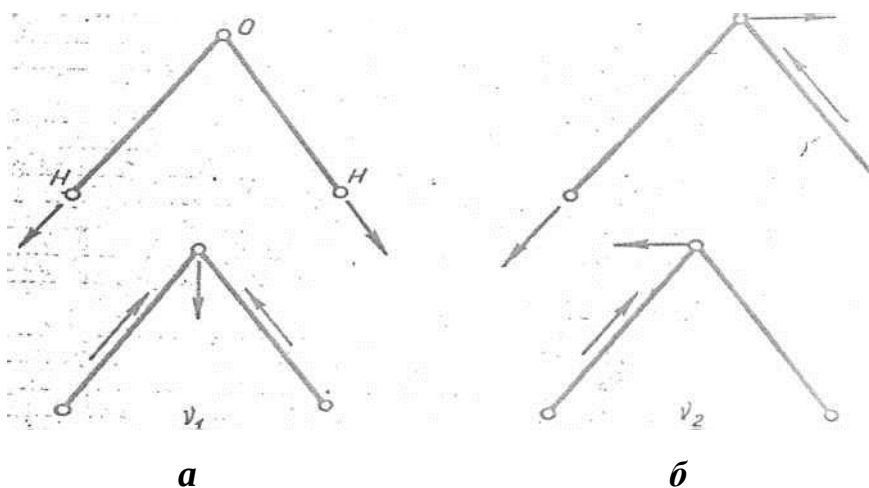
Шуни таъкидлаш керакки, барча молекулалар ҳам тебраниш инфрақизил спектрларига эга бўлавермайди, тебранганида дипол моментлари ўзгарадиган молекулалардагина бундай спектрал бўлади. Масалан, ИК спектрларни HCl , HBr каби молекулалар ҳосил қилади. Аммо бир хил атомлардан ташкил топган H_2 , O_2 сингари молекулаларда тебранишнинг ИК спектрлари ҳосил бўлмайди.

Икки атомли молекулалар тебраниш ёки тебраниш айланиш спектрларининг нисбатан содда бўлишига сабаб шуки, улар фақат ядроларни бириктирувчи чизиқ бўйлаб тебранадилар. Бундай молекулаларда тебранишнинг фақат бир тури - валентли тебраниш бўлиши мумкин, бунда ковалент боғланишли атомлар орасидаги масофа ўзгаради.

Кўп атомли молекулаларда атомларнинг ҳаммаси тебранади. N та атомлардан ташкил топган нозичиқ молекулаларда тебраниш эркинлик даражаларининг сони $3N-6$ га тенг бўлади, чизиқлисида эса $3N-5$ га тенг, чунки уларда битта тебраниш эркинлик даражаси етишмайди.

Тебранишларни классификациялашда, одатда, улар валентли тебраниш ҳамда валентсиз тебранишга, яъни деформацион тебранишга ажратилади. Агар тебранишда боғланиш узунлиги ўзгариб, боғланишлар орасидаги бурчаклар

деярли ўзгармай қолса, бундай тебраниш валентли тебраниш дейилади. Валентли тебранишлар ν ҳарфи билан белгиланади. Боғланишлар орасидаги бурчаклар ўзгарадиган тебранишлар валентсиз ёки деформацион тебранишлар деб аталади ва δ ҳарфи билан белгиланади. 4.1–расмда сув молекуласининг нормал тебраниш шакллари келтирилган. Сув H_2O чизиксиз уч атомли молекула бўлгани учун унинг тебраниш эркинлик даражаси $3N-6=3*3-6=3$ бўлади. Расмдаги стрелкалар ядроларнинг мувозанат ҳолатидан силжиш йўналишини кўрсатади. 4.1 – расмдан кўриниб турибдики, тебранишлар натижасида О-Н валент боғланишининг узунлиги ўзгаради, НОН бурчак эса деярли ўзгармайди. Булар валентли тебранишлар ν_1 ва ν_2 дир. 4.1 – расм, б да атомларнинг тебраниши НОН молекула бурчагининг ўзгаришига олиб келишини кўрсатилган. Бундай тебраниш деформацион тебраниш дейилади.

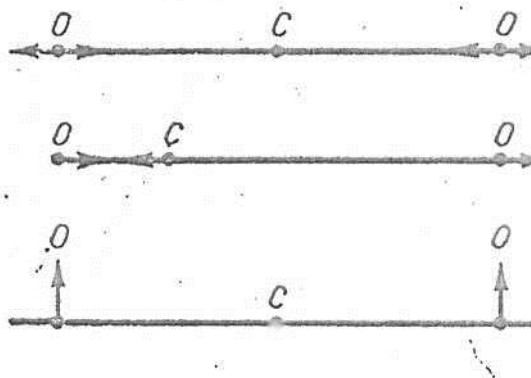


4.1 – расм. H_2O молекулалари нормал тебраниш шакллари

Мураккаб молекулаларда атомларнинг фақат кичик гуруҳлари иштирокидаги тебранишларни ҳам кўрсатиш мумкин. Бундай тебранишларнинг полосалари маълум гуруҳларга мос бўлиб, молекулани шу турдаги тебранишларда иштирок этмайдиган асосий қисми тузилиши ўзгаришида ҳам тебраниш частоталари кам ўзгаради. Масалан, мураккаб молекулаларда углерод, кислород ёки азот билан боғланган енгил водород атомнинг валентли ва деформацион тебранишлари бу оғирроқ атомларнинг ҳолатига кам таъсир кўрсатади. Шу водород атоми билан валентли боғланмаган узокроқдаги

атомлар унинг тебранишига яна ҳам камроқ таъсир этади. Шу сабабдан кимёвий бирикмаларнинг ютиш спектрларида C- H, O-H, N-H боғлари мавжудлигини уларни валентли ёки деформацион тебраниш полосаларига қараб аниқлаш осон. Бу боғланишларни бир-биридан фарқ қилиш осон. Уларнинг масаллари ва водород атоми билан боғланиш кучлар ҳар хил бўлганлиги сабабли частоталари ҳам турлича бўлади. Бундан ташқари, частоталарнинг озгина силжиганига қараб углерод, кислород ва азот бошқа қандай атомлар билан боғланганлигини ҳам аниқлаш мумкин.

Тебраниш спектрларидаги ютилиш полосаларининг интенсивлиги асосан боғланишнинг дипол моментига боғлиқдир. Масалан, фақат кичик дипол моментли C-C ва C-H боғланишлар бўладиган тўйинган углеводородлар учун кўпчилик полосаларнинг интенсивлиги катта бўлмайди. Кислородли органик бирикмаларнинг дипол momenti одатда катта ва ютиш полосаси интенсив бўлади. CO₂ молекуласида (4.2–расм) йиғинди дипол момент йўқ ва у симметрии валент тебранишларда ҳам ҳосил бўлмайди. Шунинг учун ютиш спектрида тегишли полоса умуман бўлмайди.



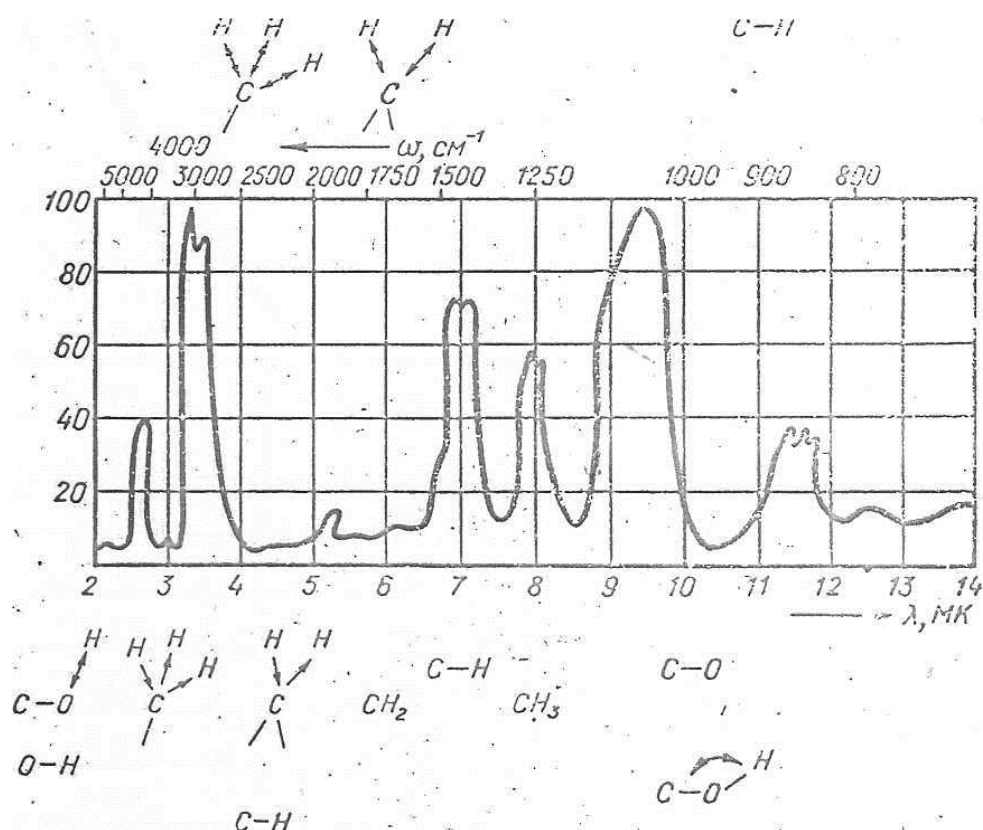
4.2 – расм. CO₂ молекулалари тебраниш турлари

Антисимметрик валентли ва деформацион тебранишлар молекулада дипол момент ҳосил бўлишига сабабчи бўлади. Уларга ютиш спектридаги интенсив полосалар мос келади. Шу сабабли симметрии молекулалардаги иккита бир хил атомларнинг валенттебранишлари масалан, этиленда C-C тебранишлар ютиш спектрларида намоён бўлмайди. Лекин бундай атомларга

турли хил ўринбосарлар киритилса, уларнинг боғланишида дипол моменти пайдо бўлади ва у ютиш спектрида яхши кўринади.

Шундай қилиб қўшни атом гуруҳлар ютиш полосаларининг интенсивлигига ҳам, частотасига ҳам таъсир кўрсатар экан. Бунинг натижасида ҳар бир молекула спектрининг инфрақизил соҳасида ўзига хос аниқ ютиш полосаларига эга бўлади. Амалда ютиш полосалари мутлақо бир хил иккита модданинг бўлиши мумкин эмас.

4.3 – расмда этил спирт бўғларининг спектри тасвирланган ва полосаларнинг маълум атом гуруҳларининг тебраниш турига боғлиқлиги келтирилган. Қисқа тўлқинли соҳада бундай нисбатларни деярли доимо топиш мумкин. Лекин узунроқ тўлқинларга ўтишда спектри бундай интерпретациялаш (тушунтириш) тобора қийинлашиб боради.



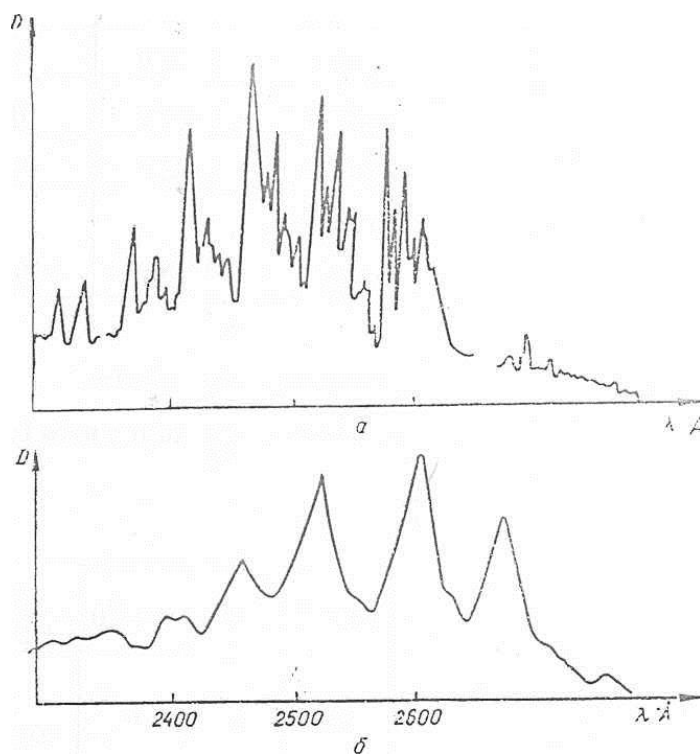
4.3 –расм. Этил спирт $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ бўғлари ютиш спектрларининг инфрақизил соҳаси. Энг кучли полосалар учун атомларнинг тебраниш турлари кўрсатилган.

4. 8. Электронспектрлар. Атомлардаги сингари молекулаларда ҳам ташқи электронлар юқорироқ энергетик поғоналарга ўтиши мумкин. Молекулаларнинг спектрлари атомларникидан иккита муҳим жиҳатдан

фарқланади. Биринчидан, молекулаларда оптик электронлар атомлардагига қараганда бошқа ҳолатда бўлади, чунки айти шу электронлар кимёвий боғланишни ҳосил қилишда иштирок этади. Иккинчидан, ҳар бир электрон поғона кўп сонли оддий поғоначаларга парчаланади. Оддий поғоначалар гуруҳига бир хил электрон ҳолати, аммо молекула тебранма ва айланма ҳаракатининг турлича энергияси мос келади. Электроннинг ўтиши иккита оддий поғоначалар орасида содир бўлади. Бу эса тебраниш спектрларидаги каби полосалар ҳосил бўлишига олиб келади. Электрон спектрлардаги полосалар мураккаброд тебранма ва айланма тузилишига эга бўлади, холос.

Тебраниш спектрлари сингари электрон спектрларини ҳам ҳар қандай агрегат ҳолатидаги моддалар учун олиш мумкин. Газсимон моддалар билан ишланганда одатда тебранма ва айланма тузилишидаги полосалар яққол кўринади (4. 4–расм).

Суюқ ва қаттиқ моддалар билан ишланганда электрон полосаларнинг айланма тузилишлари йўқолади, тебранма тузилиши эса қисман сақланиб қолади. Электронлар ўтишида молекула сақланиб қолган ҳолларда аниқ нфодаланган тузилиши ютиш полосалари ҳосил бўлади.



4. 4 – расм. Бензолнинг ёруғлик нуруни ютиш схемаси:
а– буғлар, б–суюқлик; ордината ўқида оптик зичлик D келтирилган; λ –

модданинг нурни ютиш катталигини характерлайди.

Молекуладаги ташқи электронлар фақат иккита атом билан боғланган бўлиб, уларнинг орасидаги кимёвий боғланиш ҳосил қилади. Бундай электронлар билан боғланган атомларнинг ҳар бир жуфти муайян ютиш спектрига эга бўлади. Бу спектр таркибига ушбу атомлар жуфти кирадиган ва уларнинг боғланиш хусусияти ҳамда кучи ўзгармайдиган барча бирикмаларда сақланиб қолади.

Иккита бир хил ёки турлича атомлар группалари кучли ўзаро таъсирлашганида ҳар бир группанинг даражалари ўзгаради ва уларнинг ўз даражаларига эга бўлган янги мураккаб группа тарзида қараш керак.

Алоҳида атом группаларнинг ўзаро таъсири уларнинг кимёвий хоссаларининг ўзгаришига олиб келади. Айни моддадаги алоҳида атом группаларининг кимёвий хоссалари қанча кучли ўзгарган бўлса, уларнинг одатдаги спектрлари ҳам шунча кучли ўзгарган бўлади.

Ўзгармас спектрли оддий ва мураккаб атом группаларини аниққса уларнинг ютиш полосалари кўринувчи соҳада бўлиб, моддани турли рангга киритадиган бўлса, бундай атом группалари хромофорлар деб аталади.

Хромофорларнинг спектрлардаги полосаларининг ҳолати ва интенсивлиги ўзаро таъсир бўлмаганидагина доимийлигича қолади. Бу жиҳатдан электрон спектрлар маълум атом гуруҳларини аниқлаш учун тебранма спектрларга нисбатан ноқулайроқдир. Электрон ютиш полосаларининг интенсивлиги одатда, тебранмаларникига нисбатан анча катта бўлади.

Ютиш полосаларининг интенсивлиги. Аналитик мақсадлар учун моддаларнинг ультрабинафша, кўринувчи ва яқин инфрақизил соҳалардаги ютиш спектрларидан кенг фойдаланилади. Бу спектрларнинг пайдо бўлиши электрон ва тебранма ўтишлар билан боғлиқ бўлади. Одатда ютиш спектрлари хона температурасида барча молекулалар қўзғатилмаган тебранма ва электрон ҳолатда бўладиган температурада олинади. Шунинг учун фотонни ютиш ва

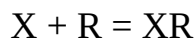
кўзғотилган ҳолатга ўтиш эҳтимоли фақат молекулаларнинг хоссаларига дипол моментининг қийматларига ва танлаш қоидаларига риоя қилинишига боғлиқ бўлади. Бундай ўтиш қанча кўп содир бўлса, айти тўлқин узунлигидаги нур шунча кучлироқ ютилади ва ютилиш интенсивлиги каттароқ бўлади.

Нур дастасининг интенсивлиги одатдагидеккатта бўлмаганида фотонларни ютган ва кўзғотилган ҳолатдаги молекулалар сони жуда кам бўлади. Шу сабабли намунадаги кўзғотилмаган молекулалар сони ўзгармай қолади, дейиш мумкин. Бу фақат модданинг концентрациясига боғлиқ. Демак, ютиш спектрларида полосаларнинг интенсивлиги билан анализ қилинаётган модданинг концентрацияси орасидаги боғлиқлик нурланиш спектрларидаги чизиқлар интенсивлигининг концентрациясига боғлиқлигига қараганда анча яхши ифодаланган ва барқарор бўлади, чунки ёруғликни ютувчи кўзғотилмаган молекулалар сони фақат бошланғич намунадаги модданинг концентрациясига боғлиқ бўлади.

4. 9. Фотометрик анализ усулларида спектрофотометрик ва колориметрик усуллар киради. Фотометрик усуллар ёрдамида аниқлашни амалга ошириш учун модда электромагнит нурларни ютадиган бирор бирикмага айлантрилади. Сўнгра шу модда эритмасидан ўтган нурнинг интенсивлиги ўлчанади. Фотометрик усуллар нурнинг ультрабинафша, кўринадиган ва яқин инфрақизил спектр соҳаларига тўғри келади. Деярли барча элементлар учун фотометрик аниқлаш усуллар мавжуд. Бироқ айрим моддаларнинг ионлари учун фотометрик реакциялар маълум эмас.

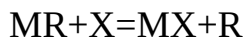
Спектрнинг ультрабинафша, кўринадиган ва яқин инфрақизил соҳаларида нурни ютадиган бирималар ҳосил қилиш реакцияларига фотометрик реакциялар дейилади. Барча фотометрик усуллар бевосита ва билвосита усулларга бўлинади. Буни қуйидаги реакциялар мисолида кўриш мумкин:

1. Аниқланадиган модда X эритмасига бирор реагент R қўшилганда электромагнит нурларни ютадиган XR модда ҳосил бўлиши мумкин. Бу усул бевосита усул бўлиб



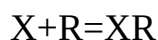
реакцияга асосланган.

2. Аниқланадиган модда X эритмасига бирор MR электромагнит нурни ютадиган модда қўшилганда электромагнит нурни ютмайдиган, янги MX модда ҳосил бўлади, бу усул билвосита усул бўлиб,



реакцияга асосланган.

3. Аниқланадиган модда X эритмасига бирор Rреагентни қўшганда, у чўкмага тушишига асосланган бу усул ҳам билвосита усул ҳисобланади.

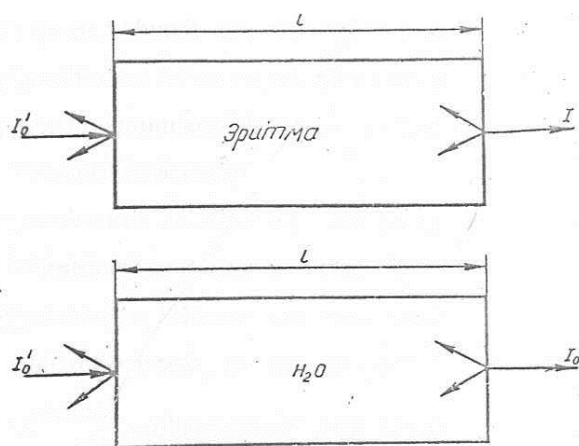


Бунда ҳосил бўлган чўкма ажратилади ва бирор эритувчида эритилади. Сўнгра унинг таркибидаги текшириладиган таркибий қисм фотометрик аниқланади. Агар бевосита усуллар модданинг электромагнит нурларни ютадиган моддаларни парчалашга асосланган. Бевосита усуллар энг аниқ усуллар бўлиб, иккинчи гуруҳга кирадиган усуллар ҳам уларга яқин туради. Учинчи гуруҳ усуллари моддаларни аниқлаш учун бошқа имконият бўлмаган ҳоллардагина қўлланилади.

4.10. Электромагнит нурларнинг ютилиш қонуниятлари.

Атом, ион ёки молекула нур квантини ютиб, юқорироқ энергетик ҳолатга ўтади. Одатда, бу асосий, қўзғотилмаган поғонадан юқорироқ поғоналардан бирига, кўпинча, биринчи қўзғотилиш поғонасига ўтишдир. Нурнинг модда қатлампидан ўтишида ютилиши натижасида нурланиш интенсивлиги камаяди ва нур ютувчи модданинг концентрацияси қанча катта бўлса, интенсивлик шунчалик камаяди.

Бугер-Ламберг-Лер қонуни нур ютувчи модданинг қатлампидан ўтган ёруғлик интенсивлигининг камайиши билан модда концентрацияси ва қатламнинг қалинлиги орасидаги боғлиқликни ифодалайди. Нурнинг акс этиши ва тарқалиши ҳисобига исроф бўлишини эътиборга олиш учун текширилувчи эритма ва тоза эритувчидан ўтган ёруғлик интенсивлиги таққосланади (4. 5–расм).



4. 5 – расм. Ёруғлик нурининг рангли эритма ва эритувчи орқали ўтиши.

Бир хил материалдан тайёрланган кюветаларда бир хил эритувчининг ўзи бир хил қалинликда бўлганда нурнинг акс этиши ва сочилишидаги исрофлар деярли бир хил бўлади. Бунда иккала дастада ёруғлик интенсивлигининг камайиши модда концентрациясига боглиқ бўлади.

Эритмадан ўтган ёруғлик интенсивлигининг камайиши ўтказиш коэффиценти (ёки тўғридан тўғри ўтказиш дейилади) T билан тавсифланади.

$$T = \frac{I}{I_0}$$

Буерда I , I_0 – эритмаватозаэритувчиданўтганёруғликинтенсивлиги;

$I/I_0 \cdot 100$ – ўтказиш фоизи (проценти);

$I - I/I_0$ – ютилиш;

$\frac{I_0 - I}{I_0} \cdot 100$ – ютилишфоизи.

Кўпчилик оптик зичлик Акийматидан фойдаланилади:

$$-lgT = -lg \frac{I}{I_0} = lg \frac{I_0}{I} = A$$

Эритмарангинингинтенсивлигибиланшуэритмадагитекширилаётганранг лимодданингмикдориорасидабоғлиқликбор.

ЁруғликэритмаданўтганидаинтенсивлигинингкамайишиБугер-Ламберт-Берконунигабуйсунади.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon cl} \quad \text{ёки} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\varepsilon - cl} - lgT = A = -\varepsilon - cl$$

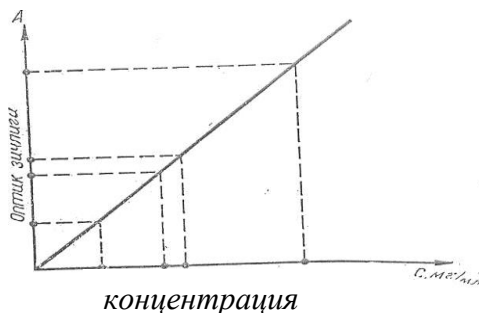
Бу ерда ϵ моляр ютилиш коэффициенти. У ҳар бир рангли моддага хос ва унинг табиатига боғлиқ бўлган ўзгармас қийматдир, C – текширилувчи эритманинг концентрацияси; l – нур ютувчи қатламнинг қалинлиги, см.

Тенгламадан эритманинг оптик зичлиги ранги модда концентрациясига ва эритма қатламининг қалинлигига боғлиқ деган хулоса келиб чиқади; ушбу модда эритмаси қатламининг қалинлиги бир хил бўлганида эритмада рангли модданинг миқдори қанча кўп бўлса, унинг оптик зичлиги шунча каттарок бўлади. Аксинча, шу рангли модданинг концентрацияси бир хил бўлганида эритманинг оптик зичлиги унинг қатламининг қалинлигига боғлиқ бўлади. Бундан қуйидаги хулосага келиш мумкин: агар битта рангли модданинг иккита эритмасининг концентрацияси турлича бўлса, уларнинг қатламлари қалинликларини эритмаларнинг концентрацияларига тескари мутаносиб равишда ўзгартириш натижасида бу эритмалар рангининг бир хил интенсивлигига эришилади. Шундай қилиб, рангли эритманинг концентрацияси C ни аниқлаш учун унинг оптик зичлиги A ни ўлчаш керак экан. Оптик зичликни ўлчаш учун эса ёруғлик оқимининг интенсивлигини ўлчаш керак.

Бугер-Ламберт-Бер қонунининг физик маъносини қуйидагича ифодалаш мумкин. Битта рангли модданинг тенг концентрацияли эритмалари қатламларининг қалинлиги бир хил бўлганида уларга ёруғлик энергияси бир хил миқдорда ютилади, яъни бундай эритмаларнинг ёруғлик ютилиши бир хил бўлади.

Абсорбцион спектроскопияда модда концентрацияси одатда бир литрдаги моллар сони билан (моляр концентрация), қатлам қалинлиги эса сантиметрларда ўлчанади. ϵ моляр ютиш коэффициенти унинг қиймати ҳар бир ютиш полосаси учун доимий бўлиб, фақат модданинг табиатига боғлиқ бўлади ва реакциянинг сезгирлигин тавсифлайди: $l=1$ см ва C моль/л бўлганида $A=\epsilon$ бўлади. Демак моляр ютиш коэффициента қатлам қалинлиги 1 см бўлганида бир моляр эритманинг оптик зичлигига тенг экан.

Бугер-Ламберт-Бер қонунидан фойдаланиш шартлари ва чекланишлар.
 $A = \epsilon \cdot C \cdot L$ тенгламага биноан оптик зичликнинг концентрациясига боғлиқлиги график жиҳатдан координата бошидан бошланувчи тўғри чизик шаклида ифодаланади. (4. 6–расм).



4. 6 – расм

Бугер-Ламберт-Бер қонуни фақат суялтирилган эритмалар учун маълум шароитда мутлақ тўғри келади.

1. Бу қонун монохроматик нурдан фойдаланилганда тўғри натижалар беради. Бунда (1) тенгламани қуйидагича ёзиш мумкин.

$$A_{\lambda} = \epsilon_{\lambda} \cdot C \cdot L$$

Бу ердаги λ , A ва ϵ нинг қийматлари тўлқин узунлиги λ бўлган монохроматик нурланишга дахлдорлигини кўрсатади.

2. Эритмада бегона электролитларнинг бўлиши текширилаётган эритмадаги молекулаларнинг деформацияланишини юзага келтириши мумкин. Натижада ушбу бирикмаларнинг ёруғлик ютиши ўзгаради.

3. Ёруғлик ютилишига гидролиз, комплекс ҳосил бўлиши, оралик маҳсулотлар ҳосил бўлиши, молекулаларнинг таутомер ўзгаришлари, сольватланиш каби омиллар таъсир кўрсатади. Бу ҳодисаларнинг барчаси эритманинг рН ига боғлиқ равишда содир бўлади.

4. Ўлчашлар вақтида температура, жуда бўлмаганида бир неча градус чегарасида доимий сақланиб қолиши керак.

Бугер-Ламберт-Бер қонунига бўйсунитдан чекланиш асбобларга тегишли омилларга ҳам боғлиқ бўлади. Улар ёруғлик оқимининг етарли даражада монохроматик бўлмаслиги билан боғлиқ бўлиб, кўпинча фотоэлектродколориметрларда ишланганда кузатилади. Бундай асбобларда

монохроматлашга ёрдам берадиган ёруғлик фильтрлари муайян тўлқин узунликлар оралиғидаги нурланишни ўтказиши. Тўлқин узунлигининг анчагина оралиғидаги нурланишни ўтказувчи одатдаги ёруғлик фильтрлари ишлатилганида ўлчаш натижаси интеграл ютишга таъалукли бўлади. Ютувчи модданинг концентрацияси ортиб боргани сари ютиш полосаларининг контури ёки спектр маълум қисмининг контури ўзгариши мумкин. Шунинг учун айтиш қисмга мос келувчи тўлқин узунлиги оралиғида ўлчанган ютилиш концентрация ортишига тўла бўғлиқ равишда ортиб бормайди. Бунда интеграл ютиш билан ютувчи модда концентрацияси орасидаги бўғланиш мутаносиблиги бузилади. Бундай ҳодисалар, кўпинча, сариқ рангли эритмаларда ва эски турдаги асбоблар ишлатилганида содир бўлади.

4.11. Абсорбцион спектроскопия асбобларининг асосий қисмлари

Абсорбцион спектроскопия асбоблари тузилиши ва конструктив схемалари турлича бўлишига қарамай, уларнинг ҳар бири деярли бир хил вазифани бажарувчи асосий қисмлардан ташкил топади. Бундай қисмларга ёруғлик манбаи, ёруғлик монохроматизатори, текширилувчи моддали кювета, рецептор, ёруғликни қабул қилувчи мосламалар киради. Шу асосий қисмлар қаторига яна параллел нур дастасини ҳосил қилиш, ёруғлик йўналишини ўзгартириш ва уни тўплаш учун ишлатилувчи линзалар, призмалар, кўзгулардан ташкил топган оптик схемани, шунингдек, ёруғлик оқимининг интенсивлигини тенглаштириш учун ишлатилувчи системани (диафрагмалар, оптик поналар ва б.) ҳам киритиш мумкин. Абсорбцион спектроскопия асбобларида ёритиш манбаидан чиққан ёруғлик монохроматизатордан ўтиб, текширилувчи модда солинган кюветага тушади. Кюветадан ўтган монохроматик нурнинг интенсивлиги ёруғликни қабул қилувчи мосламада (рецепторда) ўлчанади. Одатда текшириладиган эритма ва эритувчи ёки махсус тайёрланган таққослаш эритмаси орқали ўтган монохроматик ёруғлик интенсивликларининг нисбати аниқланади.

Ёруғлик манбалари. Моддаларни ютиш спектрларини олиш учун яхлит нурланиш манбаи бўлиши зарур. Текшириладиган намуна ёруғлик манбаига

эмас, балки ёруғлик манбаи билан спектрал асбоб оралиғидаги нур оқимиға киритилади. Шунинг учун абсорбцион анализда ёруғлик манбаларининг ўзига жуда оддий талаблар қуйилади.

Ҳар бир ёруғлик манбаи спектрнинг маълум соҳасида яхлит нурланиш ҳосил қилади ва бу соҳадан ташқарида ёруғлик интенсивлиги жуда кичик бўлади. Шу сабабли яхлит нурланиш манбалари бир-биридан спектрнинг соҳалари билан фарқланади. Нурланиш манбаи ишлатилувчи соҳасида спектрнинг барча қисмларида ҳам етарли даражада катта интенсивликда нурланиш ҳосил қилиши зарур.

Ёруғликни катта бўлган ёруғлик манбалари абсорбцион текширувнинг сезгирлигини анча оширади ва бир-бирларига яқин ютиш полосаларини яхшироқ ажратиш имконини беради. Одатда нурланишнинг узокроқ вақт давомида ўзгармай туриши талаб этилади.

Абсорбцион спектроскопияда ёруғлик манбалари сифатида вольфрамли чўғланиш лампалари, газ тўлдирилган (водородли), симобли лампалар, Нерист шрифти ва Глобар шрифтидан фойдаланилади. Энг оддий асбоблардаёруғлик манбаи сифатида кундузги ёруғликдан фойдаланилади.

Спектрнинг кўзга кўринувчи соҳасида одатда электр чўғланиш лампалари ишлатилади. Лампалардаги вольфрам тола ток таъсирида 3000°C гача қизийди ва шу сабабли ёруғлик интенсивлигининг тақсимланиш эгри чизиғи қисқа тўлвинлар томон силжиган бўлади. Чўғланиш лампалари спектрнинг кўзга кўринувчи, энг яқин ультрабинафша, шунингдек, энг яқин инфрақизил соҳаларида интенсив нурланиш ҳосил қилади. Бунда катта тўлқин узунлигидаги нурланишни лампанинг шиша колбаси ютиб қолади.

Спектрнинг ультрабинафша соҳасида яхлит нурланиш ҳосил қилиш учун чакмоғидан (разряд) фойдаланилади. Қаттиқ моддаларнинг нурланишидан фойдаланишнинг кўпинча иложи бўлмайди, чунки ультрабинафша соҳасидаги интенсив нурланишни ҳосил қилиш учун ҳар қандай моддани унинг суюқланиш ва қайнаш температурасидан юқори температурагача қиздириш зарур.

Водород ёки бошқа газларда чакмоқнинг баъзи турлари спектрнинг кенг оралиқларида яхлит нурланиш ҳосил қилади, бу асосан ионларнинг нейтралланиши натижасида ҳосил бўлувчи нурланишдир. Водород ва инерт газлардаги чакмоқдан фойдаланиб спектрнинг кўзга кўринувчи ультрабинафша қисмидан то рентген нурларигача бўлган оралиқлари учун яхлит нурланиш ҳосил қилиш мумкин. Водороддаги газ заряди спектрнинг кўринувчи қисмидан ($4000\text{\AA}$) то ультрабинафша қисмигача ($1700\text{\AA}$) бўлган оралиғида яхлит нурланиш беради.

Ультрабинафша соҳасида абсорбцион спектроскопияларни ўтказиш учун водород лампалари ишлаб чиқарилади. Лампа махсус юпка шишадан ясалган дарчали шиша балонга эга бўлиб, дарча $2100\text{\AA}$ гача бўлган ультрабинафша нурларини ўтказди.

Яхлит нурланиш манбаларидан ташқари, баъзи турдаги чизиқли нурланувчи ёпиқ газ разрядларидан ҳам фойдаланилади. Улар спектрофотометрлардаги тўлқин узунликлари шкаласини даражаланишини текшириш ва ютиш спектрларини олиш учун ишлатилади. Одатда спектрнинг кўзга кўринувчи ва ультрабинафша соҳалари учун кварц колбали симоб лампалари, кўринувчи соҳа учун эса неон лампаларидан фойдаланилади.

Ҳозирга вақтда абсорбцион спектрлар олиш учун ўта юқори босимли симоб лампалари шунингдек криптон, ксенон ёй лампалари ишлатилади.

4.12. Монохроматорлар (мойохроматизаторлар)

Ёруғликнинг қайд қилишнинг фотоэлектрик усулида спектр чизиқлари ёки полосанинг интенсивлигини ўлчаш учун спектрнинг тегишли қисмига дахлдор нурланиш ёки нур ютилишини ажратиб олиш керак. Ёруғликни қабул қилувчи кўпчилик асбоблар, масалан, фотоэлементларнинг ўлчамлари анчагина катта бўлгани сабабли уларни асбобнинг нур йиғиш (фокус) юзасида бевосита ўрнатиб бўлмайди, чунки бунда уларга бир қатор яқин жойлашган спектр чизиқларининг ҳам ёруғлиги тушади.

Монохроматорлардан спектрнинг вакуумли ультрабинафша соҳасидан то узоқ инфрақизил соҳасигача бўлган барча оптик соҳаларида фойдаланилади.

Битта монохроматорнинг ўзиспектрнинг бу соҳаларининг барчасини қамраб ололмайди ва ҳар бир асбоб маълум спектр оралиғида ишлаш учун мўлжалланган.

Ишлаш диапазони спектрнинг кўринувчи ва ультрабинафша соҳаларини қамраб оладиган монохроматорлар кенгрок ишлатилади.

Монохроматорлар керакли тўлқин узунлигидаги ёруғликни олишга мўлжалланган мосламалардир. Монохроматорларни яратишда турли хил оптик ходисалардан: ёруғликнинг ютилиши, интерференцияси, дисперцияси ва ҳоказолардан фойдаланилади. Абсорбцион спектроскопия амалиётида монохроматорлар сифатида ёруғлик филтрлари ва призмалардан фойдаланиладиган асбоблар энг кўп ишлатилади.

Ёруғлик филтрларининг бир неча турлари маълум. Нурни монохроматлаш учун фойдаланиладиган оптик ходисанинг турига қараб абсорбцион, интерференцион ёки интерференцион-поляризацион ёруғлик филтрлари ишлаб чиқарилади. Кварц, шиша ва бошқа материаллардан тайёрланган призмалар энг универсал монохроматизаторлар ҳисобланади.

Инфрақизил спектроскопия учун 2LiF , NaCl , KBr ва бошқа ишқорий ҳамда ишқорий-ер металлариинг гологенидларидан тайёрланган призмалар ишлатилади. Худди шу материалларнинг ўзидан кюветалар ҳам ясалади. Бундай призмалар тўлқин узунликларининг кенг оралиқларида юқори даражада монохроматланган нур олиш имконини беради.

4.13. Нурланишни қабул қилувчи мосламалар (рецепторлар)

Спектрофотометрларда спектрнинг кўринувчи ва ультрабинафша соҳаларида нурланиш қабул қилувчилар сифатида фотоэлементлар ва фотоқўпайтиргичлардан кенг фойдаланилади. Инфрақизил соҳада эса улар сезгир бўлмаганлиги сабабли бу соҳада ёруғликнинг иссиқлик қабул қилувчилардан (термоэлементлар, болометрлар) фойдаланилади.

Электромагнит нурланиш ортганида фотонлар энергияси қабул қилувчи мослама температурасини қиздиришга сарфланади. Қабул қилувчи мослама температурасининг ортишини турлича усуллар билан, масалан термopара

ёрдамида аниқлаш мумкин. Қабул қилувчи мослама температурасининг ортиши ва термопара э. ю. к. ютилган нурланиш энергиясига мутаносиб бўлади. Бундай қабул қилувчи мосламаларни термоэлементлар деб аталади. Термоэлементларда металллар ёки қотишмалар орасидаги кавшар температурасининг инфрақизил нурланиш таъсирида ўзгаришларидан юзага келувчи термо э. ю. к. дан фойдаланилади. Термоэлементнинг массаси ва иссиқлик сифими қанча кам бўлса шу нурланиш қувватида температуранинг ортиши ва демак, термоэлементнинг сезгирлиги шунча юқори бўлади. Шу сабабли термоэлемент жуда юпқа қорайтирилган гулбарг шаклида ясалади ва микротермопара билан уланади. Иссиқлик узатилишини камайтириш учун термоэлемент ичидаги ҳавоси сўриб олинган идишга жойлаштирилади. Бунда термоэлементнинг сезгирлиги кўпаяди, аммо унинг инерцияси ҳам ортади. Термопара сифатида мис-константан, кумуш-висмут ва бошқалар кенг кўламда ишлатилади.

Температурани баъзи ўтказгичлар ёки ярим ўтказгичларнинг ом ҳисобидаги қаршилигининг ўзгариши орқали ҳам ўлчаш мумкин. Бу турдаги иссиқликни қабул қилувчи мосламалар болометрлар деб юритилади. Платина, сурьма ёки бошқа металлдан ясалган қорайтирилган юпқа пластинкадан иборат иссиқликка сезгир элемент кўприк схемасига киритилади.

Болометрлар ва термопаралар инфрақизил нурни ўтказувчи, махсус дарчалари бўлган, ҳавоси сўриб олинган идишларга жойлаштирилади. Вакуум бузилганида қабул қилувчи мосламаларнинг сезгирлиги кескин пасайиб кетади ва идиш ичидаги ҳавони яна сўриб чиқариб юбориш лозим бўлади.

4.14. Спектро фотометриксифатий анализ

Ультрабинафша спектр 2-3, айрим ҳолларда, 5 ва ундан ортиқ ютилиш йўлакларига эга. Бунда текширадиган модани идентификация қилиш учун (сифатанализи) турли эритувчиларда унинг спектри туширилади ва спектрлар аниқ таркибли моддалар спектрлари билан таққосланади. Текшириладиган ва таққосланадиган спектрлар мос келса, таркибларнинг бир хиллиги ҳақида хулоса қилинади. Номаялум таркибли эритмаларни идентификация қилиш учун

турли спектрал атласлардан фойдаланилади. Кўринадиган спектр соҳасидаги сифат анализи ҳам ултрабинафша соҳасидагига кўп жиҳатдан ўхшайди. Инфрақизил спектрларнинг ҳосил бўлиши молекуладаги атомларнинг тебраниши билан боғлиқ. Молекуладаги атомларнинг тебраниши валент боғланишлар бўйлаб амалга ошса, бундай тебранишларга валент тебранишлар дейилади. Улар симметрик (бир йўналишдаги) ва асимметрик (қарама-қаршӣ йўналишдаги) тебранишларга бўлинади. Боғланишлар орасидаги бурчакнинг ўзгариши билан боғлиқ тебранишларга деформацион тебранишлар дейилади. Бундай бўлиниш кўп жиҳатдан шартли бўлиб, бир тур тебраниш вақтида, албатта, иккинчиси ҳам намоён бўлади. Деформацион тебранишларнинг энергияси кичик бўлиб, уларга ҳос спектрлар тўлқи нузунлигининг каттарок қийматлари соҳасида жойлашади. Молекуладаги барча атомлар тегишли йўлаклар ҳосил қилиб, улар модда таркибидаги барча атомларни акс эттиради. Бироқ, бу тебранишлар орасида молекуланинг айрим қисмларини акс эттирадиган йўлаклар ҳосил бўлишини ҳам кўрамиз. Бундай тебранишларга мос келадиган ютилиш йўлаклари характеристик йўлаклар деб юритилади. Барча тўйинган углеводородлар молекулалари спектрларида CH_3 гуруҳга ҳос бўлган 2960 ва 2870 см^{-1} спектрал йўлаклар мавжуд. Шундай қилиб, моддалар таркибидаги ҳар хил функционал гуруҳга ҳос бўлган спектрал йўлакларни кузатишимиз мумкин. Ушбу спектрал йўлаклар асосида ИК спектроскопия усулида сифат анализи икки хил амалга оширилади. Биринчи усулда текшириладиган модданинг $5000\text{-}500 \text{ см}^{-1}$ соҳаларида ИК спектри туширилади ва у тегишли атласлар билан таққосланиб, идентификация қилинади. Иккинчи усулда текшириладиган модданинг спектридаги характеристик йўлаклар топилади ва шулар асосида идентификация амалга оширилади. Айри матомлар гуруҳларига мос келадиган характеристик частоталар келтирилган.

Спектрдан топилган характеристик частота жадвалдаги қиймат билан таққосланади ва спектрал йўлак идентификация қилинади. Масалан, с пектрдан 1720 см^{-1} га мос келадиган частота топилган бўлса, уни жадвалдаги қиймат билан таққослаб, бу частотанинг карбонил гуруҳга ҳослигини аниқлаш қийин

эмас. Шунинчунутмаслик керакки, айрим функционал гуруҳлар бир неча частотада ютади. Уни аралаштириб юборишдан эҳтиёт бўлиш тавсия қилинади.

Абсорбцион молекуляр спектрлардаги алоҳида полосаларни бир-бирига таққослаш анча мураккабдир. Полосалар кенг бўлиши туфайли кўпинча турли моддаларнинг ютиш полосалари бир-бирига қўшилиб кетади. Полосанинг кенглиги катта бўлгани учун тўлқин узунликларини топишнинг аниқлик даражасини оширишнинг иложи бўлмайди. Бундан ташқари, бу ҳол таққослашда ҳам аниқликни оширмайди, чунки ютиш полосаси максимумининг тўлқин узунлиги намунанинг таркиби, эритувчи ва бошқа шароитларга боғлиқ равишда ўзгариши мумкин.

5 – жадвал

Тебранишлар спектридаги айрим характеристик частоталар

Функционал гуруҳ	Частота, см ⁻¹	Функционал гуруҳ	Частота, см ⁻¹
C-H	2992, 2872, 1460, 1380, 1153	-C=C-	2230
-CH ₃	2926, 2853, 1467, 1307, 720	-C-H=	1160
=CH ₂	3080 900	=C=	1670
-CH=CH ₂	3300	-CH	2040
-CH=CH-	3100	=C-OH	1180
-OH	3600	C-O-C	1100
=NH	3450	CO	2168
PH	2400	C=O	1720
S-H	2570	Si-C	1260 820
Si-H	2200	SiO ₂	1050
HF	3950	C-Cl	770
HCl	2990	NO ₃	1370 820
C=C	1640	NO ₂	1320

Молекуляр спектрларнинг маъносини тушунишга турли моддаларнинг спектрлари етрали даражада тўлиқ баён этилган яхши атласлар ва жадвалларнинг йўқлиги ҳам ҳалал беради. Бундай атласлар фақат оз сонли бирикмалар учунгина мавжуддир.

Ҳозирги кунда турли хил бирикмаларнинг жуда кўп миқдорлари учун ультрабинафша, кўринувчи ва инфрақизил соҳаларда ютиш спектрлари олинган бўлишига қарамай, улар яхши системалаштирилмаган.

Спектрда абсорбцион полосанинг ҳосил бўлиши яхлит молекуланинг маълум тартибда тузилганлиги ёки унда нур ютиши молекуланинг бошқа қисмларининг тузилишига кам дахлдор бўлган маълум, атомлар гуруҳи борлиги туфайлидир. Шу сабабли полосаларни таққослашда улар муайян аниқ бир моддага ёки намуна таркибидаги битт аёки бир неча моддалар молекуласидаги муайян атомлар гуруҳига таалуқли деб ҳисобланади. Масалан, текширилаётган намунанинг инфрақизил спектридаги 2962 см^{-1} ли ёрқин полоса метал группаси —CH_3 даги C-H валент тебранишларига, $3000\text{--}3600\text{ см}^{-1}$ ли полосалар фақат O-H ёки N-H боғланишларга таъалуқли дейиш мумкин. Спектрнинг шу соҳасида бундай полосаларнинг йўқлиги текширилаётган моддада OH- ва NH- группаларининг йўқлигидан далолат беради.

Инфрақизил спектроскопиядан аорганик моддаларни анализ қилишда ҳам муваффақият билан фойдаланилади. Аорганик моддаларнинг молекуляр тузилишини аниқлаш кўпинча осон бўлади. Модданинг элементар сифат ва миқдорий анализини ўтказиб, унинг кимёвий хоссаларини билган ҳолда дарҳол структура формуласини ёзиш мумкин. Агар модда бир неча изомер шаклларда бўлиш эҳтимоли бўлса, уларни ультрабинафша ва инфрақизил соҳаларидаги спектрларидан фойдаланиб бир-биридан фарқлаш мумкин. Масалан, аниқланган характеристик частота CO_3^{2-} учун 1450 см^{-1} га, CO_4^{2-} учун 1130 см^{-1} , NO_3^- учун 1390 см^{-1} га, NH_4^+ учун 3300 см^{-1} га тенг ва ҳ.

Шуларга ўхшаш кўрсаткичлар асосида минерал моддаларнинг инфрақизил спектрларидан модданинг кимёвий таркибига дахлдор ниҳоятда аҳамиятли маълумотлар олинади.

Электрон ютиш спектрлари сифат анализи учун тебраниш спектрларига қараганда анча кам қўлланилади, чунки улар одатда бир неча кенг ютиш полосалари тарзида бўлади ва кўпинча бир-бирига қисман қўшилиб ҳам кетади.

4.15. Спектро-фотометрик миқдорий анализ

Эталон ва текшириладиган моддалар оптик зичликларини солиштириш асосида аниқланадиган модданинг концентрацияси топилиши мумкин. Бунинг учун эталонватекшириладиган эритмаларнинг оптик зичликлари оптимал шароитда, бир хил тўлқин узунлигида ўлчанади. Аниқроқ натижалар олиш учун эталоннинг концентрациясини текшириладиган модданикига яқинқилиб тайёрлаш тавсия қилинади. Агар $A_{et} = EC_{et}L$ ва $A_x = EC_xL$ қийматлар берилган бўлса, $C_x = \frac{A_x}{A_{et}} \cdot C_{et}$ формула бўйича текшириладиган модданинг концентрацияси топилади.

Модданинг концентрациясини ютишнинг моляр коэффициентини асосида ҳам аниқлаш мумкин. Бунинг учун аниқланадиган модданинг муайян тўлқин узунлигидаги (λ) оптик зичлиги ўлчанади. Модданинг моляр ютиш коэффициентини билган ҳолда унинг концентрациясини топиш қийин эмас,

$$\text{яъни } C_x = \frac{A_x}{\epsilon_{\lambda l}}.$$

Моляр ютиш коэффициенти эса аниқланадиган модда эталон эритмасининг оптик зичлигини ўлчаш асосида аниқланади: $\epsilon_{\lambda} = \frac{A_{et}}{C_{et} l}$.

Агар аниқланадиган модданинг тоза нусхасини олиш имкони бўлмаса, ϵ_{λ} ни жадвалдан олиш мумкин. Шунини таъкидлаш керакки, моляр ютиш коэффициентининг аниқ қийматини ўлчаб топиш анча мураккабдир. У асбобнинг тури, тешикнинг кенглиги, сочилган нур, кювета ойналарининг нурни қайтариши, сочиши ва ютиши сингари омилларга боғлиқ. Шунинг учун ҳам аниқлаш давомида ўлчаш бир асбобдан фойдаланиб ўтказилиши керак.

Модданинг концентрациясини даражалаш чизмаси асосида ҳам топиш мумкин. Фотометрик асбобларда иккита кювета бўлиб, улардан бирига текшириладиган эритма, иккинчисига эса эритувчи (нол эритма-нол ютишга тенг) солинади. Бу текшириладиган ёки эталон эритманинг оптик зичлигини эритувчига нисбатан ўлчаш имконини беради. Ҳар иккала кюветага бир хил ҳажмли эритмалар солинади. Ҳозирги вақтда асбобларнинг янги авлодлари аниқланадиган концентрациялар оралиғини кенгайтиришга имкон беради. Бунинг учун дифференциал спектро-фотометрик усуллари кўллаш мумкин.

Бу усуллар концентрацияси катта бўлган эритмаларни текшириш учун ишлатилади. Дифференциал спектро-фотометрия усулида эритувчи ўрнига кюветага аниқланадиган модданинг стандарт эритмаси солинади. Бунда ўлчанадиган оптик зичлик текшириладиган модда. Мутлақ оптик зичлиги A_m билан стандартнинг (нол эритма) оптик зичлиги A_o орасидаги фарқдан иборат бўлади.

$$A_m > A_o (C_m > C_o) \text{ бўлганда: } A = A_m - A_o = \varepsilon C_m l - \varepsilon C_o l = \varepsilon l (C_m - C_o)$$

$$A_m < A_o (C_m < C_o) \text{ бўлганда: } A = A_o - A_T = \varepsilon C_o l - \varepsilon C_T l = \varepsilon l (C_o - C_T)$$

Бу ерда; C_m ва C_o —нур ютадиган модданинг текшириладиган ва стандарт эритмалардаги концентрациялари.

Фотометрик аниқлашнинг оптимал шароити. Фотометрик аниқлашлар эритмада аналитик шакл тўла ҳосил бўлишини ва Бугер-Ламберт-Бер қонунидан чекланмасликни ёки минимал чекланишни таъминлайдиган оптимал шароитларда бажарилади. Улардан энг муҳимлари: еритмар Н нинг оптимал қиймати, реагентнинг етарли даражадаги мўл бўлиши, аналитик (фотометрик) реакциянинг танлавчанлиги ва ютилиш учун энгқулай шароитлар танланганлигидадир. рН нинг оптимал қийматини танлаш учун текширилувчи модда ва реагент концентрациялари ўзгармас бўлганида муайян тўлқин узунлигида рН нинг эритма рангининг интенсивлигига таъсири ўрганиб чиқилади. Бунда реагент рангсиз бўлганида ютилиш энг катта бўладиган соҳага ҳисоб қилинади. Рангли эритмаларда оптимум аналитик шакл билан бошланғич реагентларга ютилишлар орасидаги тафовут энг катта бўладиган ҳолга мос келади. Энг қулай шароитда ютиш максимал бўлганида рН нинг кичик ўзгаришлари эритманинг нур ютишига амалда таъсир этмайди. Фотометрланувчи эритманинг рН қиймати тегишли буфер эритмалардан ёки етарли миқдордаги кислота ёки ишқорлардан фойдаланиб бир хилда сақлаб турилади.

Кўшиладиган аналитик реагентнинг миқдори маълум концентрация оралиғидаги аниқланувчи модданинг ҳаммасини аналитик шаклга ўтқазиш учун етарли бўлиши керак.3. 7-расмда келтирилган схемадан кўриниб

турибдики, реагентнинг оптимал концентрацияси аниқланувчи модданинг аналитик шаклга тўлиқ ўтказилишига мос келади. Реагентни яна қўшиш реакция маҳсулоти унумини оширмайди ва эритманинг ёруғлик ютишини кўпайтирмайди.

Фотометрланувчи эритма текширилувчи концентрацияларнинг барча оралиғида чин эритмалигича қолиши керак. Агар бу шартни бажариб бўлмаса, пастроқ концентрациялар ишлатиш ёки каттиқ фаза ҳосил бўлишига ҳалақит берувчи ҳимояловчи коллоидлардан фойдаланиш зарур. Баъзан бутун фотометрик аниқлаш схемасини ўзгартиришга тўғри келади.

4.16. Оротометрик реакцияларга қўйиладиган талаблар.

Фотометрияда рангли бирикмалар олиш учун қўлланиладиган кимёвий реакциялар қатор талабларга жавоб бериши керак:

1. Реакция натижасида рангли маҳсулот ҳосил бўлиши керак. Бунга комплекс ҳосил қилишдан фойдаланиш, хромофор группачаларни киритиш, оралаб келувчи π -боғлари миқдорини ошириш ва бошқа усуллар билан эришилади.

2. Фотометрик реакция маҳсулотнинг таркиби ўзгармас бўлиши керак. Масалан, комплекс бирикмаларнинг таркибини барқарор этиш учун муҳитнинг шароити, мўл реагент, реакцияни ўтказишнинг оптимал вақти танланади.

3. Фотометрик реакция маҳсулотининг ранги жуда интенсив бўлиши керак. Фотометрик реакциялар учун моляр ютиш коэффициентлари 5000-10000 дан кам бўлмаган маҳсулотлар ҳосил қиладиган реакциялар яроқлидир. Бу ҳолда реакция ниҳоятда сезгир бўлади.

4. Барча фотометрик ўлчашлар мутлақо бир хил шароитларда ўтказилади: зарурий реагентлар текширилувчи эритмага ҳам, т аққослаш эритмасига ҳам қўшиладиварНтемпература ҳамда эритмалар ҳажми тенглаштириб турилади.

5. Фотометрик реакциялар керакли йўналишда тўлиқ бориши керак.

6. Фотометрик реакция танловчан бўлиши ва фақат муайян компонент билангина содир бўлиши керак.

Фотометрик реакциялардан анорганик моддалар анализида ҳам, органик моддаларни текширишда ҳам кенг кўламда фойдаланилади.

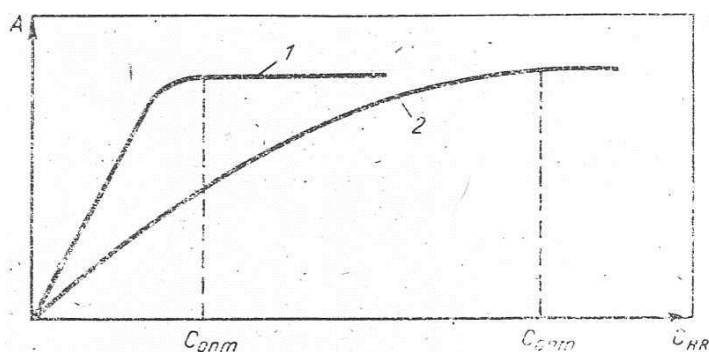
Компютерлар билан таъминланган спектро-фотометрлардан кенг кўламда фойдаланилади, бу эса анализни тез бажаришга ва уни автоматлаштиришга имкон беради. Бир неча фото элементи ва ёруғлик филтрлари бор кўп каналли фотометрлар ҳам ишлаб чиқилган ҳамда улардан муваффақиятли фойдаланилмоқда. Бу асбоблар бир вақтнинг ўзида бир неча элементни аниқлашга имкон беради. Ёруғлик филтрли фотометрларнинг танловчанлиги спектро-фотометрларникига нисбатан анчагина кам, спектро-фотометрларда нурланиш монохроматор тирқишидан чиқади, чунки улар бошқа элементларнинг яқин жойлашган чизиқлари ёки полосаларининг нурланишини ўтказди.

4.17. Тўлқин узунлиги

Фотометрик анализнинг ҳар қандай турида ҳам аналитик шаклга ютилиш спектро-фотометрдаи шланганда оптимал тўлқин узунлигида ва электр-колориметрда ишланганда тўлқин узунликларнинг оптимал оралигида аниқланади. Бунда аналитик шаклнинг ютиши билан бошланғич реагентларнинг ютиши орасидаги энг катта фарққа қараб иш юритилади.

Уларнинг спектрларидаги ютилиш максимумларини, уларнинг баландлигини, ютиш чизиғи контурининг шаклини, фотометрик асбобнинг айна спектр соҳасидаги сезгирлигини эътиборга олиш зарур (3. 7-расм).

Аналитик шакл эритмасининг нур ютиши доимо таққослаш эритмасининг нур ютишига нисбатан ўлчанади, бу эритманинг нур ютиши оптик нолга тенг, деб қабул қилинади. Таққослаш эритмаси таркибида аниқланувчи компонентдан бошқа барча бошланғич моддалар бўлади.



4. 7 – расм. Фотометрик аниқлашларда реагентнинг оптимал концентрациясини танлаш:

1 – барқарор комплекс бирикма ҳосил бўлишида; 2 – беқарор комплекс бирикма ҳосил бўлишида.

Ёруғликни ўтказиш (оптикзичлик). Фотометрик асбобнинг ўлчаш мосламаси одатда ёруғлик ўтказиш коэффиценти T нинг барча қийматлари ҳатолик ΔT га эга бўлади. Шунга боғлиқ равишда оптик зичлик бирликларидаги ҳатолик ΔA барча ораликда бир хил бўлмайди. Шу сабабли баъзи масалаларни ечишда оптик зичликдан кўра ўтказиш коэффицентида фойдаланиш қулайроқ бўлади. 3. 8-расмдан кўриниб турибдики, мутлақ ҳатолик ΔT бир хил бўлганида аниқланувчи концентрациянинг мутлақ ҳатолиги ΔC эритма концентратцияси ортиши билан кўпайиб боради; $\Delta C_2 > \Delta C_1$ бўлса ҳам $\Delta T_2 = \Delta T_1$.

Нисбий ҳатолик $\Delta C/C$ концентрация ортиши билан камаяди ва мутлақ ҳатолик ΔC ортиши билан кўпаяди. T нинг қандай қийматларида нисбий ҳатолик $\Delta C/C$ минимал бўлишини аниқлаш учун қуйидаги тенгламани кўриб чиқамиз:

$$-lgT = A = \varepsilon \cdot C \cdot l$$

Ифодага мувофиқ

$$C = \frac{-lgT}{\varepsilon \cdot l} \quad (1)$$

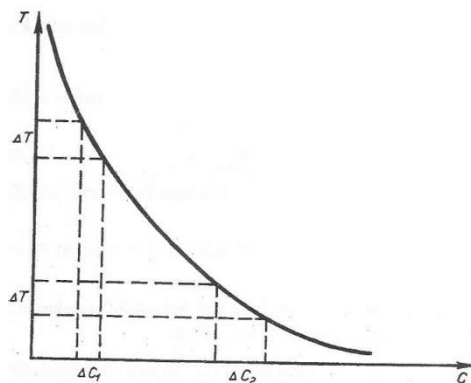
ни оламир ва уни дифференциаллаб,

$$dC = \frac{dT}{-2,3T \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (2)$$

ни келтириб чиқарамиз. (1) ва (2) тенгламалрни бирлаштира:

$$\frac{dC}{C} = \frac{dT \cdot \varepsilon \cdot l}{\varepsilon \cdot l \cdot 2.3 T \lg T} = \frac{dT}{T \ln T} \text{ёки} \frac{dC}{C} = \frac{\Delta T}{T \ln NT} \quad (3)$$

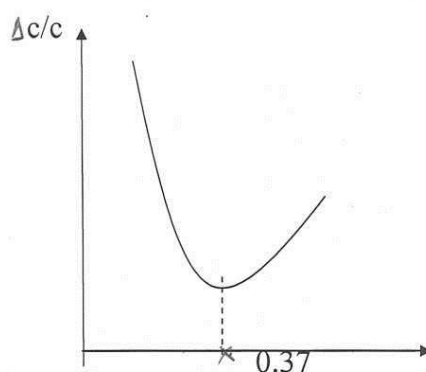
ΔT нинг маълум қийматида T га турли сон қийматларни бериб тенглама (3) орқали нисбий ҳатолик $\Delta C/C$ ни ҳисоблаб чиқиш мумкин. Бундай ҳисоблаш натижалари 4. 9-расмда график шаклдаи фодаланган. Ундан кўринадики, T нинг жуда кичик ва жуда катта қиймат ларида нисбий ҳатолик кескин ортар экан. T нинг ўртача қиймат ларида эгри чизик минимум орқали ўтади.



4. 8 – расм. Ёруғлик ўтказиш коэффициентни T нинг C га боғлиқлиги

Ёруғлик ютувчи қатламнинг қалинлиги

Бугер-Ламберт-Бер тенграмасига кўра оптик зичликнинг қиймати қатлам қалинлигига тўғри мутаносиб $A = \Sigma \cdot C \cdot l$. Бошқа шароитлар бир хил бўлганида қатлам қалинлиги ортиши билан оптик зичлик ва демак, сезгирлик ҳам ортиши керак. Аммо қатлам қалинлиги (оптик йўл узунлиги) ортганида ёруғликнинг сочилиши билан боғлиқ исрофлар айниқса эритмалар билан ишлаганда кўпаяди. Қатлам қалинлиги 5 см дан ортиқ бўлганда кюветалар, одатда, фотометрик аниқлашлар учун ишлатилмайди.



4. 9 – расм. Нисбий хатоликнинг эритма ёруғлик нурни ўтказиш хусусиятига боғлиқлиги.

4.18. Моддаларни фотометрик аниқлаш усуллари

Стандарт ва аниқланувчи рангли эритмаларнинг оптик зичликларини таққослаш усули. Модда концентрациясини аниқлаш учун текширилувчи эритмадан озроқ олиб, ундан фотометрлаш учун рангли эритма тайёрланади ва унинг оптик зичлиги ўлчанади. Сўнгра шунга ўхшаш йўл билан аниқланувчи модданинг маълум концентрацияли рангли уч-тўртта стандарт эритмаси тайёрланади ва шу кюветаларнинг ўзида уларнинг оптик зичлиги ўлчанади.

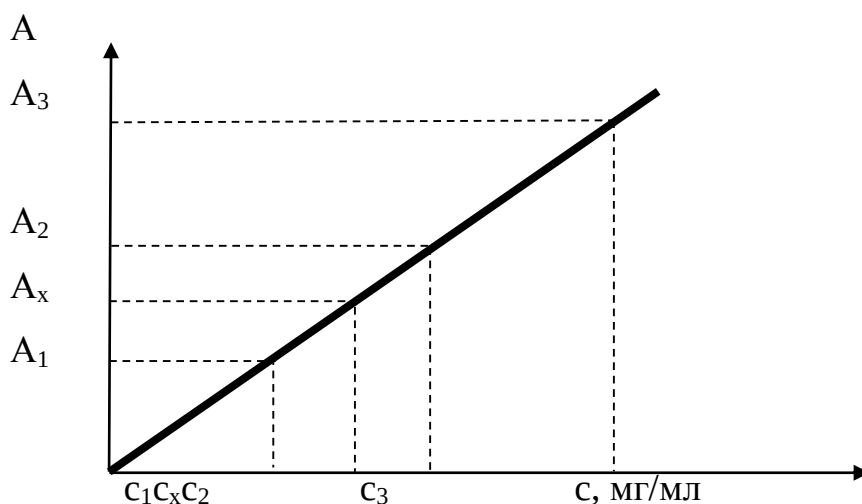
Таққосланувчи эритмалар оптик зичликларининг қийматлари: аниқланувчи эритма учун $A_x = \varepsilon_\lambda \cdot C_x \cdot l_x$, стандарт эритма учун $A_{ct} = \varepsilon_{\lambda ct} \cdot C_{ct} \cdot l_{ct}$ бўлади. Тенгламаларнинг бирини иккинчисига бўлсак, $\frac{A_x}{A_{ct}} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot C_x \cdot l_x}{\varepsilon_{\lambda ct} \cdot C_{ct} \cdot l_{ct}}$ ни оламиз. $l_x = l_{ct} \text{val}_\lambda - const$ бўлгани сабабли $C_x = \frac{A_x \cdot C_{ct}}{A_{ct}}$.

Таққослаш усулидан бир маротаба аниқлашлардагина фойдаланиш мумкин. У нур ютилишининг асосий қонунига риоя қилишни талаб этади.

Даражали график усули. Бугер-Ламберт-Бер қонунига биноан зичлик-концентрация координаталаридаги график тўғри чизиқли бўлиши ва тўғри чизиқ координата бошидан ўтиши керак. Одатда даражалаш графиги камида учта нукта бўйича тузилади. Бу текширишнинг ишончли ва аниқ бўлишини таъминлайди.

Даражалаш графиги усулида модда миқдорини аниқлаш учун 5-8 хил турли концентрацияли стандарт эритмалар серияси тайёрланади. Стандарт эритмалар концентрациялари оралиғини танлашда шунга эътибор бериш керакки, тайёрланадиган эритма текширилувчи эритма концентрацияларининг эҳтимолий ўзгариш соҳаларини камраб оладиган бўлиши ва текширилаётган эритманинг оптик зичлиги даражалаш эгри чизигининг ўрталарига мос келиши мақсадга мувофиқдир.

Стандарт эритмаларнинг оптик зичликларининг ўлчаш асосида боғланиш эгри чизиги тузилади. 4.10 расм. Олинган эгри чизиқ даражалаш эгри чизиги (даражалаш графиги) дейилади.



4.10-расм. Даражлалаш графиги.

Бугер-Ламберт-Бер қонунидан четлашилганда, яъни А-С чизиқли боғланиши бузилганида график тузиш учун олинадиган нуқталар сони оширилиши керак. Даражлалаш графикларидан фойдаланиш фотометрик ўлчашнинг энг кўп тарқалган ва аниқ усулидир. Бу усулдан кўп сонли бири-бирига ўхшаш анализларни ўтказишда фойдаланилади.

Кўшиш усули. Кўшиш усули таққослаш усулининг бир туридир. Эритма концентрациясини бу усулдаа ниқлаш текшириладиган эритма билан шу эритмага аниқланувчи моддадан маълум миқдорда қўшилган эритманинг оптик зичликларини таққослашга асосланган. Усулнинг моҳияти қуйидагидан иборат: Аввал таркибида аниқланувчи компонент бор номаълум концентрацияли C_x аниқланувчи текшириладиган эритманинг оптик зичлиги A_x аниқланади. Сўнгра текшириладиган эритмага аниқланувчи компонентдан маълум миқдорда C_{ct} қўшилади ва оптик зичлик A_{x+ct} яна ўлчанади. Текшириладиган эритманинг оптик зичлиги: $A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l$ (1) стандарт қўшилган текширилувчи эритманинг оптик зичлиги эса $A_{x+ct} = \varepsilon \cdot l(C_x + C_{ct})$ (2) тенглама (1) ни (2) га бўлиб, қуйидаги оламиз: $\frac{A_x}{A_{x+ct}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ct}}$ ёки

$$\text{бундан } A_x(C_x + C_{ct}) = A_{x+ct} \cdot C_x$$

$$A_x \cdot C_{ct} = A_{x+ct} \cdot C_x - A_x \cdot C_x \text{ ёки}$$

$$A_x \cdot C_{ct} = C_x(A_{x+ct} - A_x); C_x = C_{ct} \frac{A_x}{A_{x+ct} - A_x}.$$

Қўшиш усулидан, одатда, бегона аралашмаларнинг ҳалақит берувчи таъсирини йўқотиш, бир қатор ҳолларда эса фотометрик аниқлаш усулининг тўғрилигини баҳолаш учун фойдаланилади. Бу усул рангли текширилувчи ва стандарт қўшилган эритмаларни фотометрлашда бир хил шароитлар яратиш имконини беради. Шунинг учун бу усулдан турли элементларнинг кам миқдорларини бегона моддаларнинг катта миқдорлари иштирокида аниқлаш, туз эритмаларининг анализида фойдаланиш мақсадга мувофиқдир.

Номаълум концентрацияни формула бўйича ҳисоблаш йўли билан ёки $A_{x+ct} = f(C)$. Координаталардаги график орқали топилади.

Дифференциал-фотометрия усули. Тўқ рангли эритмаларни фотометрлашни дифференциал фотометрия усулида муваффақият билан амалга ошириш мумкин. Усулнинг моҳияти шундан иборатки, рангли текширилувчи ва стандарт эритмаларнинг оптик зичликлари ютиши нол га тенг бўлган тоза эритувчиникига нисбатан эмас, балки элементнинг концентрацияси текшириляётган эритманикига яқин бўлган рангли эритмасига нисбатан ўлчанади. Масалан, оддий фотометрияда номаълум концентрацияли текширилувчи эритмадан ўтган ёруғлик интенсивлиги I_x тоза эритувчидан ўтган ёруғлик интенсивлиги I_o билан таққосланади. Бундай эритманинг ёруғлик ўтказиш коэффициенти интенсивликлар нисбатига тенг бўлади:

$$T_x = \frac{I_x}{I_o}.$$

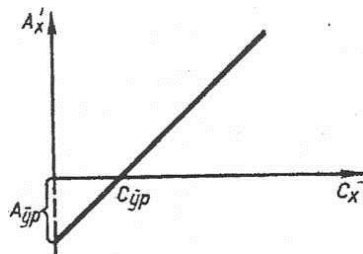
Дифференциал фотометрияда ёруғликнинг иккинчи нури эритувчидан эмас, аниқ концентратцияли C_t рангли таққослаш эритмаси деб аталувчи эритма орқали ўтади. Таққослаш эритмасининг интенсивлиги I_T билан белгиланади. Текшириляётган эритмадан утган ёруғлики интенсивлиги I_x . Интенсивликлар нисбати $\frac{I_x}{I_T}$ шарти ўтказиш коэффициенти дейилади: $T_x = \frac{I_x}{I_T} \cdot I_T$ нинг I_o га нисбати таққослаш эритмасининг ўтказиш коэффициентини тавсифлайди: $T_T = \frac{I_T}{I_o}$ ва $I_x = T_x \cdot I_o$ бўлгани учун $I_T = T_T \cdot I_o \cdot \frac{I_x}{I_o} = T_x \cdot T_T$.

Ўтказиш коэффициентларидан оптик зичликларга ўтилганда

$$A_x = A_x - A_T A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x - A_T \quad (1)$$

Буерда A_x нисбий оптик зичлик.

Тенглама (1) нисбий оптик зичлик ҳақиқий оптик зичлик сингари рангли модда концентрациясига мутаносиблигини кўрсатади. Аммо $A_x - C_x$ тўғри чизиги координата бошидан ўтмайди. 4.11-расм.



4.11 – расм. Дифференциал фотометрияда фойдаланиладиган даражлаш графиги

Агар текширилувчи эритманинг оптик зичлигини $A = 4,0$ деб қабул қилсак (уни оддий фотометрия усулида етарли аниқликда ўлчаб бўлмайди), эритувчи ўрнига таққослаш эритмасини олиб $A_T = 3,0$ нисбий оптик зичликни топамиз:

$A_x = A_x - A_T = 4,0 - 3,0 = 1,0$. Буни етарли даражада аниқлик билан ўлчаш мумкин бўлади. Шундай қилиб, дифференциал фотометрия аниқфотометрик ўлчашларни ўтказишга яроқли концентрациялар соҳасини анчагина кенгайтиради.

Экстракцион-фотометрик усуллар. Аналитик кимёда экстракцион усуллардан кенг фойдаланилади. Бунда экстрактдаги текширилувчи компонентни фотометрик усулда ҳам, бошқа ҳар хил усулларда ҳам (поляро график, спектрал ва ҳ.) аниқлаш мумкин. Экстракцион усулларнинг баъзи гуруҳлари текширишни фотометрик усулда яқунлаш жуда самарали бўлади ва текширишнинг зарурий тезлиги ҳамда аниқлигини таъминлайди. Булар экстракцион-фотометрик усуллар деб аталади. Экстракцион-фотометрик усуллар аниқланувчи моддани экстракциялаб олиб, сўнгра фотометрик усулда аниқлашгаасосланган. Бу усулдан мураккаб аралашмаларни анализ қилишда, асосий компонентлар иштирокида қўшимчаларни аниқлашда, шунингдек, аралашмадаги қизиқтирувчи элементни бевосита аниқлаш қийин бўлган

ҳолларда фойдаланилади. Кам миқдордаги қўшимчалар экстракцияланганида улар ажралиб чиқишидан ташқари концентрланади ҳам анализнинг бу усулида аниқланувчи микро компонент сувда эрувчан, рангли бирикмага айлантирилади, экстракцияланади ва экстракт фотометрланади. Модда миқдори даражалаш графиги усулида аниқланади. Бунда аниқланувчи компонентнинг рангли бирикмаси сувда эрувчан бўлиши шарт эмас.

Турли лигандли комплекс бирикмаларни экстракциялаш аналитик кимёнинг тез ривожланаётган йўналишларидан биридир. Бунда турли лигандли комплекслардан фақатгина комплекс ҳосил қилувчи метал ионларини аниқлашда эмас, балки анион реагентларни (лигандларни) аниқлашда ҳам фойдаланилади. Аралаш экстракцияланувчи комплекслар ҳосил бўлишида лигандларнинг ҳар хиллиги экстракцион фотометрик анализ усулининг сезгирлиги ва танловчанлигини оширишга кенг имконият яратади.

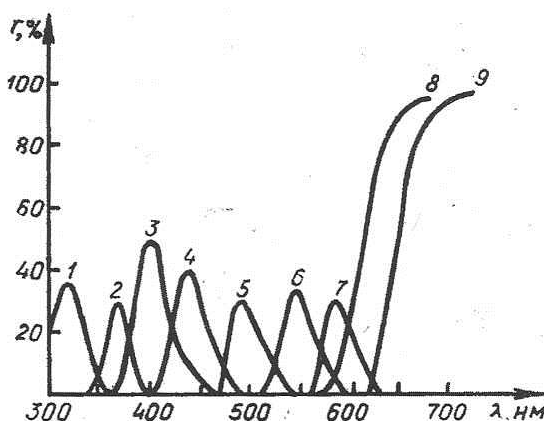
Экстракцион-фотометрик усулларда металлларни аниқлаш учун турли хил экстракцион системалардан фойдаланилади. Улар аниқланувчи компонентнинг кимёвий табиатига, эриган моддалар таркибига ва экстракциялаш шароитига боғлиқ равишда танланади. Экстракцион-фотометрик усул атом ва ярим ўтказгичлар техникасида ишлатилувчи ниҳоятда тоза моддалардаги жуда кам миқдорларда бўладиган қўшимчаларни аниқлашда айниқса катта аҳамият касб этмоқда.

4.19. Фотометрик ўлчаш техникаси ва асбоблари

Эритмалар концентратциясини фотометрик аниқлаш усуллари стандарт ва текшириладиган эритмаларнинг ёруғликни ютиши ёки ўтказиб юборишини таққослашга асосланган. Текшириладиган эритмага ёруғликнинг ютилиш даражаси фотоколориметрлар ва спектро-фотометрлар ёрдамида аниқланади. Стандарт ва текшириладиган оптик зичлигини ўлчаш доимо таққослаш эритмасида нисбатан олиб борилади. Таққослаш эритмаси (нол эритма) сифатида таркибида аниқланувчи ион билан рангли бирикма ҳосил қилувчи реагентдан ташқари барча компонентлар бўладиган текширилувчи эритманинг бир қисмида фойдаланиш мумкин.

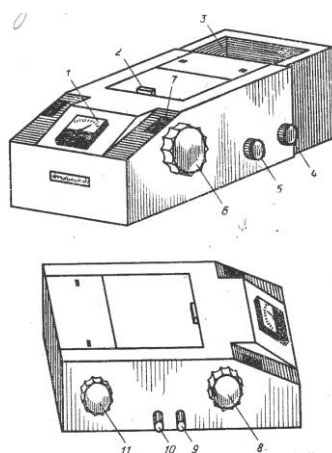
Агар қўшилувчи реагент ва таққослаш эритмасининг барча бошқа компонентлари ҳам рангсиз бўлса ва демак, спектрнинг кўринувчи қисмидаги нурларни ютмаса, таққослаш эритмаси сифатида дистилланган сувдан фойдаланиш мумкин.

Фото-колориметрлар. Ишлатилиши, техник маълумотлар. КФК, ФЭК-56М, ФЭК-56 типидagi фотоэлектроколориметрлар 315-630 нм. оралиғида ёруғликни ўтказиш ёки оптик зичлигини ўлчашга ва эритмадаги модда концентрациясини фотометрик усулларда аниқлашга мўлжалланган. Бу асбоблар эмулсиялар, суспензиялар ва соллоид эритмаларнинг ўтувчи ёруғликни тарқатиш интенсивлигини нисбий ўлчаш имконини ҳам беради.



4.12 – расм. Ёруғлик филтърларининг тавсифи

Барча фотометрик асбобларда нурнинг 100% дан 5%гача ўтказилишини ($A=0 \div 1,3$) ўлчаш мумкин. Ўтказиш шкаласининг 5 дан 0,1% гача ($A = 1,3 \div 3$) бўлган қисми тахминий аниқлашлар учун хизмат қилади. Ёруғлик ўтказишни ўлчашдаги асбобнинг мутлақ хатолиги $T = 1\%$ дан ошмайди.

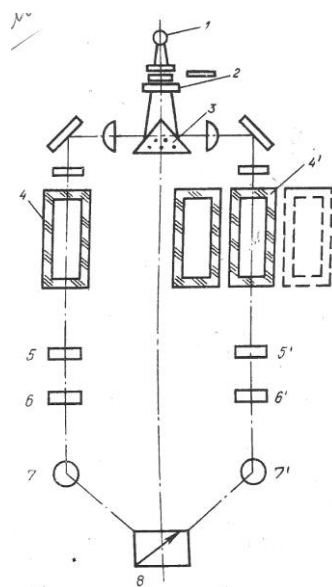


4.13 – расм. ФЭК-56М фотокалориметрларнинг умумий кўриниши ва оптик схемаси:

1 – ёруғлик манбаи; 2 – ёруғлик фильтри; 3 – призма; 4 – эритувчи ёки таққослаш эритувчиси солинган клювета; 5 – ҳаракатланувчи диафрагма; 6 – компенсациялаш диафрагмаси; 7 – фотоэлементлар.

ФЭК-56М, ФЭК-56 асбобларда ёруғлик манбаи сифатида чўғланиш лампаси рН-35 (8Б, -35Бт) ва қуввати 120 Вт ли ўта юқори босимли симоб-кварц лампаси ДПК-120 дан фойдаланилади, улар 315-630 нм. Оралиғида ишлашга имкон беради. Барча асбоблар тор полосали ёруғлик филтрлари билан таъминланган, бу филтрларнинг спектрал тавсифи жадвалда келтирилган (4.12-расм).

КФК, ФЭК-56 ва ФЭК-56М туридаги фотокалориметрларнинг умумий ва оптик схемаси 4.13 ҳамда 4.14-расмларда келтирилган.



4.14 – расм. ФЭК-56М фотокалориметрларнинг оптик схемаси.

Ёруғлик манбаи 1 данчиққан ёруғлик оқими ёруғлик филтрлари 2 дан ўтиб, призма 3 га тушади. Унда оқим иккита-чап ва ўнг тармоққа бўлинади. Сўнгра параллел оқимлар кюветалар 4— 4, диафрагмалар 5— 6 дан ўтиб, дифференциал схема бўйича доимий ток кучайтиргичи орқали микро амперметрга уланган фото элемент 7 га тушади.

Ўнгдаги ёруғлик оқимига кетма-кет эритувчи (ёки таққослаш эритмаси) солинган кювета 4 ни ёки текширилувчи эритмали кювета 4 ни киритиш мумкин. Ёруғликнинг ўнг оқимида жойлашган сурилма диафрагма 5 ўзи билан бириктирилган барабан айланганида ўнг фото элементга тушувчи ёруғлик оқимининг қийматини ўзгартиради. Ўнг томондаги барабан ўлчовчи, чап томондагиси эса компенсацияловчи ҳисобланади.

Фото элементлар. Фото-колориметрия ва спектро-фотометрияда рангли эритманинг ёруғликни ютиш даражаси фото элементлар воситасида аниқланади. Фото элемент колориметрланувчи эритма орқали ўтувчи ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантириб беради. Фото эффект қонунларига биноан ҳосил бўлувчи фото токнинг кучи фото элементга тушувчи ёруғликнинг интенсивлигига тўғри мутаносибдир: $i = kI$.

Ёруғлик филтрлари. Фотометрик анализнинг аниқлигини ва сезгирлигини ошириш учун аралаш (оқ) нурнинг ютилишидан эмас, балки фотометрланувчи рангли эритмага максимал ютилувчи нурларнинг ютилишидан фойдаланиш айти муддао бўлади. Спектрнинг барча кўринувчи соҳасидан маълум тўлқин узунлигидаги нурларни ажратиб олиш учун ёруғлик оқимларининг йўлига ютувчи эритмалардан олдин ёруғлик филтрлари деб аталувчи ёруғликни танлаб ютувчи мосламалар жойлаштирилади. Ёруғлик филтрлари кювета томон йўналган ёруғлик оқими йўлига жойлаштирилгач, асосан рангли эритмага ютиладиган нурлардан ташқари барча нурларни ютади. Ёруғлик филтрлари сифатида рангли шаффоф плёнкалар, шишалар, рангли суюқликлар ва интерференцион ёруғлик филтрларидан фойдаланилади. Спектрнинг 350-750 нм. Соҳаси учун ишлатиладиган интерференцион ёруғлик

филтрлари тўпламларининг ўтказиш соҳаси 10-40 нм. бўлади. Спектрофотометрларда нурланиш дифракцион тўрлар ёки призмалар ёрдамида компонентларига ажратилади. Олинган спектр ёруғлик нурларининг фақат тор дастасинигина ўтказувчи тирқишга йўналтирилади. Призмани айлантириш ёки тирқишни силжитиш орқали спектрнинг барча кенглигидаги монохроматик нурларни кетма-кет ўтказишга эришилади.

4.20. ФЭК-56М асбобида ишлаш тартиби

1. Асбобда таъминлаш блоги ва чўғланиш лампаси уланганидан 15 – 20 минут ўтгач, асбоб барқарор ишлаш режимига ўтгандан кейин ўлчашни бошлаш мумкин. Симоб лампаси ўлчаш бошланишидан 10 – 15 минут олдин занжирга уланади.

2. Симоб лампасини зарурат бўлмаганида иш ҳолатида қолдириш ярамайди, чунки бунда унинг хизмат қилиш муддати қисқаради.

3. Эритманинг ёруғлик ўтказиши ёки оптик зичлиги ўлчанади. Ўлчашда кюветанинг қопқоғи берк бўлади. А ввало асбобнинг ”электр нол” ҳолати ўрнатилади. Бунинг учун датса 3 ни бураб (4.14-расм.), парда ёрдамида ёруғлик оқимининг йўли тўсилади. Тутқич 10 орқали микро амперметр кўрсаткичи “нол-0” ҳолатига келтирилади ва парда очилади. Тутқич 11 воситасида ёруғлик оқимиға танланган ёруғлик филтри киритилади. Барча ўлчашлар электро схеманинг сезгирлиги микро амперметрнинг 1 – 3 бўлмасига тенг келадиган ҳолатда олиб борилади, бунда ўлчов диафрагмаси тутқич 6 орқали 1% ёруғлик ўтказишга мослаб очилади. (Асбобнинг сезгирлигини ўлчов диафрагмаси 1% ўтказишга мослаб очилганида микро амперметр шкаласида кўрсаткич неча даражада силжиши орқали аниқланади). Асбобнинг кўрсатилган сезгирлиги тутқичи 9 ни бураб ўрнатилади.

Чапги ёруғлик оқимиға ўлчашнинг бошидан охиригача эритувчили (ёки таққослаш эритмаси солинган) кювета ўрнатилади. Агар эритувчи рангсиз бўлса, чапдаги фото элемент ёруғлик оқимининг иссиғи таъсирида исишининг олдини олиш учун чап ёруғлик оқимиға дистилланган сувли кювета ўрнатиш тавсия этилади. Ўнг ёруғлик оқимиға текширилаётган эритмали кювета

ўрнатилади. Ўнг барабан 7 туткичи 6 ни бураб ёруғлик ўтказиш шкаласини 100 бўлимига қўйилади. Чап барабанни (туткич 8 ни) айлантириб, микро амперметр кўрсаткичи “0”га келтирилади. Агар чап барабан ёрдамида “0”га қўйишнинг иложи бўлмаса, унда ўнг ёруғлик оқими (ёруғлик дарчасига) асбоб комплектидаги сусайтиргич “1” ёки “2”ни ўрнатиш керак. Сўнгра туткич 5 ни бураб ўнг оқимдаги эритмали кювета эритувчили (ёки таққослаш эритмали) кювета билан алмаштирилади. Бунда микро амперметрнинг “0”га ўрнатилган стрелкаси силжийди. Ўнг ўлчов барабанни айлантириш йўли билан стрелка бошланғич “нол” ҳолатга келтирилади ва текширилувчи эритманинг ёруғлик ўтказиши (оптик зичлиги) ўнг барабан 7 шкаласи бўйича ҳисобланади.

Ўлчаш жараёнида рўй бериши мумкин бўлган тасодифий ҳатоларнинг олдини олиш учун биттагина ўлчаш билан чегараланмаслик керак.

4.21. Эритмадаги модда концентрациясини аниқлаш.

Қуйидагиларга риоя қилиш тавсия этилади:

1. Ёруғлик филтрини танлаш. Агар текширилаётган эритманинг ютиш спектри номаълум бўлса, унинг тахминий кўриниши қуйидагича аниқланади: Кюветани текширилаётган эритма билан тўлдириб, унинг оптик зичлиги барча ёруғлик филтрларидан кетма-кет фойдаланиб ўлчанади. Олинган маълумотлар асосида $A = f(\lambda)$ боғланиш графиги тузилади. Спектрнинг оптик зичлик узунлиги ўзгарганида кам ўзгарувчи соҳаси танланади.

Максимал ўтказиш соҳаси текширилувчи эрима ютилиш спектрининг кўрсатилган қисмига мос келувчи ёруғлик филтри танлаб олинади. Агар бу шартга бир неча ёруғлик филтри мос келса улардан фото элементнинг сезгирлиги юқорироқ бўладигани танланади. Ёруғлик филтрини эритманинг ўлчанган оптик зичлигининг энг катта қийматига қараб ҳам танлаш мумкин.

2. Кювета танлаш ўлчанувчи оптик зичликларнинг оптимал диапозонига боғлиқ. ФЭК-56М асбобида қуйидаги кюветалар тўплами бўлади:

Микро кюветанинг ишчи узунлиги, мм 50.30.20.10. 5.3.1.

Кюветанинг ҳажми, мл 20.14. 9. 5.2, 3.1, 4. 0, 5.

Концентрацияни аниқлаш усулини танлаш.

4.22. Фотометрик ўлчаш лар бўйича микдорий анализ , шунингдек, фотометрик титрлаш асосида ҳам амалга оширилади. Фотометрик титрлашда ҳам юқорида қараб чиқилган реакцияларга ўхшаш реакциялар ишлатилади. Бу усул нур ютадиган моддаларни аниқлаш давомида титрлашнинг охириги нуқтасини топишга асосланган. Фотометрик титрлашда бошқа фотометрик аниқлашларда қўлланиладиган барча реакцияларни ҳам ишлатиб бўлмайди. Бу энг аввало, нур ютадиган модданинг барқарорлиги билан боғлиқ. Масалан, комплексланиш реакцияларидан фойдаланилаётган бўлса, темирни натрий салипилатёкикселенолсаригибилантитрлашмумкин бўлгани ҳолда, роданид ёки хлорид билан титрлаб бўлмайди, чунки роданидли ва хлоридли комплекслар бекарордир.

Фотометрик титрлаш

- 1) текшириладиган бирикма рангли бўлганда;
- 2) реакция давомида рангли бирикма ҳосил бўлганда;
- 3) индикаторнинг ранги секин ўзгарганда амалга оширилиши мумкин.

Фотометрик титрлаш индикатор иштирокида ёки индикаторсиз амалга оширилиши мумкин. Рангсиз эритмаларни аниқлашда рангли ёки ранг ҳосил қилувчи индикатордан фойдаланилади. Бунда эквивалентлик нуқтасигача оптик зичлик ўзгармайди, ундан кейин ё ортади, ё камаяди. Индикаторсиз титрлашни амалга ошириш учун текшириладиган модда ёки реакция маҳсулоти ўз ҳарактеристик йўлагига эга бўлиши керак.

4.23. Фотометрик титрлаш.

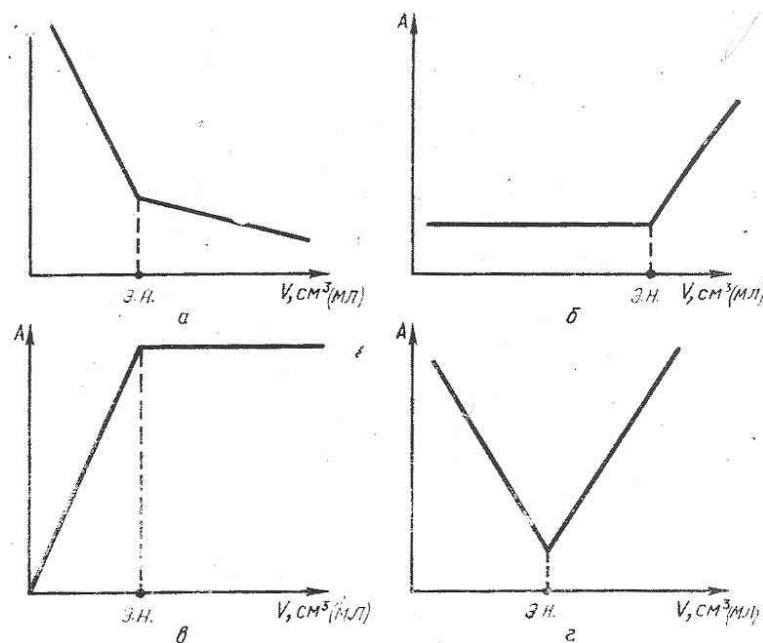
Фотометрик титрлаш усулида эквивалентлик нуқтаси фотометрик ўлчашлар ёрдамида аниқланади. Бундай титрлаш давомида реакция компонентларидан бирининг – аниқланувчи модда, титрант ёки реакция маҳсулотининг ёруғлик ютиши ўлчанади. Титрлаш вақтида аниқланувчи модда титрант ёки реакция маҳсулотининг концентрациялари ўзгаргани сабабли титрланувчи эритмада ёруғлик ютишининг ўзгариши кузатилади.

Эквивалентлик нуқтаси график усулда топилади. Бунинг учун титрлаб бўлинмаган эримани тавсифловчи бир неча нуқта ва ўта титрланган эритма учун бир неча нуқтага эга бўлиш kifойадир.

Ёруғлик ютилишининг титрант ҳажмига боғлиқлик графигини тузиб, титрлаш эгричиизиғидаги эгилиш нуқтаси, яъни эквивалентлик нуқтаси аниқланади. Оптик зичликнинг ўзгариши реакциянинг ютувчи компонентига боғлиқ равишда турлича бўлади. Фотометрик титрлаш эгри чизиқларининг энг кўп учрайдиганларини кўриб чиқамиз.

1. Текширилаётган модданинг ютиши бўйича (4.15-расм, а).

Титрлаш давом этган сари модда концентрацияси камайиб боради ва эквивалентлик нуқтасида минимумига етади. Эритманинг ёруғлик ютиши ҳам камайиб бориб, эквивалентлик нуқтасида минимумига етади, сўнгра ўзгармай қолади(ёки суюлиш натижасида озгина камаяди). Титрлаш эгри чизиғининг эгилиш нуқтаси эквивалентлик нуқтасидир. Эгилишда эритманинг ютиши бир текисда ўзгариши мумкинлиги сабали титрлаш эгри чизиғининг тўғри қисмларини кесишгунча давом эттириб эквивалентлик нуқтаси топилади.



4.15 – расм. Фотометриктитрлаш эгричизиқлари

2. Титрантнинг ютиши бўйича (4.15-расм, б).

Титрант модда билан реакцияга киришаётганида у эритмада ортикча бўлмайди ва эритманинг ёруғлик ютиши ўзгармайди. Эквивалентлик нуқтасига етгандан кейин эритмада титрантнинг ортикчаси пайдо бўлади, титрлаш давом эттирилгани сари унинг концентрацияси ортиб боради, тегишлича ёруғлик ютилиши ҳам ортиб боради.

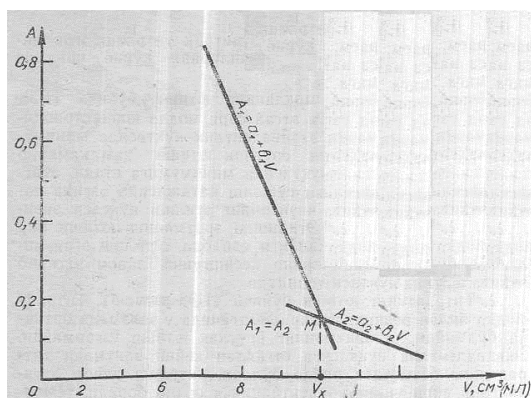
3. Реакция маҳсулотининг ютиши бўйича (4.15-рasm, в).

Титрлаш давом этган сари реакция маҳсулотининг концентрацияси ва, демак, эритманинг нур ютиши ҳам ортиб боради. Эквивалентлик нуқтасига етгандан кейин реакция маҳсулоти ҳосил бўлиши тўхтатилганлигис абабли эритманинг нур ютиши ўзгармай қолади.

4. Текширилаётган модданинг ва титрантнинг нур ютиши бўйича (4.15-рasm, г).

Эквивалентлик нуқтасига етгунча модда концентрацияси камайганлиги сабабли эритманинг нур ютиши ҳам камайиб боради. Эквивалентлик нуқтасига етгандан кейин эса титрантнинг концентрацияси ортиб бориши туфайли эритманинг нур ютиши ҳам ортади. Фотометрик титрлашда эквивалентлик нуқтасида титрантнинг ҳажми график усулда (4.16-рasm) титрлаш эгри чизиги тўғри чизикларининг кесишиш нуқтаси (титрант ҳажми V_T га мос келувчи) бўйича ёки титрлаш эгричизигининг эквивалентлик нуқтасидан олдинги ва кейинги тўғри қисмларини ифодаладиган иккита тенгламалар системаси ёрдамида аниқланади.

Суюлтирилган ёки ним ранг эритмаларни титрлашда титрлаш эгри чизиги кескин минимумга эга бўлмайди. Бундай системаларда эквивалентлик нуқтасини топиш учун мураккаброқ тузилишдаги графиклардан фойдаланишга ёки маҳсус математик йўл билан ишлаб чиқишга тўғри келади.

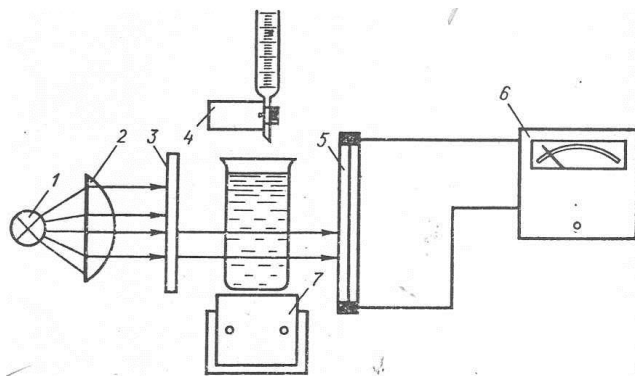


4.16 – расм.

Фотометрик титрлаш усулининг асосий афзаллиги кўпинча бошқа усуллар билан титрлашнинг иложи бўлмаган суюлтирилган ва ним ранг эритмаларни анализ қилиш, шунингдек, титрлаш жараёнини автоматлаштириш мумкинлигидадир.

Титрант ҳажмини билган ҳолда эритма концентрацияси ҳисоблаб топилади. Ишлатилган асбобнинг турига қараб титрлаш фотометрик титрлаш (фото электро-колориметрда) билан спектро-фотометрик титрлашга (спектро-фотометрда) ажратилади.

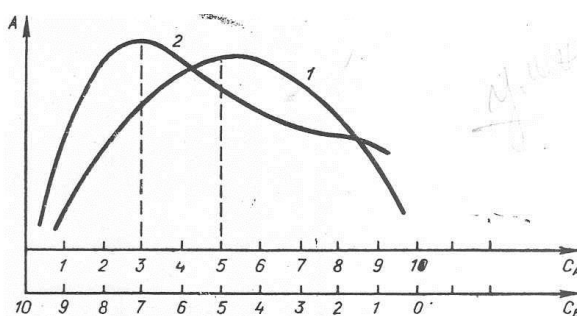
Фотометрик титрлашни ўтказиш учун махсус титрловчилар (Т-107, ФЭТ-УНИИЗ ишлаб чиқилган бўлиб 4.17-расм), уларда нурланиш манбаидан 1 чикувчи ёруғлик конденсор 2, ёруғлик филтри 3 дан ўтиб, титрланувчи эритмали кювета 8 га тушади ва ток ўлчов асбоби 6 да қайд этилувчи фото элемент 5 да тўхтайд. Кюветадаги эритма магнит аралаштиргич ёрдамида аралаштирилади. Эритма автоматик титрлаш блоки 4 да титрланади.



4.17 – расм. Фотометрик титрлаш схемаси.

Фотометрик усул эритмадаги комплекс бирикмаларнинг таркиби ва барқарорлигини текширишга имкон беради. Фотометрик ўлчашларнинг соддалиги ва етарли даражада аниқлиги туфайли фотометрик усуллардан эритмада содир бўлувчи реакцияларни, айниқса рангли реакцияларни тадқиқ қилишда кенг фойдаланилади.

Комплекс бирикмаларнинг таркибини аниқлашнинг жуда кўп усуллари ишлаб чиқилган. Кўп ишлатилувчи таркибий изомоляр сериялар усулини кўриб чиқайлик.



4.18 – расм. Оптик зичликнинг концентрациялар нисбатига боғлиқлиги.

Бу усулдан фойдаланилганда эритмалар серияси тайёрланади. Уларда марказий атом концентрациясининг лиганд концентрациясига нисбати ($C_n : C_1$) 9:1 дан 1:9 гача ўзгаради, йиғинди концентрация ($C_A + C_1$) эса барча эритмаларда бир хил бўлиб қолади (изомоляр сериялар). Сўнгра эритмаларнинг оптик зичлиги ўлчанади ва оптик зичликнинг концентрациялар нисбати ($C_n : C_1$) га боғлиқлик графиги тузилади. Бу графикдаги максимум комплекс таркибини ифодалайди (4.18-расм). Ютиш максимуми нисбат 5:5=1:1 бўлганида (1-эгри чизик) ва нисбат 3:7 бўлганида (2-эгри чизик) кузатилади.

Амалда ишлатилиши. Анализнинг фотометрик ва спектро-фотометрик усуллари Д. И. Менделеевнинг даврий жадвалидаги 50 дан ортиқ элементни, асосан металлларни аниқлашда ишлатилади. Абсорбцион спектроскопия усулларида рудалар минераллар ва бошқа табиий объектлар бойитувчи ва гидро металлургия, электроника, кимё ва бошқа тармоқларида, тиббиётда, биологияда жуда самарали фойдаланилади. Улар атроф-муҳитнинг ифлосланганлик даражасини назорат қилишда ҳам катта аҳамиятга эга.

Усулнинг умумий тавсифи. Абсорбцион спектроскопия усуллари юқори сезгир, танловчан ва етарли даражада аниқлиги туфайли кўп ва кам миқдордаги моддаларни анализ қилишда, айниқса $10^{-5} - 10^{-6}$ % миқдордаги қўшимчаларни аниқлашда аҳамияти каттадир. Мураккаб намуналарни кимёвий йўл билан таркибий қисмларга олдиндан ажратмай туриб элементларни аниқлашга имкон берувчи кўпчилик фотометрик усуллар танловчанлиги туфайли ҳаммуҳима ҳамиятга эга. Бунда битта элементни 15-20 та беғона элементлар иштирокида аниқлаш мумкин. Шунингдек, битта аралашма таркибидаги уч-тўртта элементни битта реактив таъсирида аниқласа ҳам бўлади. (масалан, галогенлар аралашмасини кумуш нитрат таъсирида).

Оддий, тезкор, аниқ фотометрик анализ усулларида ишлаб чиқаришни назорат қилишда, завод ва илмий-тадқиқот лабораторияларида кенг фойдаланилади.

4.24. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар

1. Абсорбцион спектроскопия анализ усули: колориметрия, фото-колориметрия ва спектро-фотометрия нимага асосланган?
2. Нур ютилишининг асосий қонунини таърифлаб беринг. У қандай тенглама билан ифодаланади?
3. Ютилиш спектори деб нимага айтилади ва уни қандай координаталарда ифодалаш мумкин?
4. Ютилиш спектри баландлигининг максимуми нима билан ҳарактерланади?
5. Ўтказувчанлик коэффиценти ва оптик зичлик деб нимага айтилади?
6. Моляр ютилиш коэффиценти қандай омиллар таъсир қилади?
7. Спектро-фотометрия қандай хусусиятларга эга?
8. Тўлқин узунлиги ва ёруғлик филтри қандай танланади?
9. Фото элементларнинг асосий ҳарактеристикасини айтиб беринг.
10. Столетов қонунини таърифлаб беринг.
11. Беркитиладиган қаватли фото элементнинг ишлаш принципи қандай?

12. Қандай спектр оралиғида нур манбаи сифатида никол призмаси, водород лампаси, симоб лампасидан фойдаланилади?
14. Қуйидаги монохроматларнинг афзалликлари ва камчиликларини бир-бирига солиштиринг: ёруғлик филтри, призма, дифракцион панжара.
15. Абсорбцион спектроскопия асбобларининг оптик деталлари қандай материалдан тайёрланади?
16. Нол эритма ёки таққослаш эритмаси деганда нимани тушунаси?
17. Фотометрик анализда моддаларнинг концентрациясини қандай усуллар билан аниқлаш мумкин?
18. Фотометрик усулда битта стандарт эритма ёрдамида модданинг консентратцияси қандай аниқланади?
19. Даражаланган график усулининг моҳияти ва хусусияти қандай?
20. Қўшиш усулининг моҳияти қандай? Бу усул билан моддаларнинг концентрациясини аниқлашда фойдаланиладиган ҳисоблаш формуласини келтириб чиқаринг.
21. Дифференциал спектроскопия усулидан қандай ҳолларда фойдаланилади ва у қандай хусусиятга эга?
22. Рангдор аралашма моддаларни ажратмасдан фотометрик аниқлаш нимага асосланган?
23. Фотометрик анализ учун рангдор эритмалар олишда қандай типдаги кимёвий реакциялардан фойдаланилади?
24. Фото электро-колориметр ва спектро-фотометрнинг ишлаш принципи нимага асосланган?
25. Кўзга кўринадиган, ультрабинафша ва инфрақизил соҳадаги спектрлар учун фотометрик асбобларни айтиб беринг.
26. Фото электро-колориметр ФЭК-56М нинг принципиал схемасини чизинг.
27. Фото электро-колориметр ФЭК-56М асбобни ишга тайёрлаш нимадан иборат ва қандай тартибда ишлатилади?
28. Фотометрик анализ усуллари қаерларда қўлланилади?

4.25. Фото-колориметрия

Анализ усулидан тест саволлари.

1. Фотоколориметрия қандай эритмаларни ўрганади?
 - А) Лойка
 - Б) Эмулсия ва суспензия
 - В) Рангли
 - Г) Рангли ва шаффоф
2. Фотоколориметрия қандай нур интенсивлигини ўрганади?
 - А) Тушаётган нур интенсивлигини
 - Б) Таралган нур интенсивлигини
 - В) Ютилган нур интенсивлигини
 - Г) Ўтган нур интенсивлигини
3. Нур ютилиш асосий қонуни ким томонидан очилган?
 - А) Бугер
 - Б) Бугер-Ламберт
 - В) Бер
 - Г) Бугер-Ламберт-Бер
4. Ўтган нур интенсивлигини қандай факторларга боғлиқлиги Бугерва Ламберт томонидан ўрганилган?
 - А) Эритма концентрациясига
 - Б) Идиш қалинлигига
 - В) Тушаётган нур тўлқин узунлигига
 - Г) Модда табиатига
5. Фотоколориметрия усулида нур ютилиши асосий қонуни қандай математик кўринишга эга?
 - А) $J_t = J_o * L^{-KL}$
 - Б) $J_t = J_o * 10L^{-ECL}$
 - В) $J_t = J_o * LK^{CL}$
 - Г) $J_t = J_o * L^{-KC}$

6. Оптик зичлик тенгламаси қандай кўринишга эга?

А) $D=KC$

Б) $D=EKC$

В) $E=D/CL$

Г) $D=CL$

7. Фото-колориметрик анализда қандай реакция қўлланилади?

А) Нейтралланиш

Б) Комплекс ҳосил қилиш

В) Чўктириш

Г) Оксидлаш-қайтарилиш

8. Қандай комплекс ҳосил қилувчилар фотоколориметрияда қўлланилади?

А) Органик

Б) Ноорганик

В) Органикваноорганик

Г) Синтетик

9. Органиккомплексҳосилқилувчиниютуғи?

А) Тезлиги юқори

Б) Аниқлиги юқори

В) Сезгирлиги юқори

Г) Сезгирлиги ва танловчанлиги юқори

10. Органик комплекс ҳосил қилувчиларнинг камчилиги?

А) Сезгирлиги паст

Б) Камёб ва қимматбаҳо

В) Сезгирлиги ўрта

Г) Аниқлиги паст

11. Фото-колориметрияда қандай керакли светофилтрлар танланади?

А) Свето-филтрномериға қараб

Б) Нур ютишининг максимумиға қараб

В) Нур ютишнинг минимумиға қараб

Г) Свето-фильтр рангига қараб

12. Фото колориметрияда қандай усуллар билан концентрация аниқланади?

А) Стандарт усули

Б) Даражали график усули

В) Қўшимчалар усули

Г) Юқорида келтирилган ҳамма усуллар

13. Модда концентрациясини аниқлашда келтирилган усуллардан қайси бирининг аниқлиги юқори?

А) Даражали график усули

Б) Стандарт сериялар усули

В) Қўшимчалар усули

Г) Стандарт усули

14. Моляр ютилиш коэффициентини, физик моҳияти нимадан иборат?

А) 1 Hz эритманинг 1 мм идиш қалинлигидаги оптик зичлиги

Б) 1 % эритманинг 1см идиш қалинлигидаги оптик зичлиги

В) 1 М эритманинг 1 см идиш қалинлигидаги оптик зичлиги

Г) 1 моляр эритманинг оптик зичлиги

15. Моляр ютилиш коэффициенти нимани билдиради?

А) Усулни аниқлигини

Б) Сезгирлигини

В) Усулни танловчанлигини

Г) Усулни тезлигини

16. Спектро-фотометрияни фото-колориметриядан афзаллиги нимадан иборат?

А) Аниқлиги юқори

Б) Танловчанлиги юқори

В) Сезгирлиги ватанловчанлиги юқори

Г) Сезгирлиги юқори

17. Даражали графика усулини камчилигини мадани иборат?

А) Ҳисоблашмураккаб

Б) Қўпвақт талаб қилади

В) Сизгирлигипаст

Г) Аниқлигипаст

18. Фотоколориметрияда светофилтр вазифасини мадани борат?

А) Аниқ битта тўлқин узунлигидаги нурни ўтказади

Б) Маълум диапазон тўлқин узунлигидаги нурларни ўтказади

В) Монохроматик нурларни ўтказади

Г) Ҳамма нурларни ўтказади

19. Фото элементларни вазифаси нимадан иборат?

А) Фото токни ўлчайди

Б) Оптик зичликни ўлчайди

В) Ёруғлик энергиясини электр энергиясига айлантириб беради

20. Фотометрияда стандарт усулини камчилиги нимадан иборат?

А) Тасодифий ҳатолар бўлиши мумкин

Б) Систематик ҳатолар бўлиши мумкин

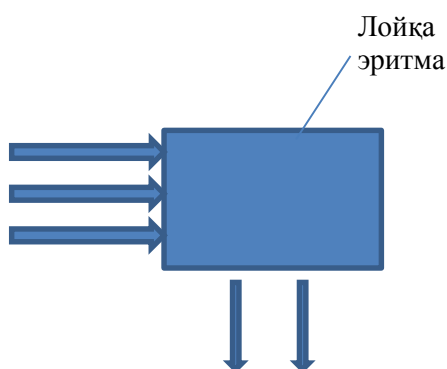
В) Қўпол ҳатолар бўлиши мумкин

Г) Келтирилган ҳамма ҳатолар бўлиши мумкин

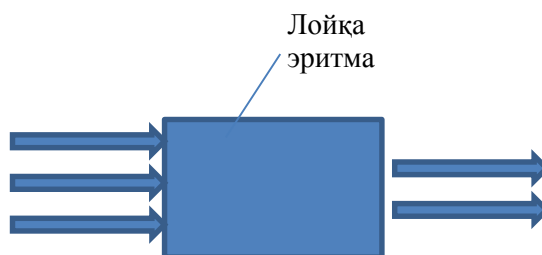
ҮБОВ. БОШҚА ФИЗИК ВА ФИЗИК КИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

5. Нефелометрия ва турбидиметрия

Нефелометрик ва турбидиметрик анализ усуллари суспензиялар, эмульсиялар, турли муаллақ заррачали суюқликлар (осмалар) ва бошқа, лойқа муҳитларни анализ қилишда ишлатилади. Бундай муҳитдан ўтган ёруғлик дастасининг интенсивлиги нурнинг муаллақ ҳолдаги заррачалар билан тўқнашуви натижасида сочилиши ва бошқа жараёнлар эвазига камаяди.



5 – расм. Нефелометрик аниқлашда нур дастасининг ўтиши.



5.1 – расм. Турбидиметрик аниқлашда нур дастасининг ўтиши.

Нефелометрик ва турбидиметрик анализ усуллари амалга ошириш учун текшириладиган модда муаллақ ҳолдаги кам эрийдиган бирикмага айлантирилади. Шу муаллақ заррачалардан сочилган нур интенсивлигини ўлчашга асосланган усулга *нефелометрия*, муаллақ заррачалардан ўтган нур дастаси интенсивлигининг камайишини ўлчашга асосланган усул *турбидиметрия* деб юритилади. Бу усулларда нур дастасининг интенсивлиги ўзгариб, унинг спектрал характеристикалари ўзгаришсиз қолади.

Бу усуллар чўкмайдиган муаллақ заррачалар ҳосил қиладиган моддаларнинг кам миқдорларини аниқлаш учун қўлланилади (5.1 – расмга қаранг).

Анализнинг нефелометрик усули суспензияларнинг эритмадаги заррачалари таркатган ёруғлик интенсивлигини ўлчашга асосланган. Турбидиметрик анализ усули эса шу муҳитдан ўтган ёруғлик интенсивлигини ўлчашга асосланган.

Турбидиметрик ва нефелометрик анализ усуллари амалга ошириш учун аниқланувчи элемент ёки аниқланувчи модда ионлари кам эрийдиган бирикма ҳолига ўтказилади, бу бирикма чўкма ҳосил бўлишининг бошланғич даврида нисбий барқарор дисперс система ҳосил қилиши керак. Бу шартларга SO_4^{2-} билан Ba^{2+} , Cl^- билан Ag^+ , $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ билан Ca^{2+} орасидаги ва бошқа реакциялар жавоб беради. Бошланғич эритма янги қаттиқ фазага нисбатан ўта тўйинган бўлиб қолганида, яъни қуйидаги тенгламадаги шарт бажарилганда чўкма ҳосил бўлади:

$$[\text{M}^+]\cdot[\text{A}^-] > \text{ЭК}_{\text{ма}}$$

Бу ерда $[\text{M}^+]$ ва $[\text{A}^-]$ эритмадаги ионлар концентрацияси $\text{ЭК}_{\text{ма}}$ бирикманинг эрувчанлик кўпайтмаси.

Аналитик мақсадлар учун сувда энг кам эрувчи чўкмалар қулайдир. Микдорий аниқлаш учун қулай бўлган чўкманинг ҳосил бўлиши кўп жиҳатдан уни чўктириш шароитига— температурага, реакцияга киришувчи моддаларнинг концентрацияларига, рН га, реактивни қўшиш тезлигига ва бошқаларга боғлиқ бўлади.

Кристалланиш жараёнларида индукцион давр бўлади — бу реагентлар аралаштирилишидан то кўзга кўринувчи чўкма ҳосил бўлишигача ўтган вақтдир. Индукцион даврни реагентларнинг бошланғич концентрациялари билан боғловчи эмпирик (тажриба йўли билан топилган) тенглама бор:

$$t_i C^n_o = K$$

Бу ерда: t_i индукцион давр; C^n_o — аралаштириб бўлинган пайтдаги бошланғич концентрация; n ва K — эмпирик константалар.

Индукцион даврнинг давомийлиги реагентларни аралаштириш усулига, уларнинг тозаллигига, эритманинг ўта тўйиниш даражасига боғлиқ бўлиб,

кузатиш усулига боғлиқ эмас. Ўта тўйинишнинг критик даражаси ҳаётдаги нисбат орқали аниқланади:

$$\eta = a_{A^-} - a_{M^+} \frac{1}{\Delta K_{MA}} [A^-] \cdot [M^+] / \Delta K_{MA}$$

Бу ерда ΔK_{MA} — активликлар кўпайтмаси.

Маълумки, кристалланишда системада аввал янги қаттиқ фазанинг жуда майда заррачалари куртаклари пайдо бўлади, сўнгра кристаллар ўса боради. Кристалл куртаклари ҳосил бўлишининг ҳозирги замон термодинамикаси назариясига биноан атрофдан ажратилган система ҳолатининг ҳар қандай пировард ўзгариши (энергияси ўзгармаганида) унинг энтропиясини ўзгартирмаса (ёки камайтирса) бундай система мутлақ барқарор бўлади. Агар ҳолатнинг баъзи пировард ўзгаришлари натижасида энтропия ортса система нисбий барқарор (метастабил) бўлади. Метастабил системага ўта тўйинган эритма мисол бўла олади, чунки кристалланишда унинг энтропияси пировард қийматга ошади.

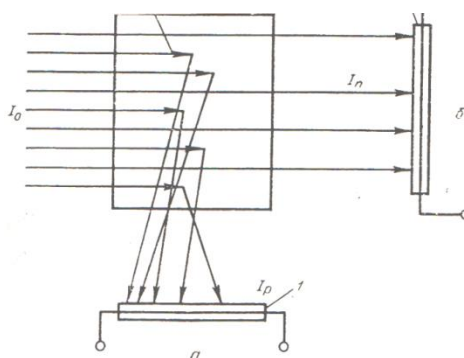
Турбидиметрияда дисперс система агрегатив барқарор бўлиши зарур. Дисперс системанинг барқарорлиги дейилганда унинг хоссаларининг вақд ўтиши билан ўзгармаслиги тушунилади, бунга биринчи навбатда дисперслиги ва заррачаларнинг ҳажмда тақсимланиши ўзгармаслиги, эритма чўкмадан ажралмаслиги, заррачалараро таъсирланишга барқарорлиги киради.

Реал (амалий) шароитларда системанинг агрегатив барқарорлиги термодинамик омилларгагина эмас, шунингдек, кинетик хусусиятли сабабларга ҳам боғлиқ бўлади. Буларга заррачаларнинг тўқнашиши, диффузия, электростатик ўзаро таъсир, фазалар чегарасида қўш электр қавати ҳосил бўлиши ва бошқалар киради. Амалиётда фазалараро таъсирни бошланғич эритмага кучли электролитлар қўшиш орқали бартараф этилади, коагуляция тезлиги эса муҳитқовушқилигини ошириш эвазига пасайтирилади.

Кам эрувчан модданинг ҳосил бўлиш пайтидаги муаллақ заррачали эритмасидан иборат бўлган гетероген дисперс системадан ёруғлик ўтганида унинг дисперс фаза заррачалари томонидан ёйилиши ва ютилиши натижасида ёруғлик оқимининг интенсивлиги пасаяди:

$$I_o = I_{ю} + I_{\epsilon} + I$$

бу ерда: I_o , $I_{ю}$, I_{ϵ} , I – тегишлича тушувчи, ютилувчи, ёйилувчи ва ўтувчи ёруғлик оқимларининг интенсивлиги.



5.2 – расм. Нефелометрик ва турбидиметрик анализасоблари схемаси.
a – нефелометрик ўлчаишлар; *б* – турбидиметрик ўлчаишлар; 1 ва 2 – фотоэлементлар; 3 – кювета

Ёйилган нур интенсивлиги I_{ϵ} заррачаларнинг ўлчамларига ва сонига ёки модда миқдорига мутаносиб бўлади:

$$I_{\epsilon} = k \cdot C$$

бунда C – концентрация; k – эмпирик константа. Нефелометрия ёрдамида сувда эримайдиган, лекин барқарор суспензиялар ҳосил қилувчи моддаларнинг концентрациялари ўлчанади. Бу усуллар фақат кам эрийдиган муаллақ заррачалар (чўкма эмас) ҳосил бўлгандагина қуйидагича тасвирланиш мумкин:

$$\frac{I_s}{I_o} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} - \frac{NV^2}{\lambda^2 r^2 (1 + \cos^2 \beta)}$$

Бу ерда I_s – сочилган нур дастаси интенсивлиги, I_o – лойқа эритмага тушган нур дастасининг интенсивлиги, n_1 – муаллақ заррачаларнинг синдириш коэффициенти; n – муҳитнинг синдириш коэффициенти, n – берилган ҳаждаги заррачал сони, V – ёруғликни сочаётган шарсимон заррачанинг ҳажми, λ – тўлқин узунлиги, r – кузатувчигача ёки фотоэлементгача бўлган масофа, β – тушаётган ва сочилган нур дасталари орасидаги бурчак.

Тенгламадан кўринишича, нурни сочадиган заррачаларнинг ҳажми катта аҳамиятга эга. Шунинг учун ҳам аниқланадиган модда ва стандартнинг муаллақ заррачарини ҳосил қилиш шароити бир хил бўлиши керак.

Демак ёзиш мумкин:

Бу асосида

$$I_{\text{е}} = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} \frac{Nv^2}{\lambda^4 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right]$$

бунда n_1 ва n_2 тегишлича заррачалар ва мухитнинг нурни синдириш кўрсаткичи, N - нурни ёювчи заррачаларнинг умумий сони; v -айни заррачанинг ҳажми, тушувчи ёруғлик тўлқин узунлиги, λ — ёйилган нурни қабул қилувчи мосламагача бўлган масофа; β — тушувчи ватарқалувчи нурлар орасидаги бурчак.

Диаметрлари ўнлаб нанометрларда ўлчанувчи йирик заррачалар иштирокида Релей қонунига бўйсуниб бузилади. Аммо бу заррачалар ишлашда қийинчилик туғдирмайди, чунки интенсивликнинг концентрацияга боғлиқлиги даражалаш графиги ёрдамида аниқланади. Берилган системани текширишда синдириш кўрсаткичлари n_1 ва n_2 ўзгармас катталиқ бўлиб қолаверади, r ва β қийматлари эса асбобнинг тузилишига боғлиқ бўлади ва улар ҳам ўзгармайди. Бу ҳолда Релей тенгламаси қуйидагича ўзгаради:

$$I_{\text{е}} = KI_0 \frac{Nv^2}{\lambda^4}$$

K — мутаносиблик коэффициент.

Ушбу тенгламадан ёйилган нур оқимининг интенсивлиги дисперс заррачалар миқдори, яъни аниқланувчи модда концентрациясига мутаносиб, деган хулоса келиб чиқади. Ёйилган нур оқимининг интенсивлигига заррачаларнинг миқдоридан ташқари уларнинг ўлчамлари ҳам таъсир кўрсатади. $1/\lambda^4$ ёйилган ёруғлик интенсивлиги тўлқин узунлигининг қисқариши натижасида тез ортиб боришини кўрсатади. Агар текширилаётган суспензияга оқ нур туширилса қиска тўлқинлар анча кўпроқ тарқалиши натижасида тарқалган ёруғлик зангори бўлиб кўринади, ўтувчи ёруғлик эса қизғиш тусга эга бўлади.

Турбидиметрия дисперс системадан ўтган ёруғлик оқимининг интенсивлиги I ни ўлчашга асосланган. Турбидиметрик аниқлашларда ўтувчи ёруғлик оқимининг интенсивлигини қуйидаги тенглама ёрдамида топиш мумкин:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K$$

бунда: I_0 , I — тегишлича суспензияга тушувчи ва ундан ўтувчи ёруғлик оқимининг интенсивликлари.

Агар суспензиядаги ютувчи заррачалар концентрациясини C , заррачаларнинг ўртача диаметрини d , суспензиянинг табиатига ва ўлчаш усулига боғлиқ, константаларни K ҳамда α , тўлқин узунлигини λ , билан белгиласак, d , λ , K , ва α катталиклар ўзгармас бўлганда қуйидагини оламиз:

$$\lg \frac{I_0}{I} = Kl \cdot C$$

Шундай қилиб, турбидиметрия асосий тенгламасининг қуриниши Бугер-Ламберт-Бер тенгламасига ўхшаш бўлади:

$$I = I_0 \cdot 10^{-KlC}$$

K — моляр лойқалик коэффициент.

Тушувчи ёруғлик интенсивлигининг тарқалган ёруғлик интенсивлигига нисбати муаллақ заррачаларнинг концентрациясига мутаносиб бўлади:

$I/I_0 = K'C$ ни логарифмлагандан кейин

$$\lg I/I_0 = \lg K' + \lg C$$

$$A_{\text{кўр}} = -\lg C - \lg K'$$

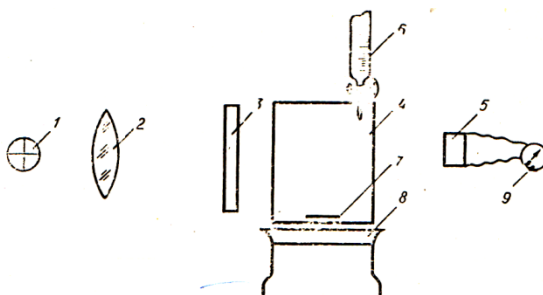
I/I_0 — C нинг функцияси координаталаридаги даражалаш графиги тўғри чизиқли бўлади.

Қўринма оптик зичлик $A_{\text{кўр}}$ концентрация ортиши билан камаяди, чунки концентрация ортиши билан ёруғликни тарқатувчи заррачалар сони ва тарқалган ёруғлик интенсивлиги ортади.

Фотонелефометрик ва фототурбидиметрик аниқлашларни ўтказишда аввал стандарт эритмалар сериясида аниқлаш натижалари бўйича даражалаш графиги тузилади, сўнгра текширилувчи эритма анализ қилинади ва график бўйича анализ қилинаётган модда концентрацияси топилади. Олинувчи суспензияларни барқарорлаштириш учун ҳимояловчи коллоид — крахмал, желатина ва бошқаларнинг эритмалари қўшилади.

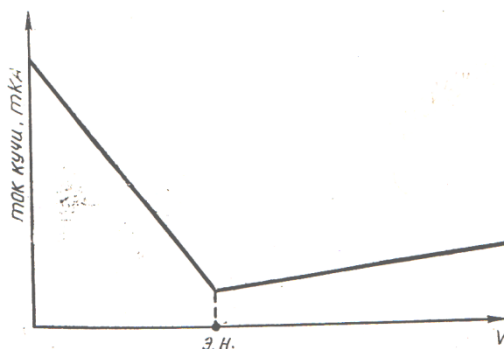
5.1. Фототурбидиметрик ва фотонелефометрик титрлаш

Бу усуллардан титрланувчи модда титрловчи модда билан лойқа ҳосил фойдаланиладиган ҳилларда фойдаланилади. Титрловчи модданинг (чўктирувчи) янги улушини қўшиш маълум миқдордаги чўкма ҳосил бўлишига олиб келади. Бунда эритманинг лойқалиги ортади ва эритма ёруғликни ютиши эквивалент нуктага етгунча ортиб боради. Эквивалентлик нуқдасидан кейин титрловчи моддадан қўшилганда лойқа яна ҳосил бўлмайди. Эритма суюлиши туфайли лойқалик даражаси пасаяди ва эритманинг ёруғликни ютиши ҳам камаёди. Максимал лойқалик за ёруғлик нурларини максимал ютиш эквивалентлик нуқтасига мос келади. Лойқалик даражаси ўзгариши махсус асбоблар — визуалёки фотоэлектрик турбидиметрлар воситасида кузатилади. Фототурбидиметрик титрлаш қурилмасининг схемаси 5.3 расмда келтирилган фотометрик титрлаш қурилмасини эслатади.



5.3 – расм. Фотометрик титрлаш қурилмасининг схемаси:

1 – ёруғлик манбаи; 2 – линза; 3 – ёруғлик фильтри; 4 – кювета;
5 – фотоэлемент; 6 – бюретка; 7 – магнит; 8 – магнитли аралаштиргич; 9 – гальванометр.



5. 4 – расм. Фото турбидиметрик титрлаш эгри чизиқлари.

Титирланувчи эритмани ёруғлик манбаи 1 билан фотоэлемент 5 оралиғига қўйилади. Лойқа ҳосил бўлган сари фотоэлементнинг ёритилиши ва тегишлича фототок кучи ҳам сусайиб боради, гальванометрнинг стрелкаси оғади. Эквивалентлик нуктасида фототок кучининг ўзгариши кузатилмайди.

Турбидиметрик титрлаш эгри чизиғи 5. 4 расмда кўрсатилган шаклга эга бўлади.

Агар фотоэлемент кювета тепасига ёруғлик манбаидан тушувчи ёруғлик нурига тик қилиб ўрнатилса, титрлаш бошлангунига қадар гальванометрнинг стрелкаси қимирламайди, бу эса фототок йўқлигидан далолат беради. Лойқа ҳосил бўлган сари чўкманинг заррачалари фото-элементга тушувчи нурни тарқата бошлайди ва гальванометр стрелкаси фотоэлектрик ток таъсирида силжий бошлайди. Эквивалентлик нукдасида гальванометр стрелкаси энг кўп оғади. Бундай титрлаш усули баъзан *фотонейфелометрик титрлаш* деб аталади.

5.2. Мавзунини мустаҳкамлаш учун саволлар.

1. Нефелометрия усули қандай принципга асосланган?
2. Рэлей тенгламаси нимани ифодалайди?
3. Турбидиметрия усулини таърифлаб беринг.
4. Турбидиметрия қонунининг математик ифодаси қандай?
5. Нефелометрик ва турбидиметриканиқлашлар қандай шароитларда олиб борилади?
6. Турбидиметрик ва нефелометрик аниқлашларда тажриба хатоси ва аниқлашнинг сезгирлиги қанақа?
7. Нефелометрия ва турбидиметрия усуллари ёрдамида қандай

моддаларнинг концентрацияси аниқланади?

8. Нефелометрия ва турбидиметрияда қулланиладиган асбоб қандай элементлардан тузилган?

9. ЛМФ-69 асбобининг принципиал схемасини чизинг.

10. ЛМФ-69 асбоби қандай тартибда ишлатилади?

11. Нефелометрия ва турбидиметрия усулларида моддаларнинг миқдори қандай аниқланади?

12. Нефелометрия ва турбидиметрия усуллариининг қандай афзалликлари ва камчиликлари бор?

13. Фотонепелометрик ва фототурбидиметрик титрлаш усулининг моҳияти нимада?

14. Нефелометрик ва турбидиметрик титрлаш эгри чизиклари қандай кўринишда бўлади?

15. Нефелометрия ва турбидиметрия усулининг асосий шартлари.

16. Фотонепелометрик ва турбидиметрик титрлаш усуллариининг бир-бирига нисбатан қандай афзаллик ва камчиликлари бор?

5.3. Нефелометрия анализ усулидан тест саволлари

1. Қандай эритмалар, нефелометрия усулида аниқланади?

- А) коллоид эритмалар Б) лойқа эритмалар
- В) шаффор эритмалар Г) рангли эритмалар
- Д) А ва Б жавобларига тегишли эритмалар

2. Қандай нурлар, нефелометрия усулида аниқланадилар?

- А) Кюветага тушган нурлар Б) Қайтарилган нурлар
- В) Ўтган нурлар Г) Ютилган нурлар
- Д) В ва Б жавобларига тегишли нурлар

3. Релейтенгламасидаги, қайси факторларга, қайтарилган нурлар боғлиқ?

- А) муҳит ва эритмани синдириш кўрсаткичларига
- Б) эритманинг концентрациясига

- В) заррачалар ҳажмига
- Г) тушган нурнинг тўлқин узунлигига
- Д) Қайд этилган ҳамма факторларга

4. Қандай эритмалар, нефелометрия усулида аниқланади?

- А) нейтралланиш реакцияси
- Б) оксидланиш-кайтарилиш реакцияси
- В) чўкма ҳосил қилиш реакцияси
- Г) комплекс ҳосил қилиш реакцияси
- Д) гидролизланиш реакцияси

5. Нефелометрия усули қайси олимнинг тенгламасига асосланган?

- А) Ньютон
- Б) Фарадей
- В) Илькович
- Г) Релей
- Д) Нернст

6. Қандай моддалар муаллақ ҳолдаги заррачаларни сақлаб туради?

- А) Катализаторлар
- Б) Стабилизаторлар
- В) Каогуляторлар
- Г) Пластификаторлар

7. Нефелометрия усули фотометрияга нисбатан қандай ютуққа эга?

- А) Юқори сезгирлиги
- Б) Танловчанлиги
- В) Аниқлиги
- Г) Асбобнинг соддалиги
- Д) Аниқлаш тезлиги

8. Нефелометрик усули, фотометрияга нисбатан камчилиги?

- А) Сезгирлиги паст
- Б) Танловчанлиги паст
- В) Аниқлиги паст
- Г) Аниқлаш тезлиги паст

Д) Кўлланилиши чегараланган

9. Электродит каогулятор, муаллақҳолдаги заррачаларга қандай таъсир этади?

- А) Аниқлаш вақтини тезлаштиради
- Б) Аниқлаш вақтини узайтиради
- В) Аниқлаш вақтини оширади
- Г) Чўкма ҳосил қилишга оборади

Д) Заррачаларни стабиллаштиради

10. Нефелометрияда концентрацияни хисоблаш учун қайси усули аниқ хисобланади?

А) Релей тенгламасидан фойдаланиб хисоблаш

Б) стандарт усули

В) даражали график усули

Г) қўшиш усули

Д) стандарт серия усули

11. Турбодиметрия усулида қандай нур ўрганилади?

А) Кюветада қайтган нур Б) Ютилган нур

В) Кюветага тушган нур Г) Кюветада чикқан (ўтган) нур

Д) Инфрақизил нур

12. Турбодиметрия усулида қандай реакциялардан фойдаланилади?

А) чўкма ҳосил қилиш реакцияси Б) нейтралланиш

В) оксидланиш–қайтарилиш

Г) комплекс ҳосил қилиш

Д) полимерланиш реакцияси

13. Турбодиметриядан нур ютиш асосий қонуни формуласида К-коэффициенти билан нима белгиланади?

А) мувозанат константаси

Б) реакция тезлиги константаси

В) гидролизланиш константаси

Г) моляр ютиш константаси

Д) моляр лойқаланиш константаси

14. Турбодиметрия усулида қандай асбоблар қўлланилади?

А) фотокориметрлар

Б) нефелометрлар

В) алангали

Г) рефрактометрлар.

Д) фотометрлар

15. Турбодиметрия аниқлаш усуллари фотокориметрия усуллари дани ютуғи?

А) юқори аниқлиги

Б) танловчанлиги

В) қўлланиш имконияти

Г) сезгирлиги

5. 4. Рефрактометрик анализ усуллари

Нур шаффоф бир жинсли моддаларнинг ажралиш чегарасидан ўтганида ёруғлик нурининг синишини ўрганиш рефрактометрия энг эски оптик усулардан хисобланиб, улар И. Ньютон, Л. Эйлер, М. В. Ломоносов ва бошқаларнинг ишларида баён қилинган эди.

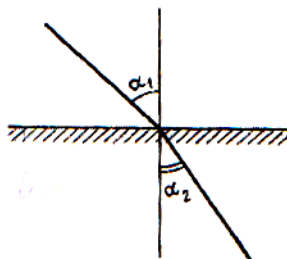
XIX асрнинг 80-йилларида рефрактометрлардан завод лабораторияларидаги амалий ишларда фойдаланила бошланди ва рефрактометрик усулларнинг аҳамияти жуда тез ортиб кетди. Рефрактометрик усул мураккаб аралашмаларни анализ қилиш, моддаларнинг хоссаларини текшириш ва кимёвий системалардаги ўзаро таъсирини ўрганиш усули сифатида ҳозирги вақтда ҳам ўз аҳамиятини сақлаб қолган.

Синдириш кўрсаткичи ва тўлиқ ички акс этиш қайтиши

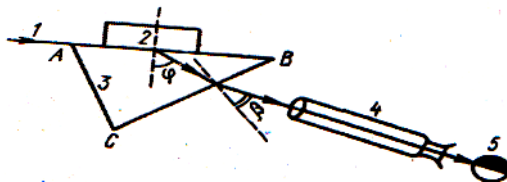
Ёруғлик нури иккита шаффоф муҳитнинг ажралиш чегарасига тушганида ёруғлик ажралиш сиртгидан қисман қайтади ва қисман бошқа муҳитда тарқалади. 5-расм. Нурнинг йўналиши иккинчи муҳитда синиш қонунига мувофиқ ўзгаради:

$$n_2 \text{ (нис)} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

n_2 (нис) катталиқ иккинчи муҳитнинг биринчи муҳитга нисбатан синдириш нисбий кўрсаткичи коэффиценти дейилади. Вакуумга нисбатан синдириш кўрсаткичи мутлоқ синдириш кўрсаткичи дейилади:



5. 5 – расм.



5. 6 – рефрактометрнинг принципиал схемаси.

$$n_{2(мут)} = \frac{\sin \alpha (вакум)}{\sin \alpha_2}$$

Синдириш кўрсаткичига модданинг физик-кимёвий хоссалари билан бир каторда кўпгина бошқа шароитлар ҳамтаъсир этади. Ёруғликнинг назарияси тўлқин назарияси синдириш кўрсаткичини ёруғликнинг вакуумдаги тезлиги c ҳамда берилган муҳитдаги тезлиги билан V_2 боғлайди:

$$n_2 = c/V_2$$

Синдириш кўрсаткичи тушаётган ёруғликнинг тўқин узунлигига, ҳароратга ва бошқа баъзи ташқи шароитларга боғлиқ бўлади. Ўлчаш олиб бориладиган ҳарорат ва ёруғликнинг тўлқин узунлиги символ (λ) ёнида кўрсатилади.

Маълумки, қутбланувчалик молекулаларнинг электр майдон таъсирида деформацияланиш кўрсаткичи ҳисобланади.

Синдириш кўрсаткичининг тушаётган ёруғлик тўлқини узунлигига боғлиқлиги дифракцион дисперсия ёки тўғридан-тўғридан дисперсия дейилади. Одатда икки хил тўлқин узунлиқдаги синдириш кўрсаткичларининг фарқи дисперсия ўлчови деб ҳисобланади. Дисперсиянинг масалан гомологик бирикмалар қаторида нисбий ўзгариши одатда синдириш кўрсаткичининг ўзгаришидан юқори бўлади.

5. 5. Синдириш кўрсаткичини аниқлаш асбоблари

Энг кўп ишлатиладиган асбобларда синдириш кўрсаткичини аниқлаш учун тўлиқ ички қайтиш бурчагини ўлчашдан фойдаланилади. Ўлчаш қурилмасининг принципиал схемаси 5. 6-расмда кўрсатилган. Асбобнинг асосий қисми синдириш кўрсаткичи аниқ маълум бўлган оптик шишалардан

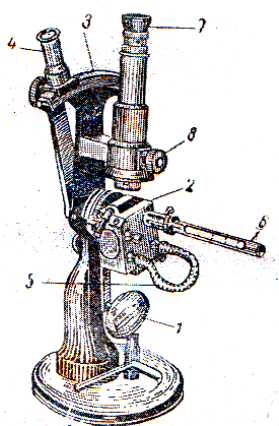
ясалган ўлчов призмаси 3 дир. Ёруғлик манбаи сифатида натрийли лампа ёки чизиксимон спектр ҳосил қиладиган газ зарядсизлантириш найи водородли, гелийли ёки симобли хизмат қилади. Аббе рефрактометрида оқмонохроматик эмас ёруғликда ёритилади, лекин сариқ нурларни ўзгаришсиз ўтказадиган Амичи призмаси туфайли бу асбобларда синдириш кўрсаткичи натрийнинг чизиғига тегишли бўлади, 5. 6-расм. Ёруғлик нури 1 ўлчов призмаси 3 нинг кириш чегараси АВ да бўладиган кювета 2 га тушади. Кириш кирраси текширилаётган суюқлик билан оптик контактда бўлади ва ажралиш чегараси бўлиб хизмат қилади, нур ана шу чегарада синади ва тулиқ ички қайтарилиши содир бўлади. Энг катта бурчакка $\sim \varphi_{\text{тўғри}}$ келадиган нур энг катта нур дейилади. Призманинг чиқиш кирраси ВС – ҳаво чегарасида сингандан кейин у ВС киррага нормал билан β бурчак ҳосил қилади. Агар бурчак $-\varphi_{\text{энг катта бурчакка}}$ яқин бўлса най 4нинг кўриш майдони 5 очик ёритилган ва ёпиқ ёритилмаган қисмларга бўлиниб қолади. Бу ҳолатда ўлчаш асбобининг ҳисоблаш қурилмаси бурчакнинг аниқ градуснинг ундан бир улушларича қийматини кўрсатади. Текширилаётган суюқликнинг кўрсаткичи n ушбу формуладан ҳисоблаб топилади:

$$n = \sin \alpha \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}$$

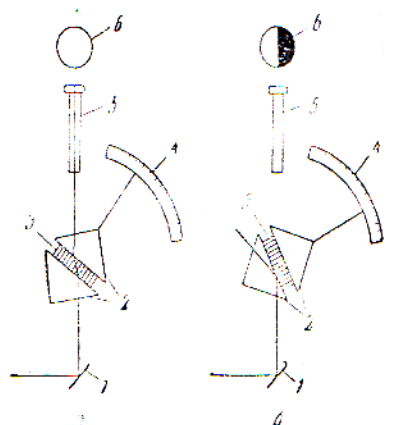
Бунда α – ўлчаш призманинг синдирувчи бурчаги, N – унинг синдириш кўрсаткичи.

5. 7 – расмда тасвирланган схема бўйича ўлчашларда $n < N$ шарт бажарилиши лозимлиги ўз-ўзидан тушунарлидир, чунки текширилаётган модданинг синдириш кўрсаткичи ўлчаш призмасининг синдириш кўрсаткичидан кам бўлиши керак. Табиийки, бу ҳол айна призма билан текшириш мумкин бўлган n қийматлари оралиғини чеклаб қуяди. Шу сабабли рефрактометр комплектига, одатда, синдириш кўрсаткичи қийматларининг турли ҳил диапазонида ишлашга имкон берадиган бир неча призма киради. Пульфрих ва Аббе рефрактометрларига ухшаш консрукцияли рефрактометрлар энг кўп ишлатилади Аббе рефрактометри.

Аббе рефрактометрнинг умумий кўриниши 5. 7- расмда кўрсатилган, ёруғлик нури кўзгу 1 дан призма 2 га тушади, бу призманинг иккита ярми бўлиб, улар орасига текширилидиган - модда қатлами жойлаштирилади. Призмани бориш йўли билан ёруғликнинг анализ қилинаётган модда сиртидан тўлиқ ички акс этишига қайтишига эришилади, бу окуляр 7да кузатилади. Призманинг бурилиш бурчаги шкала 3 дан аниқланади. Шкала кўрсатиши лупа 4 ёрдамида ҳисобланади. Ҳароратни ўзгармас ҳолда сақлаб туриш учун призманинг металл ғилофлари 2 ичига най дан сув юборилади, унинг ҳарорати термометр 6 билан назорат қилинади.



5. 7 – расм. Аббе рефрактометрнинг умумий кўриниши.
1 – кўзгу; 2 – призма; 3 – шкала; 4 – лупа; 5 – сув юбориш найи;
6 – термометр; 7 – окуляр; 8 – компенсатор.



5. 8 – расм. Аббе рефрактометрида ёруғлик нурининг ўтиш схемаси. 1 – кўзгу; 2 – призма; 3 – текширилатган модда қатлами;
4 – ҳисоблаш шкаласи; 5 – окуляр; 6 – окуляр майдони.

Пульфрих рефрактометриядан фарқ қилиб, Аббе рефрактометрини монохроматик эмас, балки оқ нур билан ёритиш мумкин. Бунда окуляр 7 да бўялган майдон чегараси ҳосил бўлади. Чегара аниқ билиниб турсин учун найнинг пастки қисмида турли томонга айланадиган иккита призмадан таркиб топган компенсатор 8 бўлади. Призманинг бурилиш бурчаги турлича бўлганда Аббе рефрактометрида ёруғлик нурининг ўтиш схемаси 5. 8-расмда кўрсатилган. Бу призмаларни буриш йўли билан майдоннинг зарурий равшанлиги таъминланади, бу ҳол ёруғлик дисперсияси текшириляётган модда билан призмаларда ўзаро тенг ва ишораси қарама-қарши бўлган пайтга тўғри келади. Дисперсия киймати дисперс сони

$$\gamma = \frac{n_D - 1}{n_F - n_C}$$

Компенсаторнинг бурилишидан махсус жадваллар ёрдамида аниқланади. Текшириляётган модданинг Аббе рефрактометридаги синдириш кўрсаткичи, одатда, бевосита шакладан ҳисоблаб топилади ёки махсус жадваллар ёрдамида аниқланади.

5. 6. Рефрактометрия амалиёти

Рефрактометрик анализ тажриба ўтказиш жихатдан жуда содда ва тешириляётган модданинг синдириш кўрсаткичи муҳитиникидан кескин фарқ қиладиган ҳолларда қўлланилади.

Бевосита рефрактометрик анализдан қандолатчилик саноати маҳсулотлари, сабзавот ва меваларнинг шарбатларидаги қуруқ моддаларни, шунингдек, клиник тиббий текширишларда қон зардобидagi оксилларнинг миқдорини аниқлашда ва баъзи бошқа ҳолларда кенг қўламда фойдаланилади. Спирт саноатида сувдаги спиртнинг миқдорини аниқлашда, пикнометрик анализ зичлиги бўйича билан биргаликда эса сувдаги турли спиртларнинг миқдорини аниқлашда ишлатилади.

Қандолатчилик саноати маҳсулотларидаги ва ўсимликлардаги ёғ миқдори, тошқўмир смоласида ва унинг маҳсулотларидаги феноллар ҳамда

асослар миқдори ҳам шу йўл билан аниқланади. Масалан, ёғни аниқлаш учун қандолатчилик саноати маҳсулотларига д. . . моноброми тали билан ишлов берилади. Синдириш кўрсаткичининг ўзгаришига сабаб ёғнинг фоиз ҳисобидаги миқдори /х/ ушбу формуладан ҳисоблаб топилади:

$$\chi = \frac{V_{pde}(n_e - n_i)}{m(n - n_i)} * 100$$

V — ишлов бериш учун олинган эритувчининг ҳажми мл;

de — ёғнинг зичлиги ёғнинг муайян нави учун ўзгармас миқдор g/cm^2

n_e — эритувчининг синдириш кўрсаткичи ўзгармас миқдор

n_i — ёғнинг синдириш кўрсаткичи муайян нави учун ўзгармас миқдор

n — эритманинг ёғажратиб олингандан кейинги синдириш кўрсаткичи;

m — аниқланаётган модда тортими, г.

Пиво пиширишни назорат қилишда арпадаги намлик ҳам шу усул билан аниқланади. Арпа тортими глицерин билан бирга эзилади ва намлик миқдори синдириш кўрсаткичининг ўзгаришига қараб аниқланади кўрсаткич арпадан ажралиб чиққан сувнинг глицеринни суюлтириш натижасида ўзгаради.

Намлик миқдори махсус жадвалларга қараб ҳисоблаб топилади.

Кўчилик ҳолларда синдириш кўрсаткичини аниқлашдан органикмоддаларни ўзаро таққошлаш учун фойдаланади. Масалан, бу кўрсаткич ёғлар, эфир мойлари ва бошқа органик моддаларнинг табиатини тавсифловчи мумкин кўрсаткич ҳисобланади. Бунда синдириш кўрсаткичидан бошқа физик-кимёвий хусусиятлар, масалан суюқланиш ҳарорати, зичлиги билан биргаликда кўпинча, турли моддалар аралашмаларини анализ қилиш учун фойдаланади.

Асосий рефрактометрик анализ усуллари.

Икки компонентли рефрактометрик анализ усуллари компонентли эритмаларда спиртларнинг, шакар, глицери кислоталар, тузлар ва қ. сувдаги эритмаларида таркибий қисмларни аниқлашнинг жуда кўп рефрактометрик усуллари ишлаб чиқилган. Компонентларнинг синдириш кўрсаткичлари айирмаси анча катта бўлса, анализ аниқлиги шунча юқори бўлади. Техника

жихатдан муҳим кўпгина аралашмаларнинг синдириш кўрсаткичлари махсус жадвалларга тўпланган бўлиб, улар рефрактометрик анализ ўтказишни осонлаштиради. Эритманинг концентрациясини аниқлаш учун, одатда даражаланган графиги қурилиш усулидан фойдаланилади, бунда график координаталарига синдирилган кўрсаткичи - эритманинг концентрацияси қўйилади.

Кимёвий ўзаро таъсирларни текширишга рефрактометрияни тадбиқ этишга доир ишлар шуни кўрсатадики, синдириш кўрсаткичини ўлашлар асосида фақат етарли даражада кучли ўзаро таъсирларининг аниқлаш мумкин, шу сабабли кимёвий жараёнларни текширишнинг рефрактометрик усули кенг тарқалмаган.

Рефрактометриянинг XX аср бошларида жадалривожланишини кўп даражада унинг кимёвий бирикмаларининг структура ва хоссаларини текширишга татбиқ этилганлиги билан боғлиқ.

5. 7. Поляриметрия

Қутбланиш текислигининг айланиш кристалл ҳолдаги кварцини текширишда Д. Араго (1811) ва эритмаларни текширишда Ж. Био (1815) томонидан кашф этилган эди. Айланиш бурчагини аниқлашга асосланган полириметрик ўлчашлар муҳим томонида эътироф этилган, саноатнинг турли тармоқларида, айниқса шакар саноатида анализ усуллари билан расмий тасдиқланган усуллардир.

Ёруқли қутбланиш текислигининг айланиши

Одатдаги табиий нурда ёруғлик йўналашга тик бўлган барча текисликларда ёруғлик тўлқинлари тебранади. Фақат битта текисликдагина тебранадиغان нур қутубланган нур, шу тебраниш содир бўладиган текислик эса тебранишлар текислиги дейилади. Шунга тик бўлган текислик қутбланиш текислиги дейилади. Баъзи кристаллар фақат битта муайян тебранишли нурига ўтказа олади. Бунда кристаллдан ўтган ёруғлик нури қутубланган бўлиб қолади. Қутбланиш текислигини ўзгартира оладиган моддалар оптик фаол моддалар, ўзгартира олмайдиغانлари — оптик нофаол моддалар дейилади. Қутубланган

ёруғлик оптик фаол моддадан ўтганида қутбланиш текислиги маълум бурчакка бурилади, бу бурчак қутбланиш текислигининг айланиш бурчаги дейилади.

Поляриметрик ўлчашлар учун асбоблар

Поляриметрик анализ учун мўлжалланган ҳар қандай асбобда поляриметрда поляризатор ва анализатор бўлиб, улар орасида анализ, қилинадиган эритмали най туради. Агар поляризатор билан анализатор уларнинг қутбланиш текислиги ўзаро параллел бўладиган қилиб ўрнатилган бўлса, у ҳолда анализ қилинадиган модда йўқлигида ёруғлик иккала қурилмадан қаршиликсиз ўтиб кетади ва кўриш пайида кузатилади. Агар анализ қилинадиган модда йўқлигида анализатор 90° га бурилса, яъни унинг қутбланиш текислиги поляризатор текислигига тик бўладиган қилиб жойлаштирилса, равшанки, қутблаган ёруғлик анализатор орқали ўтмайди. Бу қоронғулик ҳолатидир. Поляризатор билан анализатор орасига анализ қилинадиган оптик фаол эритма қўйилса кўриш пайтида ёруғлик пайдо бўлади. Яна қоронғуликка эришиш учун анализаторни анализ қилинадиган модда қутбланиш текислигининг айланиш бурчагига тенг бурчакка буриш зарур. Айланиш бурчагининг қийматини кўриш пайтининг ҳисоблаш бурилмасидан бевосита ўқиш мумкин.

Поляризатор ва анализатор сифатида, одатда, исланд штатидан CaCO_3 тайёрланадиган Николь призмасидан ёки тўғридан - тўғри Никольдан фойдаланилади. Ёритгич сифатида кўпинча натрийли лампа хизмат қилади. Поляриметрнинг оптик системасида "қоронғуликка" ўрнатиш аниқлигини оширадиган қурилма ҳам бўлади. Бу қурилма қўшимча Николь призмалари ёки бикварц пластинка дейиладиган пластинкалардан иборат бўлиши мумкин. Бикварц пластинкаси чапга ва ўнга айланттирувчи кварцдан иборат бўлиб, поляризатордан кейин анализ қилинадиган эритмали найдан олдин жойлаштирилади. Николлар ўзаро параллел бўлганда олдиндан қоронғуликка ўрнатишда анализ қилинадиган эритма йўқлигида бикварц пластинкаси кўриш найи майдонини яхлит кулранг– бинафша тусга киритади. Анализ қилинадиган эритманинг киритилиши кескин ранг эффекти ҳосил

қилади: майдонниги ярми қизил, иккинчи ярми эса — кўк бўлиб қолади. Анализаторни буриш йўли билан барча майдоннинг дастлабки кулранг-бинафша туси тикланади ва анализаторнинг бурилиш бурчагига қараб анализ қилинадиган эритма қутбланиш текислигини қанча бурчакка айлантирганлиги топилади.

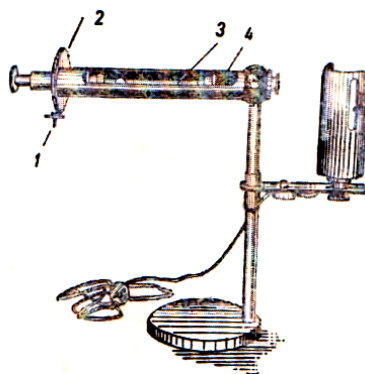
Поляриметрнинг яна бир ажойиб шаклўзгариши шакар эритмаларини анализ қилиш учун махсус ишлатиладиган сахариметр ҳисобланади. Ёритувчи сифатида натрийли лампа ёки бошқа монохроматик ёруғлик манбаи ишлатиладиган одатдаги поляриметрдан фарқ қилиб, сахариметрда шу мақсадда монохроматик бўлмаган оқ ёруғликдан фойдаланилади. Бундай ёритувчи ишлатиш кварц ва шакар эритмаларини айлантирувчи дисперсиялари тасодифан мос тушиши натижасида мумкин бўлди. Шакар эритмаси қутбланиш текислиги унга айлантиради. Сахариметрларда бундай айланиш ёруғлик нурига чапга айлантирадиган кварц масни киритиш йўли билан компенсацияланади. Кварц билан шакар эритмаси оптик айлантириш дисперсияларининг тенглиги туфайли компенсация барча тўлқин узунликларида содир бўлади, бу эса сахариметрларда ёритиш учун оқ ёруғликдан фойдаланишга имкон беради. Сахариметрда аниқлашда натижа жуда аниқ бўлади, чунки понанинг қалинлигини жуда аниқ ўлчаш мумкин. Чапга айлантирувчи понасимон иккита пластинка билан ўнга айлантирувчи ясси пластинкадан таркиб топган қурилма пона дейилади. Понанинг ҳолати, қанча, концентрация бирликларида ёки халқаро шакар градусларида S даражаланади. Юз шакар градусининг $100s$ қийматига най узунлиги 2дм бўлганда 200C, да 100мл эритма таркибида 26г бўладиган шакар эритмаси мувофиқ келади.

Турли тўлқин узунликларида қутбланиш текислигининг айланиши оптик айланиш дисперсияси спектрополяриметр ёрдамида текширилади, унинг ёритгичи, одатда, дисперсияловчи кварц призма ёрдамида берилган тутин узунликдаги монохроматик ёруғлик нурини ҳосил қилади.

Поляриметрлар ва спектрополяриметрларнинг энг янги конструкцияларида ёруғлик интенсивлигини ўлчаш учун фотоэлементлар ва фотокўпайтиргичлар ишлатилади, улар кўпинча электронли ёзувчи потенциометр билан уланган бўлади. Бу асбоблар спектрнинг кўз билан кўриб текшириб бўлмайдиган ультрабинафша қисмида текширишлар ўтказиш учун айниқса қимматлидир. Саноатда чиқарилган оддий сахариметр спектрополяриметрия принципада тузилган. Унинг умумий кўринишини 5. 9 – расмда кўрсатилган. Бу поляриметрда қиммат николлар ўрнига геарпатитдан (йоднинг органик бирикмаси) ясалган ва махсус ёруғлик фильтри билан таъминланган поляроидлар бўлади. Ёритгич сифатида электр лампадан, айланиш бурчаги катта (10° дан катта) бўлганда эса натрий оксидли горелкадан фойдаланилади. Бу асбоб билан ишлашда дастлаб нолинчи нуқта текширилади, бунинг учун лампа ўт олдирилади ва винт 1 ни бураш йўли билан майдоннинг бир текис ёритилишига эришилади; лимба ва Вернер (расмда кўринади) билан $0,05^\circ$ аниқликкача ҳисоблаш нолинчи нуқтанинг қийматини беради. Най 3 га текшириладиган эритма тўлдирилади ва унда ҳаво пуфакчалари қолмаганлигини кузатиб, нов 4 га жойлаштирилади, парда тусиқ билан бекитилади ва анализаторни буриб, майдоннинг бир меъёрга ёритилишига эришилади. Лимба ҳамда Верньер бўйича ҳисоб қилинади ва нолинчи нуқтани ҳисобга олган ҳолда қутбланиш текислигининг айланиш бурчаги аниқланади. Исталган турдаги поляриметр билан ишлашда оптик мувозанатда дастлаб бир томондан, сўнгра иккинчи томондан келиш ва бир неча ҳисоблашнинг ўртачасини олиш тавсия етилади.

Санотда чиқариладиган поляриметрлар шкаласи, кўпинча, бевосита текшириладиган моддаларнинг: шакар, ёғ, оксилва бошқа фоиз миқдорларида даражаланади; бунда поляриметрик найнинг узунлиги, модданинг тортими ва эритувчининг ҳажми қатъий стандартланган бўлиши лозим. Поляриметрик анализ

учун объектлар кўпчилик қўлларда махсус тайёргарликни талаб этмайди ва улар бевосита олингандан кейин фойдаланилиши мумкин.



5. 9–расм. Поляриметр, сахариметрнинг умумий кўриниши:
1 – винт; 2–лимб; 3 – поляриметрик най; 4 – нов.

Агар модда учун қутбланиш текислигининг солиштирма айланиши ўзгармас микдорда бўлса у ҳолда қутбланиш текислигининг айланиш бурчаги β аниқланади ва қуйидаги формуладан фойдаланиб, концентрация C ҳисоблаб топилади. Агар илгари $C = \frac{\beta}{l\alpha}$ кўрсатилгандек, концентрацияга боғлиқ бўлса у ҳолда қутбланиш текислигининг айланиш бурчагини аниқлаб, даражалаш эгри чизиқлари ёки махсус жадваллардан концентрация топилади.

Амалий ишлар.

Эритмадаги шакар концентрациясини аниқлаш

Асбоб-жиҳозлар.

Ёритгичли ҳар қандай поляриметр, 100 мл сиғимли ўлчов колбаси.

Аниқлашга таёриланиш

Даражаланган эгри чизигини яшаш. Шакарнинг 10, 20 ва 30 г тортимлари 100 мл ли ўлчов колбаларида дистилланган сувда эритилади. Поляриметрнинг ёритгичи ишга туширилади, у объектнинг максимал ёритилиш равшанлигига мос келтирилади ва пона ёки анализаторни суриб, оптик майдонларнинг мувозанатига эришилади, нолинчи нуқта ҳисоблаб топилади.

Агар оптик мувозанатга эриши қийин бўлса ёки нолинчи нуқта анчагина силжиган бўлса, у ҳолда раҳбарга мурожаат қилиш керак. Шундан кейин поляриметрик най шакарнинг 10% ли озроқ эритмаси билан 2 марта чайилади ва сўнгра унга эритма тўлдиради. Тўлдириш вақтида найда ҳаво пуфакчалари қолмаслиги кузатиб турилади. Поляриметрик найни бураб асбобга ўрнатилади

ва оптик майдонларнинг мувозанатига эришилади. Асбобнинг конструкциясига қараб пона шкаласи ёки анализаторнинг бурилиш бурчагидан ҳисоб қилинади. Пона ёки анализатор шкала бўйича бир оз илгари сурилади ва орқага қайтиб, иккинчи марта оптик мувозанатга эришилади. Иккинчи марта ҳисоб қилинади. Поляриметрик най олиб қўйилади ва нолинчи нуқта текширилади. Агар у дастлаб белгиланганидан фарқ қилса, раҳбарга мурожаат қилиш лозим. Шундан кейин полриметрик най вертикал ўқи атрофида 180° га бурилади ва аниқлаш такрорланади. Бошқача концентрацияли эритмалар ҳам худди шундай анализ қилинади. Иш тугагандан кейин ҳар қайси эритма учун β нинг ўртача қиймати, анализлаш хатоси f ўртача квадратик хато ҳисоблаб топилади ва коэффициент аниқланади:

$$K = \frac{c}{\beta_{\text{урт}}}.$$

Олинган маълумотлар жадвалга ёзилади ва сўнгра даражалаш эгри чизиғи ясалади, бунинг учун бир ўққа фоиз ҳисобидаги концентрация, иккинчи ўққа β қийматлари қўйилади.

Аниқлашнинг бориши

Раҳбардан номаълум концентрацияли эритма олинади ва юқорида баён қилинганидек, унинг учун поляриметр шкаласидаги кўрсаткич топилади. Бир неча ҳисоблашлардан ўртачаси олинади ва даражалаш эгри чизиғидан эритманинг концентрацияси топилади.

5. 8. Люминесцент анализ

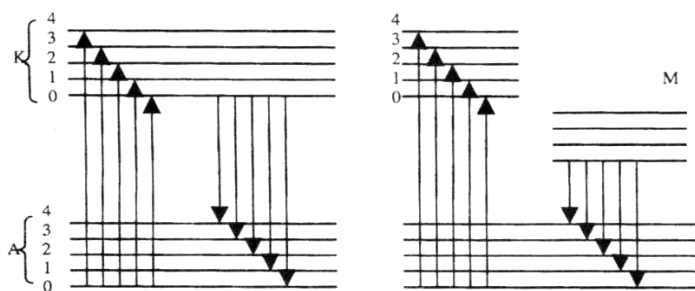
Моддалар, атомлар, молекуляр ёки ионланиш турли хил кузатувчи омиллар таъсиридан шуълаланиш хоссасига люминесцент дейилади. Бундай шуълаланиш 10^{-10} сек ва ундан зиёд бўлиши керак. Люминесцентсиянинг икки тури: дискрет (айрим) заррачаларнинг шуълаланиши рекомбинатцион шуълаланиши мавжуд. Дискрет заррачаларнинг шуълаланишида нурланиш марказини ташкил этадиган фақат битта заррача қатнашади. Шу заррача энергия ютувчи ва шуълаланувчи вазифасини бажаради. Рекомбинатцион шуълаланишда нур ютувчи заррачалар шуълаланмасдан бошқа заррачалар шуълаланади. Люминесцентсияни юзага келтирувчи омилларга кўра

люминесценция куйидаги турларга бўлинади. Агар шуълаланиш ультрабинафша ва кўринадиган спектр соҳаларига тўғри келадиган нурлар таъсиридан юзага келса, бундай люминесценцияга фотолюминесценция ёки флуоресценция дейилади. Шуълаланиш катот нурлари таъсиридан юзага келса, бундай люминесценцияга катодолюминесценция дейилади. Рентген нурлари таъсиридан шуълаланишга рентгенолюминесценция, иситиш натижасида юзага келадиган шуълаланишга катодолюминесценция, кимёвий реакция энергияси туфайли юзага келадиган шуълаланишга хемилюминесценция дейилади. Люминесценциянинг булардан ташқари бошқа турлари ҳам мавжуд. Жумладан, шуълаланиш давомийлигига (давом этиш вақтига) кўра фосфорисенция ва флуоресценциялар фарқланади. Фосфорисенция кузатиш манбаси олингандан кейин ҳам модданинг муайян вақт шуълаланиб туриши билан, флуоресценция кузатиш манбаси олингандан сўнг модда шуълаланишнинг тўхташи билан боғлиқ. Люминесценциянинг юзага келиши соддалаштирилган ҳолда чизма тасвирланган.

5.10 – расмдаги А – қўзғатилмаган асосий (0, 1, 2, 3, 4 тебраниш поғоначлари билан) ҳолат; Қ – қўзғатилган (0, 1, 2, 3, 4 тебраниш поғоначлари билан) ҳолат; М – барқарорлиги камроқ (метастабил) ҳолат.

Вертикал стрелкалар ташқаридан нур ютгандаги (юқорига қараган) ва шуълалангандаги (пастга қараган) электрон ўтишлар; стрелкаларнинг узунлиги нур частотасига мутаносиб, A_0 поғонадан K_0, K_1, K_2, K_3, K_4 поғоначаларга ўтишдан нурни ютиш билан боғлиқ. Нур энергияси ютилгандан сўнг $10^{-8} - 10^{-5}$ сек давомида электронлар тебраниш поғоначаларида қайта тақсимланади ва K_0, K_1, K_2, K_3, K_4 поғоначаларнинг энг эҳтимоллигидан A_0, A_1, A_2, A_3, A_4 поғоналарга ўтишда нур чиқаради (а) чизмада (б) дискрет заррачаларнинг мустақил равишда узок шуълаланиш механизми тасвирланган. Бу электроннинг метастабил ҳолатдан қўзғатилган Қ ҳолатга ўтиши мумкин бўлмаган ҳолларда содир бўлади. Бу ҳолда спектрнинг тўлқин узунлиги узунроқ соҳага силжийди, чунки ҳосил бўлувчи шуълаланишнинг квантлари чизмадагидан (а) камдир...

5.10. расм



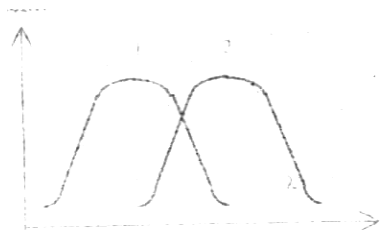
5.10 – расм. Люминесцент шуълаланиш юзага келишининг соддалаштирилган схемаси.

Аналитик кимёда кўпинча фотолюминесценция ва хемилюминесценция қўланилади. Биз қуйида, асосан, шу усулларни қараб чиқамиз.

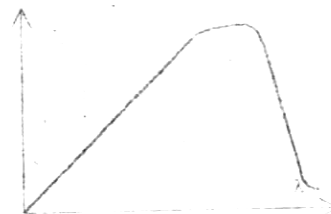
Фотолюминесценцияда модданинг бевосита шуълаланиши ва уни шуълаланадиган ҳолатга ўтказиш билан боғлиқ бўлган икки усул қўланилади. Люминесценциянинг иккинчи гуруҳ усуллари фотометрик анализга анча яқин. Битта элементни аниқлаш учун бир реакциянинг ўзи фотометрияда ҳам, люминесценцияда ҳам қўлланилиши мумкин. Ҳар иккала ҳолда ҳам ҳосил бўладиган бирикма нурни кўп ютадиган бўлиши керак. Агар фотометрик усулларда, биз юқорида кўриб ўтганимиздай, ўтган нур интенсивлиги камайса, люминесценцияда шу ютилган нурнинг талайгина қисми ёруғлик шаклида ажралиши керак. Бундай ҳоллар анча кам учрайди, шу боис люминесцент реакциялар фотометрик реакциялардан кам сонлидир. Люминесцент усулларнинг сезувчанлиги фотометрик усулларникидан юқори бўлганлиги учун бу усулларни қўллаш кенг ривожланиб бормоқда. Люминесценцияда кўзғатиш энергиясининг бир қисми иссиқлик шаклида йўқолади. Шунинг учун ҳам унинг унинг квантлари энергияси ютилган кўзғатувчи энергиядан кам бўлади. Демак, ютилган нурнинг тўлқин узунлигидан чиқарилаётган нурнинг тўлқин узунлиги ҳамаша катта бўлади.

5.11 – расмда тасвирланган боғлиқлик Стокс Ломмел қонунлари билан қуйидагича тасвирланади: люминесцент спектр доимо ютилиши спектрлардан ўнгроққа силжиган бўлиб, кўпчилик воддалар учун бу спектрлар кўзгу симметрияси шаклида бўлади (Левшин қонунлари). Ютилиш ва шуълаланиш спектрлари максимумлари орасидаги масофа Стокс силжиши дейилади. Стокс

силжиши қанча катта бўлса, қўзғатиш спектрини ажратиш ва бинобарин, люминестент шуълаланишга унинг тасирини (“фон”) йўқотиш шунча осон бўлади. Люминестентсия қўзғатувчи нур суюқликнинг сирти, кюветанинг деворлари ва эритмадаги турли заррачалар томонидан сочиб юборилади.



5.11 – расм. Ютилиш (1) ва люмисценция (2) спектрларнинг тўлқин узунликлари қўзғатувчи нурузунлигига боғлиқ



5.12 – расм. Люмисценция энергетик унумининг қўзғатувчи тўлқин

5. 9. Люминеценциянинг квант ва энергетик усуллари.

Люминеценциянинг энг муҳим қонунияти қўзғатувчи электромагнит нурлар интенсивлиги билан люминесцент шуълаланиш интенсивлигининг боғлиқлигидир. Люминестент нур, энергиясининг (E_1) ютилган нур энергиясига (E_k) нисбати люминеценциянинг энергетик унумини:

$$B_e = \frac{E_1}{E_k}$$

Шуълаланувчи квантлар сонининг (N_1) ютилган квантлар (N_k) сонига нисбати люминеценциянинг квант унуми :

$$B_{kv} = \frac{N_1}{N_k}$$

ташқил этади. Люминеценциянинг энергетик ва квант унумлари ютилган нурнинг қанча қисми люминесцент энергия айланганлигини кўрсатади. Бу қийматлар ўзаро қуйидагича боғланган:

$$B_e = \frac{E_1}{E_k} = \frac{h\nu_1 N_1}{h\nu_k N_k} = \frac{\nu_1}{\nu_k} B_{kv} = \frac{\lambda_k}{\lambda_1}$$

С. И. Вавилов люминесценция энергетик унуми билан уни ҳосил қилувчи қўзғатувчи нурнинг тўлқин узунликлари орасидаги боғланишни ўрганиб, қуйидаги қонунни таърифлади: «Ютилиш спектрининг киска

тўлқинли қисми таъсиридан люминесценция қўзғатганда, унинг энергетик унуми қўзғатувчи нурнинг тўлқин узунлигига мутаносиб равишда ўсади, сўнгра ютилиш спектри тўлқин узунлигининг ўсишига карамасдан, муайян спектрал ораликда люминесценцияунуми ўзгармайди, кейин ютилиш ва чиқариш спектрларининг устма-уст тушиш соҳасида кескин камаяди» ^У^чизма). Шундай қилиб, спектрнинг муайян соҳасида люминесценциянинг квант унуми тўлқин узунлигига боғлиқ эмас. Бошқача қилиб айтганда, люминесценция молекуланинг энергетик поғоналари тўпламига боғлиқ бўлиб, молекулани қўзға тишда айнан қайси ёруғлик квантлари қатнашганига боғлиқ эмас. Шунинг учун ҳам, кўпинча, спектрнинг катта энергияга эга бўлган ультрабинафша соҳаси ишлатилади. Бутабийки, энергиянинг ёруғликка эмас, иссиқликка айланадиганулушини қўпайтиради. Аналитик мақсадларда бу аҳамиятга эга эмаслиги учун анализга амалдاتا ёрқурсатмайди. Люминесценциянинг квант унуми усулнинг сезувчанлигини ифодалайди. Квант унум қанча катта бўлса, усулнинг сезувчанлиги шунча юқори бўлади.

Люминесценциянинг интенсивлиги шуълаланувчи заррачалар сонига мутаносибдир:

$$J = X \cdot N_1 = X B_1 N_4$$

бу ерда x - мутаносиблик коэффициенти. Ютилган квантлар сони ютилган нур интенсивлигига мутаносиб:

$$N_k = X^1 (J_0 - J)$$

бу ерда x^1 - мутаносиблик коэффициенти. Ушбу тенгламага интенсивликнинг Бугер-Ламберт-Бер қонунидаги ифодасини қўйиб: тенгламани олиш мумкин. Бу тенгламадаги қийматни юқоридаги тенгламага қўйсак:

$$N_k = X^1 J_0 (1 - 10^{-Kl})$$

ҳосил бўлади. Тегишли ўзгартиришлардан кейин эса 10^2 бўлганда: тенгламани олиш мумкин. Бу тенгламадаги барча ўзгармас қийматларни K билан белгиласак:

$$I_1 = X B_1 N_k ; J_1 = K \cdot C$$

хосил бўлади. Бундан, люминесценциянинг квант унуми, қўзгатувчи нурнинг интенсивлиги, ютиш катлами ва бошқалар доимий бўлганда, люминесценциянинг интенсивлиги модданинг концентрациясига мутаносиб бўлиши равшан. Бу тенглама кичик концентрациялар учун ҳақлидир.

Люминесценциянинг сўниши. Турли омиллар таъсиридан модда чиқарадиган шуълаланиш интенсивлиги камаяди. Бундай ходисага люминесценциянинг сўниши дейилади. Эритмалар концентрациялари ошганда люминесценция олдин ошади, муайян қийматдан сўнг тўғри чизиқли ошиш кузатилмайди, катта концентрацияларда эса у кескин камаяди. Бундай ҳол люминесценциянинг концентрацией сўниши дейилади. С. И. Вавилов люминесценциянинг сўнишини икки турга ажратди. Люминесценция сўнишининг биринчи турига хатто молекулалар қўзғатилмаган ҳолатда бўлганда ҳам унинг ички қайта гурухланиши киради. Бундай ҳолда люминесценциянинг сўниши шуълаланишнинг давомийлиги билан боғлиқ бўлмасдан, у кимёвий реакциялар натижасида шуълаланувчи модданинг шуълаланмайдиган моддага айланиши билан боғлиқ. Бунда ютилиш ва люминесценция спектрларининг ўзгаришини кўрамиз Люминесценциянта иккинчи тур сўнишида ютилиш ва люминесценция спектрлари ўзгармайди. Иккинчи тур сўниш ташки таъсирлар оқибатида янги модда хосил бўлиши билан юзага келади. Кўпчилик ҳолларда, люминесценция сўнишининг сабаблари маълум эмас. Люминесценциянинг сўнишига концентрациядан ташқари, ҳарорат, рН ва бошқалар таъсир қилиши мумкин.

5.10. Сифатий ва миқдорий люминесцент анализ.

Айрим органик (самарий, европий, гадолиний, тербий, диспрозий, таллий (I), қалай (II), сурьма(III) кўрғошин (II), висмут (III), индий (III) ва органик (вазелин мойи, парафин, канифоль, тозаланган асфальт ва бошқа) моддалар шуълаланиш хоссасигага ега. Бундай моддаларни ўз люминесценцияси асосида топиш мумкин. Шуълаланмайдиган моддаларни турли хил реакциялар ёрдамида шуълаланадиган бирикмаларга айлантириб

аниқлайдилар. Сифатий люминесцент анализ учун люминесценциянинг сўнишидан фойдаланиш ҳам мумкин. Масалан аниқланадиган модда бирор модданинг люминесценциясини сўндирса, бу сифатий кўрсаткич сифатида ишлатилиши мумкин. Шуълаланмайдиган моддаларни шуълалантириш учун уларга активаторлар (кристаллофосфорлар) қўшилади. Кристаллофосфорлар шуъласининг интенсивлиги бўйича киришмаларни топиш мумкин. Кўпчилик холларда моддаларни топиш учун уларни шуъласини визуал кузатиш етарли. Агар аралашмалар текшириляётган бўлса, шуъла светофилътрдан ўтказилади.

Микдорий люминесцент анализда

$$I_l = Kc$$

боғланишдан фойдаланилади. Текшириладиган моддани шуълаланувчи моддага айлантирганда, унинг тўлиғича шу шаклга ўтказилишига эътибор берилиши керак. Люминесценциянинг интенсивлигиини визуал флуориметрлар ёрдамида ўлчаш мумкин.

5.11. Хемилюминесценция. Кимёвий реакция энергияси натижасида молекула ва атомларнинг шуълаланиш ходисасига хемилюминесценция дейилади. Кўпгина экзотермик реакцияларда иссиқлик энергияси билан бир каторда ёруғлик энергияси ҳам ажралади. Бу ходиса хемилюминесцент аниқлашларнинг негизига қўйилган. Ажраладиган энергия 170 кЖ/мол дан зиёд бўлганда хемилюминесценция кузатилади. Хемилюминесцент реакцияни схематик тарзда куйидагича тасвирлаш мумкин:



Ушбу реакция билан бир вақтда нурланишсиз $C^* \rightarrow C$

жараён ҳам кузатилади. Хемилюминесценциянинг интенсивлиги хемилюминесцент реакциянинг тезлигига (v) боғлиқ:

$$I = \eta v \text{ ёки } \frac{d\Sigma(h\nu)}{d\tau} = 6,02 \cdot 10^{23} \eta \frac{dc}{d\tau}.$$

Бу тенгламадаги мутаносиблик коэффициентига η хемилюминесценциянинг квант унумини ташкил этади:

$$\eta = \frac{N_l}{N_o},$$

бу ерда N_0 шуълаланувчининг умумий молекулалари сони, n нинг максимал қиймати айрим биокимёвий реакциялар учун 1 га яқинлашса-да, кўпчилик бошқа ҳолларда, у бир неча ўн фойиздан ошмайди. Хемилюминесцент реакцияларнинг механизми жуда мураккаб, уларда комплексланиш, каталитик ва радикал реакцияларнинг аҳамияти катта. Хемилюминесцент реакциялардан оксидланишқайтарилиш, комплексланиш реакциялари ва қўзғатилган молекулаларни ўрганишда фойдаланилади. Бу усул 10^{-10} - 10^{-4} г/мл миқдордаги моддаларни 5 мл эритмадан аниқлаш имконини беради. Бу усулнинг аниқлиги юқори, у тезкор ва содда усулдир.

5.12. Мавзуни мустахкамлаш учун саволлар.

1. Нефелометрия усулининг моҳияти, аналитик имкониятлари қандай?
2. Турбнаиметрия усулининг моҳияти, аналитик имкониятлари қандай?
3. Люминецент анализ нимага асосланади?
4. Фосфориценция ва флуорисценция нима?
5. Люминесценциянинг қандай турларини биласиз?
6. Фотолюминесценция нимага асосланади? Люминецент шулаланиш ҳосил бўлишини тушунтиринг?
7. Люминесценциянинг энергетик ва квант уиумлари нима ва улар орасида боғланнш мавжуд?
8. Стокс-Ломмель ва Левшин коидаларининг моҳияти нима?
9. Вавилов қонунинингаҳамиятини тушунтиринг?
10. Сифатий ва миқдорий люминесцент анализни упсазиш нималарга асосланган?
11. Флуориметрия усули қандай усул?
12. Хемилюминесценциянинг моҳияти нимада, у қаерларда қўлланилади?
13. Хемилюминесцент шуълаланиш қандай пайдо бўлади?

14. Ҳажмлари 100 мл бўлган иккита ўлчов колбасига таркибида чис бўлган В мл оқава сув солинди. Уларга зарур миқдорли аммиак, водород рубенид кислота қўшилди. Колбалардан бирича мис сульфатнинг стандарт ($T_{CuCO_4}=0,0012$) эритмасидан 10 мл солинди ва колбалардаги эритмалар ҳажми 100 мл гача етлазилди. Эритмаларни филтрлагандан сўнг уларни оптик зичликлари ўлчанди. Оқава сувдаги миснинг концентрациясини қуйидаги қийматлар асосида аниқланг:

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI
V, мл	110	220	330	440	445	550
A,	00, 24	00, 27	00, 3	00, 42	00, 47	00, 56
A,	00, 38	00, 43	00, 47	00, 56	00, 6	00, 68

15. 0,2134 г массали пулат намунаси сульфат ва нитрат кислоталарда эритилди. Эритманинг ҳажми 100 мл га етказлади. Шу эритмадан 25 мл олиниб, унга водород пероксид ва фосфат кислота қўшилди. Сунгра эритманинг ҳажми 50 мл га етказилди ва оптик зичлик ўлчанганда у 0,24 га тенг бўлди. Шу эритманинг иккинчи 25 мл улушига таркибида 0,1932 мг титан бўлган еритма, водород пероксид ва фосфат кислоталар етарли миқдорларда қўшилди. Эритманинг ҳажми 50 мл етказгандан унинг оптик зичлиги ўлчанганда, у 0,52 эканлиги маълум бўлди. Пулатдаги титаннинг масса улушини топинг.

16. Темир (III) ни Na-ЭДТА нинг 0.1 Н эритмаси билан $pX=2,4$ бўлганда фотометрик титрлаш натижасида қуйидагилар олинган бўлса, эритмадаги темирни аниқланг.

V, мл	0	2	4	6	8
A,	0,71	0,45	0,19	0	0

5.13. Масс-спектрометрия

Масс-спектрометрия усулида текшириладиган модда буғ ҳолига ўтказилади ва ундан ионлар ҳосил қилинади. Ҳосил бўладиган ионлар кўпинча

мусбат зарядли бўлади. Ионларни улар массасининг (m) зарядига (q) нисбати бўйича бир-биридан ажратиш мумкин. Ионнинг заряди бирга тенг бўлса, m/z қиймати унинг массасига тенг бўлади. Ушбу қиймат массанинг углерод бирлигидаги масса сони деб юритилади. Ажратилган ионлар m/z қийматларига кўра ион қабул этгич ёрдамида қайд қилинади, натижада тегишли спектр ҳосил бўлади. Спектрдаги сигналларнинг ўрни m/z қийматга, уларнинг интенсивлиги эса ионнинг частотасига тўғри келади. Бу сигналлар чўққилар деб аталади.

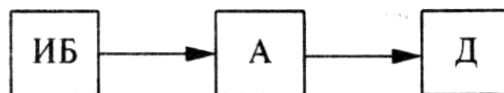
Масс-спектрометрия усули бугимон ҳолатга ўтадиган барча элемент ва моддаларни анализ қилиш учун ишлатилади. Аноорганик бирикмалар ва элементлар анализи, кўпинча, моддалар таркибидаги изотопларни аниқлашга, органик моддалар анализи эса моддаларни идентификациялаш ва уларнинг структурасини аниқлашга қаратилади.

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

Нисбатан мураккаб бирикмаларнинг таркибий қисмлари, ҳар хил тузилмаларини ҳамла уларнинг бир қатор физик-кимёвий хоссаларини аниқлашда массспектрометрия усулининг аҳамияти бекиес. Унинг воситасида ўрганиладиган моддани муайян физик омили таъсирида, даставвал, ионларга ажратиб, сунгра уларнинг массаси, аниқроғи, зарядли заррача массасининг зарядига нисбати қийматлари топилади. Шу билан бирга, яна ўрганилаётган ҳар қандай янги синтез қилинган ёки табиатан номуайян, яна таркиб-тузидмаси. унинг ионланиш потенциали ва бир қатор бошқа физик-кимёвий кўрсаткичлари ҳам ишқиданилади.

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

Мазкур усулнинг асл моқиятини жуда қисқа қилиб таърифланса, «ионлар массаси спектрларини олиш усули» дейиш мумкин. Масс-спектрометр асбоби асосан 3 қисмдан иборат бўлиб, уни схематик тарзда, 5.13-расмда кўрсатилгандек, тасвирлаш мумкин:



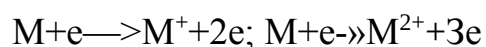
5.13 – расм. Масс-спектрометрнинг схематик таркиб-тузилмаси:

ИБ-ионланиш бўлими, А-анализатор ва Д-детектор.

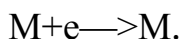
Хуллас, масс-спектрометр усулининг асосий вазифаси модда ионлари массаси ва заряди қийматлари бўйича спектрограмма олишдан иборат экан.

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

Масс-спектрометрии анализ асослари. Текшириладиган модда молекулалари (ёки атомлари) тезлаштирилган электронлар дастаси билан бомбардимон қилинганда, улардан битга ёки иккита электрон уриб чиқарилади:

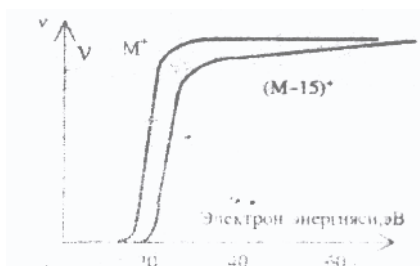


ёки уларга электрон бирикади:

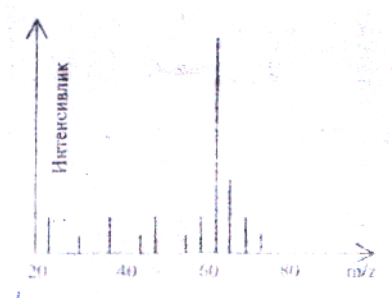


Бунинг натижасида молекуляр ионлар деб аталадиган ионлар ҳосил бўлади. Кўпинча, бомбардимон натижасида битга электрон уриб чиқарилади. Иккита электроннинг уриб чиқарилиш коллари ҳам, оз бўлса-да, учрайди, лекин манфий зарядланган ионларнинг ҳосил бўлиши жуда кам (~0, 1 %) кузатилади. Кейинги йилларда манфий зарядланган ионларни аниқлаш учун электронни ушлаш масс-спектрометрия усули яратилди.

Шуни ҳам айтиш керакки, анализ қилинадиган модда молекуласидан электрон уриб чиқаришга мўлжалланган электроннинг кинетик энергияси ҳеч бўлмаганда тегишли молекуланинг ионизация потенциалига тенг бўлиши керак. Бу қиймат кўпинча 8-15 эВ ни ташкил этади. Аммо ароматик бирикмаларни ионлаштириш учун улардаги электронларни камроқ энергияли электрон ёрдамида ҳам уриб чиқариш мумкин. бироқ, алифатик бирикмаларладаги о боғларнинг электронларнинг уриб чиқариш учун катта энергия талаб қилади. Тукнашадиган электронларнинг энергияси қанча катта бўлса, молекул ионлар ҳосил бўлиш унуми шунча юқори бўлади. Бироқ жуда катта энергияли электронлар билан бомбардимон қилшнинг хавфли жўхатлар ҳам бор. Тукнашадиган электронларнинг энергияси жуда катта бўлса, улар молекулаи кўплаб парчаларга бўлиб юбориши мумкин. Молекуляр ва парчаланган ионлар ҳосил бўлиши учун сарфланган энергиянинг энг кам миқдорида пайдо бўлиш потенциаллари дейилади. Бу потенциал ионизация потенциалидан узилаётган боғланишнинг диссоциация энергияси қийматига тенг. миқдор катта бўлиши керак (5.14 – расм). Чизмада ацетон молекуласи ва парчаланган ионлар ҳосил бўлиш частотасининг электронлар энергиясига боғлиқлиги келтирилган. Чизмадан қурилишича, ацетоннинг молекуляр ионлари ўзининг энг катта частотаси қийматига 30 эВ энергияда зоришади. Ацетон молекуласи қучли бомбардимон натижасида $\text{CX}_3\text{-CO-}$ ва -CX_3 парчаларига бўлинади Агар ионизация потенциал»10 эВ бўлса, метил радикали $(\text{M}=15)^+$ ўтиб чиқарилгандан кейин парчаланган ионнинг $(\text{M}-15)^+$ пайдо бўлиш потенциал»* иони заҳия потенциалидан тахминан 2 эВ катта бўлади.

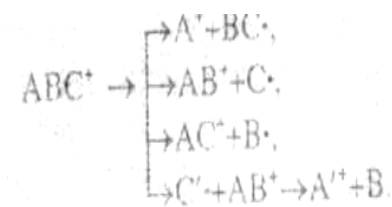


5.14 – расм. Ацетон молекулалари



5.15 – расм. Бомбардимон молекулалар

Бомбардимон натижасида молекуляр ионнинг бир неча парчалари ёки уларнинг турли хил кўринишлари ҳосил бўлиши шу жумладан, парчалардан бири радикал бўлиши ҳам мумкин. Агар ABC молекуляр ионнинг парчаланишини караб чиқсак, парчаланиш натижасида қуйидаги маҳсулотлар ҳосил бўлиши мумкин:



Бу мисолдан кўринишича, парчаланиш натижасида бир ион (A^+ , AB^+ , AC^+) ва бир радикал ($BC^{\cdot}$, $C^{\cdot}$, $B^{\cdot}$), енгил ион (A_4^+), енгил радикал ($C_4^{\cdot}$) ва нейтрал молекула (B) ҳосил бўлиши мумкин.

Масс-спектрлар, одатда, тўғричициқли спектрлардан иборат бўлиб, спектрдаги чўккнларнинг интенсивлиги ҳосил бўлувчи ионларнинг частотасига, ўз навбатида, бу частота текшириладиган моддаларнинг парциал босимига муганосибдир. Частота ионларнинг ҳосил бўлиши ва парчаланиши натижасидаги энергетик нисбатлар билан белгиланади. Шунинг учун ҳам чўккиларнинг интенсивлиги структур анализни ўтказишда муҳим катталиқ бўлиб ҳисобланади. Ион ҳосил бўлиши учун талаб қилинган энергия канча кичик бўлса, унинг нисбий частотаси ва масс-спектридаги чўққднинг интенсивлиги шунча катта бўлиди. Иккинчи томондан, ион канчалик барқарор бўлса, яъни уни парчалаш учун канча кўп энергия талаб этилса, чўққининг интенсивлиги шунча катта бўлади. Масс-спектрнинг кўриниши 5.14 – расмда келтирилган. 5.15 – расмдан кўринишича, масса сони 78 бўлган бензол

молекуляр ионининг интенсивлиги энг катта бўлиб, унинг ҳосил бўлиши учун кам миқдор энергия талаб этилади. Бензолнинг парчаланиши натижасида ҳосил бўладиган парчаларнинг хиссаси жуда кам бўлади, чунки уларни ҳосил қилиш учун катта энергия талаб этилади. Спектрдаги энг катта чўкки бензолнинг молекуляр массасига тенг бўлган кийматга мос келади. Спектрдаги энг катта чўкки текшириладиган модда ёки модда парчасининг молекуляр массасини аниқлаш учун хизмат қилиши мумкин.

Маълум шарт -шароитларда кимёвий моддалар ионланиш жараёнига учраб турли хил таркиб ва тузилмадаги ион ларни 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 массспектрометр 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 тақлил натижалари акс эттирилиш имкониятлари ҳам назарда тутилган. Шундай масс-спектрометр асбоблари ҳам мавжудки, уларда мукамал ишланган автоматика тизими. ЭХМ ва компьютер воситасида ўтказиладиган таҳлил ва тадқиқ ишларини юқори даражада аниқликда амалга оширилишини таъминлаб беради. Махсус илмий манбалардан бу ҳақда янада кўпроқ маълумотларни билиб олиш мумкин.

Спектриал чизиқларнинг масса сонларига тўғри келишини аниқлаш учун тегишли стандарт моддаларнинг спектрларидан фойдаланилади. Масс-спектрометрия усули изотопларни, углеводородлар гомологларини, моддаларнинг молекуляр массаларини, уларнинг структур формулаларини аниқлаш учун ишлатишди .

5.14. Мавзуни мустахкамлаш учун саволлар.

1. Атом тузилиши ҳақида ними биласиз?

2. Атом ядроси «электрон кават», электрон ўтишлари каби тушунчаларга изоҳ беринг.

3. С ва Р электронлар бир-биридан қандай фарқланади?

4. Молекула симметрияси нима ҳақда ?

5. Молекула ички айланма ва тебранма ҳаракатлари тўғрисида нима биласиз?

6. Молекула қутбилилигини илмий изоҳланг. Қайси олим мазкур соҳада муҳим тадқиқотлар ўтказган?

7. Модда ионланиши, ионларнинг сифат-миқдор кўрсаткичларини таҳлил қиладиган амалий усул ҳақида маълумот беринг.

5.15. Магнитли резонанс (ЭПР, ЯМР) спектроскопия усуллари.

Турли хил моддаларни таҳлил ва тадқиқ этишда пароманит, яъни жуфт магнитли резонанс спектроскопия усуллари.

Радиоспектроскопик усулларга радиочастотали соҳада модда таъсирлашадиган нурларни ўрганишга асосланган ядро магнит резонанси (ЯМР) ва электрон парамагнит резонанси (ЭПР) усуллари киради. Электрон парамагнит ҳодисаси ядро магнит резонанси усуллари (ЯМР) негизига қўйилган. ЭПР ва ЯМР усуллари жуда ўхшаш усуллар бўлиб, ЭПР усули электроннинг, ЯМР усули эса ядронинг магнит 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 куйида баён қиламиз.

Юқорида таъриф берилганидек, ҳар бир модда кимёвий бўлинмайдиган энг кичик заррача атомлардан ташкил топали. Атомлар бирлашиб молекула ҳосил қиладди. Молекулалар эса, ҳар хил омиллар таъсири натижасида «ион», «радикал» ва бошқа зарраларни 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 кучланишли 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.

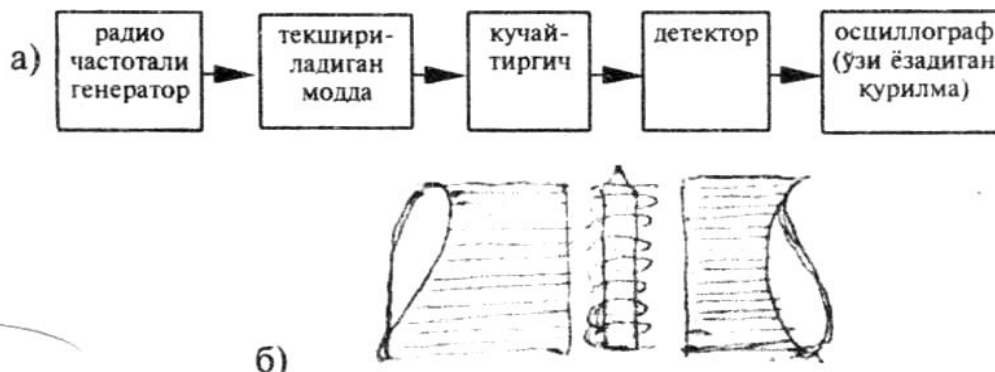
Шуни ҳам таъкидлаш жоизки, протон ва тоқ спинли электронни тутган модда зарраси, одатда, худди кичик магнитга ўхшаб квантланган энергияга эга бўлиб. ташқи майдон; таъсирида резонансланиб, ўзидан маълум тўлқин узунлигидаги нур чиқара бошлайди. Айнан шу парамагнитизм ходисаси ҳисобланади.

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 қўзғалиши (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 текширилаётган модда заррачаларида 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.

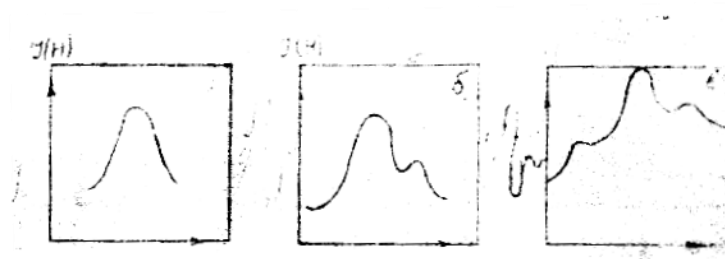
ЭПР спектрини олиш учун схематик кўринишда расмда кўрсатилганидек, қурилмалар тизимидан фойдаланилади.



5.16 – 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 ток спинли магнит моментига эга бўлган электрон резонансланган ҳолатда кўзғалиб, ЭПР ютилиш спектрини содир этади.

Магнит моментига эга бўлган заррачанинг ташқи магнит майдони таъсирига учраши, асосан, $X = x_0 + \lambda x''$ тенгламаси билан ифодаланади. Бунда x_0 - текшириладиган моддага хос бўлган юқори (динамик) "магнитли қабул қилиш"; $\lambda x''$ ютилиш коэффициентини. Айнан шундай ҳолатлар:м ҳақиқатдан ҳам ютилиш спектри резонансли кўрсаткичга» эга бўлади. Ўз навбатида, бу мавжуд магнит майдоннинг кучланиш частотаси (ν) ни ўзгартиради ва спектрда намоян бўлади 5.17–расмда ЭПР-спектрларининг 3 хил кўринишитаъсирланган.



*5.17–расм. ЭПР-спектрларининг 3 хил кўриниши.
а, б, в – ютилиш чизиқлари, г, д, е – ютилиш спектр чизиқларининг куб.
аксиал ва ромб симетрияларга 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 резонансланиб спектр ҳосил қилади. ЯМР спектроскопия усули воситасида, одатда, молекуласида водород атомларини тутувчи, (масалан, гидридлар)айрим полимер бирикмалари, карбон водород ва шунга ўхшаш моддалар таҳдир ва тадқиқ қилинади. Бунинг учун кюветага жойлаштирилган модда намунаси магнит майдони таъсиригиз учратилади.

Тоқ спинли (ядровий) заррачаларни тутувчи кимёвий элемент атомлари ва уларнинг изотопларимазкур 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 магнитмайдонида резонансланмайди, яъни ядровий резонанс кузатилмайди.

Одатда, спинли ядрога эга бўлган кимёвий элементлар (ёки уларнинг бирикмалари) муайян магнит майдони билан резонансланиб, маълум энергия (E) ни ўзига югади Бу, асосан, радиотўлқинларга хос частотада содир бўлиб, ЯМР спектрини пайдо қилади. Демак, ЯМР спектроскопия усулида муайян элемент ядродари ташқи магнит кўйдони 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	ВМ- гидромагнит нисбат қиймати
^1H	Водород	1/2	5, 585	26753
^2D	Дейтерий- водород изотопи	1	0, 857	4107
^7Li	Литий	3/2	2, 171	10398
^{13}C	Карбон изотопи	1/2	1, 405	6728
^{14}N	Азот	1	0, 403	1934
$^{15}\text{ЖСЖ}$	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 гутувчи молекула, хул. тас, 1/2 спинга эга бўлган кимёвий элемент (^1H , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F ва б.) лар ташқи магнит майдонида 2 хил энергетик ҳолатларда бўлади: биринчиси, бунда ядронинг спинлик ваши сони магнит майдони кучланиши (H_0) йўналишига уйғун-параллел ҳолат ($m=+1/2$) ва, иккинчиси, H_0 га тескар ибўлган ($m=-1/2$) ҳолатлар. Ана шу 2 хил энергетик ҳолатлар фарқи (ΔE) ўрганилаётган элемент атоми ядросининг магнит моменти (μ), ташқи магнит майдони кучланиши (H_0) ҳамда нурланиш частотаси (ν) қийматларига боғлиқ. Қуйида анашу боғлиқлик ва бошқа кўрсаткичларни ифодаловчи, ЯМР спектроскопия амалиётида кенг қўлланадиган тенгламалар келтирилган:

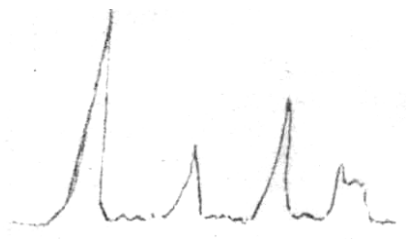
$$\Delta E = 2\mu \cdot H_0 ; \quad \Delta E = h\nu;$$

Бунда: h -Планк доимийлиги, ν -экранлаш доимийлиги ва, μ -атом ядросини характерлайдиган гиро магнитли нисбат.

5.18-расмда ЯМР-спектрининг муайян бир кўриниши акс эттирилган.

Спектрограмма таҳлилида, одатда, «Кимёвий силжиш» ва протонларнинг «спин-спинли» таъсир константалари (доимий катталиклар) дан кенг фойдаланилади. Шу билан биргаликда, ЯМР-спектрларни идентификациялаш, эталон модда спектрларига солиштирилган ҳолда,

Зтурдаги: «кенг чизиклар», «юқори даражали ажратиш» ва «релаксацияли» деб номланадиган таҳлил усуллари билан амалга оширилади.



5.18-расм. ЯМР спектрограммаси кўриниши

Умуман, хулоса сифатида таъкидлаш мумкинки, юқорида баён қилинган барча спектроскопия усуллари бажариш амалиётида таҳлил ёки тадқиқ қилинаётган модда учун тегишли (УБ-электронли, атом-абсорбцион, КН ва ИҚ, ниҳоят, ЭПР ва ЯМР) спектрлар олинган, уларни тегишли эталон модда спектрларига солиштирилиб, ҳар бири алоҳида идентификацияланади ва изоҳланади.

5.16. Радиометрик анализ усуллари. Радиоактив моддаларнинг изотоплари аналитик кимёда кенг қўлланилади. Радиоактив реагентлар ёрдамида радиоактив изотопларни ва радиоактив бўлмаган моддаларни аниқлаш мумкин. Бу усуллар кўп сонли ва кўп қиррали бўлиб, уларни, асосан, тўрт гуруҳга ажратиш мумкин: радиоактивацион анализ; изотоп суюлтириш ва бошқа радиоактив индикаторлар ишлатиладиган усуллар; радиоактив нурларни ютиш ва сочишга асосланган усуллар; радиометрик усуллар. Булар орасида радиоактивацион анализ энг кўп қўлланилади. Биз куйида шу усулларнинг айримларини қисқача қараб чиқамиз.

Радиоактивацион анализ. Моддалар таркибидаги аралашмаларни энг кам миқдорларини аниқлаш учун радиоактивацион (активацион) анализни қўллаш яхши натижалар беради. Активацион анализ аниқланадиган аралашмаларни ядро реакциялари ёрдамида радиоактив нуклидларга айлантириш ва уларнинг активлигини ўлчашга асосланган.

Изотоп суюлтириш усулини хоссалари яқин бўлган, қийин ажратиладиган моддаларни текшириш учун қўллаш мақсадга мувофиқдир. Бу

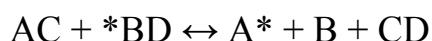
усул ёрдамида анализни бажариш текшириладиган моддаларнинг тури ва таркибига боғлиқ. Текшириладиган модда радиоактив бўлиши ёки бўлмаслиги мумкин. Агар текшириладиган модда радиоактив бўлмаса, у олдин радиоактив изотоп билан суялтирилади, сўнгра модданинг миқдори қуйидагича аниқланади:

$$m_x = \left(\frac{A_e}{A_x} - 1 \right) m_e,$$

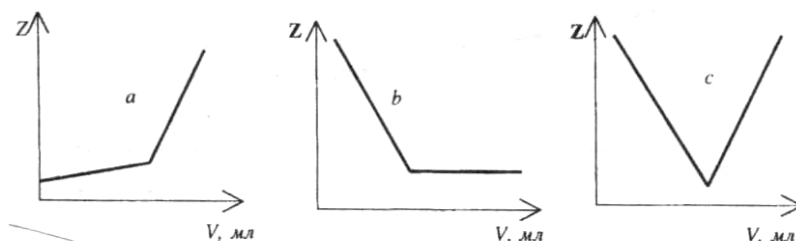
бу ерда m_x ва m_e аниқланадиган ва қўшилган радиоактив модда массалари (г); A_x ва A_e , аниқланадиган модда ва қўшилган радиоактив модданинг солиштира активликлари. Агар текшириладиган модда таркибидаги радиоактив моддани аниқлаш зарур бўлса, юқоридагига тескари бўлган амал бажарилади, яъни радиоактив аралашмага шу элементнинг радиоактив бўлмаган изотопи қўшилади.

Радиометрик титрлаш. Радиометрик титрлашда радиоактив модда титрлаш индикатори вазифасини бажаради. Радиометрик титрлашнинг уч кўрйниши мавжуд.

Радиоактив бўлмаган моддани радиоактив (*) изотоп (титрант) эритмаси билан титрлаш:

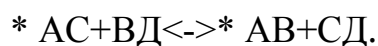


Бунда эквивалентлик нуктасигача титрланадиган эритманинг радиоактивлиги жуда кам ўзгаради, ундан кейин эса радиоактивлик кескин ортади (5.19 – расм).



5.19 – расм. Радиометрик титрлаш эгри чизиқлари. а – радиоактив бўлмаган моддани радиоактив изотопли титрант билан; б – радиоактив моддани радиоактив бўлмаган модда билан; с – радиоактив изотопли моддани радиоактив изотопли модда билан титрлаш.

Радиоактив модда эритмасини радиоактив бўлмаган моддаэритмаси билан титрлаш:



Агар титрлаш давомида эквивалентлик нуктасигача чўкма тушса, радиоактивлик камаяди. Эквивалентлик нуктасидан кейин эса радиоактивлик ўзгармайди (5.19-чизма, б). Радиоактив изотоп эритмасини радиоактив изотоп эритмаси билан $*AC+*BD \leftrightarrow *A*B+CD$ титрлаганда, эквивалентлик нуктасигача радиоактивлик камаяди, сўнгра ортади 5.19-чизма, с).

Радиометрик титрлашни экстракцион ажратиш билан боғлаган ҳодда ўтказиш кўпроқ қўлланилади. Бунда фазаларни ажратиш зарурати бўлмайди, чунки титрлаш давомида сувли фазанинг солиштирма активлигини ўлчаб бориш етарлидир.

5.17. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.

1. Масс спектрометрик анализ усулининг моҳиитини тушунтириб беринг?
2. Масс-спектрометрия усули аналитик кимёнинг қандай соҳаларида ишлатилади?
3. Атом ва молекулаларни ионлаштиришнинг қандай усуллари бор?
4. Молекулар ионларнинг қандай турлари бор? Улар қандай олинади?
5. Масс-спектрлар ёрдамида қандай катталиклар аниқланиши мумкин?
6. Масс-спектрларнинг қандай аналитик аҳамияти бор?
7. Масс-спектрометр қандай тузилган?
8. Масс-анализатор қандай вазифани бажаради?
9. Ионлаштиргичда қандай жараён содир бўлади? Унинг моҳияти нимада?
10. Масс-спектрометриянинг аналитик қўлланилишини тушунтиринг. Бир хил кийматга эга бўлган ионларни ажратиш мумкинми?
11. Ядро магнит резонанси усули нимага асосланган? ЭПР, ЯМР ва ПМП усуллари орасида қандай ўхшашлик ва фарқлар бор?

12. Кимёвий силжиш нима? Унинг қандай аҳамияти бор?
13. ЯМР усулини аналитик кимёнинг қандай масалаларини ечиш учун қўллаш истикболли йўналиш ҳисобланади?
14. ЯМР усулида қандай стандартлар ва эритувчилар ишлатилади?
15. Нима учун ЯМР усуллари мураккаб аралашмаларни аниқлаш учун энг қулай усуллардан ҳисобланади?
16. Радиометрик анализ усуллари негизига қандай жараёнлар қўйилган?
17. Радиоактив эмирилишдан анализда қандай фойдаланиш мумкин?
18. Радиоактивацион анализнинг моҳияти нимада?
19. Радиоактивацион анализда модданинг нурлантириш учун қандай майда заррачалар ишлатилади?
20. Нурлантириш учун нейтронларни ишлатишни қандай афзалликлари бор?
21. Нейтронлар манбалари сифатида қандай моддалар ишлатилади?
22. Изотоп суюлтириш усулининг моҳияти нимада?
23. Изотоп суюлтириш усулида радиоактив моддалар қандай аниқланади?
24. Изотоп суюлтириш усулида радиоактив бўлмаган моддатар қандай аниқланади?
25. Радиометрик титрлашнинг қандай кўринишлари бор? Уларнинг эгри чизиқларини таҳлил қилинг.
26. Радиометрик титрлаш нимага асосланган? Унинг қандай кўринишлари бор?
27. Радиоактив бўлмаган моддани радиометрик -титрлаш усули ёрдамида қандай аниқлаш мумкин?
28. Радиоактив модда радиометрик титрлаш усули ёрдамида қандай аниқлаш мумкин?
29. Радиометрик титрлашда титрлашнинг охириги нуқтаси қандай топилади

30. Ҳажми 1л бўлган текшириладиган эритмага таркибида радиоактив кўргошин бўлган, активлиги 432 имп/мин-мг а массали кўргошин (II) нитрат кушилади Сўнгра эритмадан нисбий активлиги A_1 бўлган кўргошин (II) сульфат ажратилди. Қуйидагилар бўйича кўргошиннинг эритмадаги миқдорини (мг/л) аниқланг.

Вариантлар	I	II	III	IV	V	VI
а, мг	10	20	30	40	50	60
A, имп/мин	14	27	37	49	58	66

МУНДАРИЖА

СЎЗ БОШИ

I БОБ. КИРИШ

- 1.1. Физик-кимёвий анализ усуллариининг умумий тавсифи (синфланиши)
- 1.2. Спектроскопик анализ усуллариини синфланиши
- 1.3. Спектроскопик анализ усуллариини умумий маълумоти
- 1.4. Нурланишнинг дискрет хоссалари
- 1.5. Электромагнит нурланишнинг пайдо бўлиши
- 1.6. Ёруғликни қабул қилувчи мосламалар
- 1.7. Фотоэлементлар
- 1.8. Ташқи фотоэффектлари фотоэлемент
- 1.9. Ички фотоэффектлари фотоэлементлар
- 1.10. Фотокўпайтиргичларда
- 1.11. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар

II БОБ. СПЕКТРАСКОПИК АСБОБЛАР

- 2.1. Спектраскопик асбобларнинг тузилиши
- 2.2. Спектрографлар
- 2.3. Спектрларни қўзғатиш манбалари
- 2.4. Зичланган учкун
- 2.5. Газни учкунлатувчи ковак катодли лампалар
- 2.6. Дисперсловчи (нурни ёювчи) элемент
- 2.7. Спектрал сифат анализи
- 2.8. Микдорий спектрал анализ
- 2.9. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар

III БОБ. ЭМИССИОН СПЕКТРАЛАНАЛИЗ

- 3.1. Эмиссион спектрал анализнинг турлари
- 3.1.1. Эмиссион спектрларнинг пайдо бўлиши
- 3.1.2. Спектр чизикларнинг интенсивлиги
- 3.1.3. Спектр чизикларининг кенглиги
- 3.1.4. Визуал атом –эмиссион спектрал анализ
- 3.1.5. Атомспектроскопик анализнинг асослари
- 3.1.6. 3Атом – эмиссион спектроскопия усули
- 3.1.7. Атомлаш ва қўзғатишманбалари
- 3.1.8. Атом эмиссион сифат анализини амалга ошириш
- 3.1.9. Атом эмиссион микдорий анализ спектрал чизиклар
- 3.2. Атом абсорбцион спектрографнингсхемаси
- 3.2.1. Атом абсорбцион анализ
- 3.2.2. Атом абсорбцион анализда атомизаторлар
- 3.2.3. Амалда ишлатилиши
- 3.2.4. Атом-флуоресцент спектроскопии усули (АФС)

3.2.5. Рентгеноспектрал асбобларнинг асосий қисми

3.2.7. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар

IV БОБ. КОЛОРОМЕТРИЯ УСУЛЛАРИ

4.1. Колориметриянинг визуал методлари

4.2. Колориметрик титрлаш методи

4.3. Сувдаги темир миқдорини колориметрик метод (тенглаштириш методи) билан аниқлаш

4.4. Молекуляр спектроскопия усуллари

4.5. Айланиш спектрлари

4.6. Тебраниш спектрлар

4.7. Молекулаларнинг спектрлари

4.8. Электронспектрлар

4.9. Фотометрик анализ

4.10. Электромагнит нурларнинг ютилиш қонуниятлари

4.11. Абсорбцион спектроскопия асбобларининг асосий қисмлари

4.12. Монохроматорлар (монохроматизаторлар)

4.13. Нурланишни қабул қилувчи мосламалар (рецепторлар)

4.14. Спектро фотометриксифатий анализ

4.15. Спектро-фотометрик миқдорий анализ

4.16. Оротометрик реакцияларга қўйиладиган талаблар.

4.17. Тўлқин узунлиги

4.18. Моддаларни фотометрик аниқлаш усуллари

4.19. Фотометрик ўлчаш техникаси ва асбоблари

4.20. ФЭК-56М асбобида ишлаш тартиби

4.21. Эритмадаги модда концентрациясини аниқлаш.

4.22. Концентрацияни аниқлаш усулини танлаш.
Фотометрик ўлчаш лар бўйича миқдорий анализ

4.23. Фотометрик титрлаш.

4.24. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар

4.25. Фото-колориметрия

Анализ усулидан тест саволлари.

V БОБ. БОШҚА ФИЗИК ВА ФИЗИК КИМЁВИЙ АНАЛИЗ УСУЛЛАРИ

5. Нефелометрия ва турбидиметрия

5.1. Фототурбидиметрик ва фотонепелометрик титрлаш

5.2. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.

5.3. Нефелометрия анализ усулидан тест саволлари

5.4. Рефрактометрик анализ усуллари

5.5. Синдириш кўрсаткичини аниқлаш асбоблари

5.6. Рефрактометрия амалиёти

5.7. Поляриметрия

5.8. Люминецент анализ

5.9. Люминеценциянинг квант ва энергетик усуллари.

5.10. Сифатий ва миқдорий люминесцент анализ.

5.11. Хемилюминесценция.

5.12. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.

5.13. Масс-спектрометрия

5.14. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.

- 5.15. Магнитли резонанс (ЭПР, ЯМР) спектроскопия усуллари.
- 5.16. Радиометрик анализ усуллари.
- 5.17. Мавзуни мустаҳкамлаш учун саволлар.