AZƏRBAYCAN RESPUBLİKASI TƏHSİL NAZİRLİYİ
SUMQAYIT DÖVLƏT UNİVERSİTETİNİN NƏZDİNDƏ
SUMQAYIT DÖVLƏT TEXNİKİ KOLLECİ

«Analitik nəzarət metodları-1»

fənnindən mühazirələr

Orta ixtisas təhsili müəssisələrində
fənnin tədrisi üçün nəzərdə tutulub

Tərtib edən: Hüseynova Lamiyə Vahid qızı

SUMQAYIT-2020

Mühazirə 1.

Fiziki – kimyəvi analiz metodlarının təsnifatı.

Məhlulların işığı udması, elektrikkeçiriciliyi və s. bu kimi fiziki-kimyəvi xassələrinin onların qatılığından asılılığı bu kəmiyyətləri ölçməklə analiz edilən məhluldakı maddənin miqdarını təyin etməyə imkan verir. Belə metodlar fiziki-kimyəvi analiz metodları adlanır. Müasir dövrdə elmi – tədqiqat və zavod laboratoriyalarında müxtəlif növ fiziki – kimyəvi analiz metodlarından geniş istifadə olunur. Fiziki – kimyəvi analiz metodları aşağıdakı növlərə bölünür:

1. Optiki analiz metodları
2. Elektrokimyəvi analiz metodları
3. Digər metodlar.

Analitik kimyanın qarşısında duran ən mühim məsələlərdən biri təyinatın aşağı sərhəddinin 10^{-5} – 10^{-10}%-ə qədər aşağı salınmasədər.

Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının digər mühüm xüsussiyyəti onların ekspress olması, yəni nəticələrin yüksək templə alınmasıdır.

Fiziki – kimyəvi analiz metodları analizin aparılmasından asılı olaraq, birbaşa və dolayı (titrləmə) metodlarına bölünür. Birbaşa metodlar maddənin təbiəti və qatılığından aslı olaraq, analitik siqnalın ölçülməsinə əsaslanır. Maddələrin təbiətindən asılı olan xassələrə spektral xəttin dalğa uzunluğu, yarımdalğa potensialı, diffuziya cərəyanı və s. misal ola bilər. Dolayı metodlar (titrləma metodları) titrləma zamanı analitik siqnalın intensivliyini (J) ölçülməsi və J-V koordinatlarında titrləmə əyrilərinin qurulmasına əsaslanır.

Bütün fiziki və fiziki – kimyəvi analiz metodları aşağıdakı qurulara bölünür:

A. Analiz edilən sistemin optiki xassələrinə əsaslanan metodlar:

Spektral (optiki) analiz metodu.

Refraktometrik analiz metodu.

Polyarimetrik analiz metodu.

Lüminessent və ya flüorimetrik analiz.

Spektral analiz metodu şüanın buraxılması, udulması və yayılmasına əsaslanır. Analiz edilən maddə ilə işıq şüası arasındakı qarşılıqlı təsirə görə spektral analiz emission spektral analiz (atom spektroskopiya) və absorbsion spektroskopiya olmaqla iki yerə bölünür.

Emission spektral analiz metodu analiz edilən maddə tərəfindən buraxılan şüanın spektrinə əsaslanır. Bu metod maddənin element tərkibini müəyyən etməyə imkan verir.

Emission spektral analiz metodunda maddənin miqdarı şüalanmanın intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Emission spektral analizə aşağıdakı metodlar daxildir:

Vüzüal emission spektral analiz.

Fotoqrafik emission spektral analiz.

Alov fotometriyası.

Atom – absorbsion analiz.

Göstərilən metodların nəzəri əsası eynidir. Lakin analiz üçün təkmilləşmiş formada müxtəlif ihazlardan istifadə edilir.

Absorbsion spektroskopiya və ya absorbsion spektral analiz metodu tədqiq edilən maddə tərəfindən udulan şüanın intensivliyinin öyrənilməsinə əsaslanır. Analiz edilən maddəyə işığın təsiri ultrabənövşəyi, görünən və infraqırmızı spektr sahəsində ola bilər.

Absorbsion spektroskopiyaya aşağıdakı metodlar daxildir:

Fotometriya.

Spektrofotometriya.

Fofotometrik titrləmə.

Fototurbidimetriya və nefelometriya.

Lüminessent və ya flüorimetriya.

B. Elektrokimyəvi metodlar. Bu metodlar analiz edilən maddələrin elektrokimyəvi xassələrinə əsaslanır.

Elektroqravimetriya.

Konduktometriya.

Potensiometriya.

Polyarioqrafiya.

Kulonometriya.

V. Analiz edilən sistemin başqa xassələrinə əsaslanan analiz metodları:

Kinetik analiz metodu.

Radiometrik analiz metodu.

Termometrik metod.

Kütlə - spektrometrik metod.

Elektron paramaqnit rezonans metodu (EPR).

Nüvə maqnit rezonans metodu (NMR).

Fiziki – kimyəvi ayırma metodlarına ekstraksiya, xromatoqrafiya, ion mübadiləsi, dializ, elektroforez və s metodlar daxildir. Ayırma metodlarında ən geniş tətbiq olunanları aşağıdakılardır:

Ekstraksiya.

İon mübadiləsi.

Xromatoqrafiya.

Tərkibi və xassələrinə görə bir – birinə çox yaxın olan qeyri – üzvi və üzvi maddələrin ayrılasında xromatoqrafiyadan geniş istifadə olunur. Xromatoqrafiya nadir torpaq elementlərinin, eləcədə radioaktiv elementlərin ayrılmasında tətbiq edilir.

Mühazirə 2.

Optiki analiz metodları.

Optiki analiz metodları maddənin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı təsiri zamanı baş verən müxtəlif hadisə və effektlərin öyrənilməsinə əsaslanır. Maddələri onların işıq udması və ya işıq buraxmasına görə xarakterizə etmək xüsusilə analitik kimyanın mühüm sahələrindən biri olan optiki analiz metodu üçün çox böyük əhəmiyyət kəsb edir.

Spektrokimyəvi analizdə spektr maddələrin identifikasiyası və miqdari olaraq, hansı komponentlərdən ibarət olduğunu təyin etmək üçün istifadə olunur. Spektr işıqudmanın ölçülə bilan xassəlari ilə, şüanın tezliyi arasında qurulmuş qrafiki aslılıq şəklində ifadə edilir. Spektrə əsasən iki mühüm informasiya almaq olar.

l) Spektrin formasına əsasən maddalərin identifikasiyası,

2) Seçilmiş tezliklə komponentlərin miqdari təyini.

Spktrokimyəvi metodlar 2 yerə bölünür:

1. Atom spektroskopiyası
2. Molekulyar spektroskopiya.

Maddələrin elektromaqnit şüaları ilə qarşılıqlı tasiri dedikdə atom və ya moleklların işıq enerjisi ilə qarşılıqlı təsiri nəzərdə tutulur. Elektromaqnit şüaları enerji növü olub, müxtəlif formalarla, daha çox istilik və işıq şəklində təzahür olunur.

Fotometrik analiz metodları.

Fotometrik analiz metodları təyin olunan maddənin işığı udma, keçirmə və səpməsinin ölçülməsinə əsaslanır.

Bəzi rəngsiz və ya zəif rəngli ionlar başqa ionlarla və ya üzvi birləşmələrlə rəngli birləşmələr əmələ gətirə bilir. Belə reaksiyalar rəngli reaksiyalar adlanır. Məsələn, zəif rəngli Fe^{3+} ionları rodanid SCN^{-} ionları ilə tünd qırmızı kompleks ionlar əmələ gətirir. Mavi rəngli mis ionları ammonyak molekulları ilə parlaq göy rəngli kompleks

ionlar əmələ gətirir. Rəngsiz manqan Mn^{2+} ionlarını parlaq moruğu rəngli MnO^{4-} ionlarınadək oksidləşdirmək olur. Aydındır ki, alınan rəngli ionların (və ya molekullar) miqdarı təyin olunan ionların miqdarına ekvivalentdir. Ona görə də fotometrik təyinatın əsasında rəngli reaksiyalar durur.

Əgər reaksiya nəticəsində çətin həll olan birləşmələr əmələ gəlirsə, o az miqdarda asılqan vəziyyətdə qalır və suspenziya əmələ gətirir. Məhlulun bulanıqlıq dərəcəsi təyin olunan maddənin miqdarına düz mütənasib olacaqdır. Bu səbəbdən fotometriyada təkcə rəngli reaksiyalar deyil, həmçinin çətin həll olan maddələrin əmələ gəlməsi ilə nəticələnən reaksiyalardan istifadə olunur.

Müşahidəni vizual və ya müxtəlif fiziki cihazların köməyilə aparmaq olar.

Vizual metodların fiziki cihazlar vasitəsi ilə təyinatla müqayisədə dəqiqliyi azdır. Bu, vizual təyinatın dəqiqliyinin gözün məhlulun rənginin intensivlik və ya məhlulun bulanıqlıq dərəcəsinin fərqinin görmə qabiliyyətindən asılı olması ilə əlaqədardır.

Müxtəlif fotometrik metodlar - spektrofotometriya, foto-elektrokolorimetriya, kolorimetriya, nefelometriya, flyorometriya var.

Kolorimetriya - verilən maddənin miqdarının onun hər hansı bir reaktivlə qarşılıqlı təsirindən alınan məhlulun rənginin intensivliyinə görə vizual təyin edilməsinə əsaslanır.

Fotoelektrokolorimetriya – təyin olunan maddə miqdarının onun rəngli məhlulunun işıq filtrindən və fotoelementlə ölçülən şüaudmasından asılılığına əsaslanır.

Nefelometriya - məhlulun bulanıqlıq dərəcəsinə görə maddə miqdarının vizual təyinidir. Nefelometrik təyinatı cihazların köməyilə aparmaq olar. Bu halda qatılığı suspenziyanın asılqan hissəciklərinin səpdiyi və fotoelement vasitəsilə ölçülən işığın intensivliyinə əsasən təyin edirlər.

Göstərilən metodlar təyin olunan maddə miqdarı az olduqda tətbiq edilir. Bu miqdarda maddələrin təyinatını qravimetriya və titrimetriyanın adi metodları ilə aparmaq praktiki olaraq mümkün deyil.

Rəngli məhlulların şüaudma qanunları

İntensivliyi $İ_0$ olan monoxromatik işıq seli hər hansı məhlulun bircinsli təbəqəsinə düşərsə, onda onun bir hissəsi əks olunur ($İ_r$ intensivlik), bir hissəsi udulur ($İ_a$), bir hissəsi isə təbəqədən keçir ($İ_t$).

$İ_0 = İ_r + İ_a + İ_t$

Belə ki, vizual forometriya və fotokolorimetriyada məhlullar eyni qabda müqayisə edilir, ona göra də İr nəzərə almamaq olar.

$İ_0 \approx İ_a + İ_t$

Bu yolla işıq seli məhluldan keçərkən öz intensivliyinin bir hissəsini itirir. Məhlulda rəngli molekullar çox olduqca, $İ_a$ kəmiyyət bir o qədər böyük olar. Lakin rəngli molekulların sayı maddənin C qatılığından və işıq keçən məhlul qatının h qalınlığından asılıdır. Bu asılılıq Lambert-Ber formulu ilə ifadə olunur:

$İ_t = İ_0 \cdot 10^{-\varepsilon ch}$

Burada ε – işığın udulmasının molyar sabitidir, maddənin təbiətindən və onun fiziki halından asılıdır. Yuxarıdakı formula dəyişərək loqarifmləyək:

$$\frac{İ_t}{İ_0} = 10^{-\varepsilon ch}$$

$\lg(\frac{İ_t}{İ_0}) = -\varepsilon Ch$ və ya $\lg(\frac{İ_0}{İ_t}) = \varepsilon Ch$

$\lg(\frac{İ_0}{İ_t})$ kəmiyyəti məhlulun optiki sıxlığı adlanır və D hərfi ilə işarə olunur:

$$D = \lg(\frac{İ_0}{İ_t})$$

uyğun olaraq,

$$D = \varepsilon Ch$$

Məhlulun optiki sıxlığı maddənin qatılığından, onun təbiətindən, işıq keçən məhlul təbəqəsinin qalınlığından asılıdır. Lambert-Ber qanunundan çıxan nəticələrə baxaq. Fərz edək ki, eyni bir maddənin iki müxtəlif qatılıqlı rəngli məhlulu verilib. Bu məhlullar üçün Lambert-Ber qanununa əsasən aşağıdakı asılılıqları yazmaq olar:

$$\lg\frac{\dot{I}_0}{\dot{I}'_t} = \varepsilon C_1 h_1$$

$$\lg\frac{\dot{I}_0}{\dot{I}''_t} = \varepsilon C_2 h_2$$

Rəngli məhlullar eyni maddənin məhlulları olduğundan hər ikisində ε kəmiyyəti eyni qiymətlidir. Eyni işıqlandırıldığından hər iki məhlul üçün I_0 eyni olacaq. İşıq keçən məhlulların təbəqəsinin qalınlığını elə seçmək olar ki, məhlulların rəngi eyn olsun, bu halda $\dot{I}'_t$ və $\dot{I}''_t$ eyni olacaq. Göründüyü kimi, yuxarıdakı tənliklərin sol tərəfləri bərabərdir,onda sağ tərəfləri də bərabər olar:

$\varepsilon C_1 h_1 = \varepsilon C_2 h_2$ və ya $C_1 h_1 = C_2 h_2$, buradan $\frac{C_1}{C_2} = \frac{h_2}{h_1}$ yazmaq olar

Bir maddənin iki məhlulunun rənginin intensivliyinin eyni olduğu halda, məhlulların qatılıqları ilə maye sütunlarının hündürlükləri tərs mütənasibdir.

Standart məhlullar

Fotometrik metodların mahiyyəti ondan ibarətdir ki, təyin olunan məhlulun rənginin intensivliyi (və ya bulanıqlığı) məlum qatılıqlı məhlulun rəngi ilə müqayisə edilir. Məlum qatılıqlı rəngli məhlullar hazırlamaq üçün standart məhlullardan istifadə olunur.

Standart məhlullarda təyin olunan maddənin dəqiq miqdarı məlumdur. Adətən, standart məhlulun qatılığı 1 ml məhlulda maddə miqdarı mq-larla (mq/ml) ifadə olunur. Belə məhlulların hazırlanması üçün lazım olan maddənin kütləsi aşağıdakı düsturla hesablanır:

$$m = \frac{M_1 \cdot Q \cdot V}{M_2 \cdot 1000}$$

Burada M_1 – həllolan maddənin molyar kütləsi, q/mol ; M_2 – təyin olunan maddənin molyar kütləsi, q/mol ; Q – 1 l standart məhlula uyğun təyin olunan maddənin kütləsi, q ; V isə verilmiş həcm, ml.-dir.

Məsələn, ammonyakı fotometrik təyin etmək üçün standart məhlul hazırlamaq tələb olunur. Məhlullar tərkibində ammonyakın miqdarı 1 mq/ml olmaqla NH_4Cl – dən hazırlanır. 1 l məhlul hazırlamaq üçün duzun kütləsini hesablanır:

$$m = \frac{M_{NH_4Cl} \cdot Q \cdot V}{M_{NH_3} \cdot 1000} = \frac{53{,}49 \cdot 1 \cdot 1000}{17{,}032 \cdot 1000} = 3{,}1409q$$

Standart məhlullar 2 üsulla hazırlanır: dəqiq və təqribi götürülmüş nümunə çəkisinə görə.

Standart məhlulu dəqiq götürülmüş nümunə çəkisinə görə hazırlamaq üçün maddə standart maddələrə verilən tələblərə cavab verməlidir. Əvvəlcədən hesablanmış nümunə çəkisi analitik tərəzidə dəqiq çəkilir, ölçü kolbasına keçirilir, bölgüyə qədər durulaşdırılaraq məhlul hazırlanır. Bir qədər zəif standart məhlul hazırlamaq üçün pipet vasitəsilə müəyyən həcm məhluldan götürüb, 100 ml-lik ölçü kolbasına tökülür, xəttə qədər su ilə doldurulur. Bu yolla məsələn, tərkibində 0,1mq/ml ammonyak olan məhlul hazırlamaq üçün 10 ml hazırlanmış (1mq/ml) məhluldan 100 ml-lik ölçü kolbasına tökərək xəttə qədər durulaşdırılır.

Əgər dəqiq nümunə çəkisinə görə məhlul hazırlamaq mümkün deyilsə, bu halda təqribi çəkiyə görə məhlul hazırlanır. Bu zaman fotometrik analiz üçün lazım olduğundan daha qatı (30-40 mq/ml) məhlul hazırlanır. Kütləsi 0,01 q dəqiqliklə götürülmüş maddə 1 litrlik ölçü kolbasında həll edilir. Məhlulun dəqiq qatılığı qravimetrik üç paralel nümunəyə əsasən təyin edilir. Bunun üçün pipet vasitəsilə 20 ml hazırlanmış məhluldan götürülür. Lazımi qatılıqlı məhlullar hazırlanmış məhlul durulaşdırmaqla alınır.

Rəngli reaksiyalar

Maddə forometrik təyin edilməsi üçün rəngli reaksiyalar aparılır və rəngli məhlullar alınır. Bu məqsədlə oksidləşmə-reduksiya, kompleksəmələgəlmə, üzvi sintez və s. reaksiyalar tətbiq olunur.

Fotometriyada tətbiq olunan rəngli reaksiyalar aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir.

1. Rəngli reaksiyalar sürətlə baş verməlidir.

2. Alınmış rəngli birləşmə yetərincə intensiv rəngdə olmalıdır. Rəngin intensivliyi nə qədər çox olarsa, analiz bir o qədər həssas olar.

3. Məhlulun rəngi zaman etibarı ilə sabit olmalı və işığa az həssas olmalıdır. Rəngin intensivliyi məhlulun pH və temperaturu-nun dəyişməsindən asılı

olmamalıdır. Əgər məhlulun pH-ı rəngin intensivliyinə təsir göstərirsə, onda rəngli reaksiya pH-ın dəqiq müəyyən qiymətində aparılır.

4. Rəngin intensivliyi rəngli birləşmənin qatılığı ilə düz mütənasib olmalıdır. Verilmiş rəngli birləşmə məhlulu Lambert-Ber qanununa tabe olmalıdır. Lambert-Ber qanunundan kənaraçıxmaları azaltmaq üçün uyğun maddəni, standart məhlulların hazırlanma qaydasını seçərək optimal şəraitdə işləmək lazımdır.

Rəngli məhlulları hazırlayarkən aşağıdakı qaydalara riayət etmək lazımdır.

1. Həm standart, həm də tədqiq edilən məhlullara eyni məhlul, eyni miqdarda və eyni ardıcıllıqla əlavə etməli.

2. Standart və tədqiq edilən rəngli məhlullar eyni zamanda hazırlanır, çünki rəngin intensivliyi müəyyən müddətdə dəyişə bilər.

3. Həm standart, həm də tədqiq edilən məhlullar eyni həcmdə hazırlanmalıdır ki, rəngin intensivliyi durulaşmadan asılı olmasın. Ona görə də rəngli məhlullar ölçü kolbasında və ya sınaq şüşəsində hazırlanır.

4. Tədqiq edilən və standart məhlullar eyni qablarda eyni işıqda müqayisə edilməlidir.

Mühazirə 3.

Spekrtal analiz və onun mahiyyəti.

Elektromaqnit şüalanmanın atom və molekullar tərəfindən udulması və buraxılması ilə aparılan analizə spektral analiz deyilir. Spektral analiz iki yerə: atom və ya emission (emission – buraxma) və absorbsiya (udma) üsullarına ayrılır. Maddələrin atom və molekulyar analizi həm şüaburaxma, həm də şüaudma xüsusiyyətlərinə görə aparılır. İşıq mənbəyindən çıxan işığın dalğa uzunluqlarına görə ayrılmasına spektr deyilir. Spektrə əyani missal olaraq göy qurşağını göstərmək olar.

Atom – emission analizdə nümunəni işıq mənbəyinə daxil etməklə şüalandırılır və spectral cihazda spektrlərə ayrılır. Spektrlərin tədqiqi nəticəsində maddənin vəsfi və miqdari analizi aparılır. Bu analiz üsulunun yüksək dəqiqliyə və məhsuldarlığa malik olması qeyd edilmişdir. Lakin analiz üsulunun mənfi cəhətləri də vardır. Məsələn, standart nümunələrin tətbiqi, onları kimyəvi tərkibi ayrı – ayrı analiz spektral analiz maddələrin tərkibi ilə eyni olmalıdır. Həmçinin – emission üsulları maddənin molekulyar təkibi haqqında heç bir məlumat vermir. Çünki işıq mənbələrinin yüksək temperaturunda molekulyar parçalanır. Ümumiyətlə, atom – emission spektral analiz üsulu başqa analiz üsulları əsas yerlərdən birini tutur.

Absorbsiya – spektral analiz atom – absorbsiya və molekulyar – absorbsiya analiz üsullarına ayrılır.

Spektrin otiki oblastında atomun udma spektri ilə vəsfi və miqdari analiz aparmaq olur. Bu halda nümunə tozlandırıcı vasitəsilə alovda atomlaşdırılır. Atomlaın üzərinə həmin elementin rezonans şüaları salınır. Nəticədə atomun alınan udma zolaqlar elementar analizin aparılmasında istifadə edilir.

Əsrimizin axrıncı 25 ilində molekulyar – absorbsiya spekral analiz üsulu sürətlə inkişaf etməkdədir. Bu üsulun yüksək həssaslığı istehsalatın müxtəlif sahələrində hazır məhsulların analizində və texnoloji proseslərin avtomatlaşdırılmasında tətbiq olunmasına geniş imkan yaratmışdır. Molekulyar – absorbsiya spektral analiz üsulunun kompleksəmələgəlmə proseslərin tədqiqində böyük əhəmiyyəti vardır.

Molekulyar spektrlər atomların təbiətindən, kimyəvi rabitələrin növündən, fəzada yerləşməsindən asılı olaraq molekulda hərəkətlərin əsas növlərini əks

etdirməklə onun strukturunu müəyyən edir. Məlumdur ki, maddələrin kimyəvi və fiziki strukturunu bilmədən xüsusiyyətlərini dəyişdirmə istiqamətini, onların alınmasında optimal texnoloji rejimin seçilməsi, emalı, yəni kompleks xüsusiyyətlərə malik maddələrin alınması və s. amilləri müəyyənləşdirmək qeyri mümkündür. Molekulyar spektroskopiya ilə maddəni ilk aqreqat halında aydınlaşdırmaq, qarışığın tərkibini,müxtəlif qrup və rabitələrin, sərbəst radikalların olmasını təyin etmək olur.

Molekulyar spektrlər mürəkkəbdir. Çünki müxtəlif elektron keçidləri nəticəsində elektron spektrləri, atom nüvələrinin rəqsi səviyyələrinin dəyişməsi rəqsi keçidlər nəticəsində rəqsi spektləri və molekulların fırlanma səviyyələrinin dəyişməsi ilə fırlanma spektləri alınır. Bu spektrlər dalğa uzunluqlarının müxtəlif oblastında yerləşir. Elektron spektrlərin rəqsi və fırlanma strukturları ilə mürəkkəbləşir, bunların xarakterik udma zolaqları **vakuum** ultrabənövşəyi oblastdan yaxın infraqırmızı oblasta qədər davam edir. Fırlanma struktura malik olan yaxın infra – qırmızı spektr sahəsində yerləşir. Orta infra – qırmızı spektlər 2,5 – 50 mkm, fırlanma spektrləri isə 50 – 1000 mkm sahədə yerləşir. Yaxın infra – qırmızı spektlərlər sahəsi 1780 – ci ildə ingilis astronomu Qerşel tərəfindən kəşf olunmuşdur.

Hazırkı dövrdə bütün kimyəvi və fiziki – kimyəvi, həmçinin spektral analiz üsullarının öz mənfi və müsbət cəhətləri vardır. **Spektral analizin başqa instrumental və kimyəvi analiz üsullarından üstünlüyü onun universallığı, dəqiqliyi, sürəti və sənətləşdirilməsidir.**

Universallıq – maddənin istənilən aqreqat halında, nümunələrin əvvəlcədən hazırlanmış halda eyni bir cihazda analiz ediləsidir. Bu üsul ilə eyni vaxtda otuzdan çox elementləri bir nümunə çəkisindən analiz etmək mümkündür.

Həssaslığı – kimyəvi analizin həssaslığından yüksəkdir. Böyük çəkili nümunələrdə 10^{-5} – 10^{-7} % və xüsusi hallarda 10^{-8} % - ə qədər yüksəltmək olar.

Dəqiqliyi – analitik üsulları ən əsas xarakteriztikası onun xətası və ya dəqiqliyidir. Spektral analizin dəqiqliyi müxtəlif amillərdə asılıdır. Bu amillərənümunənin kimyəvi və mineroloji tərkibini, təyin ediləcək elementin qatılığını, spektrin qeydə alınma üsulunu və başqa səbəbləri aid etmək olar. Spektrin fotoelektrik qeydə alınma üsulunda analizin xətası 1 – 2 % - ə çatırılır. Qarışığın

miqdarı çox olduqda kimyəvi analizin dəqiqiliyi spektral analizin dəqiqliyindən yüksək olur. Kiçik qatılığa malik olan nümunələrin analizində spektral üsulun dəqiqliyi yüksəkdir.

Spektral analizin sürəti başqa instrumental analiz üsullarına nisbətən böyükdür. Spektroqrafik analizin aparlma müddəti 15 – 30 dəqiqədir.

Sənədləşdirilməsi – fotoqrafik spektral analiz üsulunda üzərində spektrin xəyalı olan fotolövhə uzun müddət saxlanıla bilər.

Spektrin ilk tədqiqatçısı İsaak Nyuton sayılır. Nyuton 1666 – cı ildə günəş şüalarının dalğalara ayrılmasında prizmadan istifadə etmişdir. 1802 – ci ildə ingilis alimi Vollaston və ondan asılı olmayaraq 1814 – cü ildə alman fizikşünası Fraunqofer spektroskopun ensiz çıxış yarığında günəş spektrlərində tünd udma xətlərini müşahidə etmişdir. Bu xətlər Fraunqofer xətləri adını almışdır. Günəşin udma spektrlərinin öyrənilməsi onun qaz təbəqəsində bir sıra elementlərin tapılması ilə nəticələndi. 1821– ci ildə Fraunqoferdifraksiya qəfəsini hazırlamışdır. 1853 – cü ildə Anqstrem və başqatədqiqatçılarmetalların elektrik qövsündə spektrlərini öyrənmişlər. 1859 – cu ildə Kirxhof və Bunzen ilk dəə maddələrin kimyəvi tərkibinin öyrənilməsində spectral analizdən istifadə etmişlər. Həmin il spectral analizin başlanğıc dövrü sayılır. 1913 – cü ildə danimarka fizikşünası N.Bor atom spektrlərinin əmələ gəlməsini izah etmiş, onu atomun quruluşu ilə əlaqələndirmişdir.

Rusiyada ilk dəfə olaraq vəsfi spectral analizi 1909 – cu ildə geoloq – kimyaçı, akademik V.İ.Vernadski filizlərin analizində tətbiq etmişdir. Moleklyar spektroskopiyanın inkişafında, təkmilləşdirilməsində sovet alimlərindən M.V.Volgenşteyn, M.A.Yelyaşeviç, B.İ.Stepanov və başqalarının rolu böyük olmuşdur.

Mühazirə 4.

Atom spektral analiz metodları.

Atom spektroskopiyası metodları atomlarda elektronların bir haldan digər hala valent va ya daxili keçidlərine əsaslanır. Əksər hallarda belə keçidlar atomların bir və ya bil neçe elektron itirməsi ila müşahidə olunur. Buna görə də atom spektroskopiya metodlarında fotonların və itirilən elektronların enerjilerinə uyğun olaraq paylanmanın həm elelktromaqnit həm de elektron spektrlərini qeyd etmək mümkündür.

Atom spektrlərinin ən vacib xüsusiyyətlərindən biri onların xətti quruluşlu olmasıdır. Bu atom spektrlərinin görünüşü, məlumatlarla son dərəcə zəngindir. Xətlərin vəziyyeti her bir element üçün individualdır və vəsfi analiz üçün istifadə oluna bilər. Miqdari analiz spektral xətlərin intensivliyinin nümunədə elementin miqdarından asılılığına əsaslanır. Göründüyü kimi atom spektral xətlərin eni son darəcə azdr, müxtəlif elementlərin xətlərinin üst-üstə düşməsinin ehtimalı da nisbətən azdı. Buna görə də atom spektraskopiyasının bir çox metodlarından eyni vaxtda bir neça elementi müayyən etmək və təyin etmək, yəni çoxelementli analiz üçün istifadə etmək olar.

Elektromaqnit şüalanmasının istifadə olunan dalğa uzunluğu diapazonundan ve uyğun elektron keçidlərinin təbiətindən asılı olaraq atom spektroskopiya metodları optiki va rentgen sektroskopiyaya aynlır.

O p t i k i s p e k t r o s k o p i y a merodlarında UB şüalardan və optiki diapazonun görünən sahasindan istifadə olunur. O, valent elektronlarının enerjisinin deyişmasinə uyğun gəlir. Aydındır ki, sərbəst atomlar ve molekullar üçün valent elektron səviyyələrinin quruluşu tamamilə fərqlənir. Optiki atom spektrlərini almaq üçün əvvəlcədən nümunəni atomlaşdırmaq - onu qazabənzər atomar hala keçirtmək lazmdır. Bu məqsəd üçün atomlaşdırıcılardan - müxtelif konstruksiyalı yüksək temperatur mənbalərindən istifadə olunur.

Valent elektronlarının keçidi boş elektron orbitallarının iştirakı ilə reallaşır. Maddənin optiki diapazonun şüaları ilə qarşılıqlı təsiri bir qayda olaraq atomların ionlaşması ilə müşahidə olunmur. Buna görə da optiki diapazon üçün yalnız elektromaqnit şüalanmalı spektroskopik metodlar xarakterikdir. Bura atom –

emission (AES), atom-fluoressent (AFS), atom-absorbsion (AAS) spektroskopiya metodları aiddir.

R e n t g e n s p e k t r o s k o p i y a metodlarında daxili elektronların enerjisinin dəyişməsinə uyğun gələn rentgen diapazonu şüalarından istifadə edilir. Daxili elektronların energetic səviyyələrinin strukturu atomar və molekulyar hallarda bir-birinə çox yaxındı. Buna görə də rentgen spektroskopiya metodlarında nümunəni atomlaşdırmaq tələb olunmur.

Atomda bütün daxili orbitallar dolu olduğu üçün daxili elektronların keçidi yalnız atomun ionlaşması nəticəsində əvvəlcədən boş orbitalların yaranması şəraitində mümkündür. Bela ionlaşma xarici rentgen şüa mənbəyinin və ya yüksək enerjili elektron selinin təsiri altında baş verir. İonlaşma nəticəsində atomun buraxdığı elektron fotoelektron va ya uyğun olaraq ikinci elektron adlanır. Atom daxili elektron keçidləri naticəsində oje-elektrori adlanan daha bir elektronun emissiyası baş verə bilər. Beləliklə, maddənin rentgen diapazonu şüaları ilə qarşılıqlı təsiri həmişə atomların ionlaşması ilə müşahidə olunur. Buna görə də rentgen şüalanmasından istifadə zamanı həm elektromaqnit həm də elektron spektrlərini qeyd etmək mümkündür. Elektromaqnit şüalanmalı rentgen sektroskopiya metodlarına rentgen-emission (REA), roentgen – fluoressent (RFA) vo rentgen-absorbsion analiz (RAA), elektron spektroskopiya metodlarına isa rentgen-fotoerektron (RFES) va oje-elelktron spektroskopiyası (OES) aiddir. Şüanın maddə ilə qarşılıqlı təsiri prosesinin fiziki təbiətindən asılı olaraq atom spektroskopiya metodları (həm optiki, həm də rentgen diapazonu) emission vo absorbsion metodlara ayrılır.

Optiki emission metodlarda buraxma spektri almaq üçün əvvəlcə onları həyəcanlanmış hala keçirmək lazımdır. Bu məqsəd üçün həyəcanlandırma manbəyi kimi yüksək tempertur mənbəyi (optiki metodlar üçün), yüksək enerjili hissəciklər axını (rentgen metodları üçün) və elektromaqnit şüalanmasından istifadə olunur.

Yüksek temperaturun təsiri ilə atomların hayacanlanması baş verən emission optiki metodlar atom-emission spektroskopik (AES) metodlar adlanır. Bu metodlarda atomlaşdırıcı və həyəcanlandırma mənbəyi hər iki funksiyanı yerinə yetirən qurğudur. Əgər həyəcanlandırma mənbəyi elektromaqnit şüası olarsa, bu metodlar

fluoressent metodlar - atom-fluorossent spektroskopiya (AFS), rentgen-fluorossent analiz (RFA) adlanır.

Absorbsion metodlarda atomların həyəcanlanması tələb olunmur, həyəcanlandırma mənbəyi yoxdur.

Mühazirə 5.

Molekulyar spektroskopiya metodları.

UB va görünən sahələrdə absorbsion spektroskopiya

Spektrin UB ve görünən sahələrində molekulyar absorbsion spektroskopik metod adətən spektrofotometriya adlanır. Bir qayda olaraq spektrofotometrik ölçmənin obyekti məhlullardır. Fotometrləşdirilən məhlul küvetə yerləşdirilir.

Spektrofotometrik metod işığın udulmasının ötürülməsinə əsaslanır. Daha çox xarici mənbədən nümunəyə düşən və ondan keçən işığın intensivliklarinin müqayisə yolu ile ölçülməsi aparılır. Qeyd edək ki, nümunədən keçərkən işığın intensivliyinin dəyişməsi takcə təyin olunan maddənin işıq udması ilə deyil, həm də digər komponentlərlə, hamçinin səpələnmə, əksolunma və s. ilə də əlaqədar ola bilər. İşığın səpələnməsinin təsirini aradan qaldırmaq üçün fotometrləşdirilən məhlul şaffaf olmalıdır. Digər effektləri isə nümunə məhlulundan istifadə etməklə xarakterize etmək olar. Sadə halda onlar təmiz həlledici və ya nəzarət təcrübəsinin məhlullarıdır (tərkibində təyin olunan maddədən başqa digər komponentlər saxlayan məhlul). Müqayisə məhlulu və fotometrləşdirilən məhlul eyni qalınlıqlı küvetlərə yerləşdirilir. Yuxarıda göstərildiyi kimi işıqudma iki və ya birşüalı sxemda ölçülür. İkişüalı sxemdə mənbənin işıq seli eyni intensivlikli iki selə aynlır və onlardan biri fotometrləşdirilən məhluldan, ikincisi isə müqayisə məhlulundan keçir. İşıqudmanıni qiymati hər iki məhluldan çıxan işıq selinin intensivliklərinin müqayisəsinə əsasən tapılır. Birşüalı sxemda müqayisə məhlulu va fotometrləşdirilən məhlul işıq selinin yoluna növbə ilə qoyulur. Biz burada baxılan metodun ümumi instrumental problemlərinə toxunmayacağıq (praktikada geniş yayılmış qeyri-spektral cihazlardan bəzi fotoelektrokalorimetrlərdən başqa).

İşıq udmanın əsas qanunu.
Ber-Buger-Lambert qanunu

UB spektrləri çəkdikdə bir qayda olaraq, divarları UB şüalanma üçün şəffaf olan küvetdə yerləşdirilmiş məhluldan istifadə edilir və elə həlledici seçilir ki, UB şüanı udmasın.

Udulan şüanın miqdarı şüa keçən yol boyunca həll olmuş (paylanmış) maddə molekullarının sayı ilə düz mütənasibdir. Buna görə də qatılıq və ya nümunənin qalınlığı (küvetdə optiki yolun uzunluğu) artdıqca udulan şüaların miqdarı artır.

Müxtəlif dalğa uzunluğunda məhluldan çıxan işığın intensivliyi (I) ilə məhlula daxil olan intensivliyi (I_0) arasında münasibət Ber-Buger-Lambert qanunu ilə ifadə olunur:

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

burada a – qatılıqdan asılı olmayıb dalğa uzunluğundan asılı olan sönmə əmsalı, b – optiki yolun uzunluğu, c – qatılıqdır.

Əgər qatılıq mol/litrlə, optiki yolun uzunluğu sm-lə ifadə olunursa, onda a – sönmənin molyar əmsalına çevrilir, onu həm də ekstinksiyanın molyar əmsalı (ε) da adlandırırlar. Ekstinksiyanın molyar əmsalının müəyyən ölçü vahidi ilə ifadə olunduğuna baxmayaraq onu bir qayda olaraq ölçüsüz kəmiyyət kimi göstərirlər.

Məhlul tərəfindən udulan radiasiyanın miqdarı sönmə A («optik sıxlıq» da adlandırırlar) və keçirmə T ilə xarakterizə olunur. Onların arasında aşağıdakı asılılıq vardır:

$$A = \lg\frac{I_0}{I}, \quad T = \frac{I_0}{I} \quad \text{və} \quad A = T\lg.$$

Spektrlərin parametrlərini göstərərkən udma maksimumları ilə yanaşı müvafiq ε-nun qiymətləri də göstərilməlidir. Məsələn, λ= 235 nm (ε= 5400). Həlledici λ və ε-nun qiymətlərinə öz təsirini göstərdiyi üçün onu da göstərmək lazımdır (cədvəl 1).

İnfraqirmizi spektroskopiya

İnfraqırmızı (İQ) spektroskopiya üsulu üzvi birləşmələrin tədqiqinin ən vacib müasir fiziki üsullarından biridir. UB-spektrlərdən fərqli olaraq əksər üzvi birləşmələrin İQ spektrlərində bütün funksional qrupların rəqslərinə cavab verən udma zolaqları müşahidə edilir.

Spektrin infraqırmızı sahəsi 4000 – 625sm^{-1} (spektrin İQ sahəsində tezlikləri böyükdən kiçiyə tərəf göstərmək lazımdır, yəni dalğa uzunluğunun artmasını) qədər uzanır. İnfraqırmızı sahə ilə sərhəd olan sahələr yaxın ultrabənövşəyi (12500-4000 sm^{-1}) və uzaq ultrabənövşəyi (625-50 sm^{-1}) adlanırlar («yaxın» və «uzaq» sözləri görünən işığa yaxınlığı da xarakterizə edir).

Molekulların rəqsləri və spektrləri

İkiatomlu molekulun kimyəvi rabitəsini sadə halda elastik yay şəklində təsəvvür etmək olar. Onda onun dartılması və sıxılması molekulda atomların rəqslərinə bənzəyir. Harmonik ossilyator üçün qaytaran qüvvə nüvələrin tarazlıq halından sürüşməsinə mütənasib olaraq sürüşməməsinin əksinə yönəlir:

$f = - rK\Delta$

mütənasiblik əmsalı K rabitənin güc sabiti adlanır və rabitənin sərtliyini xarakterizə edir.

Klassik mexanikadan bəllidir ki, valent rəqsinin tezliyi güc sabiti və atomların kütləsi (m_1 və m_2) ilə aşağıdakı nisbətlə bağlıdır:

$$\nu = \frac{1}{2\pi}\frac{K}{\mu} \quad (1)$$

burada μ – gətirilmiş kütlədir

$$\mu = \frac{m_1 m_2}{m_1 + m_2}$$

Tək, iki və üçqat rabiətələrin güc sabitləri təqribən bərabərdilər: müvafiq olaraq $(4\text{-}6)\cdot10^2$, $(8\text{-}12)\cdot10^2$, $(12\text{-}18)\cdot10^2$ n/m, yəni güc sabitlərinin nisbəti 1:2:3 kimidir. Göründüyü kimi rabitənin möhkəmliyi artdıqca və atom kütlələri azaldıqca rəqslərin tezliyi çoxalır. İkiatomlu molekulun rəqslərini harmonik hesab etsək, onda

molekulun özü harmonik assilyatora bənzəyir və rəqsin tam enerjisinin qiyməti əsas kvant şərtini ödəyir:

$$E_\nu = \left(\vartheta + \frac{1}{2}\right) h\nu_0 \quad (2)$$

burada υ – rəqsi kvant ədədidir və 0, 1, 2, 3, 4 və s. qiymətlərini alır, ν_0 – (1) tənliyilə təyin edilən əsas rəqsin (əsas ton) tezliyidir.

(2) tənliyi bir-birindən eyni məsafədə yerləşən enerji səviyyələri sisteminə cavab verir. Qeyd etmək lazımdır ki, υ=0 olduqda rəqsin tam erejisi sıfırdan fərqlidir $\left(E_0 = \frac{1}{2} h\nu_0\right)$. Yəni molekulda nüvələrin rəqsləri heç zaman qurtarmırlar və hətta aşağı rəqsi halda molekulun müyyən enerji ehtiyatı olur. Molekul hν işıq kvantı udduqda yuxarı energitik səviyyələrinə keçəcək. Məlumdur ki, udulan kvantın enerjisi iki halın enerji fərqinə bərabərdir:

$$h\nu = E_{\nu+1} - E_\nu \quad (3)$$

Öz növbəsində (2) tənliyinə görə iki energetik səviyyələrin fərqi aşağıdakı kimidir

$$E_{\nu+1} - E = h_\nu \quad (4)$$

(3) və (4) tənliklərinin müqayisəsindən görünür ki, udulan şüanın tezliyi (1) tənliyilə müəyyən edilən əsas rəqs tezliyinə (dalğa ədədi) bərabərdir. Beləlikə, harmonik ossilyatorun spektri ν_0 tezliyində (ossilaytorun öz tezliyi) bir xəttdən və zolaqdan ibarətdir.

İkiatomlu molekullardan fərqli olaraq çoxatomlu molekulların rəqsləri daha mürəkkəbdir və molekulda atomların sayı artdıqca rəqs növlərinin miqdarı artır. Çoxatomlu molekulun tam rəqsi spektr tezlikləri və intensivlikləri molekulun mürəkkəb rəqsi – fırlanma hərəkətinin xüsusiyyətlərini əks etdirən çoxlu sayda olan xətlərdən və zolaqlardan ibarətdir.

Ümumi halda N sayda atomdan ibarət olan molekul müəyyən sayda əsas rəqslərdən ibarətdir, qeyri-xətti molekul üçün (3N-6) və xətti molekul üçün (3N-5) rəqslərdən ibarətdir.

Molekulda ayrı-ayrı atomların rəqsləri bir-biri ilə bağlıdır və buna görə də mürəkkəb molekullu ossilyatorların dəsti kimi təsəvvür etmək olar. Bir ossilyatora düşən enerji tez başqa rabitələrə yenidən paylanır, bütün atomlar və rabitələr rəqsə qoşulurlar. Ancaq nə qədər mürəkkəb rəqs olursa, olsun onları müəyyən miqdar sadə və ya normal rəqslərə parçalamaq olar. Molekulun bütün nüvələrinin eyni faza və tezlikli rəqsləri molekulun normal rəqsləri adlanır. Normal rəqslərin sayı molekulda bütün tip rəqslərin sayı ilə üst-üstə düşür. Spektrlərdə, ancaq əsas normal rəqslərin və onların obertonlarının tezlikləri özlərini biruzə verir.

Bildiyimiz kimi təcrübi olaraq normal rəqslərin tezliyini təyin edirlər. Əgər normal rəqs zamanı hər hansı bir rabitənin rəqsi amplitudası qalanlarından çoxdursa, onda normal rəqsin tezliyini müəyyən rabitənin rəqslərinə aid etmək olar. Belə halda normal rəqsi rabitənin səciyyəvi rəqsi adlandırırlar (cədvəl 13). Təbiidir ki, udma zolaqlarının sayı əsas rəqslərin sayı ilə üst-üstə düşmür. Belə ki, əgər rəqs molekulun dipol momentini dəyişdirmirsə, onda o infraqırmızı şualanmanı udmur və spektrdə udma zolaqlarının sayı azalır. Qeyd etmək lazımdır ki, infraqırmızı sahədə o molekul aktivdir ki, onlarda rəqs prosesində elektrik dipol momentinin dəyişmələri gedir.

Molekulda bütün rəqsləri iki növə: valent və deformasiya rəqslərinə ayırmaq olar. Əgər normal rəqs zamanı əsasən rabitə uzunluqları dəyişir və bu zaman nüvələr arası oxdan sürüşmə müşahidə edilmirsə, belə rəqslər valent rəqsləri (ν) adlanır.

Əgər əsasən rabitələr arası bucaqlar dəyişib və praktiki olaraq rabitələrin uzunluqları dəyişmirsə, belə rəqsləri deformasiya rəqslərinə (δ, γ) aid edirlər.

Bir rabitənin deformasiya rəqslərinin əmələ gəlməsi üçün valent rəqslərinin əmələ gəlməsindən daha az enerji lazımdır və buna görə də deformasiya rəqslərinin udma zolaqları daha aşağı tezliklərdə çıxırlar. Valent rəqsləri simmetrik (νs) və antisimmetrik (νas), deformasiya rəqsləri isə yelpikvari, qayçıvari və s. olurlar. Aşağıda metilen qrupunun rəqsləri verilmişdir («+» və «–» işarələri kağız səthinə perpendikulyar istiqamətdə rəqsləri göstərirlər).

Rəqslərin tezliyi ilə bərabər İQ-spektrlərin əsas parametrlərindən biri də udma zolaqlarının intensivliyidir. Bu kəmiyyət molekulun quruluşu haqqında əlavə və lazımi məlumatı daşıyır.

Əldə olunan təcrübi nəticələrə əsasən, demək olar ki, valent rəqslərinin tezliyi azaldıqca İQ – udma zolaqlarının intensivliyi artır. Bu onunla əlaqədardır ki, rəqs tezliyinin özü rabitənin güc sabitinin funksiyasıdır, amma rabitənin elektron sıxlığının artması onun azalmasına gətirib çıxarır.

Beləliklə, İQ-spektrdə hər bir zolaq aşağıdakı parametrlərlə xarakterizə olunur:

1. Maksimumda rəqs tezliyi ν (sm^{-1});
2. Maksimumda intensivlik $\varepsilon = \frac{D}{c \cdot l}$ (l/mol·sm);
3. Zolağın eni (sm^{-1});
4. İnteqral intensivlik (A).

Bəzi sinif üzvi birləşmələrin İQ-spektrlərinin xüsusiyyətləri

Doymuş karbohidrogenlər. Alkanların və tsikloalkanların C-H rabitələrinin valent rəqslərinin tezlikləri 3000 sm^{-1}-dən aşağıda yerləşir, ancaq tsiklopropanın udma zolağı ≈3050 sm^{-1}-dir. Simmetrik və antisimmetrik rəqslərin təsirindən CH_2 və CH_3 qruplarının valent rəqsləri dublet şəklində müşahidə edilir. Lakin bir çox İQ spektrometrlər bu dubletlərin komponentlərini ayırd edə bilmədiyindən onlar bir sinqlet şəklində çıxırlar. Metin hidrogeninin valent rəqsləri təqribən 2890 sm^{-1} sahədə müşahidə edilir.

Metil və metilen qrupları həm də 1465-1460 sm^{-1} sahələrinin ətrafında şüanı udurlar. Bu udma metilen qayçıvari və metil asimmetrik deformasiya rəqsləri ilə bağlıdır. Metil qrupu olmayan tsikloalkanların İQ-spektrində 1460 sm^{-1} zolaqlar (alkil qruplu alkanların və tsikloalkanların spektrlərindən) daha itidir. Belə ki, birincilərdə bu sahədə, ancaq metilen qayçıvari rəqslər, axırıncılarda isə həm də asimmetrik metil rəqsləri də müşahidə olunur.

Maksimumu 1380 sm^{-1} olan udma metil qruplarının simmetrik deformasiya rəqslərinin nəticəsidir. Bu isə birləşmələrin quruluşunun təsdiqində vacib meyardır. Metil qrupu olmayan birləşmələrdə bu udma zolağı yoxa çıxır. Əgər udan qrup izopropil və ya üçlübutil qrupdursa, onda bu udma zolağı parçalanır. Bu iki qrup

arasında seçimi parçalanmanın intensivliyi əsasında etmək olar. Belə ki, üçlübutil qrupu olduqda aşağı tezlikli pik daha intensivdir. İzopropil qrupu olduqda dubletin intensivliyi simmetrikdir. Üçlübutil qrupunun olmasını həm də 1255 və 1210 sm^{-1} olan udma zolağı da təsdiqləyir. Birləşmədə dördlü karbon atomu olduqda 1215 və 1195 sm^{-1} sahəsində udma müşahidə edilir.

Bir-biri ilə bağlı metilen qruplarının zəncirini $-(CH_2)_n-$ təqribən 750 sm-1-də müşahidə olunan və az intensiv zolağa görə ayırd etmək olar. Məsələn, ν=750 sm-1 (n=4); ν=740 (n=3); ν=780 (n=2).

Bucaq gərginliyi olmayan tsiklik birləşmələrdə metilen qruplarının tezliyi açıq zəncirli doymuş karbohidrogenlərin metilen qruplarının tezliyindən fərqlənmir. Gərginlik artdıqca tezliyin qiyməti artır və yuxarıda göstərdiyimiz kimi tsiklopropanda 3050 sm^{-1}-dir.

Gərginliyi olmayan tsikllərdə metilen qruplarının qayçıvari

rəqsləri bir balaca 1462-dən 1452 sm^{-1}-ə sürüşür.

Alkenlər. Alkenlərin C=C rabitələri İQ şüaları 1650±20 sm^{-1} sahədə udurlar. Bu rəqslər tam valent rəqsləri deyildir. Belə ki, C=C rabitəsinin dartılması ilə bərabər H-C=C valent bucağı da dəyişir. C=C valent rəqsinin 1670-1630 sm^{-1} intervalında vəziyyəti C=C rabitəsi yanında əvəzolunma dərəcəsindən və molekulun həndəsi quruluşundan asılıdır. Əvəzedicilərin sayının artması $\nu_{C=C}$ tezliyini artırır. Trans-izomer üçün bu tezlik bir qayda olaraq yüksək, intensivlik isə aşağıdır.

Tsiklik alkenlər üçün C=C rabitəsinin udma zolağının vəziyyəti onun endo- və ya ekzo-tsiklik olmasından asılıdır.

Alkenlərin vinil hidrogenlərinin udması 3000 sm^{-1}-dən yuxarıdır və əvəzolunma dərəcəsi ilə müəyyən edilir. Belə udma ikiqat rabitənin və ən azı bir vinil hidrogeninin olmasını təsdiqləyir.

Alkenlərin quruluşunun təsdiqi üçün 1000-800 sm^{-1} sahədə olan udma vacibdir. Bu udmanın tezliyi ikiqat rabitə yanında əvəz olunmanın təbiətindən və dərəcəsindən asılıdır.

Alkinlər. Sadə alkinlərin İQ-spektrlərində 2300-2100 sm^{-1} diapozonunda orta intensivlikli udma zolağı müşahidə edilir. Zolağın intensivliyi C≡C rabitəsi molekulunun axırında olduqda çoxdur, rabitə molekulun ortasına sürüşdükcə kəskin

azalır və simmetrik alkinlərdə bu zolaq olmaya da bilər. Monoalkil törəmələrdə zolaq 2140-2100 sm^{-1}, dialkil törəmələrdə 2260-2190sm^{-1} sahələrdə yerləşir.

Asetilen qrupu molekulun sonunda yerləşdikdə C-H rabitəsinin nazik udma zolağı ~3300 sm^{-1} -də müşahidə edilir.

Halogenli törəmələr. Üzvi birləşmələrin tərkibində halogenin olmasını İQ-spektrlərin köməyilə təyin etmək çətindir. Belə ki, C- Br və C–I rabitələrinin udması spektrin elə sahəsində (600-500sm^{-1}) yerləşir ki, bu da bir çox cihazın imkanları xaricindədir. Eyni zamanda C–F və C–Cl rabitələri geniş hədlərdə (1350-950 və 850-500 sm^{-1}müvafiq olaraq) udurlar.

Tsikloheksan halqasında ekvatorial əvəzedici müvafiq aksial əvəzedicidən daha yüksək tezliklərdə udur. Buna görə də ekvatorial (800 sm^{-1}) və aksial (700 sm^{-1}) C–Cl rabitələrini fərqləndirmək olar.

Spirtlər. Spirtlərin səciyyəvi udma zolaqları 3650-3000 sm^{-1} (O-H rabitəsinin valent rəqsləri) və 1400-1000 sm^{-1} (O–C rabitəsinin valent rəqsləri) sahələrdə müşahidə edilir. Hidroksil qruplarının valent rəqsləri sahəsində bir neçə udma tipi təyin etmək olar. Spirtlərin təmiz və ya qatı məhlullarının infraqırmızı spektrlərinin 3550-3200 sm^{-1} sahəsində molekullararası hidrogen rabitəsinin nəticəsi olan geniş udma zolağı müşahidə edilir. Qaz fazasında və ya durulaşdırılmış məhlulların spektrində hidrogen rabitəsi əmələ gətirməyən hidroksil qrupunun 3650-3550 sm^{-1} sahədə intensive udma zolağı çıxır. Adi şəraitdə (10% CCl_4 məhlulu) çəkilmiş spektrlərdə həm sərbəst, həm də hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edən hidroksil qruplarının zolaqları müşahidə edilir.

Hidroksil qrupunun molekullararası hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirakı udma zolağının aşağı tezliklərə tərəf sürüşməsi ilə özünü göstərir. Dimerlər əmələ gəldikdə 3550-3450sm^{-1}sahəsində İQ udma zolaqları müşahidə edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, hidroksil qrupu saxlayan birləşmənin inert həlledicidə qatılığı dəyişdikdə spektrin forması dəyişir. Belə ki, aşağı qatılıqlarda spektrdə sərbəst hidroksil qrupuna aid edilən nazik udma zolağı müşahidə edilir. Qatılığın artması dimerlərin və poliassosiatların əmələ gəlməsinə gətirib çıxarır və spektrdə sərbəst OH qrupu ilə barəbar daha uzun dalğalı sahədə udma zolağı əmələ gəlir. Qatılığın

sonrakı artması hidrogen rabitəsində iştirak edən hidroksil qrupunun zolağının intensivliyini artırır.

Efirlər, ketonlar, aminlər və s. kimi polyar birləşmələrlə molekullar arası hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi hidroksil qrupunun udma zolağını 3550-3450 sm^{-1} sahəyə sürüşdürür. Eyni zamanda elektron donor qrupunun udma zolağı da aşağı tezlikli sahəyə sürüşür (10-20 sm^{-1}).

Hidroksil qrupunun molekuldaxili hidrogen rabitəsində iştirakı spektrdə 3500-3000 sm^{-1}sahədə nazik udma zolağını əmələ gətirir. Xelat tipli hidrogen rabitəsi 3200-2500 sm^{-1} sahədə geniş udma zolağı şəklində özünü biruzə verir. Molekularası hidrogen rabitəsindən fərqli olaraq molekuldaxili hydrogen rabitəsinin udma zolaqları inert həlledicilərdə qatılıqdan asılı deyildir.

Polyar C-O rabitəsinin olması 1200-1000 sm^{-1} intervalında intensiv udma zolağını əmələ gətirir. Bundan əlavə 1400-1250sm^{-1} sahəsində OH qrupunun deformasiya rəqslərinin udma zolağı müşahidə edilir.

Bəzi hallarda 1400-1000 sm^{-1} sahədə olan udma zolaqlarının vəziyyətinə görə birli, ikili və üçlu spirtləri ayırd etmək olar.

Sadə efirlər. Spirtlərdə olduğu kimi sadə efirlərdə də C–O rabitəsinin valent rəqsləri 1100 sm^{-1} ətrafında müşahidə edilir. Epoksidlər bir çox hallarda 1250 sm^{-1} ətrafında C–O rabitəsinin valent rəqsləri ilə şərtləşdirilmiş udma zolaqları verirlər. Ancaq bu udma zolağının olmaması epoksi qrupun olmaması deyil. Bəzi epoksidlərin İQ-spektrlərində 850 sm^{-1} ətrafında müşahidə olunan udmanı alkenlərdə C–H rabitəsinin deformasiya rəqsləri ilə səhv salmaq olar.

Aromatik karbohidrogenlər. Aromatik birləşmələr üç sahədə olan udmaya görə təyin edilir:

a) >3000 sm^{-1};

b) 2000-1400 sm^{-1};

c) 900-650 sm^{-1}.

Benzol və onun törmələrinin C–H rabitəsinin valent rəqsləri 3080-3030 sm^{-1} sahədə müşahidə edilirlər. Alkenlərin də bu interval udması olduğundan molekulda benzol halqasının mövcudluğunu, ancaq benzol törəmələrinin 1650-1400 sm^{-1} arasında dörd udma zolağına görə təyin edirlər. Bu udma zolaqları C=C

rabitəsinin rəqsləri ilə əmələ gələrək 1600, 1585, 1500 və 1450 sm^{-1} yaxınlığında yerləşərək 2000-1650 sm^{-1} arasında kombinasion tezliklərin və obertonların çox zəif udma zolaqları müşahidə edilir. Əvəzlənmələri müşahidə edə bildikdə (yəni qatı məhlullarda) benzol halqasında onların vəziyyətini təyin etmək olar.

Benzol halqaları 900-650 sm^{-1} sahədə C-H rabitələrinin deformasiya rəqslərinin nəticəsi olan güclü udmaya malikdirlər. Bu udma zolaqları vasitəsilə benzol halqasında gedən əvəzlənmənin xüsusiyyətini təyin etmək olar.

Aldehid və ketonlar. Karbonilli birləşmələrin intensiv udma zolaqları 1900-1550 sm^{-1} intervalında müşahidə edilir. Karbonil qrupunun udma zolaqlarının vəziyyətinə və intensivliyinə ilk növbədə molekulun quruluşu (həndəsi quruluşu, karbonil qrupu ilə birləşən atomların kütləsi, induksion və mezomer effektlər, sferik faktorlar) təsir edir.

Aldehidlərin karbonil qrupunun udma zolağı 1725 sm^{-1} ətrafında yerləşir. Bu qrup qoşulmada iştirak etdikdə udma daha aşağı tezlikli sahədə müşahidə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, aldehidlərin quruluşunu müəyyən etmək üçün 2720 və 2820 sm^{-1} sahədə dubletin olması da müşahidə edilməlidir.

Atsiklik dialkilketonlarda və tsikloheksanonlarda karbonil qrupunun valent rəqsləri 1715 sm^{-1}-də müşahidə edilir. Aldehidlərdə olduğu kimi, qoşulma karbonil qrupunun udmasını aşağı tezlikli sahəyə tərəf sürüşdürür.

Tsiklopropan halqası qoşulmada iştirak edə bildiyindən tsiklopropilketonlarda karbonil qrupunun udması əksər halda 1695 sm^{-1} sahəsində müşahidə olunur.

Tsiklik ketonların karbonil qrupunun valent rəqsləri tsiklin ölçüsündən asılıdır. Tsikloheksanonda keto-qrup gərilmələri hiss edilmədiyindən o, 1715 sm^{-1} udma zolağı verir. Tsiklin ölçüsü azaldıqca və gərilmə artdıqca tsikloalkanonun udma tezliyi artır.

Güclü gərilməsi olan politsiklik ketonların infraqırmızı udması 1800sm^{-1} ətrafında baş verir.

Azotüzvi birləşmələr. Birli və ikili aminlərin spektrlərində ən xarakterik rəqslər N–H rabitəsi ilə bağlıdır. Alifatik və aromatik aminlərin spektrlərində N–H rabitəsinin iki udma zolağı müşahidə edilir. Birincisi 3430 sm^{-1} sahəsindəki zolağı asimmetrik valent rəqsinin udma zolağı və ikincisi isə 3400 sm^{-1} ətrafında simmetrik

valent rəqsinin zolağıdır. Bu sahədə olan udma hidrogen rabitəsinin təsirinə məruz qalır. Molekullararası rabitələr olduqda 3300-3000 sm^{-1} sahədə intensiv udma zolaqlardan ibarət olan şəkil müşahidə edilir.

İkili aminlərin spektrləri N-H rabitəsinin 3450-3300 sm^{-1} sahədə bir udma zolağı ilə fərqlənirlər. Yüksək tezlikli udma ikili aromatik aminin olmasını göstərir, 3350 sm^{-1} – 3000 sm^{-1} sahədə olan udma ikili alifatik aminin olmasına dəlalət edir. Təbiidir ki, üçlü aminlər bu sahədə udmaya məruz qalmır.

1650-1500 və 960-650 sm^{-1} sahələrdə müşahidə olunan udulma zolağı amin qrupunun deformasiya rəqsləri ilə xarakterizə edilir. Birli aminlərdə 1650-1580 sm^{-1} intervalında antisimmetrik deformasiya rəqslərinin intensiv zolağı müşahidə edilir. Birli aromatik aminlərdə bu zolaq aromatik udma ilə üst-üstə düşür.

İkili aminlərin NH qrupu deformasiya rəqslərinin zolağı (1600-1500 sm^{-1}) zəif olduğundan çətin təyin edilir.

Birli aminlərdə NH_2 qrupunun deformasiya rəqslərinin 960 - 650 sm^{-1} sahədə geniş zolağı ilə xarakterizə edilir. Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi N–H rabitəsinin deformasiya rəqslərinin tezliyini artırır.

C-N rabitəsinin rəqsləri C-C və C-O rabitələrinin udulma sahələrində (təqribən 1350-1200 sm^{-1}) baş verir və ona görə də quruluşunun təyinində o elə bir rol oynamır.

Bəzi növ aminlərin ayırd edilməsi üçün onların hydrogen xloridlərini almaq lazım gəlir. $RN+H_3$ tipli duzlar 3000 sm^{-1} ətrafında geniş intensiv udma zolağı verirlər. $R_2N^+H_2$ və R_3NH^+ tipli duzlar 2700-2200 sm-1sahədə güclü geniş udma zolağı ilə xarakterizə edilirlər. Bəzi hallarda ammonium duzlarının udması nazik zolaqlar şəklində aydınlaşır. Duzlarda amin qrupların de- formasiya rəqslərinin zolaqları aşağı tezlikli sahəyə sürüşür.

Azometin qrupu saxlayan R-CH=N-R_1 (R_1 – Alk, Arz, OH) tipli birləşmələrdə udma zolağı 1690-1625 sm^{-1} intervalında aşkar olunur və onun görünüşü birləşmiş qrupların təbiətindən asılıdır. Qoşulmamış azometin birləşmələrində C=N qrupunun udma zolaqlarının tezliyi 1690-1640sm-^{1} sahəsində yerləşir. Oksimlər və iminlər üçün bu zolaq 1680-1660 sm^{-1} sahəsində yerləşir.

C=N qrupunun udma zolağına maddənin aqreqat halı təsir göstərir, belə ki, bərk nümunələrdə udma zolaqlarının vəziyyəti 20-30 sm^{-1} qədər aşağı tezliyə tərəf sürüşür. Aromatik radikallarda qoşulma C=N rabitəsinin rəqs tezliyini aşağı salır.

Nitrillərin səciyyəvi udma zolağı 2260-2215 sm^{-1} intervalında aydınlaşır. Doymuş mono- və dinitrillərdə C=N qrupunun rəqs tezliyi 2260-2240sm^{-1} intervalındadır. İkiqat rabitə və aromatic halqa ilə qoşulması tezliyi 20-30sm^{-1} qədər aşağı salır.

Nitril qrupunun vəziyyəti az tezlik intervalında dəyişir. Əksinə olaraq onun inetnsivliyi geniş dəyişir. Alifatik nitrillərdə udma zolağı az intensivdir və qoşulma onun intensivliyini artırır. Molekulun tərkibinə oksigen saxlayan funksional qrupların daxil edilməsi intensivliyi azalmasına səbəb olur.

Beləliklə, C=N rabitəsinin intensiv udma zolağının olmaması nitril qrupunun olmamasına dəlalət etmir.

İzonitril qrupu 2185-2120 sm^{-1} intervalında geniş udma zolağına malikdir.

Azo qrupun rəqsləri ilə əmələ gələn udma zolağını hər zaman İQ-spektrlərdə müşahidə etmək olmur. Belə ki, bu zolaq az intensivdir. Sis-azobenzolda bu zolaq 1511 sm^{-1} və qeyri-simmetrik əvəz olunmuş trans – azobenzolda 1418-1410 sm^{-1} sahəsində müşahidə olunur.

Bütün diazobirləşmələrin spektrləri üç qat rabitələrinə xassahədə (2300-2000 sm^{-1}) udulma zolağında aşkar olunur. Bu udma zolağının vəziyyəti diazobirləşmənin quruluşundan asılıdır. Belə ki, diazometan 2105 sm^{-1}, diazoalkanlar 2049-2012 sm^{-1}, diazokarbonilli birləşmələrdə isə 2188-2110 sm^{-1} udma zolaqlarıverirlər. Aromatik diazonium duzlarında 2330-2160 sm^{-1} sahədə udma zolaqları müşahidə edilir.

Nitrobirləşmələrin, nitratların və nitrominlərin tərkibində nitro qrup olur. Bu üç sinif birləşmələrin İQ spektrdə 1650-1500 və 1390-1250 sm^{-1} intervalında antisimmetrik və simmetrik rəqslərə uyğun iki güclü udma zolağı müşahidə edilir.

Birli və ikili alifatik nitrobirləşmələr 1567-1550 sm^{-1} (νas) və 1379-1368 sm^{-1} (νs) intervallarında udulmaya məruz qalırlar. Üçlü nitrobirləşmələrdə hər iki tezliyin azalması müşahidə edilir (1545-1530 və 1360-1340 sm^{-1}).

Nitro qrupun ikiqat rabitə ilə qoşulması hər iki udma zolağının tezliyinin azalmasına gətirib çıxarır. Molekulda nitro qrupların miqdarının artması onların molekulda vəziyyətlərindən asılı olaraq öz təsirini göstərir.

Nitro qrupunu α-vəziyyətə yerləşdirdikdə asimmetrik rəqslərinin tezliyi artır və simmetrik rəqslərin tezliyi azalır.

Nitro qrup qonşu qrupların rəqslərinə öz təsirini göstərir. Belə ki, CH_2-qrupun 1349 sm^{-1} çıxan deformasiya rəqslərinə əsasən birli nitrobirləşmələri ayırd etmək olar.

Aromatik nitrobirləşmələrdə nitro qrupun antisimmetrik və simmetrik valent rəqsləri müvafiq olaraq 1550-1520 və 1360-1345 sm^{-1} müşahidə edilir.

Nitroaminlər üçün antisimmetrik və simmetrik valent rəqslərinin udma zolaqları müvafiq olaraq 1587-1530 və 1292-1200 sm^{-1} sahəsində aşkar olunur.

Nitro qrupun valent rəqsləri 1680-1430 sm^{-1} sahəsində müşahidə edilir.

O-Nitrobirləşmələr 1680-1650 və 1625-1615 sm^{-1} intervallarında iki udma zolağı verir ki, onlar da nitritlərin trans- və sis- formalarına aid edilir.

C-Nitrobirləşmələr 1550-1500 sm-1 sahəsində aydınlaşır.

N-Nitrobirləşmələr 1500-1430 sm-1 intervalında udma zolağı verirlər.

Kükürdüzvi birləşmələr. S-H rabitəsinin valent rəqsləri 2600- 2550 sm^{-1} sahədə zəif udma zolağı ilə səciyyələnirlər. Tərkibində S-H qrupu olan birləşmələr möhkəm molekullararası hydrogen rabitəsi əmələ gətirirlər və buna görə də SH-rabitəsinin udma sahəsi təmiz və durulaşdırılmış məhlulların spektrlərində eynidir.

C-S rabitəsinin valent rəqslərinin 720-550 sm^{-1} sahədə udma zolaqları olur. S-S rabitəsinin udulması isə 500-400 sm^{-1} sahəsinə təsadüf edir. Hər iki udulma zolağı zəif olduğundan İQ-spektrlərin vasitəsilə sulfidləri və disulfidləri təyin etmək çətindir.

Sulfotoksidlər – 1070-1030 sm-1 sahədə valent rəqslərinin yüksək intensivlikli udma zolağı verirlər. Qoşulma bu tezliyə təsir göstərmir. Sülfin turşuları RSOOH üçün SO qrupun udması – 1090 sm^{-1} təsadüf edir.

Sulfonların spektrlərində 1350-1300 və 1185-1140 sm^{-1} sahələrində SO_2 qrupun simmetrik və antisimmetrik rəqslərlə bağlı iki udma zolağı müşahidə edilir.

Sadə S–O rabitəsi sulfoturşuların spektrlərində 900 sm^{-1}, sulfin turşularında – 850 sm^{-1}, onların mürəkkəb efirlərində – 750sm^{-1} udulma zolağında özünü biruzə verir.

Fosforüzvi birləşmələr. Fosfor üzvi birləşmələrin spektrlərində P-H rabitəsinin valent rəqslərinin udulmasını səciyyələndirən zolaq 2440-2350sm^{-1} sahəsində müşahidə

edilir. Fosfor üzvi birləşmələrin özü 2327 və 2420 sm^{-1} udur. P-H qrupunun hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsində iştirakı o qədər də müəyyən edilməmişdir.

P-Ar qrupu 1450-1435 və 1005-995 sm^{-1} intervallarında udulma zolağı verir. P=O qrupunun rəqsləri ilə bağlı olan udulma zolağı 1350-1175 sm^{-1} sahədə müşahidə olunur. Əgər P=O qrupu hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsində iştirak edirsə, onda bu tezlik 50-80sm^{-1} azalır.

Tərkibində POOH qrupu olan birləşmələrdə O-H rabitəsinin udma zolağı 2700-2560 sm^{-1} sahədə müşahidə olunur.

P-O-Ar qruplaşması ilə bağlı udma zolaqları 1240-1190 sm^{-1} və az intensivlikli – 1030 sm^{-1} sahələrdə aydınlaşır. P–O–Alk qruplaşması isə 1050-995sm^{-1} intervalında udma sahəsində müşahidə olunur.

P-O-P qrupunun olmasını 970-930 sm^{-1} sahədə udma zolağı aydınlaşdırır.

Fosfor üzvi birləşmələr üçün 980 sm^{-1} təbiəti məlum olmayan intensiv xarakterik zolağı müşahidə edilir.

İşiğin kombinasiya səpilmə spektroskopiyasi

İşığın kombinasion səpilmə spektroskopiyası da infraqırmızı spektroskopiya kimi molekulların rəqsi tezliyini təyin edir. Kombinasion səpilmə hadisəsinin mahiyyəti ondan ibarətdir ki, monoxromatik mənbədən (civə lampası, lazer) çıxan işıq molekullar tərəfindən səpildikdə, səpilmiş işıq spektrində düşən işığın əsas tezliyi ν_0 (reley səpilməsi) ilə bərabər peyk adlanan dəyişilmiş kombinasion tezliklər $\nu_0 - \nu_2$ və $\nu_0 + \nu_2$ müşahidə olunur.

İşığın molekulyar səpilməsi zamanı üç hal mümkündür:

1) $\upsilon=0$ və əsas rəqs halında yerləşən molekul enerji kvantı ($h\nu$) ilə həyəcanlandıqdan sonra səpilmə tezliyi dəyişmədən yenidən $\upsilon=0$ olan hala qayıdır;

2) Həyəcanlanmış molekul rəqsi hərəkətə uyğun daha yüksək səviyyəyə keçir, onda səpilmiş işığın tezliyi həyəcanlandırıcı tezlikdən aşağı;

3) İlkin rəqsi hal həyəcanlanmış, sonuncu isə əsas hal olurlar.

Molekulların polyarlaşması (α) maddə tərəfindən səpilmiş elektromaqnit şüalanmasının xassələrini təyin edən əsas fiziki kəmiyyətdir. Polyarlaşma elektrik

yüklərinin xarici elektrik sahəsinin təsirilə dayanıqlı vəziyyətdən sürüşmə qabiliyyətini xarakterizə edən kəmiyyətdir.

Beləliklə, işığın kombinasion səpilməsini (KS) tədqiq etdikdə molekulların rəqs tezliyi təyin olunur və onlar da həyəcanlandıran və səpilmiş işığın tezlikləri fərqi kimi özlərini büruzə verirlər. KS spektrlərində udma zolaqlarının intensivliyi ($I_{səp}$) nüvələr arası məsafənin dəyişməsinə görə molekulun polyarlaşma törəməsinin kvadratına mütənasibdir.

Verilən nisbətdən görünür ki, molekul o zaman KS spektrinə malikdir ki, həyəcanlandırıcı işıqla təmasa girdikdə polyarlaşmanın dəyişməsi baş verir.

İQ və KS spektrlərini şərtləndirən proseslərin təbiəti müxtəlif olduğundan eyni rəqslər müxtəlif intensivliklərə malik olur. Əgər İQ spektrlərdə dipol momentinin dəyişməsi ilə gedən rəqslər aktivdirlərsə, KS spektrlərində polyarlaşmanın dəyişməsi ilə gedən rəqslər aktivdir. Bu ona gətirib çıxarır ki, maksimum simmetrik molekullar üçün KS spektrlərində simmetrik rəqslər baş verir və simmetriya mərkəzinə antisimmetrik rəqslər qadağan edilir. İQ spektrlərdə antisimmetrik rəqslərin zolaqları müşahidə edilir və simmetrik rəqslərin zolaqları yoxa çıxırlar. Bu halda KS və İQ spektrlər bir-birini tamamlayırlar. Molekulun simmetriyası azaldıqda KS və İQ spektrlərdə fərqlər azalır, lakin zolaqların nisbi intensivliyi fərqi qalır (şəkil 16). Əgər İQ spektrlərdə polyar rabitə ilə bağlı və antisimmetrik rəqslər yaxşı görünürlərsə, KS spektrlərində intensiv zolaqlar bir qayda olaraq az polyar rabitələrin simmetrik rəqslərinə aid edilir. Məsələn, C=C və C=C rabitələrinin valent rəqsləri İQ spektrlərdə aşağı intensivliyə malikdirlər, ancaq KS-spektrlərində müvafiq zolaqlar çox intensivdirlər. Ona görə də ikiqat rabitələrin identifikasiyası KS spektrlərinin köməyilə daha əsaslıdır.

KS spektrlərində aromatik molekulların tam simmetrik rəqsləri ilə şərtlənmiş spektr xətləri çox intensivdirlər.

İQ spektrlərdən fərqli olaraq KS spektrlərində OH və NH qruplarının rəqsləri cüzi və zəif zolaqlar şəklində çıxırlar. Bu da spirtlərin və suyun həlledici kimi istifadəsinə imkan yaradır.

Mühazirə 6.

Spektral cihazlarin əsas hissələri

İşıq mənbələrinin funksiyası analiz ediləcək nümunələri şüalandırmaq idi. Lakin həmin şüalar dalğa uzunluqlarına görə bir – birindən fərqli olub, müxtəlif istiqamətlərdə yayılır. Belə mürəkkəb tərkibi olan işığı spektral cihazlar vasitəsilə dalğalara ayırmaq olur. Deməli, spektral cihazların rolu elektromaqnit şüalanmanı spektrlərə ayırmaqdan ibarətdir.

Ümumiyyətlə, spektral cihazların təsnifatı işıq mənbəyindən alınan şüalanmanın spektrlərə ayrılma üsuluna görə aparılır. Bunlardan ən geniş yayılmış dispersiya spektral cihazlarıdır. Həmin cihazlarda olan prizma və ya difraksiya qəfəsi işığı spektrlərə ayırır. Nadir hallarda spektrlərin təqiqində süsəcli spektral cihazlarda istifadə olunur.

Spektral analizdə tətbiq olunan cihazlar optiki xüsusiyyətlərinin müxtəlifliyinə görə aşağıdakı növlərə ayrılır:

1. Spektrlin işçi sahəsinə görə: uzaq və yaxın ultrabənövşəyi, görünən və infraqırmızı sahələr üçün cihazlar.

2. Dispersiyanın növünə görə: pirizmalı və difraksiya qəfəsli cihazlar.

3. Spektrin qeydə alınmasına görə: vizual, fotoqrafik və fotoelektrik cihazlar

Prizmalı spektral cihazların əsəs hissəsini dispersiya prizması təşkil edir. Prizmadan keçən şüa ϕ bucağı qədər əyiləcək ki, bu da prizmanın sındırıcı bucağı α və sındırma göstəricisi n – dən asılı olub, aşağıdakı düsturla iadə olunur:

$$\sin\frac{\alpha+\varphi}{2} = n\sin\frac{\alpha}{2}$$

Şüanın dalğa uzunluğunu artması ilə əyilmə bucağı artır.

Spektrin sahəsindən asılı olaraq prizmanı müxtəlif materiallardan hazırlayırlar. Həmin material spektrin işçi oblastında şəffaf, həmçini möhkəm və asan emal olunmalıdır. Kifayət dərəcədə dispersiya sınmaa gstəricisi olmalıdır. Lakin prizmanın materialının seçdikdə ən əvvəl onun optiki xüsusiyyətləri nəzərə alınmalıdır. Yəni, onun şəffaflığı və dispersiya sınma göstəricisi spektrin işçi oblastına uyğun gəlməlidir.

Görünən spektr oblastında kvars və optiki şüşə kifayət qədər şəffafdır. Lakin kvarsın dispersiya sınma göstəricisi şüşəyə nisbətən aşağıdır. Ona görə də görünən spekir sahəsində işləmək üçün tərkibində ağır metalların duzları olan xüsusi optiki şüşələr tətbiq olunur.

Hazırda hamar və əyri qəfəsli cihazlardan da geniş istifadə edilir. Bu cihazlarda şüalanmanın spektrlərə ayrılması difraksiya hadisəsi ilə baş verir. Əksetdirici qəfəslərlə görünən və UB sepktrlər sahəsində işləmək olur ki, buda onlara böyük üstünlük verir. Şəffaf və əksetdirici qəfəslərin iş prinsipi eynidir.

Hazırda sferik difraksiya qəfəslərindəndə istifadə edilir. Əgər əyri sferik güzgünün üzərində ştixlər açsaq, onda difraksiya qəfəsi alnacaqdır. Bu qəfəsə həm dipersiya sistemi və obiyektivlər rolunu həm də sferik güzü, yəni fokuslaşdırıcı funksiyanı aparacaqdır. Hazırda belə qəfəsdən spektral cihazlarda geniş istifadə edilir.

Cihazın optiki sxemi əyilmiş difraksiya qəfəsindən, yarıq və qəbul edicidən ibarətdir. Cihazın bütün hissələri radiusu qəfəsinin əyilmə radiusuna bərabər olan dairə üzrə yerləşmişdir. Bu dairəyə Rouland dairəsi deyilir. Əyilmiş qəfəsinin mənfi cəhətləri də vardır. Bunlardan biri astiqmatizmdir ki, yarığın hər bir nöqtəsinin xəyalı qırıq xətt şəklində alınır. Astiqmatizmi aradan qaldırmaq üçün yarığı qəfəsin ştrixinə paralel yerləşdirmək lazımdır.

Qəfəslərin prizmaya görə üstünlüyü ondan ibarətdir ki, spektrin optiki sahələrində dispersiya böyükdür, bir dərəcə daxilində dispersiya dalğa uzunluğundan asılı deyil, qəfəslərlə şəffaf material olmayan spektr oblastında işləmək olur.

Spektroqrafların işə hazırlanması. Spektrin qeydiyyatını fotoqrafik üsulla aparan cihazlara spekrtoqraflar deyilir. Spekrtoqraflar emission spekrtlərin analizində tətəbiq olunur. Spekrtoqrafı əlavə hissələr və küvetlər ilə təchiz etdikdə absorbsiya analizində də işlətmək olar. Spekrtoqrafların işçi sahəsi təxminən 1000 nm dalğa uzunluğuna çatır. Bu səbəbdən fotoqrafik analiz üsulunu ultrabənövşəyi, görünən spektr sahasində müvəffəqiyyətlə tətbiq etmək olur. Spekrtoqrafları bir – birindən fərqləndirən onların xətti dispersiyasıdır. Laboratoriyalarda ən çox orta dispersiyalı cihazlardan istifadə olunur. Bu cihazların əks dispersiyası $10A^0$/mm və

daha çoxdur. Mürəkkəb spektrlər ilə işləmək üçün böyük dispüersiyalı avtokollimasion prizmalr və difraksiya qəfəsli spekrtoqraflardan istifadə edilir. Prizmalı sektral cihazların əks dispersiyası işçi sahənin başlanğıcında 1 A^0/mm olub, spektrn böyük dalğalı şüalarına doğru azalır. Difraksiya spektral cihazların əks dispersiyası bütün işçi sahələrdə 2 – 8 A^0/mm-dir. Bu isə qəfəs sabiti və fokus məsafəsindən asılıdır. Böyük dispersiyalı cihazlarda bir – birdən 0.1 - 0.2 A^0, orta dispersiyalı cihazlarda 0.3 – 0.5 A^0 frqli olan xəttləri bir - biridən ayır etmək olur. Spekrtoqrafn optiki hissələri tökmə əsasın üzərində bərkidilir. Nadir hallarda kamera və kollimator ayri – ayrı bloklar şəklində quraşdırılır. Cihazı üstdən işıq keçirməyən metalik örtük ilə örtülür. İşıq mənbəyinin yerini dəyişdirmək və onu başqa işıq mənbəyi ilə əvəz etmək olur. İşıq mənbəyi cihazın optiki oxu üzərində yerləşməlidir. Ona görə də elektrodlar xüsusi ştativdə yerləşdirilir, ştativ isə spekrtoqrafın relsi üzərində bərkidilir.

Spekrtoqrafın yarığı spektral cihazın ən həssa hissəsidir. Yarıq iki paslanmayan metaldan hazırlanır və bir- birinə qarşı hərəkət edir. Bölgülərinin qiyməti 0,001 mm olan mikrometr vint vasitəsilə yarığın enini tənzimləmək olur. Yarıqdan əvvəl Qartman diafraqmı qoyulur.

Diafraqma spektrin hündürlüyünü hüdüdlaşdırır. Orta disersiya prizmalı spekrtoqraflardan İSP – 22 və onun yeni modeli İSP – 28 cihazlarını göstərmək olar. İSP – 28 – in İSP – 22 spekrtoqrafından konstruktiv fərqi bir – birindən asan ayrıla bilən seksiyalardan ibarət olması və kasetinin hərəkəti yarığın mexanizmi tərəfindən idarə olunmasıdır. Hər iki cihazın optiki sxemi eynidir. İSP- 28 cihazını aid etmə xüsusiyyəti 3000A^0 – 7000 A^0 sahəsində 0.3A^0 – dan az olmur.

Spektrin görünən oblastında işləmək üçün üç prizmalı, işçi diapazonu 3600 – 10000 A^0 İSP -51 cihazından istifadə edilir. Cihazla adi və avtokollimasion sxemdə işləmək olur. Cihazda fokus məsafəsi 300 mm olan kollimatorla foks məsafəsi 120 və 270 mm olan kameraları tədbiq etmək olur. Spekrtoqraflar, müxtəlif materialların – metallar, ərintilər, filizlər, minerallar və kimyəvi maddələrin, vəsfi və miqdari analizində tətbiq olunur.

Mühazirə 7.

Lüminessent spektroskopiyası metodun əsasları.

Məlumdur ki, atom və molekullar xaricdən verilən enerjini udaraq həyacanlanmış hala keçmək qabiliyyətinə malikdir. Atom və molekulların həyacanlanma zamanı udduqları enerji maddənin ionlaşmasına, hər hansı fotokimyəvi reaksiyaya, maddənin qızmasına və s. sərf oluna bilər. Bundan əlavə həyacanlanmış atom və molekullar udduğu enerjinin hamısını və ya bir hissəsini işıq şəklində ayırma xassəsinə də malikdir. Məlumdur ki, əksər bərk maddələri güclü qızdırdıqda onlar işıqlanma əmələ gətirir. Közərmiş cismlərin belə işıqlanması temperatur və ya istilik şüalanması adlanır.

Bəzi maddələr qızdırılmadan otaq temperaturunda işıqlanma əmələ gətirir. Belə işıqlanma soyuq işıqlanma və lyuminesensiya adlanır. Lyuminesensiya hadisələri xassələri və əmələgəlmə mənşəyinə görə müxtəlifdir. Lyuminesensiya işıq enerjisinin (flyuorosensiya), kimyəvi reaksiyaların (xemilyuminesensiya), rentgen şüalarının (rentgenolyuminesensiya) və s. hesabına əmələ gəlir.

Molekulların həyacanlanmasını və işıqlanma əmələ gətirməsini sadə şəkildə aşağıda göstərilən sxem əsasında izah etmək olar.

Sxemdə H molekulun 0,1,2,3,4 rəqsi yarımsəviyyələrə malik narmal enerjisini və ya əsas halını, B isə 0,1,2,3,4 rəqsi yarımsəviyyələrə malik həyacanlanmış halını göstərir. Şaquli oxlarişıq kvantlarının udulması və ya buraxılası hesabına elektronların optiki keçidlərini göstərir. Oxların uzunluqları dalğa tezliyinə düz və dalğa uzunluğuna tərs mütənasibliyi ifadə edir. H_0 səviyyəsindən B_0, B_1, B_2, B_3, və B_4

səviyyəsinə keçid işığın absorbsiyası (udulması) hesabına baş verir. Sonra $10^{-9} \div 10^{-8}$ san. ərzində elektronların rəqsi yarınsəviyyələrdə paylanması və ən minimum enerjiyə malik B_0 rəqsi səviyyədən H_0, H_1, H_2, H_3, H_4, rəqsi səviyyələrə keçməsi baş verir və nəticədəsoyuq işıqlanma əmələ gəlir. Sxemdən görünür ki, fluorosensiya spektrinin dalğa uzunluğu udma spektrinin dalğa uzunluğundan böyükdür. Elektronların normal səviyyədən həyacanlanmış səviyyəyə və əksinə keçidi digər rəqsi səviyyələrdən də baş verə bilər. Nəticədə udma spektrinə nəzərən uzundalğalı oblasta yer dəyişmiş spektr alınır.

Vəsfi lyuminesensiya. Vəsfi lyuminesensiya xarakterik rəngli lyuminesent şüalanmanın əmələ gəlməsinə və ya itməsinə əsaslanır. Məsələn, sinkin salisil turşusu ilə, litium və alüminiumun 8 – oksixinolinlə, berillium və sirkoniumun **morinlə** xemilyuminesensiyasından və s. bu elementlərin aşkarlanmasında istifadə olunur.

Lyuminesent reaksiyaları olduqca yüksək həssaslıqla xarakterizə olunur. Məsələn, litiumun 8 – oksixinolinlə birləşməsinin əmələ gətirdiyi parlaq – yaşıl lyuminesensiya 5ml – də 0,5mkq Li, misin salisil turşusu ilə əmələ gətirdiyi parlaq – göy lyuminesensiya 5ml – də 0,25mkq Cu – təyin etməyə imkan verir.

Miqdari lyuminesensiya. Miqdari lyuminesensiyanın əsasında lyuminesensiyanın intensivliyinin analiz olunan maddənin qatılığından xətti asılılığı durur:

$$I_t = kC$$

Burada, I_t – lyuminesensiyanın intensivliyi, k – sabit kəmiyyət, C – isə təyin olunan maddənin qatılığıdır. Qatılıq artdıqca müəyyən həddən sonra xətti asılılıqdan kənara çıxma da artır, yəni lyuminesensiyanın intensivliyi azalır və nəhayət "qatılıq" sönməsi baş verir. Bununla əlaqədar lyuminisent analizində qatılığın yuxarı həddi 10^{-3} –10^{-4}mol/l – dən çox olmur.

Lyuminesent analizində işıq enerjisindən istifadə edildiyindən bu metod flyuorometriya da adlandırırlar. Flyuorometrik metodlar prinsip etibarilə fotometrik metodlardan fərqlənmir. Odur ki, maddənin fyuorometrik təyinindən fotometriyada tətbiq olunan üsullardan istifadə etmək olar. Lakin bunlar içərisində ən çox tətbiq

olunan dərəcələnmiş qrafik metoddur. Bir qayda olaraq flyuorometrik metodların həssaslığı fotometrik metodlarla müqayisədə kifayət qədər yüksəkdir.

Lyuminisent analiz aparmaq üçün tətbiq olunan cihazın sxemi aşağıda verilmişdir.

İşıq mənbəyindən (1) işıq şüası işıq süzgəcindən (2) keçərək içərisində tədqiq olunan məhlul olan küvetin (3) üzərinə düşür. Əmələ gələn lyuminesent şüa işıq süzgəcindən (4) keçdikdən sonra onun intensivliyi işıqqəbuledicinin (5) köməyi ilə ölçülür. Lyuminesent analiz praktikasinda adətən ultrabənövşəyi şüadan istifadə olunur. Lyuminisensiya əmələ gətirən işıq mənbəyi kimi ən çox civə - kvars və ksenon lampalardan istifadə olunur.

Metodun tətbiqi. Hazırda demək olar ki, bütün elementlərin orta hesabla 10^{-5}% - ni təyin etməyə imkan verən flyuorometrik metodlar işlənmişdir.

Lyuminesent analiz bir çox üzvi maddələrin, vitaminlərin, antibiotiklərin, hormonların, piqmentlərin və s. təyinində istifadə olunur. Lyuminesensiya edən maddələrdən titrimetrik analizdə indikator kimi də geniş istifadə olunur. Bu indikatorların adi indikatorlardan üstünlüyü ondan ibarətdir ki, onların köməyi ilə ulanıq və rəngli məhlulları titrləmək mümkündür.

Lyuminesent analiz optika sənayesində müxtəlif növ şüşələrin markalanmasında, kağız sənayesində sellülozanın keyfiyyətinin müəyyənləşdirilməsində, almaz sənayesində almazın seçilməsində, xəstəliklərin diaqnostikasında, dərmanların keyfiyyətinə nəzarətdə, materialların səthində müxtəlif defektlərin aşkarlanmasında, toxumların həyatilik qabiliyyətinin müəyyənləşdirilməsində və s. tətbiq edilir.

Mühazirə 8.

Nefelometriya və turbidimetriya.

Kobud dispers sistemlərdən: suspenziya, emulsiya və digər asılqanlardan işıq şüası keçdikdə onun bir hissəsi yan səpələnməyə məruz qalır, digər hissəsi isə asılqandan keçir. Yan səpələnmənin nəticəsi olaraq belə sistemlər bulanıq görünürlər. Asılqan hissəciklərin sayı (qatılığı) nə qədər çox olarsa, keçən şüanın intensivliyi bir o qədər az olar. Səpələnən və ya keçən şüanın intnsivliyinin asılqan hissəciklərinin sayından asılılığına əsaslanan miqdari analiz metodları uyğun olaraq nefelometrik və turbidimetrik metodlar adlanır.

Nefelometrik metod. Analizin nefelometrik metodu asılqan hissəciklər tərəfindən səpələnən işığın intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Səpələnən işığın intensivliyinin asılqan hissəciklərin sayından asılılığı Reley tənliyinə tabedir:

$$I_n = I_0\left[\frac{n_1^2-n_2^2}{n_2^2}\cdot\frac{N\vartheta^2}{\lambda^4 r^2}(1+\cos^2\beta)\right] \qquad (1)$$

Burada, I_n və I_0 – səpələnən və düşən işığın intensivliyi, n_1 və n_2 hissəciklərin və mühitin sındırma əmsalı, N – işıqsəpələyən hissəciklərin ümumi sayı, ϑ – bir hissəciyin həcmi, λ – düşən işığın dalğa uzunluğu, r – səpələnən işığın qəbulediciyə qədər olan məsafəsi, β – düşən və səpələnən işıq arasındakı bucaqdır.

Analiz şəraitində n_1, n_2, r və β sabit kəmiyyətlər olduğundan, onların səpələnən işığın intensivliyinə təsirini sabit bir kəmiyyətlə göstərə bilərik. Bu kəmiyyət K ilə işarə etsək yaza bilərik:

$$I_n = I_0 K\frac{N\vartheta^2}{\lambda^4} \qquad (2)$$

olar. Kobud disers sistemlərin alınmasında lazım olan şəraitin düzgün aparılması şərti daxilində hissəciklərtəxminən eyni ölçülü olurlar. Bununla əlaqədar qatılığı sistemin vahid həcmində hissəcikərin sayı ilə ifadə etmək olar:

$$C = \frac{N}{N_A V} \qquad (3)$$

Burada, V – suspenziyanın həcmi, N_A – Avoqadro ədədidir.

(3) ifadəsindəki N – in qiymətini (2) formulunda yerinə yazsaq alarıq:

$$I_n = I_0 K\frac{CN_A V\vartheta^2}{\lambda^4} \qquad (4)$$

V, ϑ və λ – nın sabitliyi şərtidir

$$I_n = I_0KC \qquad (5)$$

və ya

$$\frac{I_n}{I_0} = KC \qquad (6)$$

yaza bilərik. (6) tənliyi göstərir ki, səpələnən işığın intensivliyinin düşən şüanın intensivliyinə olan nisbəti asılqan hissəciklərin qatılı ilə düz mütənasibdir. Odur ki, $\frac{I_n}{I_0}$ nisbətinin qatılıqdan asılılığı dərəcələnmiş qrafik adlanan düz xətlə ifadə olunur.

Dərəcələnmiş qrafik metodundan istifadə edərək təyin olunan maddənin qatılığını müəyyən edirlər. nefelometrik ölçmələr adətən nefelometr adlanan cihazlarda aparılır.

Turbidimetrik metod. Bu metod suspenziyadan keçən işığın intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Kifayət qədər durulaşmada suspenziyadan keçən işığın intensivliyi aşağıdakı riyazi asılılığa malikdir.

$$\lg\frac{I_t}{I_0} = -klC \qquad (7)$$

Burada, l – suspenziya təbəqəsinin qalınlığı, k – isə bulanıq məhlulun işıq udma əmsalıdır.

$$-\lg\frac{I_t}{I_0} = D$$

ilə işarə etsək (7) tənliyini aşağıdakı şəkildə yaza bilərik: D = klC

Turbidimetrik metoddan fotometrik metodda tətbiq edilən üsullardan istifadə olunur. Turbidimetrik metodla maddələrin təyininin əsas üsulu dərəcələnmiş qrafik üsuludur. Suspenziyanın optiki sıxlığını isə fotokolorimetrdə, məsələn, FEK – 56, FEK – H – 56 da aparırlar.

Metodun tətbiqi. Nefelometriya və turbidimetriya kolloid məhlulların, suspenziya və emulsiyaların analizində, xloridlərin, sulfatların, yeyinti məhsullarında qurğuşunun (suspenziya şəklində) təyinində və s. tətbiq edilir.

Mühazirə 9.

Kolorimetrik metodlar: standart sıra metodu, rənglərin eyniləşdirmə metodu, durulaşdırma metodu, kolorimetrik titrləmə metodu.

Kolorimetrik metodlardan istifadə edərək müəyyən bir maddənin bu və ya digər reaktivlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn rəngli maddənin məhlulunun rənginin intensivliyinə əsasən miqdari təyin olunur. Kolorimetrik təyinatlarda tədqiq olunan məhlul ilə standart məhlul vizual müqayisə edilir. Alınan rəngli maddə həqiqi məhlul əmələ gətirməli və yuxarıdakı tələblərə cavab verməlidir. Kolorimetrik metodlar standart məhlul ilə naməlum məhlulun müqayisə üsullarına görə fərqləndirilir: 1) standart sıra metodu 2) rənglərin eyniləşdirmə metodu 3) durulaşdırma metodu 4) kolorimetrik titrləmə metodu

Standart sıra metodu. Bu metod indiyə qədər özünün praktiki əhəmiyyətini itirməyib. Tıxacla birlikdə kolorimetrik sınaq şüşələri götürülür və hər birinə maddə miqdarının artma sırası ilə standart məhlullar (tədqiq olunan məhlulda olan maddə məhlulunun standart məhlulları) əlavə edilir. Hər bir sınaq şüşəsinə lazımi reaktivlər tökülür və eyni həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Nəticədə, standart sıra və ya kolorimetrik şkala alınır.

Eyni zamanda həmin kolorimetrik sınaq şüşəsinə tədqiq olunan məhlul, üzərinə eyni ilə həmin miqdarda eyni reaktivlər tökülür, standart məhlullardakı həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Sonra tədqiq olunan məhlulun rəngi standart sıradakı məhlullarla müqayisə edilir. Tədqiq olunan məhluldakı maddə miqdarı rəngi uyğun gələn standart məhluldakı maddə miqdarına bərabər olacaq. Müşahidəni şaquli və ya üfqi vəziyyətdə aparmaq olar. Əgər tədqiq olunan məhlulun rəngi iki standart məhlulun rəngi arasındadırsa, onda bu məhlulların qatılıqlarının orta qiyməti götürülür və ya qatılığın bu intervalında yeni standart sıra hazırlanır və məhlullar müqayisə edilir.

Ayrı-ayrı hallarda reaksiya nəticəsində alınan maddənin rəngi uzun müddət dəyişmirsə, standart məhlullar lehimlənmiş sınaq şüşələrində hazırlanır. Bəzən bu məqsədlə rəngli şüşələrdən, plyonkalardan və s. istifadə olunur. Tədqiqat zamanı doldurulması böyük həcm tələb etməyən kiçik diametrli hündür sınaq şüşələrinin istifadəsi şaquli müşahidə üsulunda təyinatın həssaslığını artırır.

Standart sıra metodunun bir sıra üstünlükləri var: analizlərin yerinə yetirilməsi sürətli və sadədir, Lambert-Ber qanununa tabe olmayan rəngli reaksiyalardan istifadə etmək olur. Metodun tətbiqi qatılığın dəyişməsi ilə rəngin çalarının dəyişdiyi, optik sıxlığın mütləq qiymətinin az dəyişdiyi hallarda əlverişlidir. Bu metodu eyni tipli kütləvi analizlər zamanı tətbiq etmək məqsədəuyğundur.

Rənglərin eyniləşdirmə metodu. Bu metod Lambert-Ber qanunundan çıxan nəticəyə - bir maddənin iki məhlulunun rəng intensivliyinin eyni olduğu halda maye sütununun hündürlükləri nisbəti onların qatılıqları ilə tərs mütənasibliyinə əsaslanır. Rənglərin eyniləşdirilməsi metodu ilə kolorimetrik təyinatı Henri silindrində və ya kolorimetrlərdə aparmaq olar. Rəngli məhlullar (tədqiq olunan və standart) ölçü kolbalarında hazırlanır. Təyinat Henri silindrində aparıldıqda silindrlərdən birinə tədqiq olunan, digərinə isə standart məhlul tökülür. Ölçmənin rahat olması üçün standart məhlulda maye sütununun hündürlüyü müəyyən bölgüyə uyğunlaşdırılır, tədqiq olunan məhlul az-az digər quru silindrə tökülür. Məhlulların rəngi eyni olduqda tökmə dayandırılır. Sonra silindrlərdə maye sütunlarının hündürlüyü qeyd olunaraq tədqiq edilən məhlulun qatılığı hesablanır:

$$C_t = \frac{C_{st} \cdot h_{st}}{h_t}$$

burada C_t və C_{st} – tədqiq olunan və standart məhlulların uyğun qatılığı, ht və hst isə tədqiq olunan və standart məhlulların maye sütunlarının uyğun hündürlükləridir.

Tədqiqat üçün hal-hazırda kolorimetrlərdən istifadə olunmur.

Durulaşdırma metodu. Kolorimetrik sınaq şüşəsində tərkibində məlum miqdarda təyin olunacaq maddə olan standart məhlul hazırlanır və müəyyən həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Eyni ilə başqa sınaq şüşəsində təyin olunan maddənin rəngli məhlulu hazırlanır və o da həmin həcmə qədər distillə suyu ilə durulaşdırılır. Sınaq şüşələrini ekranı olan ştativə yerləşdirirlər. Məhlullardan hansının rəngi daha intensivdirsə, o hər iki məhlulun rənglərinin intensivliklərinin eyni olmasına qədər durulaşdırılır. Alınan məhlulların həcmi qeyd olunur. Tədqiq olunan məhlulun qatılığı $C_t = \frac{C_{st} \cdot V_{st}}{V_t}$ düsturuna əsasən hesablanır. Burada burada C_t

və C_{st} – tədqiq olunan və standart məhlulların uyğun qatılığı, V_t və V_{st} isə bu məhlulların rəngləri eyniləşdikdən sonra uyğun həcmləridir.

Mühazirə 10.

Fotoelektrokolorimetriya.

Fotokolorimetriya metodu vizual kolorimetriya ilə müqayisədə daha obyektiv və dəqiq nəticələr verir. Təyinat üçün müxtəlif markalı fotokolorimetrlərdən (FEK) istifadə olunur. FEK-in quruluşu və işləmə prinsipi aşağıdakı kimidir. Rəngli məhluldan keçən işıq selinin bir qismi udulur. Digər hissəsi ampermetr vasitəsilə qeyd olunan elektrik cərəyanı yaradan fotoelementə düşür. Məhlulun qatılığı çox olduqca, onun optiki sıxlığı böyük olur, işığın udulma dərəcəsi böyük olur, nəticədə fotocərəyanın gücü isə az olur.

Ən çox istifadə olunan FEK – 56 M-dir. İşıq mənbəyi (közərmə və ya civə-kvars lampası) cihazın arxa divarının arxasında yerləşir. İşıq selinin yalnız təyinat zamanı fotoelementə düşməsi üçün işıq selini bağlayan (buraxmayan) şəffaf olmayan ştorka var. Ştorka rukoyatka (3) vasitəsilə açılır. Cihazın arxa divarına bərkidilmiş diskə doqquz işıq filtri quraşdırılmışdır. İşıq filtrləri 9 rukoyatkası ilə işə salınır. Rukoyatkanın üzərindəki rəqəmlər hansı işıq filtrinin işə salındığını göstərir. Hər bir təyinat üçün işıq filtrləri təcrübi yolla seçilir. Adətən elə işıq filtrləri götürülür ki, rəngli məhlulun rənginə əlavə olsun, məsələn, qırmızı rəngli məhlullar üçün yaşıl işıq fitri tətbiq edilir. Cihaza küvet dəsti əlavə olunur. Küvetlər müxtəlif ölçüdə olur və məhlulun rənginin intensivliyinə əsasən seçilir. Məhlul olan küvetdən keçən işıq şüaları fotoelementlərə düşür. Hər fotoelementin işıqlandırılması 5 qeydiyyat barabanının vasitəsilə diafraqmanın köməyilə tənzimlənir. Fotoelementlər 1 mikroampermetri ilə elə birləşdirilib ki, onlarda yaranan cərəyanın gücü (şıddəti) eyni olduqda (işıqlanma eyni olduqda) mikroampermetrin əqrəbi sıfırda dayanır. Əgər sol işıq selinə həlledici olan, sağa isə təyin olunan məhlul olan küvet yerləşdirilərsə, rəngli məhlulun işığı udmasının nəticəsi olaraq sağ fotoelementə düşən işıq selinin intensivliyi sol tərəfdəki ilə müqayisədə az olacaqdır. Mikroampermetrin göstərişi sıfırdan fərqli olacaq. Sol qeydiyyat barabanını fırlamaqla diafraqmanın aralığını soldan kiçildir və hər iki işığın intensivliklərini bərabərləşdirilir. Bununla yanaşı mikroampermetrin göstərişi sıfırda olur (hər iki fotoelementdə cərəyan şiddəti bərabərdir). Sonra sağ küvetin (tədqiq olunanməhlul ilə) həlledici olan küvetlə əvəz edilir. Bu halda fotometrik tarazlıq həlledicinin yenə

şüaudması az olduğundan sağ fotoelementə düşən işıq seli artdığından pozulur. Mikroampermetrin əqrəbi sıfırdan fərqli olacaq. İndi fotoelementlərdə işıqlanma sağ qeydiyyat barabanının köməyi ilə sağ diafraqmanın aralığının kiçildilməsi hesabına eyniləşdirilir. Hər barabanda iki şkala (6) var. Qara şkala – şüaburaxma şkalası – şüaburaxma əmsalını göstərir. Qırmızı şkala məhlulun optiki sıxlığını göstərir. Sağ barabanın qırmızı şkalasından alınan qeydiyyat tədqiq olunan məhlulun optiki sıxlığını göstərir. Optik sıxlıq ilə məhlulda maddənin qatılığı arasında asılılıq düz mütənasibdir.

FEK-də maddə miqdarının təyini üçün qradientlənmiş əyri qurmaq lazımdır. Əyri məhlulun optiki sıxlığının qatılıqdan asılılığını əks etdirir. Əyrini qurmaq üçün tərkibində məlum miqdarda maddə olan rəngli məhlullar götürülür (bunun üçün müxtəlif miqdarda standart məhlullar götürülür). Rəngli standart məhlullar təyin ediləcək maddənin məhlulu hazırlandığı şəraitdə iş metodikasına tam əməl etməklə hazırlanır. Bütün məhlulların optiki sıxlığı ölçülür və absis oxunda hər bir məhlulun qatılığı, ordinat oxunda ona uyğun optiki sıxlığı qeyd etməklə əyri qurulur.

Qeyd edildiyi kimi, optiki sıxlıq $D=\varepsilon Ch$ düsturu ilə ifadə olunur. Buradan aydın olur ki, qurulmuş əyri verilmiş metodika üzrə yalnız müəyyən bir maddə üçün yararlıdır. Başqa maddə üçün və ya elə həmin maddənin digər reaktivlərlə rəngli məhlulu üçün D-nin qiyməti udulmanın molyar əmsalı ε dəyişdiyindən fərqli olacaq. Küvetləri böyük və ya kiçiyi ilə dəyişdikdə yeni əyri qurmaq lazımdır. Belə ki, işıq selinin keçdiyi məhlulu qatının qalınlığı h dəyişdiyindən D də dəyişir.

Əyri qurulduqdan sonra, ona əsasən tədqiq olunan məhlulda qatılıq müəyyən olunur. Bunun üçün standart məhlullar hazırlanan qaydada məhlul hazırlanır. Əlavə edilən reaktivlərin miqdarı və tökmə ardıcıllığına dəqiq riayət etmək lazımdır. Məhlul ölçü kolbasında həmin həcmdə hazırlanır. FEK-də ölçmələr əyrinin qurulması zamanı məhlullar hazırlandığı vaxtdan hansı müddətdə aparılıbsa, təyin olunan maddə məhlulu üçün də həmin zaman müddətində aparılır. Bəzi hallarda (məsələn, Nessler reaktivi ilə ammonyakın təyinində) məhlul hazırlandıqdan sonra keçən vaxtı (saatla) dəqiq qeyd olunmalıdır.

Rəngli məhlul əyri qurularkən standart məhlullarda istifadə olunan küvetə həmin işıq filtrini işə salmaqla tökülür və optiki sıxlıq təyin olunur. Sonra əyridə

optiki sıxlığa uyğun gələn qatılıq tapılır. Qradientlənmiş əyrini müəyyən müddətdən sonra yoxlamaq lazımdır. Bəzən işləyərkən əyrilərdən götürülən verilənlərə əsasən tərtib olunmuş qradientlənmiş cədvəllərdən istifadə edilir.

FEK –56M-də təyinat texnikası. Udulmanın ölçüldüyü küvetlər təmiz olmalıdır: bunun üçün onları əvvəlcə xlorid turşusu ilə yuyulur, sonra adi su və sonda bir neçə dəfə distillə suyu ilə yaxalanır. Çöl tərəfdən qurulanır. Bütün hallarda küvet ölçmələrdən əvvəl optiki sıxlığı müəyyən ediləcək məhlul ilə yaxalanır. Küveti elə səviyyəyə qədər doldurmaq lazımdır ki, şüalanma seli yalnız məhlul qatından keçsin. Küvetin qalınlığı elə seçilir ki, ölçülən optiki sıxlığın qiyməti 0,1 – 1,0 intervalında olsun.

Cihazın işə hazırlanması. Cihaz işə 25-30 dəqiqə qalmış işə salınır. Göstərişlərin sabit olması üçün sistem qızmalıdır. Bu zaman ştorka bağlı olmalıdır. Hər qeydiyyat barabanı qırmızı şkalada sıfıra qoyulur, diafraqmalar tamamilə bağlanır. Bundan sonra cihazın "elektrik sıfırı" yoxlanılır: mikroampermetrin əqrəbi (ştorka bağlı olduqda) sıfırda olmalıdır. Əgər əqrəb sıfırdan kənara çıxırsa, xüsusi rukoyatka vasitəsilə sıfıra gətirilir.

Eyni uzunluqlu üç küvet götürülür: ikisi həlledici ilə, biri isə tədqiq olunan məhlul ilə doldurulur. Əgər bu təyinatda reaktivlər rənglidirsə, onda yoxlama təcrübə (kar təcrübə) aparılır: ölçü kolbasında eyni həcmdə tədqiq olunan məhlulda olan bütün reaktivlər təyin olunan maddədən başqa tökülür. Bu halda iki küvet həlledici ilə deyil yoxlama təcrübə üçün hazırlanan məhlul ilə doldurulur. Əgər bu təyinatda reaktivlər rənglidirsə onda yoxlama təcrübə (kar təcrübə) aparılır: ölçü kolbasında eyni həcmdə tədqiq olunan məhlulda olan bütün reaktivlər təyin olunan mayedən başqa tökülür.Bu halda 2 küvet həlledici ilə deyil, yoxlama üçün hazırlanan məhlul ilə doldurulur.Belə təcrübələrdə kalibrli əyri yoxlama məhlullara görə qurulur.

FEK-də ölçmələr aşağıdakı ardıcıllıqla aparılır.

1) Sol küvetsaxlayana həlledici olan küvet, sağa isə bir yerə tədqiq olunan məhlulu, digərinə həlledici olan küvet qoyulur.

2) Sağ işıq dəstəsinə tədqiq olunan məhlul olan küvet yerləşdirilir.

3) Ştorka açılır, mikroampermetrin əqrəbi sıfırdan kənara çıxır; qeydiyyat barabanını fırladaraq mikroampermetrin əqrəbi sıfıra gətirilir.

4) Ştorka bağlanılır.

5) Küvetsaxlayanın dəstəyi vasitəsilə sağ küvetsaxlayandakı küvetin yeri elə dəyişilir ki, sağ işıq selində həlledici olan küvet dayansın.

6) Ştorka (qapaq) açılır, mikroampermetrin göstərişi yenə sıfırdan kənara çıxır.

7) Sağ qeydiyyat barabanını fırlayaraq mikroampermetrin əqrəbi sıfıra gətirilir.

8) Ştorka bağlanılır.

9) Sağ barabanın qırmızı şkalasının göstərişi qeyd olunur.

10) Xətalara yol verməmək üçün ölçmə 2 dəfə aparılır. Hesablama üçün az fərqlənən təkrarlanan nəticələri götürmək olar.

11) Qradientlənmiş əyriyə və ya cədvələ əsasən təyin olunan maddənin miqdarı tapılır.

Cihazdan istifadəyə göstəriş.

Verilən məhlulun ölçmələrini qurtardıqdan sonra küvet dərhal boşaldılır, destillə suyu ilə yuyulur və ağzı aşağı filtr kağızı üzərinə qoyulur.Ştorkanın bağlı olduğu yoxlanılır, qeydiyyat barabanı sıfıra qoyulur. Gün ərzində FEK-də ölçmələr aparılmayacaqsa həlledici küvetdən boşaldılır və destillə suyu ilə yaxalanılır. Küvetlərin hamısı qurudulur. FEK söndürülür və örtüklə bağlanılır.

İş zamanı cihazın içinə mayenin tökülməsinin qarşısını almaq üçün küvetləri qapaqla bağlamaq tövsiyə olunur.Əgər iş üçün uçucu mayelər götürülürsə küvetlər mütləq bağlanmalıdır.

Mühazirə 11.
Polyarimetriya analiz üsulunun ümumi xarakteristikası.

Analizin polyarimetrik metodu optiki aktiv mühitdən keçən polyarlaşma müstəvisinin fırlanma bucağının təyininə əsaslanır.

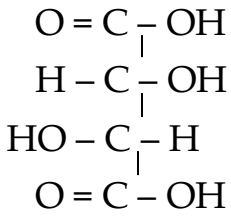
Adi təbii şüanın rəqsi işığın hərəkət istiqamətinə perpentikulyar olan bütün müstəvilərdə baş verir. Rəqsləri ancaq bir müstəvidə baş verən şüa polyarlaşmış şüa, şüanın rəqs etdiyi müstəvi rəqs müstəvisi, bu müstəviyə perpentikulyar olan müstəvi polyarlaşma müstəvisi adlanır.

Bir sıra kristallar və maddə məhlulları işıq şüasının ancaq müəyyən istiqamətdə dalğalarını buraxmaq xassəsinə malikdirlər. Polyarlaşma müstəvisini dəyişən belə maddələr optiki aktiv maddələr adlanır. Optiki aktiv mühitdən keçən şüa polyarlaşmaya məruz qalır. Maddələrin optiki aktivliyi onların kristak qəfəslərinin və molekullarının quruluş xüsusiyyətlərindən asılıdır. Kristalın dağılması (ərimə, həllolma) onun optiki aktivliyinin itməsinə səbəb olur. Optiki aktiv kristallara kvars (SiO_2), $NaClO_3$, $FeAuCl_4$, $PbCl_2$, və s. göstərmək olar.

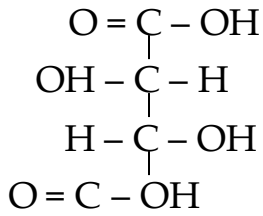
Molekulyar tipli maddələr optiki aktivliyi ancaq məhlulda və ya qaz halında göstərirlər. Bu qrupa əsasn üzvi maddələr daxildir. Belə maddələrə qlükoza, çaxır turşusu, morfin və s. aitdir. Optiki aktiv molekullar simmetriya mərkəzinə və müstəvisinə malik olmurlar.

Polyarlaşmış şüa optiki ativ maddədən keçərkən polyarlaşma müstəvisi müəyyən bucaq altında fırlanmaya məruz qalır. Bu bucağa **polyarlaşma müstəvisinin fırlanma bucağı** deyilir. Polyarlaşma müstəvisinin saat əqrəbi istiqamətində fırlanması sağa fırlanma adlanıb müsbət (+), saat əqrəbinin əksinə fırlanması isə sola fırlanma adlanıb mənfi (-) fırlanma hesab edilir. Adətən polyarlaşma müstəvisini sağa fırladan maddənin formulunun önündə D, sola fırladan formanın formulunun önündə isə L – hərfi yazılır.

Məsələn:



D – çaxır turşusu



L – çaxır turşusu

Polyarlaşma müstəvisinin fırlanma bucağı (β) optiki aktiv maddənin qatılığında (c) və məhlul təbəqəsinin qalınlığından (l) aşağıdakı asılılığa malikdir.

$$\beta = \alpha lc \qquad (1)$$

burada, α – polyarlaşma müstəvisinin xüsusi fırlanması adlanır. Xüsusi fırlanma polyarlaşan işığın dalğa uzunluğundan, temperaturdan və həlledicidən asılıdır.

Miqdari polyarimetriyanın əsasında (1) tənliyi durur. Xüsusi fırlanma həmçinin məhlulun qatılığından asılı olduğundan (1) tənliyi üzrə hesablamalardan çox az istifadə edilir. Praktikada ən çox isitfadə olunan metod fırlanma bucağının (β) optiki aktiv maddənin qatılığından (C) asılılığını ifadə edən dərəcələnmiş qrafik metoddur. Fırlanma bucağını polyarimetr adlanan cihazlarla təyin edirlər. Polyarimetr bir ox boyunca yerləşən polyarizator (2) və analizator (4) adlanan iki əsas hissədən ibarətdir. Polyarizator və analizatorun polyarlaşma müstəviləri bir – birinə paralel olduqda işıq hər iki prizmadan maneəsiz keçərək cihazın baxış borusunda müşahidə olunur. Analizatoru 90 dərəcə fırlatsaq polyarlaşmış şüa analiztordan keçməyəcəkdir. Lakın poyarizator və analizator arasında içərisində optiki aktiv maddə məhlulu olan polyarimetr borusu yerləşdirsək baxış borusunda yenidən işıqlanma müşahidə olnacaqdır. Bunun səbəbi polyarlaşma müstəvisinin məhlul tərəfindən müəyyən bucaq altında fırlanmasıdır. Analizatoru fırlanma bucağına bərabər çevirsək analizatordan polyarlaşmış şüa keçməyəcək və baxış borusunda işıq müşahidə olnmayacaqdır. Polyarlaşmış şüanın fırlanma bucağının qiyməti baxış borusunun hesabat qurğusundan götürülür.

Polyarizator və analizator olaraq island şpatından ($CaCO_3$) hazırlanmış Nikol prizmasından istifadə olunur. İşıqlanma mənbəyi olaraq natrium lampasından istifadə olunur.

Polyarimetrin şəklidəyişmiş formasına saxarimetr aiddir. Polyarimetrdən

fərqli olaraq saxarimetrdə polixromatik – ağ işıqdan istifadə olunur. Buna səbəb kvarsın və şəkər məhlulunun fırlanma dispersiyasının təsadüfən uyğun gəlməsidir. Şəkər məhlulu polyarlaşma müstəvisini sağa fırladır. Bu fırlanmanı saxarimetrdə işıq şüasına kvarsdan hazırlanmış sola fırladan paz daxil etməklə kompensasiya edirlər.

Metodun tətbiqi. Polyarimetrik analiz şəkər sənayesində, yağ – piy istehsalatında, bir sıra digər yeyinti sənayesi sahələrində, parfumeriyada, optiki aktiv maddələrin qarışığının analizində və s. istifadə edilir.

Mühazirə 12.

Refraktometriya analiz üsulunun mahiyyəti. Molekulyar refraksiya.

Analizin refraktometrik metodu maddənin sındırma əmsalının təyininə əsaslanır.

İşıq şüası iki mühitin ayırıcı sərhəddinə perendikulyar düşdükdə istiqamətini dəyişmədən ikinci mühitə keçir. Diər bütün hallarda yəni, düşmə bucağı 90^0 – dən kiçik olduqda işıq şüası bir mühitdən digərinə keçdikdə müəyyən bucaq altında sınaraq istiqamətini dəyişir. Bu zaman düşmə bucağının sinusunun ($\sin\alpha$) sınma bucağının sinusuna ($\sin\beta$) nisbəti ikinci mühitin birinci mühitə görə nisbəti sındırma əmsalı (n) adlanır:

$$\frac{\sin\alpha}{\sin\beta} = n_{nis}$$

Nisbi sındırma əmsalı mühitlərin sındırma əmsallarından aşağıdakı asılılığa malikdir:

$$n_{nis} = \frac{n_2}{n_1}$$

Burada, n_1 – birinci, n_2 – isə ikinci mühitin sındırma əmsalıdır.

İşıq şüası az optiki sıxlığa malik mühitdən ona nisbətən çox optiki sıxlığa malik mühitə keçirsı – həmişə $<\alpha > <\beta$ və $n > 1$ olur. Əksinə, yəni $<\alpha < <\beta$ olarsa $n < 1$ olar:

Tutaq kı, işıq şüası optiki sıxlığı az olan mühitdən çox olan mühitə keçir. Bu zaman düşmə bucağı artdıqca sınma bucağı da artar. Lakın bütün hallarda düşmə bucağı sınma bucağından böyük olur. Düşmə bucağı 90^0 – yə yaxınlaşdıqda (C şüası) sınma bucağı 90^0 – dən kiçik olur. Düşmə bucağı 90^0 – yə bərabərləşdikdə (D şüası) düşən şüa iki mühitin sərhəddindən tamamilə əks olunur. Bu hadisə tam daxiliqayıtma adlanır. Tam daxiliqayıtmaya uyğun gələn sınma bucağı hədd (böhran) və ya daxiliqayıtma bucağı adlanır. Hədd bucağına uyğun gələn sınan şüaya hədd şüası deyilir. İşıq selinə əks istiqamətdə müşahidə apardıqda hədd şüasından sağ tərəfdə qaranlıq, sol tərəfdə isə işıqlı sahə müşahidə olunacaqdır. Belləliklə, tam daxiliqayıtma düşmə bucağı 90^0 – yə bərabər olduğundan, $\sin\alpha = 1$ olar. Odur ki, (1) və (2) tənliklərinə əsasən yaza bilərik:

$$\frac{1}{\sin\beta''} = n_{nis} = \frac{n_2}{n_1} \qquad (3)$$

Burada β' - hədd və ya tam daxili qayıtma bcağıdır. (3) tənliyini aşağıdakı şəkildə yaa bilərik:

$$n_1 = n_2 \cdot \sin\beta''$$

(3) tənliyindən görünür ki, n_2 məlum olarsa tam daxili qayıtma bucağını təyin etməklə n_1 – i asanlıqla hesablamaq olar. İkinci mühit kimi sındırma əmsalı məlum olan xüsusi növ optiki şüşədən hazırlanmış yüksək sındırma əmsalına malik prizmalardan istifadə olunur.

Sındırma əmsalını təyin etmək üçün tətbiq olnan cihazlar refraktomertlər adlanır. Refraktometrlərdə sındrma əmsalının təyini tədqiq olunan məhlul və prizmadan ibarət iki mühitin ayrıcı sərhəddində işıq şüasının tam daxiliqayıtmasına və ya hədd şüasının işıq – kölgə sərhəddində vəziyyətinə əsaslanır. Sındırma əmsallarının təyinində istifadə olunan refraktometrlərə Pulfrix və Abbe tipli refraktometrləri, RL – 2, RPL – 2, RPL – 3 refraktometrlərini misal göstərmək olar. RL – 2 RPL – 2, RPL – 3 refraktometrləri əsasən eynidirlər. Bunlar içərisində praktikada ən çox tətbiq olunan RL – 2 refraktometridır. Cihazın sındırma əmsallarını və saxarozanın kütlə payı ilə ifadə olunmuş quru maddələrin miqdarını göstərən iki şkalaya malikdir.

İşıq mənbəyindən (1) verilən işıq güzgüdən (2) əks olunaraq əvvəlcə üst (3) sonra isə xüsusi optik şüşədən hazırlanmış, yüksək sındırma əmsalına malik alt prizmadan (4) keçir. Prizmaların hipetenuz tərəfləri arasında 1 – 2 damcı tədqiq olunan məhlul daxil edilir. Üst prizmanı endirməklə onları bir birinə kip sıxırlar. 4 prizmasının səthi işıq şüasını sındıran ayrıcı sərhəddi rolun oynayır. İşıq şüalarının

səpələnməsi nəticəsində işıq – kölgə sərhəddi rəngarəng və yayqın alınır. Bu hadisə kompensator (5) vasitəsilə aradan qaldırılır. 8 lövhəsi üzərində okulyardan müşahidə olunan nişan xətləri və sındırma əmsalları şkalası verimişdir. Oklyarı hərəkət etdirməklə baxış borusunda işıq kölgə sərhəddinin nişan xətlərinin kəsişmə nöqtəsinə gətirib sındırma əmsalının qiymətini qeydə alırlar. İşıqlı və qaranlıq sahələrin sərhəddinin mayenin işıqsındırma əmsalından asılıdır.

Sındırma əmsalı mühitin tərkibindən, temperaturdan, düşən şüanın dalğa uzunluğundan asılıdır. Odur ki, sındırma əmsallarının qiymətlərində dalğa uzunluğu və temperatur göstərilir. Sındırma əmsalları adətən natriumun sarı, hidrogenin sarı, göy və bənövşəyi xəttində təyin edilir. Sındırma əmsalı 20^0C – də 589 mmk dalğa uzunluğunda təyin edilibsə, n_D^{20} şəklində göstərilir və s.

Sındırma əmsalının maddənin tərkibindən asılılığını ifadə edən kəmiyyət **molekulyar refraksiya** adlanır. Molekulyar refraksiyanın sındırma əmsalından asılılığı aşağıdakı tənliklə göstərilir:

$$R = \frac{n^2 - 1}{n^2 + 2} \cdot \frac{M}{d}$$

Burada, M – maddənin molyar kütləsi, d – isə onun sıxlığıdır. Molekulyar refraksiya additivlik xassəsinə malikdir, yəni mürəkkəb maddə üçün o maddəni təşkil edən elementlərin atom refraksiyaları cəminə bərabərdir. Məsələn, natrium xətti üçün (R_D) CCl_4 - ün molekulyar refraksiyası aşağıdakı kimi yazıla bilər:

$$R_{CCl_4} = R_C + 4R_{Cl} = 2{,}42 + 4 \cdot 5{,}97 = 26{,}30$$

Həmçinin qarışığın refraksiyası onu təşkil edən maddələrin refraksiyaları cəminə bərabərdir. Qarışığın A, B maddələrindən ibarət olduğunu nəzərə alsaq yaza bilərək:

$$R_{qarışıq} = R_A C_A + R_B C_B$$

Burada, C – uyğun maddənin mol payıdır. Molekulyar refraksiyadan üzvi birləşmələrdə rabitələrin tipinin, molekulların qurulşunun təyinində və s. istifadə edilir. Lakin analizdə ən çox moleklyar refraksiyadan deyil, sındırma əmsallarından istifadə edilir.

İkikomponentli sistemlərin analizi. İkikomponentli homogen sistemlərin işıqsındırma əmsalı onların miqdari tərkibi ilə bir çox hallarda xətti asılılığa malikdir.

Odur ki, dərəcələnmiş qrafik metodndan istiadə edərək sistemin miqdari tərkibini müəyyənləşdirmək mümükündür.

Kimya texnologiyasında və yeyinti sənayesi üçün əhəmiyyət kəsb edən bir çox turşuların, əsasların, duzların, şəkərin, spirtlərin, qliserinin və s. müxtəlif qatılıq və temperaturlarda sındırma əmsalları təyin olnaraq cədvəllər şəklində verilir. Belə hallarda müvafiq maddənin təyinində ədvəl qiymətlərindən istifadə olunur.

Üçkomponentli sistemlərin analizi. Üçkomponentli homogen sistemlərdə təkcə sindirma əmsalından istifadə edərək sistemin tərkibini müəyyən etmək mümkün deyildir. Bu hallarda sindirma əmsalı ilə yanaşı sistemin digər parametrlərindən: sıxlığından, temperaturdan, səthi gərilmədən və s. istifadə edilir. Məsələn, etil spirtli – metil spirtli – su sisteminin analizində sındırma əmsalı ilə yanaşı sistemin sıxlığından istifadə edilir. Bunun üçün sistemin komponentlərinin hər birinin qatılığı məlum olan standart məhlulları hazırlanaraq onların işıqsındırma əmsallarını və sıxlıqlarını təyin edirlər. alınan nəticələr əsasında sistemdə komponentlərin qatılığının işıqsındırma əmsalından və sıxlıqdan asılılığını ifadə edən üçbucaq diaqram qurulur.

Sıxlıq və b sıxlığa uyğn gələn işıqsındırma əmsalı birlikdə sistemin miqdari tərkibini xarakterizə edir.

Metodun tətbiqi. Refraktometrik metod spirt istehsalında və yeyinti sənayesində texnoloji proseslərə nəzarətdə, neft – kimyəvi sintezdə, su – etilenqlikol qarışıqlarının analizində, qənnadi məmulatlarında və süddə quru maddələrin, qan zərdabında zülalların, yeyinti məhsullarında və digər konsentiratlarda, şəkər sənayesində sulu məhlullarda şəkərin, qənnadi məmulatlarında və bitgilərdə yağların, daşkömür qətranında və onun işlənmə məhsullarında fenolların və əsasların təyinində və s. tətbiq edilir.

Refraktometrik analiz bir sıra nəzəri məsələlərin həllində, xüsusən üzvi kimyada tətbiq edilir. Molekulyar refraksiyadan üzvi birləşmələrdə rabitələrin tipini və təbiətini, onların quruluşnun müəyyən edilməsində istifadə olunur.

Müazirə 13.

Elektrokimyəvi analiz metodlarının mahiyyəti və təsnifatı.

Elektrokimyəvi analiz metodları elektrodların səthində və ya elektrodlar arası sahədə baş verən elektrokimyəvi proseslərin öyrənilməsinə əsaslanır. Bu metodlarda analitik siqnal kimi analiz olnan maddənin daxil olduğu sistemin elektrik parametrlərindən istifadə olunur. Elektrik parametrlərinə sistemin elektrik hərəkət qüvvəsi (e.h.q.), elektrod potensialı, elektrik cərəyanının gücü, elektrik yükü miqdarı və s. aiddir. Elektrokimyəvi analiz metodlarında istifadə olunan bu parametrlər təyin olunan maddənin təbiəti və qatılığı ilə funksional əlaqədə olur.

Elektrokimyəvi analiz metodları bir başa və dolayı metodlar olmaqla iki yerə bölünür. Birbaşa elektrokimyəvi analiz metodları təyin olunan maddənin təbiətindən və qatılığından asılı olaraq birbaşa elektrik parametrinin ölçülməsinə əsaslanır. Yəni bu maddənin vəsfi və miqdari təyinatı aparılır. Dolayı metodalarda isə təyinat analiz olunan maddənin seçilmiş standart titrlənməsinə əsaslanır.

Bu zaman elektrik parametrindən titrlənmənin ekvivalent nöqtəsinin təyini üçün istifadə olunur. Başqa sözlə, dolayı elektrokimyəvi analiz metodlarında analiz olunan nümunə məhlulu standart məhlula titrlənərək elektrik parametrinin standart məhlulun həcmindən asılılığı öyrənilir.

Ümumiyyətlə daha geniş istiadə olunan elektrokimyəvi analiz metodları aşağıdakılardır.

Elektroqravimetrik analiz metodu – analiz olunan nümunə məhlulundan elektrik cərəyanı keçirdikdə təyin olunan maddənin elektrodlar üzərində toplaraq ayrılmasına və kütləsinin təyininə əsaslanır. Əksər hallarda bu metodda təyinat kütləsi əvvəlcədən məlum olan platin elektrodunun kütləsinin artmasına görə aparılır. Elektroqravimetrik analiz metodnun özü sabit cərəyanda elektroqravimetriya, sabit potensialda elektroqravimetriya və xarici cərəyan mənbəyindən istifadə edilmədən aparılan elektroqravimetriya, yəni daxili elektroliz metodlarıolmaqla üç yerə bölünür.

Polyaroqrafik analiz metodu – elektroliz aparılan məhlulda potensialın qiymətinin dəyişməsi ilə dəyişən elektrik cərəyanın, başqa sözlə cərəyan şiddətinin

ölçülməsinə əsaslanır. Bu metodun ən mühün xüsusiyyəti istifadə edilən elektrodların birinin böyük, digərinin isə kiçik səthə malik olmasıdır.

Kulonometrik analiz metodu – Faradey qanunlarına əsaslanır. Bu metodda təyinat əsasən sabit potensialda təyin olunan maddənin elektrolizinə sərf olunan elektrik yükünün miqdarının ölçülməsinə əsaslanır.

Potensiometrik analiz metodu – analiz olunan nümunə məhluluna salınmış standart və indikator elektrodlarının potensialının ölçülməsinə əsaslanır.bu zaman ölçülən potensialın qiyməti təyin olunan maddənin qatılığından və temeraturdan asılı olur.

Konduktometrik analiz metodu – analiz olunan nümunə məhlulunun elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinə əsaslanır.

Bütün məlum elektrokimyəvi analiz metodları həm də elektrodların səthində və elektrodlarətrafı sahədə baş verən proseslərin öyrənilməsinə görə iki yerə bölünür.

1. elektrodlar səthində baş verən proseslərin öyrənilməsinə əsaslanan metodlar. Bu metodlara elektroqravimetrik, polyaroqrafik, kulonometrik və potensiometrik analiz metodları aiddir.

2. Elektrodlar ətrafı sahədə baş verən proseslərin öyrənilməsinə əsaslanan metodlar. Buraya konduktometrik və xronokonduktometrik analiz metodları aiddir.

Deməli, elektrokimyəvi analiz metodları maddələrin elektrokimyəvi xassələrinin öyrənilməsinə əsaslanır.

Kimyəvi və elektrokimyəvi reaksiyalar

Elektrokimya kimyəvi və elektirik enerjilərinin bir – birinə çevrilimə qanunauyğunluqları öyrənir. Kimyəvi reaksiyalar adətən istiliyin ayrılması və ya unudulan ilə gedir, yəni kimyəvi eneji dedikdə ayrılan və ya uunudulan istilik miqdarı başa düşülür. Deməli kimyəvi reaaksiyaların əsas xarakteristikası istilik effektidir. Elektrokimyəvi raaksiyalar dedikdə isə elə reaksyalar başa düşlür ki, ya bu reaksiyalar xarici elektrik cərəyanını təsiri ilə baş verir, ya da, bu reaksiyalar nəticəsində elektrik cərəyanı yaranır. Beləliklə, kimyəvi reaksiyaların enerji xarakteristikası istilik effekti, elektrokimyəvi reaksiyaların enerji xarakteristikası isə elektrik enerjisidir.

Verilmiş reaksiyanın kimyəvi reaksiya kimi getməsi üçün onun bir neçə zəruri xüsusiyyəti müşahidə olunmalıdır. Kimyəvi reaksiyanın birinci mühim xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, reakksiyaya daxil olan komponetlər bir – biri ilə toqquşmalıdır. Əgər başlanğıc maddələrin hissəcikləri toqquşmursa kimyəvi reaksiyanın getməsi mümkün deyildir. Kimyəvi reaksiyanın ikinci mühim xüsussiyyəti toqquşan hissəciklərin qarşılıqlı təsirdə olaraq birindən digərinə elektron keçidinin baş verməsidir. Toqquşan hissəciklərin reaksiyaya daxil olması onların enerji ehtiyatını, daha doğrusu aktivləşmə enerjisindən asılıdır. İon reaksiyasiyalarının baş verməsi zamanı aktivləşmə enerjisinin çox kiçik qiyməti kifayət edir və bu reaksiyalarda elektronun keçidi zamanı onun etdiyi məsafə təxminən öz ölçüsü tərtibində olur. Qeyd etmək lazımdır ki, akivləşmə enerisi kimyəvi reaksiyaların ən mühim xarakteristikası hesab olunur.

Kimyəvi reaksiyanın üçüncü mühim xüsusiyyəti toqquşan hissəciklər arasında elektron keçidinin istənilən, müxtəlif istiqamətlərdə və xaotik olaraq baş verməsidir. Buna səbəb toqquşan hissəciklərin özlərinin müxtəlif istiqamətlərdə qarşılıqlı təsirdə olması və reakiyaya daxil olarkən müxtəlif vəziyyətlərdə olmasıdır.

Verilmiş kimyəvi reaksiyanı elektrokimyəvi reaksiyaya çevirmək üçün ilk növbədə reaksiya aparılan mühitdə elektrik cərəyanını keçidini təmin etmək lazımdır. Elektrik cərəyanı yüklü hissəciklərin nizamlı hərəkəti olduğundan bu zaman elektronların yanlız bir istiqamətdə nizamlanmış keçidinə nail olmaq tələb

olunur. Bundan başqa elektrik cərəyanının yaranması üçün elektronun bir komponetdən digərinə keçməsi zamanı getdiyi yol onun öz ölçüsündən kifayət qədər böyük olmalıdır. Ona görə də, kimyəvi reaksiyanın elektrokimyəvi reaksiyaya çevirmək üçün başlanğıc maddələr bir – biri ilə bilavasitə təmasda olmalı, yəni bir – birinə ayrılmalıdır. Lakin aydındır ki, başlanğıc maddələrin bir – birindən ayrılması zaman reaksiya baş vermir. Ona görədə elektrokimyəvi reaksiyanın baş verməsi üçün başlanğıc maddələri bir –birindən ayırmaqla yanaşı əlavə şərait yaratmaq lazımdır. Bu şəraitin yaradılması nəticəsində elektronların bir hissəcikdən digər hissəciyə keçidi təmin olunmalıdır. Bunun üçün reaksiyaya daxil olan maddələr bir – birindən ayrıldıqdan sonra onların məhlullarına elektrod adlanan lövhələr daxil edilir və bu lövhələr bir – biri ilə keçirici naqillə birləşdirilir. Lakin qeyd etmək azımdır ki, bu da elektrik cərəyanının yaranmasını və beləliklə də elektrokimyəvi reaksiyanın getməsini təmin etmir.

Elektrokimyəvi reaksiyanın getməsi üçün elektrik cərəyanı xarici naqillə yanaşı analiz olunana məhluldan keçməlidir. Bunu müxtəlif üsullarla, məsələn: duz körpüsündən istifadə etməklə təmin etmək olar. Elektrokimyəvi reaksiyaların baş verməsi zamanı başlanğıc maddələr yalnız elektrodların köməyilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu zaman reaksiyanın energetik parametrləri yəni termiki parametrləri sabit qalır, kinetik parametrləri isə dəyişir. Elektrokimyəvi reaksiyanın sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığı, temperatur, katalizator və s.-lə yanaşı elektrod potensialının qiymətindən asılı olur. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrokimyəvi reaksiyaların sürəti elektrod potensialının qiyməti ilə funksional asılılıqdadır.

Mühazirə 14.

Elektrokimyəvi elementlər.

İstənilən elektrokimyəvi reaksiyanı aparmaq üçün elektrokimyəvi element yaratmaq lazımdır. Elektrokimyəvi element eyni məhlula salınmış iki elektroddan və yaxud bir – biri ilə əlaqədə olan iki müxtəlif məhlula salınmış iki elektroddan ibarətdir.

Elektrokimyəvi elementlərdə elektrod – məhlul sərhəddində elektrod potensiyalı, məhlul – məhlul sərhəddində isə maye diffuziya otensiyalı yaranır və bu potensiyallar elektrokimyəvi elementin elektrid hərəkət qüvvəsini müəyyən edir. Hər bir elektrokimyəvi elementdə reaksiyanın getməsi həmin elementin elektrik hərəkət qüvvəsindən asılıdır. Ümumiyyətlə elektrokimyəvi elementləri iki yerə bölmək olar.

1. Qalvanik element

2. Elektrolitik dövrə

Qalvanik element ele elektrokimyəvi elementə deyilir ki, bu elementdə elektrodlar üzərində reaksiyalar öz başına gedir və bu reaksiyalar nəticəsində bir elektroddan digərinə elektron axını baş verir, yənielektrik cərəyanı yaranır. Deməli qalvanik element elektrik cərəyanı mənbəyi rolunu oynayır.

Elektrolitik dövrədə isə elektrodlar səthində reaksiyalar öz başına getmir. Elektrodlar səthində edən reaksiyalar sadə şəkildə elektrod reaksiyaları adlanır. Bu elektrokimyəvi elementlərdə elektrod reaksiyalarının getməsi üçün element xarici cərəyan mənbəyinə birləşdirilir və cərəyan mənbəyindən elementə onun elektrik hərəkət qüvvəsindən böyük və əks işarəli elektrik hərəkət qüvvəsi verilir. Beləliklə, qalvanik elementdə elektrod reaksiyaların baş verməsi hesabına elektrik cərəyanı yaranır, elektrolitik dövrədə isə elektrik cərəyanının təsiri isə elktrod reaksiyaları baş verir.

Qalvanik elementə misal olaraq Daniel qalvanik elementini göstərmək olar. Daniel qalvanik elementi öz duzları məhlullarına salınmış sink və mis elektrodlardan ibarətdir.

Daniel qalvanik elementi.

1 – Zn elektrodu

2 – Cu elektrodu

3 – duz körpüsu

4 – gərinliyi ölçən qurğu

Sink duzu məhluluna salınmış sink metalı qalvanik elementin elektrodlarından birini təşkil edir. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrokimyəvi elementin elektrodları həm də onun yarımelementləri adlanır. İstəlinən elektrod oksidləşdirici və redksiyaedicidən ibarət olduğundan onu oksidləşdirici – reduksiyaedici cütü şəkildə göstərmək olar. Deməli sink elektrodu Zn^{2+} /Zn şəkildə göstərilməlidir. Bu yazılışda şaquli xətt məhlul – metal sərhəddini göstərir. Elementin ikinci elektrodu isə öz duzu məhlluna salınmış mis lövhədən ibarətdir. Buna mis elektrodu və elektrokimyəviya elementin mis yarımelementi deyilir və Cu^{2+} /Cu şəklidə göstərilir.

Metal lövhələr öz duzu məhluluna salındıqdan sonra xarici keçirici naqil vasitəsilə birləşdirilir. Bu keçirici naqildə istifadə etməkdə məqsəd elektronların bir elektroddan digərinə keçirilməsini təmin etməkdir. Lakin qalvanik elementin elektronlarının keçirici naqillə birləşdirilməsi nəticəsindən hələ elektrik cərəyanı yaranmır. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrik cərəyanı yalnız qapalı dövrə əmələ gəldikdə yaranır. Bunun üçün, yəni dövrənin qapanmasını təmin etmək üçün elektronların keçidinə əks istiqamətdə anionların keçidini təmin etmək lazımdır. Bu məqsədlə də duz köprüsündən istifadə olunur. Duz köprsu U – şəkilli boru olub, içərisinə doymuş KCI və aqar –aqar məhlulu ilə doldurulur. Aqar–aqar məhllundan istifadə etməkdə məqsəd KCI məhlulunun axıcılığının qarşısını almaqdadır.

Dövrə qapandıqdan sonra sink elektrodunu səthində oksidləşmə prosesi baş verir və əmələ gəlmiş Zn^{2+} ionları məhlula keçir. Ondan ayrılan elektronlar xarici

naqillə mis elektroduna keçir. Mis elektrodunun səthində elektron artığı yarandığında məhlulda olan Cu^{2+} ionları onun səthinə gələrək reduksiya olunur. Sink və mis elektrodları səthində gedən reaksiyaları birləşdirsək bu qalvanik elementdə gedən reaksiyanı ümümi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$Cu^{2+} + Zn^{2+} = Cu + Zn^{2+}$$

Deməli, sink – mis qalvanik elementin işləməsi zamanı sink lövhə salınmış məhllda Zn^{2+} ionlarının, mis lövhə salınmış məhlulda isə SO_4^{2-} ionlarının artığı yaranır. Ona görə də sink elektrodu salınmış məhlulda Zn^{2+} ionlarının duz körpüsünə, daha doğrusu mis elektroduna tərəf miqrasiyası baş verir və mis elektrodu qalvanik elementin katodu adlanır. Eyni qayda ilə mis lövhə salınmış məhlulda SO_4^{2-} ionları duz körpüsünə daha doğrusu sink elektroduna tərəf miqrasiya edir və sink elektrodu qalvanik elementin anodu adlanır.

Beləliklə, qalvanik elementin işləməsi zamanı xarici naqillə elektron keçidinin baş verməsi ilə yanaşı, duz körpüsü vasitəsilə əks yüklü ionların miqrasiyası baş verir və təkcə xarici naqildə deyil, həm də duz körüsündə elektrik cərəyanı yaranır. Ümumiyyətlə, qalvanik elementin işləməsi zamanı yaranan cərəyan əslində elementin müxtəlif hissələrində üç müxtəlif yolla keçir.

1. Elektrodlarda və onları birləşdirən naqildə elektrik cərəyanı elektronların nizamlı hərəkəti hesabına keçir.

2. Məhllda və duz körpüsündə elektrik cərəyanı bir – birinə əks istiqamətdə miqrasiya edən ionların hesabına keçir. Qeyd edək ki, duz körpüsündə cərəyan mis elektroduna tərəf hərəkət edən K^+ və sink elektroduna tərəf hərəkət edən Cl^- ionlarının hesabına yaranır.

3. Elektrodların səthində oksidləşmə və ya reduksiya prosesinin getməsi hesabına keçir və bu zaman məhlulun ion elektrikkeçiriciliyi elektrodların elektron keçiriciliyi ilə qapalı dövrə əmələ gətirir. Bu oksidləşmə və reduksiya reaksiyaları nəticəsində ion keçiriciliyi elektron keçiriciliyivə və əksinə elektron keçiriciliyi ion keçiriciliyinə çevrilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, istənilən yarımelementin işləməsi üçün onun digər yarım elementlə əlaqələndirilməsi əsas şərtdir. Yəni, yarımelement ayrılıqda olduqda işləyə bilmədiyi üçün onun səthində oksidləşmə və ya redksiya reaksiyalarının

getməsi mümükün deyildir və ona görədə yarımelement ayrılıqda olduqda onu potensialından danışmaq olmaz. Katodda gedən reaksiyalara misal olaraq aşağıdakıları göstərmək olar:

$$Ag^{+} + e = Ag$$

$$2H^{+} + 2e = H_2$$

$$NO_3^{-} + 10H^{+} + 8e = NH_4^{+} + 3H_2O$$

Anod reaksiyalarına misal olaraq:

$$2Cl^{-} = Cl_2 + 2e$$

$$2H_2O = 4H^{+} + O_2 + 4e$$

Elektrokimyəvi elementlərin təsviri zamanı kimyəvi qablar, elektrodlar, məhlullar, duz körpüsü və s.-in təsviri üçün xeyli vaxt tələb olunur. Bu da, xüsusilə ardıcıl olaraq bir neçə elektrokimyəvi elementin yazılışı zamanı müəyyən çətinliklər yaradır. Bunu nəzərə alaraq sink-mis qalvanik elementində olduğu kimi elektrokimyəvi elementlərin yazılışı zamanı hər dəfə elektrod şəkli çəkməmək üçün elektrokimyəvi simvolların köməyilə yazılan sxemlərdən istifadə etmək qəbul edilmişdir. Bu cür yazılışda elektrod-məhlul sərhəddini göstərmək üçün bir şaquli xətdən istifadə olunur. Məsələn: sink elektrodunda olduğu kimi, $Zn/ZnSO_4$. Bir şaquli xətt elektrod-məhlul sərhəddində verilmiş yarımreaksiyanın getməsi nəticəsində müəyyən potensialın yaranmasına işarədir.

Bəzən məhlul-məhlul sərhəddini də bir şaquli xəttlə göstərirlər. Bu halda məhlul-məhlul sərhəddində maye diffuziya potensialı yaranır. Ümumiyyətlə, maye diffuziya potensialı bir-biri ilə qarışmayan iki məhlul sərhəddində kation və anionların bir-birinə əks istiqamətdə müxtəlif sürətlə hərəkəti zamanı yaranır. Duz körpüsündən istifadə etdikdə maye diffuziya potensialının qiyməti sıfra yaxınlaşır. Buna səbəb duz körpüsünün daxilində olan K^{+} və Cl^{-} ionlarının bir-birinə əks istiqamətdə eyni sürətlə hərəkət etməsidir. Maye diffuziya potensialının qiyməti sıfra yaxın olduğu halda məhlul-məhlul sərhəddini iki şaquli xəttlə (II) göstərirlər. Bunlardan başqa elektrokimyəvi elementin təsviri zamanı elektrodların daxil edildiyi məhlulların qatılığını da göstərmək lazımdır.

Qalvanik elementin təsviri zamanı elektronların soldan sağa tərəfə istiqamətləndiyi qəbul edilir. Bunun üçün solda anod, sağ da isə katod göstərilir. Deyilənləri nəzərə alaraq sink-mis elektrodunu aaşağıdakı kimi təsvir etmək olar.

$$\frac{Zn/ZnSO_4(1M)}{CuSO_4(1M)}/Cu$$

Bu yazılış sink-mis qalvanik elementinin sink və mis lövhələrinin müvafiq olaraq 1,0M $ZnSO_4$ və 1,0M $CuSO_4$ məhlullarına salınması ilə yaradıldığını, iki şaquli xətt isə məhlullarının bir-biri ilə qarışmaması üçün duz köürpüsü ilə ayrıldığını göstərir. Bəzən elektrod eyni bir elementin iki müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə malik ionlarının duzlarından hazırlanılır. Bu halda elektron keçiricisi kimi inert materiallardan, əsasən də platindən istifadə olunur. Inert material elektrod reaksiyasında iştirak etmir və sadəcə qalvanik elementin işləməsi üçün elektronun bir yarımelementdən digərinə daşınmasını təmin edir. Bu elektrodlara misal olaraq dəmirin iki müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə uyğun duzları qarışığına platin naqilin daxil edilməsi ilə alınmış elektrodu göstərmək olar.

$$Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$$

Eyni qayda ilə yarımelementin əsas tərkib hissəsini qaz halında olan maddə təşkil edə bilər. Bu halda da elektron keçiricisi kimi paltin naqildən istifadə olunur və bu zaman yarımelementin təsvirində qazın təzyiqi atmosferlə göstərilməlidir. Məsələn6 xlor qazı və HCl-dan təşkil olunmuş elektrodu aşağıdakı kimi təsvir etmək olar.

$$Pt/Cl_2(1atm), HCl(1M)$$

Elektrokimyəvi elementlərin təsviri zamanı elektrodlar şərti olaraq işarələnir. Qalvanik elementdə mənfi işraə ilə o elektrodu işarə edirlər ki, həmin elektroddan elektronlar xarici dövrə ilə digər elektroda tərəf istiqamətlənir. Ona görə də məsələn, sink-mis qalvanik elementində sink elektrodu mənfi elektrod, mis elektrodu isə müsbət elektrod olur.

Verilmiş elektrokimyəvi elementin elektrolitik dövrə kimi işləməsi yalnız xaricdən elementin elektrik hərəkət qüvvəsindən (e.h.q) böyük və əks işarəli e.h.q verildikdə mümkündür. Bu halda, qalvanik elementdən fəqli olaraq elektronlar mis elektroddan sink elektroda tərəf istiqamətlənir. Bunun da nəticəsi olaraq reduksiya

prosesi mis elektrodunda deyil, sink elektrodunda baş verir. Deməli, elektrolitik dövrədə katod qalvanik elementdə anod rolunu oynayır. Buradan aydın olur ki, elektrodun işarəsi elektrokimyəvi elementin qalvanik element və ya elektrolitik dövrəyə aid edilməsindən asılıdır. Ona görə də anlaşılmazlıq yaranmasın deyə elektrodları işarəsinə görə deyil, katod və anod olmasına görə fərqləndirmək daha məqsədəuyğundur. Istənilən elektrokimyəvi elementdə reduksiya prosesi baş verən yarımelement katod, oksidləşmə baş verən yarımelement isə anod adlanır.

Ümumiyyətlə, elektrolitik dövrədə mənfi elektrod olaraq o elektrod götürülür ki, xarici cərəyan mənbəyindən elektronlar məhz həmin elektroda istiqamətlənmiş olsun. Yəni sink-mis elementi elektrolitik dövrə kimi işlədikdə də sink elektrodu mənfi işarəli olur. Ona görə də verilmiş elektrokimyəvi elementin qalvanik element və ya elektrolitik dövrə kimi işlənməsindən asılı olaraq mənfi elektrodun katod və ya anod olmasını qeyd etmək qarşılığa səbəb olur. Bunu nəzərə alaraq verilmiş elektrokimyəvi elementin təsviri zamanı elektrodların işarəsindən deyil, həmin elektrodlarda baş verən oksidləşmə və ya reduksiya prosesindən asılı olaraq onları katod və anod kimi göstərmək daha məqsədəuyğun hesab olunur. **Qeyd** etmək lazımdır ki, istənilən qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi elektrodlar səthində yaranan potensiallar fərqi ilə maye diffuziya potensialının cəminə bərabər olur:

$$E = E_k - E_a + E_d$$

Hər bir elektrodun səthində yaranan potensial sadə şəkildə yarımelementin potensialı və ya elektrod potensialı adlanır. Duz körpüsündən istifadə etdikdə maye diffuziya potensialı sıfra yaxınlaşır. Ona görə də bu cür elektrokimyəvi elementin e.h.q.-si

$$E = E_k - E_a$$

Verilmiş elektrokimyəvi elementin işləməsi üçün katod və anodun malik olduğu elektrod potensiallarının qiymətini bilmək vacibdir. Lakin ayrılıqda götürülmüş elektrod səthində hər hansı bir reaksiya getmədiyi üçün onun səthində potensial yaranmır. Verilmiş elektrodların səthində yalnız o vaxt potensial yaranır ki, onlar xarici naqillə, daxil olduqları məhlullar isə duz körpüsü vasitəsilə birləşdirilir. Bu halda, elektrokimyəvi elementin ölçülən potensialı əslində hər hansı bir elektrodun

potensialı deyil, bu elementin iki elektrodunun potensiallar fərqidir. Qeyd etmək lazımdır ki, əslində ayrı-ayrılıqda ölçülmüş elektrod potensialları deyil, potensiallar fərqinin ölçülməsi pratiki əhəmiyyət kəsb edir. Çünki, potensiallar fərqinin qiymətinə əsasən verilmiş elektrokimyəvi elemetdə reaksiyanın baş verməsinin mümkün olduğunu müəyyən etmək olar. Bununla yanaşı hər bir elektrodun potensialının qiyməti də mühüm əhəmiyyət kəsb edir. Verilmiş iki elektrodun potensiallarının qiymətini bilməklə onlardan təşkil olunmuş elektrokimyəvi elementin qalvanik element və ya elektrolitik dövrə kimi işləmə qanunauyğunluqlarını müəyyən etmək olar.

Mühazirə 15
Elektroqravimetrik analiz metodunun mahiyyəti və təsnifatı

Elektroqravimetrik analiz metodu təyin olunan komponentin elektroliz zamanı çəkisi dəqiq məlum olan elektrodlar səthində sərbəst şəkildə ayrılaraq kütəsinin təyininə əsaslanır. Elektroqravimetrik analiz fiziki-kimyəvi analiz metodlarına aiddir. Lakin təyinat ayrılan metalın kütləsinin təyininə əsaslandırdığından ona qravimetrik analizin bir variantı kimi baxmaq olar. Bu metodla təyinat apardıqda elektroliz prosesindən əvvəl elektrodlar tərəzidə dəqiq çəkilir və elektroliz prosesindən sonra onların kütləsinin dəyişməsinə, yəni artmasına görə ayrılan komponentin miqdarı, daha doğrusu kütləsi təyin edilir. Elektroqraivimetrik analiz metodu əsasən bəzi metalların, məsələn: mis, nikel, sink, kadmium, gümüş və s.–in yüksək dəqiqlikli təyini üçün istifadə olunur. Adətən bu metallar məhlulda kationlar şəklində olur və elektroliz zamanı reduksiya olunaraq katodun səthində toplanır. Çox az sayda metallar isə elektroliz zamanı anodun səthinə toplanır. Bunlara misal olaraq manqan və qurğusunu göstərmək olar. Elektroqravimetrik təyinatlar zamanı manqan və qurğuşun ionları uyğun olaraq MnO_2 və PbO_2-ə qədər oksidləşərək anodun səthində toplanır. Bu metodla həm də ionlar qarşığının ayrılmasını da həyat keçirmək mümkündür. Bu zaman asan reduksiya olunan metal ionları civə katod səthində çökdürülür, çətin reduksiya olunan metal ionları isə məhlulda qalır. Belə üsulla məsələn: dəmir, gümüş, mis, kadmium, kobalt və nikeli civə katod səthində çökdürməklə alüminium, vanadium, titan, volfram, qələvi və qələvi-torpaq metallarından ayırmaq olar.

Elektroqravimetrik analizdə katod və anod eyni metaldan, adətən platindən hazırlanılır. Təyin olunan metal kotodun səthinə çökdüyü üçün onun səthinin ölçüsü mümkün qədər böyük, kütləsi isə kiçik olmalıdır. Bu məqsədlə platin katod qəfəs və ya tor şəklində hazırlanılır. Anodun sahəsi isə mümkün qədər kiçik olmalıdır. Bunun üçün platin anod spiral və ya nazik lövhə şəklində hazırlanılır. Təyinat zamanı qatılıq qradiyentini aradan qaldırmaq üçün mexaniki və ya maqnitli qarışdırıcıdan istifadə

olunur. Katod və anodun forması elə olmalıdır ki, qarışdırıcı sərbəst fırlanaraq məhlulda bircinsliyi təmin etsin.

Elektroqravimetrik analizdə elektrod səthində alınan metal çöküntülər də qravimetrik analizdə çöküntünün çökmə və çəki formalarına verilən tələbatları ödəməlidir. Əksər hallarda alınmış çöküntülər bu tələbatları ödədiyinə görə elektroqravimetrik analizdən metalları onların duzları məhlullarında yüksək dəqiqliklə təyin etmək üçün istifadə edilir. Qravimetrik analizdə çöküntülərə verilən birinci tələbat, yəni onların praktiki olaraq həll olmaması elektroqravimetik analiz metodunda tamamilə ödənilir. Buna səbəb əksər metalların praktiki olaraq suda həll olmasıdır. Lakin elektroqravimetrik təyinatlar zamanı elektroliz prosesinin vaxtından əvvəl saxlanılması elektrolitik çökmənin natamam getməsinə səbəb olur. Qeyd etmək lzımdır ki, elektroliz zamanı metalın çökməsi yalnız metal ionlarının elektroda yaxınlaşaraq reduksiyası hesabına baş verir. Ona görə də, məhlulda metal ionlarının elektroda yaxınlaşmasını təmin etmək üçün məhlul elektroliz zamanı fasiləsiz olaraq qarışdırılır.

Çöküntülərə verilən ikinci tələbat – onların təmizliyi və tərkibinin müəyyən kimyəvi formula cavab verməsi ilə əlaqədardır. Bu tələbat elektroqravimetrik analiz metodunda adi qravimetrik analiz metoduna nisbətən daha yüksək dəqiqliklə ödənilir. Metalların elektroqravimetrik analiz metodu ilə çökdürülərək ayrılmasının əsas fiziki şərti gərginliyin verilmiş müəyyən qiymətində yalnız bir metal ionun reduksiya olunaraq çökməsi, digər metal ionlarının isə məhlulda qalmasıdır. Kimyəvi şərti isə metalların çökməsi prosesinin xüsusi "bufer" ionlar, daha çox H^+ və ya NO_3^- ionlarının iştirakında aparılmasıdır. Ona görə də, belə şəraitdə qoşaçökmə hadisəsi demək olar ki, müşahidə edilmir. Bunun da nəticəsində elektroqravimetrik analizdə olduğundan daha təmiz tərkibə malik olur.

Çöküntülərə verilən üçüncü tələbat isə onların istifadə üçün yararlı olması və məhluldan asanlıqla ayrılmasıdır. Elektroqravimetrik analiz metodunda metallar müəyyən fiziki-kimyəvi şəraitdə elektrodun səthində qalın təbəqə şəklində toplandığından onların süzülməzinə ehtiyac olmur. Alınmış çöküntünün yuyulmasına sərf olunan vaxt isə qravimetrik analiz metodunda olduğundan kifayət qədər kiçik olur. Ona görə də, çöküntülərə verilən tələbatlar müəyyən şərtlər

daxilində qravimetrik analiz metodu ilə müqayisədə elektroqravimetrik analiz metodunda daha yüksək səviyyədə ödənilir.

Elektroqravimetrik analiz metodu ilə aparılan təyinatlar zamanı, metalın qısa müddətdə tam reduksiyasına nail olmaq üçün elektrolitik çökmə əməliyyatını cərəyanın kifayət qədər böyük sıxlığında həyata keçirirlər. Elektroliz prosesi zamanı cərəyan şiddətini sabit saxlamaq üçün verilmiş cərəyanı artırmaq lazımdır. Bu halda metodun ən mühüm çatışmayan cəhəti, bütüb elektrolitik çökmə metodlarına xas olan seçiciliyin aşağı düşməsidir. Digər tərəfdən isə işçi elektrodun potensialının müəyyən seçilmiş qiymətdə sabit saxlanılması bir çox vacib ayrılma proseslərini həyata keçirməyə imkan verir. Bütün bunlar elektroqravimetrik analiz metodunun təsnifatının əsasını təşkil edir. Əvvəl qeyd etdiyimiz kimi, elektroqravimetrik analiz metodu sabit cərəyanda elektroqravimetriya, sabit potensialda elektroqravimetriya və xarici cərəyan mənbəyindən istifadə edilmədən aparılan elektroqravimetriya, yəni daxili elektroliz olmaqla üç yerə bölünür.

Mühazirə 16.

Elektroqravimetrik analiz metodunda istifadə edilən cərəyan mənbəyi və təyinatın aparılma şəraiti

Qeyd edildiyi kimi, elektroqravimetrik analiz metodunda təyinatların aparılması üçün göstərilən qurğudan istifadə edilir. Bu qurğu içərisində analiz olunan məhlul olan hündür stəkana salınmış katod və anodu eyni metaldan, əsasən paltindən hazırlanmış elektrolitik dövrədən ibarətdir. Platin katod hündürlüyü təxminən 6 sm, diametri 2-3 sm olmaqla torşəkilli silindr şəklində, anod isə spiral və ya nazik lövhə şəklində olur. Lakin paltin qiymətli metal olduğundan çox vaxt, xüsusilə də son dövrlər onun əvəzinə katod olaraq nisbətən ucuz əlvan metallar və ərintilərdən hazırlanmış elektrodlardan istifadə olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, elektroqravimetrik analizdə bəzən köməkçi elektrod olaraq civə katodundan istifadə edilir. Civə katodu analizin ilkin mərhələlərində təyinata mane olan və asan reduksiya olunan elementləri kənarlaşdırmaq, yəni maneçilik təsirini aradan qaldırmaq üçün istifadə edilir. Məsələn: mis, nikel, kobalt və kadmium kimi metallar aliminium, titan, fosfatlar və qələvi metallar olan məhlulda daga asan reduksiya olunaraq ayrılır. Ayrılmış bu metallar civədə yaxşı həll olaraq amalqama əmələ gətirir. Ona görə də aluminium, titan və s. kimi metalların təyini üçün əvvəlcə civə katoddan istifadə etməklə mis, nikel, kobalt və s. kimi metallar ayrılır və sonra platin katoddan istifadə etməklə təyinat aparılır. Eyni zamanda hətta verilmiş gərginliyin yüksək qiymətlərində belə civə katod səthində çox az miqdarda hidrogen ayrılır.

Elektroqravimetrik təyinatların aparılması üçün istifadə edilən qurğuda eyni metaldan hazırlanmış elektrodlar sabit cərəyan mənbəyinə birləşdirilir. Bu qurğuda cərəyan mənbəyi kimi akkumulyator, generator və yaxud dəyişən cərəyan düzləndiricisindən istifadə olunur. Verilmiş gərginliyə reostatla nəzarət edilir. Cərəyan şiddəti və gərginlik ampermetr və voltmerlə ölçülür. Burada katodun potensialına nəzarət olunmur.

Sabit potensialda elektroqravimetrik analiz metodunda isə katodun potensialı nəzarətlə saxlanılır. Burada katodun potensialı doymuş kalomel və yaxud gümüş-xlorid standart elektroduna nəzərən ölçülür. Potensialı ölçmək üçün burada adi oxlu

voltmetr yararlı hesab olunmur. Çünki, dövrədən hətta kiçik miqdar cərəyanın keçməsi zamanı potensialın ölçülməsi xətalarla müşaiyət olunur.

Cərəyan mənbəyi kimi akkumulyator və yaxud dəyişən cərəyanın çıxışında yerləşdirilmiş düzləndiricidən istifadə oluns bilər. Gərginlik bölüşdürücüsü yüksək cərəyan gücünə və 20 (bəzən 30) Om-dan çox olmayan müqavimətə malik olmalıdır. Işçi elektrod kimi yuxarıda göstərilən elektrodlardan istifadə etmək olar. Qurğunun istifadəsi xüsusi diqqət tələb edir. Çünki, bəzən elektrolizin əvvəlində verilmiş gərginlik, eləcə də cərəyan şiddəti böyük ola bilər. Bu halda elektrolizin gedişində katodun potensialını sabit saxlamaq üçün verilmiş gərginliyi fasiləsiz azaltmaq tələb olunur.

Beləliklə, potensial nəzarət olunmadan aparılan elektroqravimetrik analiz metodu kifayət qədər seçici deyildir. Lakin bu məhdudiyyətə baxmayaraq, sadə iş üsuluna malik olması bu metodu bir sıra təyinatlar üçün əlverişli edir. Ümumiyyətlə, bu metod məhlulun yalnız bir komponentini, daha doğrusu hidrogendən asan reduksiya olunan komponentini təyin etməyə imkan verir. Istənilən kənar qarışıqları bu halda ya kimyəvi çökdürməklə əvvəlcədən ayırmaq, ya da təyin olunan maddənin elektrokimyəvi çevrilməsinə təsir etməyən liqandlarla kompleks birləşmə halına keçirmək tələb olunur.

Sabit cərəyan şiddətində civə elektrodu üzərində aparılan çökmə yolu ilə asan reduksiya olunan ionları məhluldan ayırmaq və sonra digər analiz metodları ilə təyinatı davam etdirmək olar. Buna misal olaraq, qələvi metalların miqdarı təyinində əvvəlcə onların təyininə mane olan ağır metalların ayrılmasını göstərmək olar.

Katodun nəzarət olunan potensialı şəraitində aparılan elektroqravimetrik analiz müxtəlif metal ionları olan məhlulu birbaşa analiz etmək üçün istifadə oluna bilən ən etibarlı metoddur. İşçi elektrodun potensialına nəzarət olunması, standart elektrod potensialları çox az fərqlənən elementləri miqdarı ayırmağa imkan verir. Məsələn: Lingeyn və Cons tərəfindən mis, vismut, qurğuşun və qalayın ardıcıl təyini metodikası təklif edilmişdir. İlk üç metal neytral tartrat məhlulundan asanlıqla ayrılır. Əvvəlcə katodun doymuş kalomel elektroduna nəzərən -0,2 V potensialında mis reduksiya olunur.

Katodu mis çöküntüsü ilə birlikdə çəkib məhlula qaytardıqdan sonra potensialın -0,4 V qiymətində vismutu çökdürülür. Sonra katodun potensialını -0,6 V-a qədər ayırmaqla eyni qayda qurğuşunu çökdürmək olar. Bu metalların ayrılması prosesində qalay davamlı tartrat kompleksi şəklində məhlulda qalır. Qurğuşun ayrıldıqdan sonra məhlulu turşulaşdıraraq tartrat ionlarını az dissosiasiya edən turşu halına keçirməklə,qalayın kompleksini parçalamaq olar. Bundan sonra qalayı, potensialın -0,65 V qiymətində təyin etmək olar. Bu metodika ilə həm də tərkibində sink (II) və kadmium (II) olan məhlulları da analiz etmək olar. Mis, vismut və qurğuşun ayrıldıqdan sonra məhlula ammonyak əlavə edilir, sonra ardıcıl olaraq kadmium və sink ayrılaraq çəkilir. Məhlul turşulaşdırıldıqdan sonra isə qalay təyin edilir. Analizin müddətini azaltmaq üçün bu cür təyinatları çox vaxt potensiostatların iştirakı ilə aparılır.

Mühazirə 17.

Kulonometrik analiz metodunun mahiyyəti və təsnifatı

Kulonometrik analiz metodu öz mahiyyətinə və analizin aparılmasına görə elektroqravimetrik analiz metoduna oxşayır. Kulonometrik analiz metodu elektroliz prosesi zamanı təyin olunan komponentin elektrokimyəvi çevrilməsinə, yəni oksidləşməsinə və ya reduksiyasına sərf olunan elektrik yükünün miqdarının ölçülməsinə əsaslanır. Faradeyin birinci qanununa görə elektroliz zamanı elektrodların səthində ayrılan maddənin kütləsi məhluldan keçən elektrik yükünün miqdarı ilə düz münasibdir.

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot Q$$

və ya

$$m = \frac{A}{n \cdot F} \cdot i \cdot t$$

Burada m- təyin olunan komponentin elektrod səthində toplanan kütləsi, A-onun nisbi atom kütləsi, F-Faradey ədədi (96500 Kl), n-təyin olunan komponentin elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qaldığı yarımreaksiyada iştirak edən elektronların sayı, i-cərəyan şiddəti (A), t-elektrolizin baş vermə müddəti, Q-elektrik yüküdür (Kl).

Kulonometrik analiz metodunda elektrik yükü vahidi olaraq Kulon (Kl) və ya Faradeydən istifadə olunur. Kulon-sabit 1,0 A cərəyan şiddətində 1,0 san ərzində daşınan yükdür. Faradey – isə 1,0 mol-ekvivalent maddənin elektrokimyəvi çevrilməsinə sərf olunan elektrik yükü miqdarıdır. Faradey $6{,}02 \cdot 10^{23}$ elektronun yükünə, yəni 96500 Kl-a (daha dəqiq 96487 Kl-a) bərabərdir.

Yuxarıda verilmiş ifadədən göründüyü kimi, kulonometrik analiz metodunda təyinat zamanı ölçülən kəmiyyət təyin olunan komponentin qatılığı ilə birbaşa asılı olur və bu asılılığı məlum fiziki sabitdən istifadə etməklə düz mütənasiblik kimi ifadə etmək olar.

Qravimetrik analiz kimi, kulonometrik analizin digər analiz metodları ilə müqayisədə ən mühüm üstünlüyü təyinat zamanı cihazların dərəcələnməsinin və standartların tələb olunmamasıdır. Ona görə də, analiz metodları içərisində yalnız

məhz bu iki metod-qravimetrik analiz metodu və kulonometrik analiz metodu standartsız, başqa sözlə standart tələb olunmayan metodlar hesab olunur. Əksər hallarda kulonometrik təyinatların nəticələri digər metodlar, xüsusilə qravimetrik və titrimetrik analiz metodları ilə müqayisədə daha yüksək dəqiqliyə malik olur. Bundan başqa, kulonometrik analiz metodu ilə təyinat yüksək eksperslik və sadəliklə xarakterizə olunur ki, bu da həmin metodların asan avtomatlaşdırılması ilə əlaqədardır.

Yuxarıda verilmiş ifadədən istifadə etməklə kulonometrik analiz metodunun həssaslığını asanlıqla hesablamaq olar. Məsələn: əgər gümüş (I) ionunun 20 dəqiqə ərzində reduksiyasına 10^{-6}A elektrik cərəyanı sərf olunarsa gümüşün təxminən 1mkq (10^{-6}q) miqdarını təyin etmək olar. Hazırda istifadə edilən qalvonometrlərin köməyilə elektrik cərəyanının daha kiçik, məsələn: təxminən 10^{-7} – 10^{-8} A qiymətini ölçmək mümkündür. Ona görə də kulonometrik metodla komponentlərin daha kiçik, məsələn mikroqramın yüzdə bir, bəzən mində bir miqdarını təyin etmək mümkündür.

Kulonometrik analiz metodu ilə təyinatların aparılması üçün aşağıdakı iki tələbata əməl olunmalıdır.

1. Elektroliz prosesi zamanı elə şərait yaradılmalıdır ki, məhluldan keçən yükün çıxımı maksimum, yəni 100% olsun.

Yalnız bu halda elektrolizə sərf olunan yük yalnız təyin olunan komponentin elektrokimyəvi çevrilməsinə sərf olunur. Qeyd etmək lazımdır ki, yük çıxımı dedikdə, verilmiş elektroliz prosesinin aparılması üçün tələb olunan nəzəri hesablanmış yükün miqdarının təcrübi olaraq sərf olunan yükün miqdarına olan nisbəti başa düşülür:

$$\varphi = \frac{Q_{nəz}}{Q_{təc}} \cdot 100\%$$

2. Kənar reaksiyaların mümkün qədər getməməsi üçün optimal şərait seçilməlidir.

Digər elektrokimyəvi analiz metodları kimi, kulonometrik analiz metodu da təyinatın aparılmasından asılı olaraq birbaşa kulonometriya və kulonometrik titrləmə metodları olmaqla iki yerə bölünür. Bundan başqa təyinatın sabit cərəyanda və sabit

potensialda aparılmasından asılı olaraq kulonometrik analiz metodu iki yerə bölünür:

1. Sabit potensialda (potensiostatik) kulonometriya.
2. Sabit cərəyanda (qalvonostatik) kulonometriya.

Mühairə 18.

Elektrik yükünün ölçülməsi. Kulonometr

Bütün kulonometrik təyinat metodlarında analizin nəticələrini hesablamaq üçün ilk növbədə hər hansı bir üsulla təyin olunan maddənin elektrokimyəvi çevrilməsinə sərf olunan elektrik miqdarını ölçmək lazımdır.

Göründüyü kimi, kulonometrik analizdə istifadə olunan elektrolitik dövrə üç elektroddan ibarətdir. Birinci işçi elektroddur. Sistemdə yalnız birreaksiyanın getməsinə şərait yaratmaq üçün bu elektrodun potensialı sabit saxlanılmalıdır. Ikinci elektrod köməkçi elektroddur. O, işçi elektrodla birgə elektrolizin başa çatmasına kömək edir. Üçüncü elektrod müqayisə elektrodudur ki, məhz onun potensialına nəzərən işçi elektrodun potensialı ölçülür və nəzarətdə saxlanılır.

Adətən işçi elektrod kimi platin və yaxud civə elektrodundan, bəzi hallarda isə qızıl, qrafit və yaxud gümüş elektrodlarından istifadə olunur.

Məlumdur olduğu kimi, göstərilən digər metallarla müqayisədə civə daha asan oksidləşir. Ona görə də, civədən anod kimi yalnız asan oksidləşən maddələrin təyinində istifadə oluna bilər. Bu baxımdan paltin, qızıl və qrafit anod üçün daha yaxşı material hesab olunur. Digər tərəfdən, civədən katod reaksiyaları üçün əla elektrod materialı kimi istifadə etmək olar.

Köməkçi elektrod çox vaxt işçi elektrodun hazırlandığı materialdan hazırlanılır. Köməkçi elektrod adətən elektrolitik dövrənin ayrıca bir bölməsində yerləşdirilir və onun işçi elektrodla əlaqəsi şüşə disk vasitəsi ilə həyata keçirilir. Bunun da gesabına köməkçi elektrodda əmələ gələn maddələrin işçi elektroda yaxınlaşması və onunla qarşılıqlı təsirdə olması ehtimalını aradan qaldırmaq mümkün olur.

Müayisə elektrodu kimi isə doymuş kalomel və yaxud gümüş-xlorid elektrodlarından istifadə olunur ki, onların da analiz olunan məhulla əlaqəsi duz körpüsü vasitəsi ilə həyata keçirilir.

Sabit potensialda kulonometriyada işçi elektrodun, yəni, səthində təyinat reaksiyasının baş verdiyi katod yaxud anodun potensialını nəzarətdə saxlamaq vacibdir. Bu potensialın qiymətini isə əvvəl qeyd etdiyimiz kimi,volt-amper əyrilərinin köməyi ilə müəyyən etmək olar. Volt-amper əyriləri işçi elektrodda baş verən ardıcıl reaksiyalar nəticəsində elektrolitik dövrədən keçən cərəyan şiddətinin müqayisə elektroduna nəzərən ölçülmüş potensialdan asılılığını xarakterizə edir.

Şəkildən göründüyü kimi, hər kimi əyridə müəyyən qalıq cərəyanı müşahidə olunur. Potensialın müəyyən qiymətindən sonra isə kadmium və sink tez bir zamanfa reduksiya olunaraq ayrılır və bundan sonra cərəyan şiddətinin qiyməti kəskin olaraq artır. Aşağıdakı reaksiya və Nernst tənliyinə əsasən metallik kadmiummun ayrılmağa başladığı katod potensialını müəyyən etmək olar.

$$Cd(NH_3)_4^{2+} + 2e \Leftrightarrow Cd + 4NH_3;\ E^0_{cd(NH_3)^{2+}_{4,Cd}} = -0{,}61V$$

$$E_{cd(NH_3)^{2+}_{4,Cd}} = E^0_{cd(NH_3)^{2+}_{4,Cd}} - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[NH_3]^4}{[Cd(NH_3)_4^{2+}]}$$

$$E_{cd(NH_3)^{2+}_{4,Cd}} = -0{,}61 - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{1}{0{,}01} = -0{,}67V$$

Qeyd etmək lazımdır ki, potensialın bu qiyməti doymuş kalomel elektroduna nəzərən ölçülmüşdür.

Eyni qaydada metallik sinkin ayrılmağa başladığı katod potensialını müəyyən etmək olar.

$$E_{Zn(NH_3)^{2+}_{4,Zn}} = E^0_{Zn(NH_3)^{2+}_{4,Zn}} - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{[NH_3]^4}{[Zn(NH_3)_4^{2+}]}$$

$$E_{Zn(NH_3)^{2+}_{4,Zn}} = -1{,}04 - \frac{0{,}059}{2}\lg\frac{1^4}{0{,}02} = -1{,}09V$$

Metalın katod səthinə ayrılması zamanı qurulmuş volt-amper əyrisinin potensial oxuna nəzərən vəziyyəti, metal ionunun başlanğıc qatılığından asılıdır. Məsələn: A əyrisində cərəyanın kəskin artması potensialın -0,67V qiymətində baş verir. Bu zaman metal ionunun başlanğıc qatılığı qeyd olunduğu kimi $1{\cdot}10^{-2}$ M olmuşdur. Lakin $1{\cdot}10^{-4}$ M qatılıqlı $Cd(NH_3)_4^{2+}$ məhlulu üçün cərəyanın kəskin artması, katodun potensialı -0,73V qiymətini aldıqdan sonra baş verir. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, elektrod reaksiyasının məhsulu suda həll olursa, bu zaman başlanğıc maddənin qatılığının dəyişməsi volt-amper əyrisində sürüşməyə səbəb olmur və yaxud by sürüşmə çox cüzi olur.

Volt-amper əyrilərini bir nrçə maddələr qarışığı məhlulunun analizi üçün də qurmaq olar. Əgər məhluldakı müxtəlif maddələr fərqli potensiallarda elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qalarsa, bu zaman əyridə hər bir maddəyə xas olan sıçrayış və dalğa müşahidə olunur.

Katodun potensialının qiyməti mənfi işarə ilə artıqca əvvəlcə cərəyan şiddətinin qiyməti də artır, lakin müəyyən həddən sonra sabit qalır. Bu son cərəyan, daha doğrusu limit diffuziya cərəyabı $Cd(NH_3)_4^{2+}$ kompleksinin reduksiyası zamanı katodun potensialının -0,76V qiymətində müşahidə olunur. Bu zaman mexaniki

qarışdırılma, diffuziya və miqrasiya prosesləri hesabına elektrodun səthinə çatan bütün $Cd(NH_3)_4^{2+}$ ionları reduksiya olunur. Ona görə də, $Cd(NH_3)_4^{2+}$ ionlarının elektrodun səthinə hərəkət sürətinin və limit diffuziya cərəyanın qiymətinin kompleks ionun məhluldakı və elektrodun səthindəki qatılıqlarının fərqi ilə düz mütənasib olduğunu demək olar.

$$i_d = ([Cd(NH_3)_4^{2+}]_{m\square h} - Cd(NH_3)_4^{2+})$$

Lakin Nernst tənliyinə əsasən əgər katodun potensialı -0,76V və ya mənfi işarə ilə daha kiçikdirsə, onda $Cd(NH_3)_4^{2+}$ ionlarının elektrodun səthindəki qatılığı $1 \cdot 10^{-5}$ M və daha kiçik olur. Bu isə göstərilən ionların məhluldakı qatılığından çox kiçikdir (0,01M). Ona görə də əvvəlki fəsildə qeyd edildiyi kimi, limit qatılığı ilə mütənasib olduğunu qəbul etmək olar.

$$i_d = K \cdot [Cd(NH_3)_4^{2+}]_{m\square h}$$

Elektroqravimetrik analiz metodu fəslindən məlum olduğu kimi, elektrolitik dövrəyə xaricdən verilmiş e.h.q. aşağıdakı ifadə ilə müəyyən edilir.

$$E_{xor} = E_{el} + iR$$

Burada E_{el} elektrolitik dövrənin öz e.h.q., iR hasili isə dövrədə potensialın Omik düşməsini göstərir. Qeyd etmək lazımdır ki, elektrolik dövrənin e.h.q. anod və katodun müqayisə elektroduna nəzərən ölçülmüş potensialları fərqinə bərabərdir, yəni

$$E_{el} = E_a - E_k$$

Məsələn: tutaq ki, A əyrisinə əsasən katodun potensialının -0,88V qiymətində platin katod üzərində ayrılan $Cd(NH_3)_4^{2+}$ ionunun miqdarını müəyyən etmək tələb olunur.

Sabit potensialda elektroliz prosesinə sərf olunan cərəyan mütənasib olaraq azaldığından $Cd(NH_3)_4^{2+}$ ionun reduksiyası zamanı iR hasili sıfra qədər azalır. Bundan əlavə, cərəyanın azalması anodda oksigenin ayrılması üçün sərf olunan əlavə potensialın da azalmasına səbəb olur ki, nəticədə anodun potensialı, yəni E_c qiyməti azalır. Ona görə də, katodun potensialını sabit saxlamaq üçün elektroliz zamanı xaricdən verilmiş ümümi e.h.q. azaldılmalıdır. Sabit potensialda kulonometrik təyinatlarda son vaxtlar bu məqsədlə xüsusi potensialda olan statlardan istifadə olunur. Bu cihazlar işçi elektrodun potensialına avtomatik nəzarət edir və verilmiş gərginliyi (e.h.q.-ni) elə tənzimləyir ki, bu potensialın qiyməti dəyişməsin.

Oksidləşən və yaxud reduksiya olunan maddənin miqdarına ekvivalent olan elektrik miqdarını ölçmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə etmək olar. Məsələn: elktrolizə sərf olunan cərəyan şiddətinin zamandan asılılıq əyrisini inteqrallamaqla

və yaxud əyrinin ayırdığı hissənin sahəsini planimetrlə ölçməklə və s. Bəzi hallarda bu məqsədlə xüsusi elektrod inteqratorlardan da istifadə olunur.

Qeyd lazımdır ki, daha etibarlı nəticələr kimyəvi kulonometrlər adlanan qurğuların köməyi ilə əldə edilir. Kimyəvi kulonometrlər, lazimi reaksiyaların cərəyana görə 100% effektivliklə gedişini təmin edən elektrokimyəvi dövrələrdir.

Kulonometrik titrləmə.

Kulonometrik titrləmə sabit cərəyan şiddətində aparılır. Titrləmə prosesində təyin olunan maddə elektrokimyəvi reaksiya nəticəsində elektrodda əmələ gələn titrantla qarşılıqlı təsirdə olur. Belə titrant elektrogenerə olunmuş kulonometrik titrant, onun alındığı elektrod isə generator adlanır.

Elektrogenerə olunmuş titrantlar almaq üçün həlledicidən, kulonometrik dövrəyə xüsusi daxil edilmiş reagentdən və nəhayət generator elektrodun materialından istifadə etmək olar. Belə ki, anodda vanadiumdan V (V) almaq olar. Bu da V(IV) – ü V(V) - ə oksidləşdirməklə alınmasından daha sərfəlidir.

Elektrogenerə olunmuş titrant bilavasitə kulonometrik titrləmə üçün olan dövrədə almaq olar və ya onu ayrıca qurğuda alıb sonra kulonometrik dövrəyə daxil etmək olar. Sonuncu üsula o zaman müraciət edilir ki, hər hansı səbəblərə görə daxili generasiya mümkün olmur. Elektrogenerasiya olunmuş kulonometrik titrantlara cədvəl 10.6 da nümunələr göstərilmişdir.

Cərəyanın 100% effektivliyini təmin etmək üçün köməkçi reagentin artıq miqdarını daxil etmək lazımdır. Bu halda elektrodda konkurient reaksiyanın baş verməsi istisna olur, titrant təyin olunana maddəyə ekvivalent miqdarda generasiya olunur və titrantın generasiyasına sərf olunan elektrik miqdarına əsasən təyin olunan maddənin miqdarını düzgün hesablamaq mümükündür.

Kulonometrik titrləmənin sonunu təyin etmək üçün praktiki olaraq titrimetriyada son nöqtənin təyini üsullarının hamısı əlverişlidir. Həmçinin vizual indikatorlardan və müxtəlif instrumental metodlardan da istifadə olunur.

Kulonometrik titrləmə həm elektroaktiv, həm də qeyri elektroaktiv maddələrin təyini üçün tətbiq edilir.

Digər titrləmə növlərindən üstünlüyü ilk növbədə ondan ibarətdir ki, titrantın hazırlanmasında, standartlaşdırılmasında və saxlanmasında heç bir problem yoxdur. Belə ki, titrant titrləmə prosesində alınır və sərf olunur. Elektrogenerasiya zamanı elə titrant almaq olar ki, onları adi üsullarla almaq kifayət qədər çətindir və ya praktiki

olaraq mümkün deyil. Kulonometrik titrləmə metodunda bütün bu titrantları eyni bir sabit cərəyan mənbəyinin köməyi ilə çox asanlıqla almaq olur. Mühüm cəhətlərdən biri də ondan ibarətdir ki, titrantın generasiyası zamanı cərəyan şiddətinə nəzarət etməklə titrantı kiçik porsiyalara ayırmaq olar. Bu adi büretin köməyi ilə müqayisədə daha asandır.

Kulonometrik titrləmə aparan zaman titrantın generasiyası ərzində və titrləmənin sonuna qədər cərəyan şiddətini ölçmək lazımdır. Cərəyan şiddətini və vaxtı ölçmək üçün istifadə olunan müasir cihazların keyfiyyəti təyinatın yüksək dəqiqliklə aparılmasıına imkan verir. Əgər bu zaman konkurient reaksiyanın baş vermə ehtimalı kənarlaşdırılarsa, onda kulonometrik titrləmə sadə, əlverişli və etibarlı analiz metodu hesab olunur.

Mühazirə 19.

Konduktometrik analiz metodunun mahiyyəti və təsnifatı

Elektrokimyəvi analiz metodlarından biri olan konduktometrik analiz metodu analiz olunan məhlulun elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinə əsaslanır.

Məlumdur ki, təbiətdə mövcud olan bütün keçiricilər elektrik cərəyanının daşıma mexanizminə görə elektron, ion və qarışıq tipli olmaqla 3 qrupa bölünür.

Elektron keçiricilər sinifinə əsasən metallar, yarımkeçiricilər, əksər ərintilər, karbon, bərk halda olan bəzi oksidlər və buzlar aiddir. Bu maddaələrdə elektrik cərəyanının daşınmasında elektronlar iştirak edir.

Ion tipli keçidlər sinfinə qazlar və elektrolidlər aiddir. Bu maddələrdə elektrik cərəyanı ionlar hesabına daşınır və cərəyan keçidi maddənin daşınması ilə müşaiyət olunur.

Qarşıq tipli keçidlər sinfinə qismən elektron və qismən də ion keçiriciliyinə malik olan maddələr aiddir. Bunlara misal olaraq qələvi və qələvi-torpaq materiallarının maye ammonyakda məhlulunu bəzi maye ərintiləri və duzları göstərmək olar. Qarışıq tipli keçiricilərdə elektrik keçiriciliyin xarakteri müəyyən temperatur intervalında dəyişir. Adətən, konduktometrik analiz metodu ilə ion və qarışıq tipli keçiricilərin elektrik keçiriciliyi ölçülür.

Digər elektrokimyəvi analiz metodları kimi, konduktometrik analiz metodu daha bir başa konduktometrik analiz və konduktometrik titirləmə metodları olmaqla 2 yerə bölünür.

Birbaşa konduktometrik analiz metodunda maddənin qatılığı məhlulun ölçən elektrik keçiriciliyinə əsasən təyin edilir. Bu metodlarla bir komponentli məhlulları analiz etmək və yaxud komponentlərindən birini qatılığı sabit olan iki komponentli məhlulda digər komponentin qatılığını təyin etmək mümkündür.

Birbaşa konduktometrik analiz metodu analitik kimyanın bir çox pratiki məsələlərini həll etməyə imkan verir. Bu metodla texnoloji proseslərə, suyun tənzimlənməsinə, qida məhsullarının keyfiyyətinə, ionitlərin və çöküntülərin yuyulmasına, mineral, çay və dəniz sularında duzların miqdarının təyininə nəzarət etmək mümkündür.

Konduktometrik titrləmə metodlarında çox komponentli sistemin hər hansı bir komponentini təyin edərkən, digər fiziki-kimyəvi analiz metodlarından da istifadə edilir (məsələn: özlük, sıxlıq və yaxud pH təyini və s.).

Konduktometrik titrləmədən istifadə etməklə müxtəlif qazların miqdarını təyin etmək mümkündür. Bu zaman təyinat onların müəyyən digər maddələrlə reaksiyaya daxil olaraq məhlulun elektrik keçiriciliyinin qiymətinin dəyişməsinə əsaslanır. Bu metodun köməyi ilə, məsələn: poladda karbonun miqdarını təyin etmək olar. Polad nümunəsinin yandırılması zamanı onun tərkibindəki karbon, karbon qazı (CO_2) şəklində ayrılır. Ayrılmış qazı qələvi məhluldan keçirdikdə məhlulun elektrik keçiriciliyinin qiyməti dəyişir və bu dəyişməyə əsasən karbon qazının miqdarı və eləcə də, poladda karbonun miqdarı təyin edilir.

Qeyd etmək lazımdır ki, konduktometrik analiz metodlarından titrmetrik analizdə ekvivalent nöqtəsinin təyini üçün də istifadə etmək olar.

Indi isə konduktometrik analiz metodunun təsnifatı ilə ətraflı tanış olaq. Qeyd etmək lazımdır ki, hazırda konduktometrik təyinatların aparılması üçün müxtəlif quruluşlu cihazlardan istifadə olunur. Bu cihazlar oxşar quruluşa və metroloji xüsusiyyətlərə malik olmasına baxmayaraq bir-birindən analiz olunan elektroidlər təmasın növünə, işçi cərəyanın mənbəyinə, elektrik keçiriciliyini ölçmə metoduna və s. görə fərqlənir. Bütün bunlar isə öz növbəsində konduktometrik analiz metodu təsnifatının əsasını təşkil edir.

Analoqlu konduktometrik metodlar onunla xarakterizə olunur ki, gərginlik mənbəyindən verilən gərginliyin təyinat aparılan qurğuda, məsələn: konduktometrik təyinat aparılan elektrokimyəvi elementdə yaranan gərginlik və yaxud digər elektrik parametrləri qurğunun çıxışında elə məhz həmin elektrik parametrlərinə çevrilir. Başqa sözlə, analoqlu konduktometrik analiz metodlarında mənbəyin işçi gərginliyi, konduktometrik elementdəki gərginliklə amplitudaya görə məhdudlaşır və qurğunun çıxışında modullaşmadan sonra yaranan elektrik parametrləri konduktometrik elementdə tədqiq olunan elektrik parametrləri ilə mütənasib olur.

Qeyd etmək lazımdır ki, ümumiyyətlə, analoqlu metodlar ən geniş yayılmış və ən çox istifadə olunan konduktometrik metodlardır.

Tezlikli konduktometrik metodlar onunla xarakterizə olunur ki, bu metdolarda kondukmetrik elemetdə yaranan gərginlik dəyişən cərəyan mənbəyinin işçi gərginliyinin tezliyinə görə məhdudlaşdırılır. Nəticədə təyinat aparılan qurğunun çıxışında vahid zamanda diskret sayda impulslar yaranır ki, onların da sayına görə ölçülən elektrik parametrinin qiyməti haqqında mühakimə aparılır.

Analoqlu və tezlikli konduktometrik metodların hər biri konduktometrik elementdə elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi, daha doğrusu elektrolit məhlulu ilə təmasın növünə görə təmaslı və qeyri-təmaslı metodlar olmaqla iki yerə bölünür.

Təmaslı metodlar konduktometrik elementin elektrolarının bilavasitə elektrolit məhlulu ilə birbaşa təmasda olaraq elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinə əsaslanır. Bu metodlarla dəqiq ölçmələrin aparılmasının mümkün olmasına baxmayaraq elektrodlarda baş verən polyarlaşma hadisəsi həmişə müəyyən xətalarla müşaiyət olunur.

Təmaslı analoqlu konduktometrik metodların özü də ölçmələr üçün sərf olunan gərginliyin xarakterinə görə iki qrupa bölünür:

1) Kiçik tezlikli dəyişən cərəyanlı metodlar.

Bu metodların üstünlüyü ölçmələrin yüksək dəqiqliyə malik olması və birbaşa elektrik keçiriciliyinin ölçülməsidir. Lakin polyarlaşma hadisəsi ilə əlaqədar olaraq ölçmələr zamanı xətaların yaranması, istifadə edilən qurğunun mürəkkəbliyi və s. bu metodların çatışmayan cəhətləridir.

2) Sabir cərəyanlı metodlar. Bu metodlar kiçik tezlikli dəyişən cərəyanlı metodlardan istifadə olunan cihazların və ölçmələrin sadəliyi ilə fərqlənir. Metodun çatışmayan cəhəti isə qatı məhlullların elektrik keçiriciliyini dəqiq ölçməyin mümkün olmaması və çox duru məhlullarda dəqiq ölçmələrin yalnız mürəkkəb quruluşlu elektrokimyəvi elementdən, daha doğrusu qurğudan istifadə zamanı mümkün olmasıdır.

Təmaslı dəyişən cərəyanlı metodlarda dəyişən kiçik və böyük tezlikli cərəyanları eyni cihazlardan istifadə etməklə ölçmək olur. Bu məqsədlə müxtəlif tipli generatorlardan istifadə olunur. Bu generatorların rəqsi zəncirlərindəki aktiv müqavimət analiz olunan elektrolit məhlulunun müqaviməti ilə əvəz olunur, müqavimətin qiyməti isə generatorun çıxışındakı tezliyi müəyyən edir. Nisbətən böyük tezliklərdə rəqsi zəncirdən axan kiçik cərəyan elektrokimyəvi elementin elektrodlarında cüzi polyarlaşmaya səbəb olur. Bu isə həm böyük, həm də olduqca kiçik ölçülü elektrodlardan istifadə etməyə imkan verir.

Metodun çatışmayan cəhəti ölçmələr zamanı analiz olunan elektrolit məhlulunun müqavimətinin dəyişməsi və onunla istifadə edilən qurğunun çıxışındakı tezlik arasında xətti asılılığın olmamasıdır.

Qeyri-təmaslı metodlarda analiz olunan elektrolit məhlulu konduktometrik elementin elektrodları ilə birbaşa təmasda olmur və elektrokimyəvi dövrə ilə induktiv əlaqədə olur. Bu metodlardan əsasən elektrolitlərin qatı məhlullarının

elektrik keçiriciliyinin ölçülməsi və uçucu mühitlərdə analiz aparılması üçün istifadə edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, digər konduktometrik metodlardan fərqli olaraq bu metodlarda analizin aparılması zamanı elektrod-məhlul sərhəddindən elektrik cərəyanının keçməsi elektrodlarda polyarlaşma hadisəsinə səbəb olmur.

Qeyri-təmaslı metodların digər üstün cəhəti analiz olunan məhlul və elektrod materialı arasında birbaşa əlaqənin olmamasıdır ki, bu da elektrodun mexaniki çirklənməsinin qarşısını alır. Digər tərəfdən bu vəziyyət qapalı ampula içərisindəki məhlulda aşağı və yüksək temperaturlarda baş verən prosesləri tədqiq etməyə imkan verir.

Bu metodlar həm də konduktometrik elementdən məsələn: platin, gümüş və s. kimi qiymətli metalları kənarlaşdırmağa imkan verir. Qeyri-təmaslı konduktometrik metodlarda analiz olunan məhlul bilavasitə elektrodlarla təmasda olmadığından elektrodları istənilən materialdan hazırlamaq olar.

Qeyri-təmaslı konduktometrik metodların çatışmayan cəhəti isə bu metodlarla analiz olunan məhlulun elektrik keçiriciliyinin birbaşa ölçülə bilməməsidir. Ona görə də bu metodlar yalnız elektrik keçiriciliyinin nisbi dəyişməsinin təyini üçün istifadə edilir.

Qeyri-təmaslı analoqlu metodlar ölçmələr zamanı istifadə edilən gərginliyin xarakterinə əsasən iki yarımqrupa bölünür:

1. Aşağı tezliyə malik dəyişən cərəyanlı metodlar, yəni induktiv (transformator) metodlar.

2. Yüksək tezliyə malik dəyişən cərəyanlı metodlar. Bu metodlar vasitəsilə ölçmələr əsasən yüksək tezliklə generatorlar vasitəsilə həyata keçirilir. Konduktometrik elementinin yüksək tezlikli generatorun sxemində yerləşməsindən asılı olaraq bu metodlar Q-metrik, yəni generatorun rəqsi konturunun qiymətinin dəyişməsinə əsaslanan və Z-metrik, yəni dövrənin tam müqavimətinin dəyişməsinə əsaslanan olmaqla iki qrupaa bölünür.

Lakin q-metrik və Z-metrik metodlar elektrik keçiriciliyini və yaxud müqavimətin qiymətinin dəyişməsini birbaşa ölçməyə imkan vermədiyindən bu metodlardan bəzi hallarda, məsələn: yüksək tezlikli konduktometrik titrləmə zamanı yalnız göstərilən elektrik parametrlərinin nisbi qiymətini ölçmək üçün istifadə edilir.

Qeyri-təmaslı tezlikli metodlar istifadə edilən işçi cərəyana görə də dəyişən cərəyanlı aşağı tezlikli və dəyişən cərəyanlı yüksək tezlikli metodlar olmaqla iki qrupa bölünür. Qeyd etmək lazımdır ki, axırıncı metodlar daha geniş tətbiq olunur.

Digər elektrokimyəvi analiz metodları kimi konduktometrik analiz də təyinatın aparaılmasına görə birbaşa və dolayı, daha doğrusu konduktometrik titrləmə metodlarına bölünür.

Mühazirə 20.

Konduktometrik titrləmə

Məhlulların elektrik keçiriciliyinin ölçülməsindən titrmetrik analizdə ekvivalent nöqtəsinin təyini üçün də istifadə etmək olar. Bu metod konduktometrik titrləmə adlanır. Konduktometrik titrləmə zamanı məhlulun elektrik keçiriciliyi hər dəfə titrantın kiçik miqdarı əlvə etdikdən sonra ölçülür və $\chi - V_1$ koordinatlarında qurulmuş əyrinin köməyi ilə ekvivalent nöqtəsi qrafiki olaraq təyin edilir. Bu metodla təyinat zamanı müxtəlif növ kimyəvi reaksiyalardan istifadə oluna bilər. Qeyd etmək lazımdır ki, konduktometrik titrləmə metodu məhz kimyəvi reaksiyanın gedişi zamanı dəyişən elektrik keçiriciliyinin ölçülməsinə əsaslanır.

Xronoduktometrik titrləmə zamanı titrant analiz olunan məhlula fasiləsiz olaraq və yaxud müəyyən zaman intervalında kiçik və eyni həcmdə olmaqla əlavə edilir. Eyni vaxtda özüyazan qurğunun diaqram lentinin kömyəilə qurğunun göstəricisi ilə zaman koordinatlarında müvafiq olaraq bütöv və yaxud nöqtəvari çəkildə konduktometrik əyri çəkilir. Qurğunun göstəricisi titrlənən məhlululun elektrik küçiriciliyinin qiyməti ilə münasib olur. Bu metodda maddənin qatılığı titrlənməyə sərf olunmuş zamana əsasən hesablanır. İşçi məhlulun əlavə edilməsi sürəti sabit və dəqiq məlum olduğundan titrləmə müddəti titrləməyə sərf olunan reaktivin həcminə mütənasib olur.

Mühazirə 21.

Potensiometrik analiz metodunun mahiyyəti və təsnifatı

Potensiometrik analiz metodu analiz olunan nümunə məhluluna salınmış müqayisə və indikator elektrodlarının potensialının, daha doğrusu bu elektrodlardan ibarət elektrokimyəvi elementin e.h.q.-nin ölçülməsinə əsaslanır. Indikator elektrodunun potensialı Nernest tənliyinə əsasən analiz olunan məhluldakı təyin olunan maddənin oksidləşdirici və reduksiyaedici formalarının qatılıqları ilə aşağıdakı kimi asılılıqda olur.

$$E = E^0 - \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Red]}{[Ox]}$$

və ya

$$E = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[Ox]}{[Red]}$$

Elektrodun potensialını ölçməklə məhlulun miqdarı tərkibi barədə məlumat əldə etmək olar.

Beləliklə, digər elektrokimyəvi analiz metodlarında olduğu kimi, potensiometrik analiz metodu da analiz olunan məhlulun qatılığı ilə funksional əlaqəli olan elektrik parametrinin (potensialın) ölçülməsinə əsaslanır.

Potensiometrik analiz metodu birbaşa potensiometrik analiz və potensiometrik titrləmə metodları olmaqla iki yerə bölünür.

Birbaşa potensiometrik analiz metodunda indikator elektrodunun potensialı ölçülür və Nernst tənliyinə əsasən komponentin qatılığı təyin edilir. Potensiometrik titrləmə metodunda isə analiz olunan maddə məhlulu verilmiş stnadrat məhlulla titrlənir və qalvanik elementin e.h.q.-nin standart məhlulun həcmindən asılılığı öyrənilir, yəni titrləmə əyriləri qurulur. Qurulmuş titrləmə əyrilərinin ekvivalent nöqtəsinə əsasən analiz olunan maddənin qatılığı təyin edilir. Hər ki metodda təyinatın aparılması üçün eyni cür qurğudan, yəni eyni cür qalvanik elementdən istifadə olunur. Deməli, istənilən potensiometrik təyinat aparmaq üçün həssas indikator elektrodu, davamlı müqayisə elektrodu və potensialı ölçə bilən qurğu lazımdır.

İndikator elektrodları

Təyin edilən maddənin qatılığından asılı olaraq öz potensialını dəyişən elektrodlara indikator elektrodları və ya göstərici elektrodlar deyilir. İndikator elektrodlarına aşağıdakı tələbatlar verilir.

1. İndikator elektrodunun potensialı Nernst tənliyinə uyğun olaraq təyin olunan maddənin qatılığı ilə birbaşa əlaqəli olmalıdır. Bu tələbatın ödənilməsi xüsusilə birbaşa potensiometriyada çox vacibdir.

2. Təyin olunan maddənin qatılığının dəyişməsi ilə indikator elektrodunun potensialı tez və nəticələr təkrarlanan olmaqla dəyişməlidir.

3. İndikator elektrodları sadə quruluşa malik olmalıdır ki, onlardan istifadə və eləcə də onların saxlanılması asan olsun.

İndikator elektrodları kimi əsasən, metallardan hazırlanmış elektrodlardan, məsələn: Cu, Zn, Ag, Hg, Cd və s.-dən istifadə olunur. Göstərilən metallardan hazırlanmış elektrodlardan əsasən onların öz ionlarının məhluldakı qatılığını təyin etmək üçün istifadə edilir. Bu elektrodlardan həm də onların ionları ilə çöküntü əmələ gətirən anionların qatılığının təyini üçün də istifadə etmək olar.

Ümumiyyətlə, potensiometrik analizdə əsasən iki növ indikator elektrodlarından istifadə olunur: metal və membranlı (və ya ionselektiv) elektrodlar.

Metal indikator elektrodları

Metal indikator elektrodlarını dönər yarımreaksiya göstərə bilən metallardan hazırlamaq olar. Bir çox metallar bu və yaxud digər səbəbdən, potensiometrik təyinatlar zamanı indikator elektrodları kimi istifadə olunmur. Məsələn: aluminium elektrodunan səthi oksid təbəqəsi ilə örtüldüyündən elektrokimyəvi çevrilmələr zamanı dönər yarımreaksiya göstərə bilmir. Fe, Ni, Co, W və Cr kimi metallar üçün malik olduqları kristal qəfəslər ilə əlaqədar olaraq təkrarlanan potensial xarakterik deyildir. Bundan başqa, sink elektrodu turşu məhlullarında həll olduğundan ondan turş mühitdə potensiometrik təyinatların aparılması üçün istifadə etmək olmaz. Eləcə də sink elektrodu daha güclü oksidləşdirici xassəyə malik kationlar, məsələn: Cu^{2+} saxlayan məhlullarda təyinatlatın aparılması üçün istifadəyə yararlı deyil. Çünki bu cür məhlullarda potensialı müəyyən edən yarımreaksiyadan başqa aşağıdakı kənar reaksiya da baş verir.

$$Cu^{2+} + Zn \rightarrow Zn^{2+} + Cu$$

Potensiometrik titrləmə metodundan fərqli olaraq birbaşa potensiometrik analiz metodunda indikator elektrodlarına verilən ikinci tələbatı ödəməyən, yəni məhlulun qatılığının dəyişməsi ilə potensialı tez, daha doğrusu ani olaraq dəyişməyən indikator elektrodlarından da istifadə etmək olar. Məsələn: bəzən birbaşa potensiometrik təyinatlar zamanı təcrübənin qoyuluşuna uyğun olaraq Cu, Bi, Sn, Pb və s. kimi elektrodlardan da istifadə etmək olar. Bu elektrodların elektrokimyəvi aktivliyini təmin etmək üçün bəzən onlar civədə həll edilir. Belə elektrodlar amalqama elektrodları adlanır. Metal elektrodlara nisbətən amalqama elektrodları bir sıra üstünlüklərə malikdir. Məsələn: civədə həll olmuş metallar turşularla demək olar ki, qarşılıqlı təsirdə olmur və amalqama elektrodu ilə məhlul arasındakı tarazlıq daha tez yaranır. Bundan başqa, onu da nəzərə almaq lazımdır ki, amalqama elektrodlarının potensialı yalnız metal ionlarının məhluldakı aktivliyində (a_{AM}) asılı olur, yəni

$$E_x = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_M}{a_{AM}}$$

Əgər həmişə eyni qatılıqlı amalqamadan istifadə olunarsa, başqa sözlə amalqama elektrodunda metalın qatılığı sabit qalarsa, onda $a_{AM} = const$ və:

$$E_x = E^0 + \frac{0,059}{n} \lg a_M$$

Burada E^0 – metalın amalqama elektrodunda qatılığını nəzərə alan, daha doğrusu təcrübi olaraq təyin edilmiş standart elektrod potensialı olub şərti standart elektrod potensialı adlanır və verilmiş təcrübə şəraitində

$$E^0 = E_x - \frac{0,059}{n} lga_M = const$$

Ona görə də amalqama elektrodları ilə təyinatlar aparıldıqda standart potensialın cədvəllərdə verilmiş qiymətindən deyil, təcrübi olaraq təyin edilmiş qiymətindən istifadə etmək daha məqsədəuyğudur.

Ümumiyyətlə, metal indikator elektrodları iştirak etdiyi elektrod reaksiyalarına görə üç növə bölünür:

1. Öz duzları məhlullarına (M^{n+}) salınmış lövhələrdən (M) təşkil olunmuş indikator elektrodlarl birinci növ indikator elektrodları adlanır. Bu elektrodlardan öz ionlarının qatılığını təyin üçün istifadə olunur və onların işləməsi zamanı gedən elektrod reaksiyalarını aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$M^{n+} + ne \Leftrightarrow M$$

Bu yarımreaksiyanın getməsi nəticəsində yaranan potensial, başqa sözlə birinci növ indikator elektrodlarının potensialı məhluldakı metal ionlarının qatılığından asılı olur. Bu elektrodlara misal olaraq gümüş duzu məhluluna salınmış gümüş lövhədən ibarət gümüş indikator elektrodunu göstərmək olar. Nernst tənliyinə görə gümüş indikator elektrodunun potensialı

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059lg[Ag^+]$$

2. İkinci növ metal indikator elektrodlarından onların ionları ilə çöküntü əmələ gətirən anionların təyini üçün istifadə edilir və onların potensialı məhlulda olan anionların qatılığından asılı olur. Bu elektrodlara misal olaraq səthi AgCl çöküntüsü ilə örtülmüş və KCl məhluluna gümüş naqilin daxil edilməsi ilə hazırlanmış indikator elektrodunu göstərmək olar. Bu elektroddan Cl^- ionunun qatılığının təyini üçün istifadə edilir və onun işlənməsi zamanı eyni zamanda aşağıdakı reaksiyalar gedir.

$$AgCl \Leftrightarrow Ag^+ + Cl^-$$

və

$$Ag^+ + e \Leftrightarrow Ag$$

Göstərilən indikator elektrodunun işlənməsi zamanı baş verən reaksiyanı ümumi şəkildə aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$AgCl + e \Leftrightarrow Ag + Cl^-$$

$hh_{AgCl} = [Ag^+] \cdot [Cl^-]$ ifadəsini nəzərə almaqla bu indikator elektrodunun potensialının Cl^- ionunun qatılığından asılı olduğunu göstərmək olar.

$$E_{AgCl/AgCl^-} = E^0_{AgCl/AgCl^-} + 0{,}058\lg hh_{AgCl} - 0{,}058\lg[Cl^-]$$

Bu ifadəki sabit kəmiyyətləri cəmləməklə aşağıdakı ifadəni almaq olar.

$$E_{AgCl/AgCl^-} = E^0_{AgCl/AgCl^-} - 0{,}058\lg[Cl^-]$$

Burada $E^0_{AgCl/AgCl^-}$-standart elektrod potensialı deyil, şərti satndart elektrod potensialıdır.

Birinci və ikinci növ metal indikator elektrodlarından birbaşa potensiometrik analiz metodu ilə yanaşı, çökmə və kompleksəmələgəlmə potensiometrik titrləmə metodlarında da geniş istifadə edilir.

3. Üçüncü növ metal indikator elektrodları eyni bir elementin iki müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə malik ionlarının duzları məhlullarına salınmış inert metallardan ibarət olur. Bu elektrodlarda inert yalnız elektron keçiricisi rolu oynayır və elektrod reaksiyalarında iştirak etmir. Belə elektrodlarda misal olaraq dəmirin iki müxtəlif oksidləşmə dərəcəsinə malik duzları qarışığı məhluluna paltin naqilin daxil edilməsi ilə hazırlanmış elektrodu göstərmək olar. $Pt/Fe^{3+}, Fe^{2+}$. Bu elektrodların potensialı məhluldakı hər iki ionun qatılığından asılı olur.

$$E_{Pt/Fe^{3+},Fe^{2+}} = E^0_{Pt/Fe^{3+},Fe^{2+}} + 0{,}058\lg\frac{[Fe^{3+}]}{[Fe^{2+}]}$$

Platin elektrodundan da birbaşa potensiometrik analizdə, eləcə də bir sıra dolayı çökmə və kompleksəmələgəlmə potensiometrik titrləmə metodlarında, həmçinin oksidləşmə-reduksiya potensiometrik titrləmə metodlarında geniş istifadə olunur.

Membranlı (ionselektiv) indikator elektrodları

Ionselektiv indikator elektrodları elə kimyəvi yarımelementlərdir ki, onların materialı ilə elektrolit sərhəddində yaranan potensial təyin olunan ionun məhluldakı qatılığından asılı olur. Başqa sözlə, metal indikator elektrodlarında potensial elektrod-məhlul fazalararası sərhəddində gedən elektron mübadiləsi reaksiyaları nəticəsində yarandığı halda, ionselektiv indikator elektrodlarında potensial elektrod-məhlul sərhəddindəki ion mübadiləsi proseslərinin baş verməsi hesabına yaranır.

İUPAK-a əsasən, ionselektiv elektrodlar potensialı təyin olunan ionun məhluldakı qatılığından, daha doğrusu aktivliyindən ($\lg\alpha$) xətti asılı olan sensorlardır, yəni həssas elementlərdir. Bu elektrodların əsas tərkib hissəsini, yəni elektrod materialını yarımkeçirici membran təşkil edir. Membran elektrodun daxili hissəsini, başqa sözlə daxilindəki məhlulu analiz olunan məhluldan ayıran və ancaq bir növ ionları buraxmaq xüsusiyyətinə malik nazik təbəqədən (qatdan) ibarətdir. Bu ionlar (kation yaxud anionlar) membranlı indikator elektrodları su və yaxud elektrolitin sulu məhlulu ilə qarşılıqlı təsirdə olduqda membran vasitəsilə onun daxilində keçir. Bəzən də əks hal, yəni inonların membrandan məhlula keçməsi müşahidə olunur. Nəticədə membranın səthi məhlula keçən ionların yükünə əks işarəli yüklənir və fazalar sərhəddində müəyyən potensial yaranır ki, onun da qiyməti verilmiş ionların məhluldakı qatılığından asılı olur. Əgər membran A^+ ionunun a_1 və a_2 aktivlikli (qatılıqlı) iki müxtəlif məhlulu ilə təmasdadırsa, bu zaman membranın həm daxili, həm də xarici tərəflərində ion mübadiləsi prosesləri baş verir. a_1 və a_2 müvafiq olaraq analiz olunan və membranlı elektrodun daxilindəki məhlulların aktivlikləridir. Məhlulda və membranda A^+ ionunun aktivliyinin müxtəlifliyi membranın hər iki tərəfdə elektrod-məhlul sərhədində E_1 və E_2 potensiallarının yaranmasına səbəb olur. Daxili və xarici məhlula salınmış müqayisə elektrodlarının köməyilə E_1- E_2 fərqini ölçmək mümkündür. Bu fərq E_M ilə işarə olunur və membranın potensialı adlanır:

$$E_M = E_1 - E_2 = 0{,}059\lg\frac{a_1}{a_2}$$

Məhlullardan birində, daha doğrusu membranlı elektrodun daxili məhlulunda A^+ ionunun aktivliyi sabit olur. Ona görə də

$$E_M = K + 0{,}059\lg\alpha_1$$

Beləliklə, membranlı elektrodun potensialı A^+ ionunun analiz olunan məhluldakı aktivliyinin loqarifmindən xətti asılı olur.

Membranlı indikator elektrodları məhlulda olan yalnız bir növ ion üçün bu və yaxud digər dərəcədə keçirici olur. Ona görə də kənar ionların da, məsələn: B^+ ionunun elektrod potensialına təsirini nəzərə almaq vacibdir. B^+ionları da aşağıdakı mübadilə reaksiyası nəticəsində membranın daxilinə keçir.

$$\underset{\text{membran}}{[A^+]} + \underset{\text{məhlul}}{B^+} \Leftrightarrow \underset{\text{membran}}{[B^+]} + \underset{\text{məhlul}}{A^+}$$

Bu prosesin tarazlıq sabiti

$$K_{AB} = \frac{[B^+]_{mem} \cdot [A^+]_{m\square h}}{[A^+]_{m\square h} \cdot [B^+]_{mem}}$$

K_{AB}- tarazlıq sabiti membranın və B^+ ionunun təbiətindən asılıdır. Membranın daxilində A^+ və B^+ ionlarının mütəhərrikliyi müxtəlif olduğundan diffuziya potensialı da yaranır. Membranlı (ionselektiv) elektrodların əsas göstəriciləri elektrod funksiyası, selektivlik və potensialın yaranma (qərarlaşma) müddətidir. Hər bir ionselektiv elektrodun potensialının qiyməti Nernst tənliyinə əsas aktivliyin müəyyən intervalında təyin olunan ionun aktivliyindən funksional asılı olur. Bu intervalda potensialın aktivliyin onluq loqarifmindən ($pA = pa_A = -lga_A$) asılılığı xəttidir, 25^0C temperaturda bucaq əmsalı isə $\frac{59,16}{Z_A}$-a bərabərdir.

Burada $Z_A - A^+$ ionunun yükünü və nüvəsinin yükünü nəzərə alan kəmiyyət olub nüvə ədədi adlanır. Göstərilən aktivlik intervalı membranın təbiətindən asılıdır. Aşağı qatılıqlarda membranlı elektrod öz funksiyasını, yəni elektrod funksiyasını itirir. Məsələn: sınma nöqtəsi verilmiş ionun təyin oluna bilən (təyin olunma həddi) praktiki qiymətini xarakterizə edir.

Ionselektiv elektrodların digər mühüm göstəricisi onların selektivliyidir. Elektrodların selektivliyi iki əsas faktordan asılıdır. Bunlardan birincisi membranın daxilindəki ionların məhluldakı kənar ionlarla mübadilə olmaq qabiliyyəti ilə xarakterizə olunur. Yuxarıda göstərilən

$$\underset{\text{membran}}{[A^+]} + \underset{\text{məhlul}}{B^+} \Leftrightarrow \underset{\text{membran}}{[B^+]} + \underset{\text{məhlul}}{A^+}$$

reaksiyasında tarazlıq halı nəqədər çox sağa sürüşərsə, elektrodun selektivliyi də bir o qədər aşağı olur. Başqa sözlə, göstərilən reaksiyanın K_{AB} tarazlıq sabiti böyük olduqda, ionselektiv elektrodun selektivliyi aşağı olur. Ionselektiv elektrodların selektivliyi həm də A^+ və B^+ ionlarının u_A və u_B mühərrikləri nisbətindən də asılıdır.

$$K_{A/B} = \frac{u_B}{u_A} K_{AB}$$

Burada u_A və u_B - A^+ və B^+ ionlarının membrandakı mütəhərrikliyi, K_{AB} isə yuxarıda göstərilən reaksiyanın tarazlıq sabitidir. $K_{A/B}$ A^+ ionunun B^+ ionuna görə selektivlik əmsalı adlanır. Beləliklə, selektivlik əmsalı ionselektiv elektrodun iki - A^+

və B^+ ionlarına qarşı nisbi həssaslığının miqdarı ölçüsüdür. $K_{A/B} < 1$ olması elektrodun A^+ ionlarına qarşı selektiv olduğunu göstərir. Ümumiyyətlə, $K_{A/B}$ kəmiyyətinin ədədi qiyməti nə qədər kiçik olarsa, ionselektiv elektrodun selektivliyi o qədər böyük olur. $K_{A/B}$ kəmiyyətinin qiymətini müəyyən etmək üçün müxtəlif üsullardan istifadə olunur. Bu məqsədlə daha çox qarışıq məhlullar metodundan istifadə olunur. Metodun mahiyyəti təyin olunan A^+ ionunun dəyişən və mane olan B^+ ionunun isə sabit qatılıqlı məhlullar seriyasından istifadə etməklə elektrod potensialının ölçülçəsinə əsaslanır.

Alınan asılılıqda düz xətlərin kəsişmə nöqtəsi $pA = pa_A = -lga_A$ kəmiyyətinin qiymətinə bərabər olur. Bu kəmiyyət qiymətinə əsasən $K_{A/B}$ hesablanır.

$$K_{A/B} = \frac{a_A}{a_B^{\frac{Z_A}{Z_B}}}$$

Burada Z_A və Z_B müvafiq A^+ və B^+ ionlarının nüvə ədədləridir.

Bəzən ionselektiv elektrodların selektivlik əmsalını təyin etmək üçün digər metoddan – biion (ikiqat ion) potensiallar və yaxud biion (ikiqat ion) məhlullar metodundan istifadə olunur. Metod yalnız A^+ və B^+ ionları saxlayan məhlullarda elektrod potensialının ölçülməsinə əsaslanır. Təcrübi nəticələrə əsasən selektiv əmsalı iki üsulla təyin edilir.

1. A^+ və B^+ ionlarının aktivliklərinin elə bir a_A və a_B qiymətləri müəyyən edilir ki, həmin aktivlikli məhlullarda (ayrılıqda A^+ və B^+ ionları olan məhlullarda) elektrod potensialının qiyməti bərabər olsun.

$$K_{A/B} = \frac{a_A}{a_B}$$

2. A^+ və B^+ ionlarının eyni aktivliyə malik məhlullarında E_1 və E_2 potensialları müəyyən edilir. Bu zaman selektivlik əmsalı aşağıdakı tənliklə hesablanır.

$$lgK_{A/B} = \frac{(E_2 - E_1)Z_A}{0{,}059} + \left(1 - \frac{Z_A}{Z_B}\right) lga_A$$

Lakin qeyd etmək lazımdır ki, qarışıq məhlullar metodu daha etibarlı və dəqiq nəticələr verdiyindən ionselektiv elektrodların selektivlik əmsalının təyini üçün daha geniş istifadə olunur.

Ionselektiv elektrodların digər göstəricisi – potensialın yaranma (qərarlaşma) müddəti, yəni sabit qiymətli potensialın qərarlaşma anı – elektrod potensialının, onun analiz olunan məhlula daxil edildiyi andan etibarən zamandan asılılığı əsasən müəyyən olunur. Membranın təbiətindən asılı olaraq potensialın qərarlaşma müddəti bir neçə saniyədən bir dəqiqəyədək çəkə bilər. Sabit potensialın əldə edilməsi

müddəti işin aparılma metodikasından asılı olaraq elektrodun qatı məhluldan nisbətən duru məhlula və ya əksinə keçirilməsi ilə dəyişə bilər. Əksər elektrodlarda bir dəqiqə ərzində sabit qiymətli potensial 90% qərarlaşır. Ümumiyyətlə, potensialın qərarlaşma müddəti nə qədər kiçik olarsa bu ionselektiv elektrod daha yüksək analitik göstəricilərə malik olur.

Membranın hazırlandığı materialdan asılı olaraq ionselektiv (membranlı) elektrodlar aşağıdakı 4 əsas qrupa bölünür.

1. Şüşə elektrodları
2. Maye membranlı elektrodlar
3. Bərk və yaxud çöküntü membranlı elektrodlar
4. Qaza həssas membranlı elektrodlar

Şüşə elektrodu

Membranlı şüşə elektrodundan H^+ ionunun qatılığının təyini üçün istifadə edilir. Şüşə indikator elektrodu hidrogen ionuna qarşı yüksək həssaslığa malik olduğundan məhlulların turşuluğunun, yəni ph-nın təyini üçün əvəzedilməzdir. Şüşə elektrodunda potensialın yaranması digər indikator elektrodlarında olduğu kimi elektron keçidi reaksiyalarına deyil, H^+ ionunun iştirak etdiyi ion dəyişmə reaksiyalarına əsaslanır. Ona görə də şüşə elektrodunun potensialı məhlulda olan oksidləşdirici və reduksiyaedicilərin qatılığından asılı olmur. Bu da əksər hallarda sulu və qeyri-sulu mühitlərdə potensiometrik təyinatlar aparmağa imkan verir.

Qeyd etmək lazımdır ki, şüşə elektrodu qanın və digər bioloji maye nümunələrinin pH-ının təyini, məhlullar axınında, yəni fazalar sərhəddində hərəki fazada hidrogen ionunun aktivliyinin fasiləsiz ölçülməsi və eləcə də bir damcı və daha kiçik həcmli məhlulların pH-ının müəyyən edilməsi və s. üçün kifayət qədər geniş istifadə edilir. Təcrübənin məqsədindən asılı olaraq şüşə elektrodu müxtəlif ölçüyə və formaya malik ola bilər. Başqa sözlə, istifadə sahələrindən asılı olaraq şüşə elektrodunun müxtəlif formaları vardır.

Göründüyü kimi, şüşə elektrod adi şüşədən hazırlanılır və boru formasındadır. Bu şüşə borunun uc hissəsinə H^+ ionunun qatılığına qarşı yüksək həssaslığa malik xüsusi şüşədən hazırlanmış şüşə membran qaynaq edilir. Şüşə elektrodun daxilinə 0,1M HCl məhlulu tökülür və içərisinə gümüş metal salınaraq səthi gümüş-xloridə örtülür. Deməli şüşə elektrodunun daxilinə standart gümüş-xlorid elektrodu daxil edilir. Gümüş naqilin digər ucu isə qətranla doldurulmuş şüşə borudan keçirilir və xarici dövrə ilə birləşdirilir.

Şüşə elektrodun hazırlanmasında istifadə olunan şüşə membran kütləcə təxminən 60% SiO_2-dən ibarət olur ki, ona da qələvi və qələvi-torpaq metalların oksidləri əlavə edilir. Uzun illərdir istifadə olunana şüşə elektrodunun membranı tərkibində 72% SiO_2, 6% CaO və 22% Na_2O olan şüşədir. Lakin xüsusilə son dövrlər şüşə elektrodunun hazırlanmasında tərkibində SiO_2, Li_2O və CaO, yaxud SiO_2, Li_2O və BaO olan litiumlu şüşədən istifadə olunur ki, bunun da bir sıra üstünlükləri vardır.

Şüşə membranın quruluşunun rentgen şüaları ilə tədqiqi, onun nizamlı üç ölçülü tordan ibarət olduğunu göstərir. Burada hər bir silisium atomu dörd oksigen atomu ilə və onların hər biri isə öz növbəsində iki silisium atomu ilə birləşir. Bu şüşə karkas aralıq boşluqlardan, yəni məsamələrdən ibarətdir. Litiumlu şüşədə bu məsamələr

Ca^{2+} və yaxud Ba^{2+} ionları ilə daha möhkəm əlaqəli və nisbətən zəif tutulub saxlanılan litium ionları ilə dolur.

Şüşə elektrodunun yüksək həssaslığa və dəqiqliyə malik olması, eləcə də H^+ ionunun qatılığının dəyişməsinə ani olaraq reaksiya verməsi onun, xüsusilə potensiometrik titrləmə metodunda geniş istifadəsinə imkan verir. Şüşə elektrodunun daxilinə standart gümüş-xlorid elektrodunun daxil edilməsi şüşə membranın daxildən H^+ ionuna qarşı həssaslığını təmin edir. Qeyd etmək lazımdır ki, şüşə elektrodunda ion dəyişmə reaksiyalarının baş verməsi üçün şüşə membran hiqroskopik olmalı, yəni hidratlaşa bilməlidir. Adətən hidratlaşma zamanı şüşə membranın hər bir sm^3-i təxminən 50-100 mq su adsorbsiya edir. Şüşə membranın hidratlaşması əslində onun daxilində olan bievalentli metal ionlarının H^+ ionları ilə əvəz olunmasına əsaslanır. Tərkibində Li_2O olan şüşəni LiGİ şəklində gəstərsək hidratlaşma zamanı şüşənin hər iki tərəfində aşağıdakı kimi tarazlıq yaranır.

$$Li^+Gİ^- + H^+ \Leftrightarrow H^+Gİ^- + Li^+$$

Bu realsiya zamanı çoxvalentli metal ionları şüşənin silikat quruluşunda möhkəm rabitə ilə birləşdiyinə görə H^+ ionları ilə əvəz oluna bilmir və bu reaksiya şüşə membranın daxili və xarici səthində olan bütün Li^+ionlarının H^+ionları ilə tam əvəz olunduğu ana qədər gedir. Ona görə də şüşə elektrodunun həssaslığını təmin etmək üçün təyinat adətən sulu məhlullarda aparılır və şüşə elektrodunun özü də sulu məhlulda saxlanılır.

Qeyri-sulu mühitdə, məsələn, qatı sulfat turşusu, etil spirti və s. məhlullarında şüşə membran tam hidratlaşa bilmir. Hidratlaşmış şüşə membranın daxilində səhtdən daxilinə tərəf H^+ ionlarının qatılığı azalır, Li^+ ionlarının isə qatılığı artır. Hidratlaşma hesabına şüşə membran hər iki tərəfdən silisumun turşuları ilə örtülmüş olur. Ona görə də membran sulu məhlulda bir qədər şişir.

Iki hidratlaşmış təbəqə arasında quru şüşə təbəqəsinin qalınlığı təxminən 10^{-4} mm-dir. Ümumiyyətlə, şüşə membranın öz qalınlığı $\approx 0{,}03 - 0{,}5$ mm olur.

Membranlı şüşə elektrodundan istifadə etməklə təyinat apardıqda o, müqayisə elektrodu kimi əsasən kalomel elektrodu ilə qalvanik element şəklində birləşdirilir və analiz olunan məhlula salınır. Şüşə elektrodu səthində elektron keçidi baş vermədiyindən dövrədə cərəyanın keçidi şüşə membranın hər iki tərəfində baş verən ion mübadiləsi reaksiyaları hesabına mümkün olur. Əgər şüşə elektrodunun işləməsi zamanı membranın daxili təbəqəsində

$$H^+ + Gl^- \rightarrow H^+Gl^-$$

reaksiyası baş verərsə xarici təbəqədə bu reaksiyanın əksi olan reaksiya getməlidir.

$$H^+GI^- \rightarrow H^+ + GI$$

Göstərilən bu reaksiyalar nəticəsində şüşə membran daxilində ionların diffuziyası hesabına elektrik keçiriciliyi baş verir. Şüşə elektrodu səthində yaranan potensial, yəni şüşə elektrod potensialı onun hər iki tərəfində hidratlaşmış təbəqə ilə məhlul sərhəddində yaranan potensiallar fərqi ilə şüşə membranın daxilində Li^+ və H^+ ionlarının bir-birinə əks istiqamətli hərəkəti hesabına yaranan diffuziya potensialının cəminə bərabərdir.

$$E = E_1 - E_2 + E_d$$

Burada E_1-daxili təbəqə ilə 0,1M HCl məhlulu sərhəddində yaranan potensial, E_2 – şüşə membranın xarici təbəqəsi ilə analiz olunan məhlul sərhəddində yaranan potensialdır.

Şüşə membranın daxilində Li^+ və H^+ ionlarının müxtəlif mütəhərrikliyə malik olması diffuziya potensialının sıfırdan fərqli qiymət almasına səbəb olur. Lakin şüşə membranın hər iki tərəfdən tam hidratlaşmasını, yəni hər iki tərəfdəki Li^+ ionlarının tamamilə H^+ ionları ilə əvəz olunduğunu qəbul etsək, diffuziya potensialının qiymətini sıfır qəbul etmək olar. Onda şüşə elektrodunun potensialı

$$E = E_1 - E_2$$

Nernst tənliyindən istifadə etməklə şüşə membranın daxili və xarici sərhəddində yaranan potensialların qiyməti üçün aşağıdakı tənlikləri yazmaq olar.

$$E_1 = J - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_1}$$

$$E_2 = J - \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_2}$$

J- şüşə membranın hər sərhəddində yaranan standart potensialın qiyməti, a_1 və a_2 müvafiq olaraq şüşə membranın daxilindəki 0,1M HCl məhlulunda və xaricində analiz olunan məhluldakı hidrogen ionlarının aktivliyi, a_1 və a_2 isə uyğun olaraq şüşə membranın daxili və xarici hidratlaşmış təbəqələrindəki hidrogen ionlarının aktivliyidir. Bu ifadələri $E = E_1 - E_2$ ifadəsində nəzərə alsaq

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1}{a_1} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a_2}{a_2}$$

Buradan

$$E = -\frac{RT}{F}\ln\frac{a_1 \cdot a_2}{a_1 \cdot a_2}$$

Şüşə membranın hər iki hidratlaşmış təbəqəsində bütün Li^+ ionlarının H^+ ionları ilə əvəz olunduğunu nəzərə alsaq $a_1=a_2$ olar. Bu ifadədə R,T və F kəmiyyətlərinin qiymətlərini nəzərə alsaq

$$E = -0{,}059\lg\frac{a_2}{a_1}$$

Şüşə elektrodunun daxilində H^+ ionlarının qatılığı sabit, yəni a_1=0,1M=const olduğundan

$$E = k - 0{,}059\lg a_2$$

$pH = -\lg[H^+] = -\lg a_{H^+}$ olduğunu bu ifadədə nəzərə alsaq, şüşə elektrodunun potensialı

$$E = k + 0{,}059pH$$

Şüşə elektrodundan istifadə etməklə məhlulun pH-ını təyin etmək üçün qeyd etdiyimiz kimi, onunla standart kalomel elektrodundan ibarət qalvanik element yaradır. Bu qalvanik elementi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$\underbrace{Hg/Cl_2, KCl/an.ol.m\square h/şüş\square.memb/0{,}1MHCl, AgCl/Ag}_{E_1 \quad E_2 \quad E_3 \quad E_4 \quad E_5}$$

Bu qalvanik elementdə şaquli xəttlərlə göstərilmiş sərhədlərdə aşağıdakı potensiallar yaranır.

E_1- standart kalomel elektrodunun potensialı

E_2- kalomel elektrodu ilə analiz olunan məhlul sərhədində yaranan potensial

E_3-analiz olunan məhlulla şüşə membranın xarici təbəqəsi arasında yaranan potensial

E_4- şüşə membranın daxili təbəqəsi ilə 0,1M HCl məhlulu sərhəddində yaranan potensial

E_5-gümüş-xlorid standart elektrodun potensialı

Göründüyü kimi, E_1, E_4 və E_5 potensialları sabit kəmiyyətlərdir. Ona görə də şüşə elektrodu ilə kalomel elektrodundan ibarət qalvanik elementin e.h.q. E_2 və E_3 potensiallarının, yəni kalomel elektrodu ilə analiz olunan məhlu və şüşə membranın xarici təbəqəsi ilə analiz olunan məhlul sərhəddində yaranan potensialların cəmindən asılı olur. Ümumiyyətlə, göstərilən qalvanik elementin e.h.q.-nə şüşə elektrodun səthində yaranan potensialla yanaşı maye diffuziya potensialı və asimmetriya potensialı da təsir edir. Səbəbi məlum olmayan asimmetriya potensialı adətən 1-2 mV intervalında qiymətlər alır və əsaən şüşə membranın daxili və xarici təbəqələrində səthi gərilmənin müxtəlifliyi, eləcə də, şüşə membranın xaricdən həssaslığının pozulması və mexaniki təsirlərə məruz qalması hesabına yaranır. Ümumiyyətlə, çox saylı tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, şüşə

elektrodla kalomel elektrodundan təşkil olunmuş qalvanik elementin e.h.q. analiz olunan məhlulun pH-ından asılıdır, yəni yuxarıda göstərildiyi kimi

$$E = k + 0{,}058pH$$

Bu ifadədəki k maye diffuziya, asimmetriya və eləcə də E_1, E_4 və E_5 potensiallarının qiymətlərini nəzərə alan kəmiyyətdir. Lakin qeyd edildiyi kimi, maye diffuziya və asimmetriya potensialları sabit kəmiyyət olmadığından k kəmiyyətinin qiyməti də sabit olmur. Ona görə də, verilmiş məhlulun analizi zamanı pH-ın qiymətini dəqiq təyin etmək üçün k kəmiyyətinin qiymətini nəzərə almamaq məqsədilə əvvəlcə pH-ı məlum olan məhlullarla ölçmələr aparılır və potensialın qiyməti analiz olunan məhlula daxil edilmiş qalvanik elementin potensialı, daha doğrusu e.h.q. ilə müqayisə edilir. Analiz olunan məhlula daxil edilmiş qalvanik elementin e.h.q.

$$E_x = k + 0{,}058(pH)_x$$

pH-ı məlum olan məhlula daxil edilmiş qalvanik elementin e.h.q.

$$E_S = k + 0{,}058(pH)_S$$

Birinci ifadədən ikinci ifadəni çıxsaq

$$E_x - E_S = 0{,}058(pH)_x - 0{,}058(pH)_S$$

buradan

$$(pH)_x = (pH)_S + \frac{E_x - E_S}{0{,}058}$$

Bu ifadədən istifadə etməklə analiz olunan məhlulun pH-ı təyin edilir. Qeyd etmək lazımdır ki, məhlulların pH-ının təyini üçün istifadə olunan bu ifadə aşağıdakı iki şərt daxilində özünü doğruldur:

1) standart məhlulun pH-ı dəqiq məlum olduqda

2) qalvanik elementdə standart və yaxud analiz olunan məhlul olmasından asılı olmayaraq k kəmiyyətinin qiyməti sabit olduqda

Şüşə elektrodunun potensialının analiz olunan məhlulun pH-ından asılılığı yalnız pH-ın müəyyən qiyməti intervalında ödənilir. Qələvi metal ionlarının böyük qatılığa malik olan məhlullarında, xüsusilə qüvvətli və orta qüvvətli qələvi mühitlərdə şüşə membran elektrodu ilə ölçmələr, yəni pH-ın təyini zamanı "qələvi səhvi" müşahidə olunur. Bunun da hesabına pH-ın ölçülən qiyməti, analiz olunan məhlulun pH-ının həqiqi qiymətindən bir qədər fərqli, daha doğrusu kiçik olur. Bu fərq məhlulun pH-ının qiyməti artdıqca, daha da böyük olur. Qələvi səhvinin yaranmasına səbəb qələvi mühitdə məhluda qələvi metal ionlarının, xüsusilə də Na^+ ionlarının şüşə membarnın hidratlaşmış xarici təbəqəsində H^+ ionlarını qismən əvəz etməsi və bunun da nəticəsində fazalar sərhəddində diffuziya potensialının

qiymətinin dəyişməsidir. Tədqiqatlar nəticəsində müəyyən edilmişdir ki, "qələvi səhvinin" qiyməti məhlukda ona kənar ionun təbiəti və qatılığından, habelə temperaturdan və şüşə membranın tərkibində asılıdır.

Uzun müddət pH-ın təyini üçün istifadə olunan və membranının tərkibi 72%SiO_2, 6%CaO və 22% Na_2O-dən ibarət olan şüşə elektroddan istifadə etməklə otaq temperaturunda məhlulun pH-ını pH=1,0-9,0 intervalında yüksək dəqiqliklə ölçmək mümkündür. 25^0 temperaturda Na^+ ionlarının qatılığı lq · ion/l olduqda məhlulun turşuluğu pH=10 olarsa şüşə elektrodun göstəricisi məhlulun həqiqi pH-ından 0,2; pH=12 olarsa -1,0 və pH=14 olarsa 2,5 vahid kiçik olur.

Qüvvətli turş mühitdə, yəni pH≤1 olduqda şüşə elektrodunun göstəricisi məhlulun həqiqi pH-ından böyük olur. Bu səhvə isə "turşu səhvi" deyilir. Qeyd etmək lazımdır ki, yaranma səbəbi indiyə qədər dəqiq aydınlaşdırılmayan "turşu səhvi" "qələvi səhvi" ilə müqayisədə kiçik qiymətlər alır və pH-ın praktiki ölçülməsi zamanı bir o qədər böyük əhəmiyyət kəsb etmədiyindən onu nəzərə almamaq olar.

Qeyd etmək lazımdır ki, şüşə elektrodunun hazırlanılmasında istifadə edilən şüşə membranlar müəyyən müqavimətə malikdir. Membranın qalınlığından asılı olaraq bu müqavimətin qiyməti 50-500 mOm-dur. Ona görə də şüşə elektrod daxil edilmiş elementin potensialının ölçülməsi zamanı müəyyən qədər elektrik cərəyanı tələb olunur və bu zaman potensialın qiyməti adi voltmetrlərlə, məhlulun pH-ı isə adi potensiometrlərlə ölçülür.

Məhlulların pH-ının təyini üçün istifadə edilən potensiometrlər pH-metrlər adlanır.

Şüşə elektrodundan təkcə mühitin pH-ının deyil, həm də bəzi metal ionlarının təyini üçün istifadə edilir. Məsələn: müəyyən edilmişdir ki, membranı Na_2O, Al_2O_3 və SiO_2-dən ibarət olan şüşə elektroddan istifadə etməklə pH-ın təyini zamanı çox böyük "qələvi səhvi" müşahidə edilir. Buna səbəb həmin şüşə elektrodun qələvi metal ionlarına qarşı kifayət qədər yüksək həssaslığa malik olmasıdır. Bu şüşə elektrod yalnız pH≤10 turşuluqlu mühitdə H^+ ionlarına qarşı həssas olur və yalnız bu intervalda mühitin pH-ının təyini üçün istifadə oluna bilər. Lakin məsələn: membranı 1,7% Al_2O_3, 10,9% Na_2O və 87,4% SiO_2-dən ibarət olan şüşə elektroddan istifadə zamanı yalnız qüvvətli turş mühitdə məhlulun pH-ını dəqiq təyin etmək olar. pH-ın qiymətinin artması ilə bu elektrodun H^+ ionlarına qarşı həssaslığı azalır. Məsələn: pH=2,0-4,0 turşuluqlu mühitdə bu şüşə elektrod 0,1 MNa^+ və yaxud K^+ ionlarına, pH>4,0 olduqda isə Li^+ ionlarına qarşı daha yüksək həssaslığa malik olur. Başqa sözlə, bu elektrod artıq pH>2,0 turşuluqlu mühitdən başlayaraq H^+ ionlarına

qarşı deyil, göstərilən qələvi metal ionlarına qarşı daha həssas olduğundan məhz həmin ionların təyini üçün istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, şüşə membranın tərkibi dəyişməklə Li^+, Rb^+, Cs^+, Na^+,NH_4^+, K^+, Ag^+ və s. metal ionlarının təyini üçün membranlı şüşə elektrodları hazırlanmışdır. Bu elektrodların selektivlik əmsalı kənar ionların maneçilik təsirini müəyyən etməyə imkan verir. Məsələn: Li^+ ionunun təyini üçün istifadə olunan şüşə elektrodunun selektivlik əmsalının $K_{Li^+/Na^+} = 3$ olması onu göstərir ki, Li^+ ionunun qatılığı bu elektrodun potensialına Na^+ ionunun qatılığına nisbətən 3 dəfə effektiv təsir edir. Həmin elektrod üçün $K_{Li^+/K^+} > 1000$, yəni bu elektrod K^+ ionu müqayisədə Li^+ ionuna qarşı 1000 dəfədən artıq daha həssasdır.

Kationselektiv şüşə elektrodlardan potensiometrik titrləmədə aktivlik əmsalının və tarazlıq sabitinin təyinində, kimyəvi reaksiyaların kinetikasının tədqiqində və s. geniş istifadə edilir. Son dövrlərdə şüşə elektrodlardan elmin digər sahələrində də istifadə edilir. Məsələn: tibbi-bioloji analizdə bu elektrodların tətbiqi fizioloji əhəmiyyət kəsb edir. Onların köməyi ilə qan, plazma, öd, onurğa beyni mayesi, sidik, əzələ toxumaları və s. kimi bioloji nümunələrdə Na^+, K^+ və s. ionların miqdarı təyin edilir ki, bu da bir çox xəstəliklərin vaxtında müəyyənləşdirilməsinə kömək edir.

Qeyd etmək lazımdır ki, müxtəlif metal ionlarının təyini üçün təklif edimiş şüşə elektrodlar vasitəsilə su və torpağın analizi də həyata keçirilir. Son dövrlər bu tip kationoselektiv şüşə elektrodların sayı və tətbiq sahələri daha da genişləndiyi xüsusi qeyd edilməlidir.

Maye membranlı elektrodlar

Əgər ionmübadilə qabiliyyətli maye maddə hopdurulmuş məsaməli membranı onun tərkibindəki ionitlə qarşılıqlı təsirdə olan komponentlər saxlayan iki müxtəlif məhlul arasında yerləşdirsək, məhlul-membran fazalar sərhəddində yaranan potensialla (membran potensialı) yanaşı, membranın daxilində diffuziya potensialı yaranar. Membran potensialı potensiometrik təyinatlar üçün daha böyük əhəmiyyət kəsb edir. Çünki, onun qiyməti membranın hər iki tərfindəki məhlullarda olan eyni bir ionun aktivliyindən asılı olur. Əgər membranın bir tərəfindəki məhlulda ionun aktivliyi sabit qalarsa, onda membran potensialının qiymətnin dəyişməsi digər, yəni ikinci nəhluldakı ionun aktivliyində asılı olur. Bu isə, öz növbəsində membranlı şüşə elektroduna oxşar xassəli maye membranlı elektrodları hazırlamağa imkan verir.

Maye ionit su ilə qarşımayan həlledicidən ibarət olub, tərkibində təyin olunan ionla selektiv olaraq qarşılıqlı təsirdə olan turşu və yaxud əsasi xassəli funksional qruplar olan yüksək molekullu üzvi birləşmələr saxlayır. Məlum maye ionmübadilə materiallarının bəziləri özünə kationları, digərləri anionları birləşdirə bilir. Məhz bu xassəsinə görə də həmin materiallardan ionselektiv elektrodların hazırlanması üçün istifadə olunur. Plastik fitrdən ibarət məsaməli membran maye ionit-kalsium-dosesilsulfatın di-n-oktilfenilfosfatda məhlulu doldurulmuş rezervuar ilə əlaqəlidir və bu membran maye ionit üçün keçiriçi xassəsinə malikdir. Bu membran analiz olunan məhlulu elektrodun daxili hissəsindən ayırır. Elektrodun daxili hissəsində isə müqayisə məhlulu olaraq müəyyən qatılıqlı $CaCl_2$ məhlulu və gümüş-xlorid müqayisə elektrodu yerləşir. Kalsiumselektiv membranlı elektrod ilə doymuş kalomel elektrodundan ibarət qalvanik elementin e.h.q aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$E_{el} = K + \frac{0,059}{2} pCa$$

Bu elektrod Ca^{2+} ionunun aktivliyi 10^{-5} M-dan böyük olan məhlullarda yüksək həsassalıqla xarakterizə olunmaqla yanaşı Sr^{2+}, Mg^{2+}, Ba^{2+}, Na^{+} və K^{+} ionları iştirakında yüksək seçiciliyə malik olur. Lakin pH≥11 olan məhlullarda kalsiumun hidroksid şəklində çökdüyündən bu elektroddan Ca^{2+} ionunun təyini üçün istifadə etmək məqsəduyğun hesab olunmur. pH<6,0 turşuluqlu məhlullarda isə ionitin protonları Ca^{2+} ionları ilə mübadilə reaksiyasına girir.

Məlum olduğu kimi, Ca^{2+} ionları canlı orqanizmlərdə gedən bir sıra fizioloji proseslərə təsir edir. Ona görə də kalsiumselektiv membranlı elektroddan tibbi-bioloji tədqiqatlarda geniş istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, suyun codluğunu təyin etmək üçün həm Ca^{2+}, həm də Mg^{2+} ionları ilə eyni cür qarşılıqlı təsirdə olan xüsusi maye ionmübadilə membranlı elektrod hazırlanmışdır.

Bu tip maye membranlı elektrodlar Na^{+}, K^{+} və NH_4^+ ionlarının təyini üçün də tətbiq edilir. Bunlardan başqa ümumi formulu $(R-S-CH_2COO)_2\,Cu$ və $(R-S-CH_2COO)_2Pb$ olan ion mübadilə xassəli birləşmələr saxlayan elektrodlar da mövcuddur ki, onlar da müvafiq olaraq Cu^{2+} və Pb^{2+} ionlarına qarşı yüksək həssaslığa malikdir. Fe(III) və Ni(II)-in 1,10 fenantrolinat komplekslərindən təşkil edilmiş maye membranlı elektrodlardan BF_4^-, ClO_4^- və NO_3^- ionlarının təyini üçün istifadə ediir.

Bərk membranlı elektrodlar

Bir çox kation və anionların birbaşa potensiometrik təyini üçün ion keçiriciliyinə malik materiallar-kristallar, qarışıq kristallar və yaxud yarımkristal bərk maddələrdən istifadə etməklə hazırlanmış müxəlif bərk membranlı elektrodlardan istifadə edilir.

Məsələn: LaF_3 kristalı F^- ionlarının kristal qəfəsin axilində böyük mütəhərrikliyə malik olması sayəsində yüksək elektrik keçiriciliyinə malikdir. Ona görə də keçiricilik qabiliyyətini artırmaq məqsədilə lantan-flüorid monokristalına Eu^{3-} kationu daxil etməklə 10^{-6}-1,0 M aktivliyi intervalında F^- ionuna qarşı yüksək həssaslığa malik bərk membranlı elektrod hazırlamaq mümkün olmuşdur. Bu elektrodun daxili hissəsinə 0,1 M NaF və 0,1M NaCl məhlulları qarışığı doldurulur və içərisinə gümüş-xlorid müqayisə elektrodu daxil edilir. F^- ionunun təyini üçün istifadə edilən bu elektrodun yeganə çatışmayan cəhəti təyinata OH^- ionunun mane olmasıdır. Lakin xüsusi olaraq qeyd olunmalıdır ki, onunla F^- ionunun təyininə Cl^-, Br^-, I^-, $NO_3{}^-$, $HCO_3{}^-$ və SO_4^{2-} ionlarının 1000 dəfədən artıq miqdarı mane olmur. Turş mühitdə F^- ionu göstərilən bərk membranlı elektrodun həssas olmadığı, yəni təyin edə bilmədiyi flüorid turşusuna çevrilir.

Membranın səthinə toxunan məhlul təbəqəsi (-) mənfi, membranın səthi isə orda yerləşən lantan ionları hesabına müsbət (+) yüklənir. Beləliklə, bu membrandan F^- ionlarının aktivliyini təyin etmək üçün elektrod kimi istifadə edilir.

Kadmium, mis və qurğuşuna qarşı həssas bərk membranlı elektrodlar gümüş sulfid kristallarına müvafiq olaraq CdS, CuS və PbS kristalları əlavə edilməklə hazırlanılır.

Xüsusi Ag_2S kristalından presləmə üsulu ilə hazırlanmış membran həm sulfid, həm də gümüş ionlarına qarşı həssas bərk elektrodların hazırlanmasında istifadə olunur. Ag^+ ionları Ag_2S qəfəsində böyük mütəhərrikliyə malik olduğundan bu membrana malik elektrodu elektrolit məhlulu və yaxud suya daxil etdikdə, membranın səthinin hər iki tərəfində ikiqat elektrik təbəqəsi əmələ gəlir. Bu halda membranın səthi S^{2-} ionlarının hesabına mənfi, məhlul təbəqəsi isə Ag^+ ionlarının hesabına müsbət yüklənir. Əgər bu membran eyni aktivlikli Ag^+ ionları olan iki

məhsul arasında yerləşdirilərsə, bu zaman onun hər iki tərəfindəki potensial eyni qiymət alar. Məhlullarda Ag^+ ionlarının aktivliyi müxtəlif olarsa, bu zaman Nerst tənliyi ilə müəyyən olunan potensiallar fərqi yaranar.

$$E = E^{`} + \frac{RT}{F}\ln\frac{a^{`}}{a^{``}}$$

Burada $a^{`}$ və $a^{``}$ membranla ayrılmış məhlullardakı Ag^+ ionlarının aktivlikləridir. Adətən, elektrod elə quraşdırılır ki, Ag^+ ionlarının aktivliyi məhlullardan birində, daha doğrusu elektrodun daxilindəki məhlulda sabit qalsın. Bu halda elektrod potensialının qiyməti yalnız bir məhlulda, yəni analiz olunan məhluldakı Ag^+ ionlarının aktivliyindən asılı olur.

$$E = E^{`} + \frac{RT}{F}\ln a_{Ag^+}$$

Ag_2S kristalında hazırlanmış membrana malik elektroddan həm də S^{2-} ionlarının aktivliyinin təyini üçün də istifadə oluna bilər. Məlum olduğu kimi, Ag_2S həllolma hasili

$$hh_{Ag_2S} = a^2_{Ag^+} \cdot a_{S^{2-}}$$

buradan

$$a_{Ag^+} = \sqrt{\frac{hh_{Ag_2S}}{a_{S^{2-}}}}$$

Bunu elektrod potensialının ifadəsində nəzərə alsaq

$$E = E^{`} + \frac{RT}{F}\ln\sqrt{\frac{hh_{Ag_2S}}{a_{S^{2-}}}}$$

və yaxud

$$E = E^{`} + \frac{RT}{F}\ln\sqrt{hh_{Ag_2S}} - \frac{RT}{2F}\ln a_{S^{2-}}$$

Qaza həssas elektrodlar

Bu elektrodlar plastik boruda yerləşdirilmiş müqayisə elektrodu, membran və elektrolit məhlulundan ibarətdir. Elektrolit məhlulunu analiz olunan məhluldan ayırmaq üçün borunun ucuna nazik qaz keçirmək xassəsinə malik membran bərkidilir. Bu membarn hidrofob xassəli plastik materialdan hazırlanılır və o, kifayət qədər nazik və mikroməsaməli olmalıdır. Membran hidrofob xassəyə malik olduğundan onun məsamələrdən su və elektrolitin keçməsi ehtimalı demək olar ki, olmur. Ona görə də bu məsamələr əvvəlcədən membrana təsir göstərən və su saxlamayan hava və yaxud digər qazla doldurulur. Məsələn: SO_2 qazının təyini zamanı tərkibində SO_2 olan məhlul membranla təmasda olduqda, aşağıdakı tənliyə mümvafiq olaraq, SO_2 molekulları məsamələrə keçir:

$$\underset{\text{analiz olunan məhlul}}{SO_2(su)} \Leftrightarrow \underset{\text{membranın məsamələri}}{SO_2(qaz)}$$

Bu proses nəticəsində membranın məsamələrindən diffuziya edən SO_2 molekulları elektrodun daxili məhlulu isə aşağıdakı kimi tarazlıqla olur:

$$\underset{\text{Membranın məsamələri}}{SO_2(qaz)} \Leftrightarrow \underset{\text{daxili məhlul}}{SO_2(su)}$$

Bu proseslər nəticəsində membran – daxili məhlul və membran – xarici məhlulsərhədlərində tarazlıq yaranır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu zaman həm də SO_2-nin ilə qarşılıqlı təsiri hesabına aşağıdakı tarazlıq yaranır:

$$\underset{\text{Analiz olunan məhlul}}{SO_2} + 2H_2O \Leftrightarrow \underset{\text{daxili məhlul}}{HSO_3^-} + H_3O^+$$

Bu reaksiyanın tarazlıq sabiti:

$$\frac{[H_3O^+]\cdot[HSO_3^-]}{[SO_2]_{\text{anal.olun.m□h.}}} = K$$

Əgər HSO_3^- ionlarının daxili məhluldakı qatılığı kifayət qədər yüksək olarsa və SO_2- nin əlavə edilməsi onun qatılığına nəzərəçarpan dərəcədə təsir göstərməzsə, yəni $[HSO_3^-] = \text{const}$ olduqda

$$\frac{[H_3O^+]}{[SO_2]_{\text{anal.olun.m□h.}}} = K\cdot[HSO_3^-] = K_{\text{üm}}$$

Bu ifadəni aşağıdakı kimi də yazmaq olar.

$$a_1 = [H_3O^+] = K_{\text{üm}}\cdot[SO_2]_{\text{anal.olun.m□h}}$$

Burada $a_1 - H^+$ ionlarının daxili məhluldakı aktivliyidir. Potensiometrik analizdə istifadə olunan müqayisə və indikator elektrodlarından ibarət elektrokimyəvi elementin e.h.q. ilə təyin olunan komponentin aktivliyi arasındakı asılılıq aşağıdakı tənliklə ifadə olunur:

$$-\lg a_1 = \frac{E - k`}{\frac{0,059}{n}}$$

Burada a_1 – elektrod potensialının qiyməti müəyyən edən ionun aktivliyi, k` - indikator və müqayisə elektrodlarının standart potensialını və maye diffuziya potensialını nəzərə alan kəmiyyətdir. Şüşə elektrodu üçün n=1. Əgər indikator elektrod kimi şüşə elektrodundan istifadə olunarsa

$$-\lg a_1 = -\lg(K_{üm} \cdot [SO_2]_{anal.olun.m\square h}) = \frac{E - k`}{0,059}$$

və yaxud

$$-\lg[SO_2]_{anal.olun.m\square h.} = \frac{E - k`}{0,059} + \lg K_{üm}$$

Buradan SO_2-nin analiz olunan məhlulda qatılığı

$$-\lg[SO_2]_{anal.olun.m\square h.} = pSO_2 \frac{E - k`}{0,059}$$

burada

$$k`` = k` - 0,059 \lg K_{üm}$$

Göründüyü kimi, müqayisə və indikator elektrodundan ibarət elektrokimyəvi elementin e.h.q. analiz olunan məhluldakı SO_2-nin qatılığından asılı olur.

Müqayisə elektrodları

Potensiometrik təyinatlar zamanı indikator elektrodunun potensialının dəyişməsini müşahidə etmək üçün onunla potensialı məlum olan digər elektoddan ibarət qalvanik element yaradılır. Bu məqsədlə müqayisə elektrodlarından istifadə olunur. Sabit və məlum potensiala malik olan elektrodlara müqayisə elektrodları deyilir. Potensialının qiyməti məlum olduğundan müqayisə elektrodları indikator elektrodlarının potensialını ölçmək üçün etalon funksiyasını yerinə yetirir. Müqayisə elektrodları sabit potensiala malik olduğundan, onlara çox vaxt standart elektrodlar da deyilir. Əvvəl qeyd etdiyimiz kimi, müqayisə elektrodları da müəyyən tələbatlara cavab verməlidir, yəni:

1. Müqayisə elektrodları sadə quruluşa malik olmalıdır

2. Verilmiş təcrübə şəraitində və təyin olunan maddənin qatılığından asılı olmayaraq onların potensialları sabit və təkrar olunan olmalıdır.

3. Müqayisə elektrodları analiz aparılan məhluldan müəyyən kiçik miqdar cərəyan keçdikdə öz potensialını dəyişməməlidir.

Bu tələbatlar müqayisə elektrodu kimi istifadə oluna bilən elektrodların sayını kəskin azaldır. Ona görə də verilən bu tələbatlara cavab verən müqayisə elektrodlarının sayı olduqca azdır. Müqayisə elektrodlarına misal olaraq kalomel və gümüş-xlorid elektrodlarını göstərmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, indikator elektrodlarının standart potensiaılını təyin etmək üçün standart hidrogen elektrodundan istifadə edilməsinə baxmayaraq potensiometrik təyinatlar zamanı bu elektroddan istifadə olunan bir sıra çatışmamazlıqlara malik olması səbəbindən mümkün deyil. Standart hidrogen elektrodunun istifadəsi zamanı elektroddan müəyyən və sabit təzyiq altında hidrogen qazı keçirmək tələb olunur ki, bu isə adi laboratoriya şəraitində çox çətindir. Digər tərəfdən, bu elektrodun işləməsi zamanı baş verən yarımreaksiya çox yavaş sürətlə getdiyindən tarazlıq potensialı da çox gec yaranır. Eləcə də, hidrogen elektrodunun potensiaslına güclü oksidləşdiricilər və platin lövhənin səthinin "zəhərləyən" qarışıqlar (H_2S, H_2As) təsir edir. Ona görə də potensiometrik analiz metodunda (eləcə də digər elektrokimyəvi analiz metodlarında) standart hidrogen elektrodu əvəzinə, daha sadə quruluşu, sabit

potensiala malik və göstərilən maneələrdən azad digər elektrodlardan, başqa sözlə kalomel və gümüş-xlorid elektrodlarından istifadə etmək daha məqsədəuyğundur.

Kalomel elektrodu

Kalomel elektrodu potensiometrik analizdə ən çox istifadə olunan müqayisə elektrodudur. O, metallik civədən, civə (I) xloriddən (Hg_2Cl_2) və kalium-xloriddən ibarətdir. Qeyd etmək lazımdır ki, məhz Hg_2Cl_2 həm də kalomel adlandırıldığından bu elektroda kalomel elektrodu deyilir. Kalomel elektrodunda civə və Hg_2Cl_2 kalium-xloridin doymuş məhlulu ilə kimyəvi tarazlıqda olur. Bu elektrodun işləməsi zamanı gedən elektrod reaksiyasının aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$Hg_2Cl_2 + 2e \Leftrightarrow 2Hg + 2Cl^-$$

Nernst tənliyə müvafiq olaraq bu yarımreaksiyanın getməsi nəticəsində yaranan potensial

$$E_{Hg_2Cl_2,Hg} = E^0_{Hg_2Cl_2,Hg} - \frac{0,059}{2}\lg[Cl^-]^2$$

Göründüyü kimi, kalomel elektrodunun potensialı məhluldakı Cl^- ionlarının qatılığından asılıdır. Hg_2Cl_2 az həll olduğundan Cl^- ionlarının qatılığı faktiki olaraq kalium-xloridin qatığından asılı olur. Ona görə də bu elektrodda kalium-xloridin doymuş məhlulundan istifadə olunur.

Ümumiyyətlə, kalium-xloridin götürülmüş məhlulundan asılı olaraq kalomel elektrodunun üç növü məlumdur.

1. Doymuş kalomel elektrodu
2. Normal kalomel elektrodu
3. Desinormal kalomel elektrodu

Hər üç elektrodun quruluşu eynidir, yəni hər üç elektrodda metallik civə və Hg_2Cl_2-dən istifadə olunur. Fərqlənən yalnız kalium-xloridin qatılığıdır. Doymuş kalomel elektrodunda kalium-xloridin doymuş, normal və desinormal kalomel elektrodlarında isə müvafiq olaraq 1,0 M və 0,1 M məhlullarından istifadə olunur.

Gümüş-xlorid elektrodu

Bu elektrod metallik gümüş, gümüş-xlorid və kalium-xloriddən ibarətdir və göründüyü kimi, öz quruluşuna görə kalomel elektroduna oxşayır. Gümüş-xlorid çöküntüsü kalium-xloridin doymuş məhlulu ilə kimyəvi tarazlıqda olur.

$$Ag/AgCl, KCl$$

Gümüş-xlorid elektrodunun işləməsi zamanı gedən elektrod reaksiyasının aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$AgCl + e \Leftrightarrow Ag + Cl^{-}$$

Nernst tənliyə uyğun olaraq bu yarımreaksiyanın getməsi nəticəsində yaranan potensial

$$E_{AgCl,Ag} = E^{0}_{agCl,Ag} - 0{,}059\lg[Cl^{-}]$$

Göründüyü kimi, gümüş-xlorid elektrodunun da potensialı məhluldakı Cl^{-}ionlarının qatılığından asılıdır. Ona görə də, gümüş-xlorid elektrodunda kalium-xloridin yalnız doymuş məhlulundan istifadə edilir.

Mühazirə 22.

Birbaşa potensiometrik analiz metodu

Qeyd etdiyimiz kimi, potensiometrik analiz metodu birbaşa potensiometrik analiz və potensiometrik titrləmə metodları olmaqla iki yerə bölünür. Birbaşa potensiometrik analiz metodu analiz olunan maddə məhluluna salınmış indikator elektrodunun potensialının ölçülməsinə və Nernst tənliyə əsasən onun qatılığının təyininə əsaslanır. Qeyd etmək lazımdır ki, indikator elektrodunun seçici olması təyinat zamanı kənar maddələrin əvvəlcədən ayrılmasını tələb etmir. Bu da öz növbəsində təyinatın yüksək seçiciliklə və tez yerinə yetirilməsinə imkan verir.

Beləliklə, birbaşa potensiometrik analiz metodu ilə təyinatın aparılması üçün indikator və müqayisə elektrodundan ibarət qalvanik element yaradılır. Müqayisə elektrodu kimi bu metodda əsasən doymuş kalomel elektrodundan istifadə olunur. Məsələn $AgNO_3$ məhlulunda Ag^+ ionlarının qatılığının birbaşa potensiometrik analiz metodu ilə təyininə baxaq. Bu məqsədlə gümüş-nitrat məhluluna gümüş indikator elektrodu salınır və kalomel elektrodu ilə qalvanik element yaradılır. Ag^+ ionlarının AgCl şəklində çökməməsi üçün bu halda duz körpüsündə KCl əvəzinə KNO_3-dan istifadə etmək daha məqsəduyğun hesab olunur. Gümüş və kalomel elektrodlarından yaradılmış qalvanik elementin sxemimi aşağıdakı kimi göstərmək olar.

$$\overset{E_1}{(-)\underset{\text{Kalomel elektrodu}}{Hg/Hg_2Cl_2}}\overset{E_2}{,}\underset{\text{duz}}{KCl}\overset{E_3}{/}\underset{\text{analiz}}{KNO_3}\overset{E_4}{/}\underset{\text{gümüş elektrodu}}{AgNO_3/Ag(+)}$$

Bu qalvanik elementin işləməsi zamanı sxemdə şaquli xəttlərlə ayrılmış sərhədlərdə dörd potensial reallaşır.

E_1 – standart kalomel elektrodunun potensialı

E_2 - kalomel elektrodu ilə duz körpüsü arasında yaranan maye diffuziya potensialı

E_3 – duz körpüsü ilə gümüş-nitrat məhlulu sərhəddində yaranan maye diffuziya potensialı

E_4 – gümüş indikator elektrodunun potensialı

Ona görə də, bu qalvanik elementin ümumi e.h.q. dörd potensialın cəminə bərabərdir.

$$E=E_1+E_2+E_3+E_4$$

Göstərilən bu potensiallar içərisində E_1 və E_4 potensialları elektrod potensialları olduğundan təyin etmək mümkündür, E_2 və E_3 maye diffuziya potensialları isə təyin etmək mümkün deyildir. E_2 və E_3 potensiallarının cəmini E_1 ilə işarə etsək birbaşa potensiometrik təyinatlar zamanı istifadə olunan qalvanik elementin ölçülmüş e.h.q. müqayisə və indikator elektrodlarının potensialları fərqi ilə maye diffuziya potensialının cəminə bərabər olur.

$$E = E_{müq} - E_{ind} + E_j$$

Məlum olduğu kimi, indikator elektrodunun potensialı təyin olunan maddənin aktivliyi ilə Nenst tənliyinə əsasən aşağıdakı kimi asılı olur.

$$E_{ind} = E^0_{ind} + \frac{0,059}{n} lga_x$$

Burada E^0_{ind}-indikator elektrodunun standart potensialıdır. Göstərilən bu iki tənliyi birlikdə həll etməklə təyin olunan maddənin qatılığını hesablamaq olar.

$$pM = -lga_x = \frac{E - (E_{müq} + E_j - E^0_{ind})}{\frac{0,059}{n}}$$

Bu ifadədəki $E_{müq}$ və E^0_{ind} sabit kəmiyyətlərdir. Əgər E_j potensialının qiymətini sabit olarsa bu ifadədə mötərizənin içərisi sabit kəmiyyət olar. Bu kəmiyyətləri k` ilə işarə etsək.

$$k` = E_{muq} + E_j - E^0_{ind}$$

Onda təyin olunan maddənin qatılığı

$$pM = -lga_x = \frac{E - k`}{\frac{0,059}{n}}$$

Bu tənlikdən birbaşa potensiometrik analiz metodunda maddələrin qatılığının təyini üçün istifadə olunur.

Birbaşa potensiometrik analiz metodunda maddələrin qatılığının təyini üçün aşağıdakı üsullardan istifadə olunur.

1. Elektrodların dərəcələnməsi üsulu. Bu üsulla maddələrin qatılığını təyin etmək üçün əvvəlcə onun bir neçə standart məhlulu götürülür və qurulmuş qalvanik

elementdə onlara uyğun potensialların qiymətini ölçməklə k` kəmiyyətinin qiyməti təyin edilir. Bundan sonra təyin olunan maddənin analiz olunan məhluluna uyğun potensial ölçülərək qatılığı hesablanılır. Bu təyinat zamanı k` kəmiyyətinin qiymətinin, yəni maye diffuziya potensialının sabit qaldığı qəbul edilir. Bu metodla təyinat özünün sadəliyi, ekspresliyi və uzun müddət təyinatın mümkünlüyü ilə fərqlənir. Lakin bu təyinat üsulunun iki çatışmayan cəhəti var.

1) Bu üsulla maddənin qatılığı deyil, aktivliyi təyin edilir.

2) Birbaşa potensiometrik analiz metodunun özünü göstərir. Başqa sözlə, analizin nəticələrinin düzgünlüyü birbaşa potensiometrik analizə xas olan bir sıra xətalardan asılıdır.

Göstərilən çatışmayan cəhətlərdən birincisi onunla əlaqədardır ki, bu üsulla ölçülən elektrod potensialının qiyməti təyin olunan maddənin qatılığı ilə deyil, aktivliyi ilə əlaqədardır. Potensiometrik ölçmələrin nəticələrinə əsasən qatılığı hesablamaq üçün isə aktivlik əmsalının qiymətini bilmək vacibdir. Bir qayda olaraq, analiz olunan məhlulun ion qüvvəsinin qiyməti naməlum olduğundan və yaxud çox böyük qiymətə malik olduğundan Debay-Hükkel tənliyinə əsasən aktivlik əmsalının qiymətini təyin mümkün olmur. Qatılıq və aktivliyin eyniləşdirilməsi isə həmişə müəyyən səhvlərə səbəb olur.

Digər çatışmazlıq isə onunla əlaqədardır ki, naməlum elektrolit məhlulunun tərkibi dərəcələmə üçün istifadə olunan standart məhlulun tərkibindən fərqləndiyindən, analiz zamanı k` kəmiyyətinin qiyməti həmişə sabit qalmır. Nəticədə, hətta duz körpüspndən istifadə edildikdə, maye diffuziya potensialının və beləliklə də k` kəmiyyətinin qiyməti az da olsa dəyişir.

2. Dərəcli qrafik metodu. Digər analitik metodlarda olduğu kimi birbaşa potensiometrik analizdə də təyin olunan maddənin müxtəlif qatılıqlı standart məhlullarından istifadə etməklə dərəcəli qrafik qurulur. Bunun üçün təyin olunan maddənin müxtəlif qatılıqlı standart məhlulları qalvanik elementdə yerləşdirilir və hər bir qatılıq üçün qalvanik elementin e.h.q. ölçülür. Dərəcəli qrafik qurmaq üçün absis oxunda qatılıq, ordinat oxunda isə elektrod potensialının qiymətini qeyd olunur.

Bu üsulla təyinat aparmaq üçün standart və analiz olunan məhlulların potensiallarının eyni şəraitdə ölçülməsinə nail olmaq lazımdılır. Bunun üçün hər iki halda potensialı ölçülən məhlullların elektrolitik tərkibi oxşar olmalıdır. Qeyd etmək lazımdir ki, buna həmişə nail olmaq mümkün deyildir.

Lakin dərəcəli qrafik üsulunun üstün cəhəti ondan ibarətdir ki, burada müqayisə elektrodunun və eləcə də maye diffuziya potensialının qiymətini bilmək vacib deyildir. Sadəcə olaraq, bu kəmiyyətlərin bütün analiz boyu sabit qalması kifayətdir. Odur ki, bu üsulun tətbiqi müqayisə elektrodu və maye diffuziya potensialının qiymətlərinin dəyişməsi ilə bağlı səhvləri aradan qaldırmağa imkan verir.

3. Əlavəetmə üsulu. Bu üsulla maddələrin qatılığının təyini üçün analiz olunan məhlul və analiz olunan məhlul üzərinə müəyyən qədər standart məhlul əlavə edilmiş məhlul daxil edilmiş qalvanik elementdə indikator elektrodunun potensialları ölçülür. Analiz olunan məhlula uyğun potensialı E_1, müəyyən qədər standart məhlul əlavə edilmiş məhlula uyğun potensialı isə E_2 ilə işarə edək. Analiz olunan məhlula uyğun elektrod potensialının qiymətinə əsasən onun qatılığı birbaşa potensiometriyada istifadə olunan tənliyin köməyilə hesablanılır.

$$-\lg a_x = \frac{E_1 - k`}{\frac{0,059}{n}}$$

$a_x = f \cdot C_x$ olduğunu və n=1 qəbul etsək

$$-\lg C_x \cdot f = \frac{E_1 - k`}{0,059}$$

Analiz olunan məhlulun qatılığını C_x, həcmini V_x, standart məhlulun qatılığını C_S, həcmini isə V_S ilə işarə etsək, standart məhlul əlavə edilmiş məhlulun qatılığı ilə ona uyğun elektrod potensialının qiyməti arasındakı asılılıq aşağıdakı kimi olar.

$$-\lg \frac{C_x \cdot V_x + C_s \cdot V_s}{V_x + V_s} \cdot f = \frac{E_2 - k`}{0,059}$$

Standart məhlulun əlavə edilməsi zamanı aktivlik əmsalının qiymətini sabit qəbul etsək, analiz olunan məhlulun qatılığı

$$C_x = \frac{C_s \cdot V_s}{V_x + V_s} \cdot (10^{\frac{\Delta E}{0,059}} - \frac{V_x}{V_x + V_s})^{-1}$$

Burada ΔE iki məhlula, yəni analiz olunan məhlula və analiz olunan məhlula müəyyən qədər standart məhlul əlavə edilmiş məhlula uyğun potensialların fərqidir.

$$\Delta E = E_2 - E_1$$

Əlavəetmə metodu ilə məhlulun qatılığının təyini üçün verilmiş elektrolit məhlulunda qatılıq dəyişməsi zamanı elektrokimyəvi siqnalın nəzəri siqnala nisbətən dəyişməməsinə nail olmaq, yəni elektrod potensialının dəyişməsinin nəzəri olaraq $\frac{0,059}{n}$ nisbətinə bərabər olduğunu təcrübi yoxlamaq lazımdır.

Birbaşa potensiometrik analiz metodunun bir sıra məhdudiyyətləri vardır. Bu metodun ən mühüm məhdudiyyəti ölçmələr zamanı səhvlərin yaranmasıdır. Qeyd etmək lazımdır ki, ən dəqiq ölçmələr zamanı belə səhvlərin qiyməti 1 mV-dan aşağı salmaq mümkün deyil. Bu səhvi birbaşa potensometrik analizdə nəzərə almadıqda təyinat zamanı nəzərəçarpacaq dərəcədə səhvlər müşahidə olunur. Bu səhv müqayisə elektrodunun potensialının dəyişməsindən, maye diffuziya potensialının qiymətindən, temperaturdan və indikator elektrodunun səthində baş verən elektrokimyəvi tarazlıqdan, daha doğrusu tarzlığın yaranması səbəbindən asılı olur. Bu potensialın qiymətinin birbaşa potensiometrik analizin nəticələrinə necə təsir etdiyini müəyyən etmək üçün, məsələn: gümüş-nitrat məhlulunun qatılığının təyini zamanı yaranan nisbi səhvi hesablayaq. Gümüş indikator elektrodunun standart potensialı 25^0C temperaturda +0,800V-a bərabərdir. Fərz edək ki, gümüş elektrodunun 25^0C temperaturda ölçülmüş real potensialı +0,592V-a bərabərdir. Məlum olduğu kimi, gümüş elektrodunun potensialı məhluldakı Ag^+ ionlarının qatılığından asılıdır.

$$E_{Ag^+/Ag} = E^0_{Ag^+/Ag} + 0,059\lg[Ag^+]$$

Standart və real elektrod potensiallarının qiymətini nəzərə alsaq

$$0,592 = 0,800 + 0,059\lg[Ag^+]$$

Buradan $\lg[Ag^+]$=-3,51 və $[Ag^+] = 3,05 \cdot 10^{-4}$M

Əgər ölçmə zamanı 1mV səhvə olarsa $E_{Ag^+/Ag} = +0,593$V və $[Ag^+] = 3,05 \cdot 10^{-4}$M. Buradan asanlıqla hesablamaq olar ki, nisbi səhv 4% təşkil edir.

Birbaşa potensiometrik analiz metodunun bir sıra üstünlükləri vardır. Bu metodla 1ml-dən kiçik həcmli məhlullardan istifadə etməklə təyinat aparmaq mümkündür. Hazırda K^+, Na^+, Ca^{2+} və.s ionların təyini üçün yüksək həssaslığa

malik membranlı indikator elektrodları məlumdur ki, onların köməyilə bu ionları yüksək seçicilik və həssaslıqla mürəkkəb tərkibli nümunələrdə, xüsusilə də bioloji nümunələrdə təyin etmək mümkündür.

Mühazirə 23.

Potensiometrik titrləmə

Potensiometrik titrləmə metodu qalvanik elementin e.h.q.-nin analiz olunan məhlulun titrlənməsi zamanı standart məhlulun həcmindən asılı olaraq dəyişməsinin öyrənilməsinə əsaslanır. Bunu üçün analiz olunan nümunə məhluluna indiqator və müqayisə elektrodları daxil edilir və seçilmiş standart məhlulla titrlənərək elektrod potensialının qiyməti ölçülür. Bu metodun əsas məqsədi titrləmə prosesində elvivalent nöqtəsinin yüksək dəqiqliklə təyin olunmasıdır. Potensiometrik titrləmə metodunda qalvanik elementin e.h.q.-nin dəyişməsi, əlavə olunan titrantın həcminin funksiyası olur. Bu funksional asılılıq titrləmə əyrisi şəklində ifadə edilir. Əyriyə əsasən titrləmənin elvivalent nöqtəsi təyin edilir. Potensiometrik titrləmə metodu öz mahiyyəti etibarilə titrimetrik analiz metodlarına oxşayır. Lakin digər titrləmə metodlarından fərqli olaraq, bir sıra üstünlüklərə malikdir:

1. Rəngli məhlullarla titrimetrik təyinatlar aparmaq mümkün olmadığı halda, bu cür məhlulların qatılığı potensiometrik titrləmə metodu ilə çox yüksək dəqiqliklə təyin edilir.

2. Bu metod titrimetrik analiz metodlarından fərqli olaraq mühitin pH-ını və yaxud ümumi turşuluğunu təyin etməyə imkan verir.

3. Bu metoddan istifadə etməklə əvvəlcədən ayırmadan bir necə maddədən ibarət qarışığı analiz etmək mümkündür. Bu halda titrləmə əyrisində bir necə sıçrayış müşahidə olunur ki, bunlara əsasən də qarşıqdakı hər bir komponentin titrləməsinə sərf olunmuş standart məhlulun həcmini müəyyən etmək və müvafiq hesablamalar aparmaqla onların miqdarını təyin etmək mümkündür.

Potensiometrik titrləmə qurğusu.

Potensiometrik titrləmə metodu ilə təyinat aparmaq məqsədilə istifadə olunan qurğu kifayət qədər sadə quruluşa malikdir. Bu qurğu titrləmə aparmaq üçün titrləmə kolbası və ya adi kimyəvi stəkan, içərisi standart titrant məhlulu ilə doldurulmuş büret, indikator və müqayisə elektrodları və məhlulu qarışdırmaq üçün maqnitli qarışdırıcıdan ibarətdir. Potensiometrik titrləmə metodunda indikator

elektrodu kimi daha çox şüşə elektrodundan, müqayisə elektrodu kimi isə doymuş kalomel elektrodundan istifadə olunur.

Titrləmə prosesinin əvvəlində titrant böyük porsiyalarla (həcmlərlə) əlavə edilir, ekvivalent nöqtəsinə yaxınlşadıqca əlavə olunan titratın həcmi azaldılır və hər dəfə yeni həcm əlavə edildikdən sonra, məhlulda tarazlığın yaranması üçün gözlənilir. Titratın əlavə edilməsi ilə potensialın qiymətinin kəskin dəyişməsi, ekvivalent nöqtəsinin yaxınlaşdığını göstərir.

Avtomatlaşdırılmış potensiometrik titrləmə.

Son dövrlər sənayə laboratoriyalarında potensiometrik prinsiplərə əsaslanan avtomatlaşdırılmış titrləmə metodundan geniş istifadə edilir. Bu metoddan əsasən çoxsaylı, yəni seriya təyinatların aparılması üçün istifadə olunur. Avtomatlaşdırılmış potensiometrik titrləmə metodunda istifadə olunan cihazlarla alınan nəticələr adi titrləmə metodunda olduğu kimi dəqiq nəticələr verməsə də, analiz üçün sərf olunan vaxta qənaət edildiyindən bir sıra iqtisadi üstünlüklərə malikdir.

Iki avtomatlaşdırılmış potensiometrik titrləmə metodundan istifadə edilir. Birinci titrləmə metodunda ölçmələrin nəticələrinə əsasən potensialla titratın həcmi və yaxud $\frac{\Delta E}{\Delta V}$, bəzi hallarda isə $\frac{\Delta^2 E}{\Delta V^2}$ kəmiyyəti ilə titratın həcmi koordinatlarında titrləmə əyrisi qurulur. Ekvivalent nöqtəsi titrləmə əyrisinə əsasən təyin edilərək hesablamalar aparılır. Ikinci titrləmə metodunda istifadə olunan cihazrlarda isə sistemin potensialı verilmiş müəyyən qiymətə çatan anda titrləmə avtomatik olaraq dayandırılır. Cihazın göstəricisinə əsasən sərf olunan reaktivin həcmi müəyyən edilir. Avtomatlaşdırılmış potensiometrik titrləmə metodunda sərf olunan reaktivin həcminə elektromaqnit klapanı və yaxud şprisli büretlə nəzarət edilir. Bəzi cihazlarda $\frac{\Delta E}{\Delta V}$ kəmiyyətinə nəzarət edən dövrənin köməyilə titrləmənin ekvivalent nöqtəsində titrləmə dayandırılır. Cihazın digər qurğularında həmin an operatorun köməyi olmadan eyni titrləmə əməliyyatları seriyası aparılmağa başlanılır. Belə cihazlarda hər nümunə üçün sərf olunmuş titratın həcmi qeyd edilir və ona uyğun maddənin miqdarı təyin edilir.

Mühazirə 24.

Polyarorafik analiz metodunun mahiyyəti

Polyaroqrafik analiz metodu kiçik səthə malik damcılayan civə elektrodu səthində baş verən elektrokimyəvi hadisələrin, başqa sözlə elektron keçidi hadisələrinin öyrənilməsinə əsaslanır. Metodun adı elektrolit məhlullarından elektrik cərəyanının keçməsi zamanı müşahidə edilən polyarlaşma hadisəsi ilə əlaqədardır. Səthi cəmi bir neçə millimetr olan civə elektrodu üzərində gedən elektron keçidi hadisələrinə əsasən cərəyan-potensial əyriləri qurulur. Müxtəlif ədəbiyyatlarda polyarlaşma əyriləri, volt-amper əyriləri, polyaroqramma, polyaroqramma spektri və ya polyaroqrafik spektr adlandırılan bu əyrilərə görə analiz olunan maddə vəsfi və miqdari təyin olunur. Polyarlaşma əyrisində potensialın qiymətinə əsasən elektron keçidi hadisəsində iştirak edən maddənin vəsfi, diffuziya cərəyanın qiymətinə əsasən isə miqdari təyinatı aparılır.

Polyaroqrafik analiz metodu ilə praktiki olaraq bütün elementləri məhluldakı formasından asılı olmayaraq təyin etmək mümkündür. Bu metoddan üzvi maddələrin tərkibində olan bir sıra funksional qrupların təyini üçün istifadə etmək olar. Bundan başqa, polyaroqrafik analiz metodundan elektrod proseslərinin mexanizminin və kimyəvi reaksiyaların kinetikasının öyrənilməsi, fiziki-kimyəvi sabitlərin və eləcə də, kompleks birləşmələrin tərkibi davamlılıq sabitinin təyini və s. məqsədlər üçün istifadə etmək olar. Beləliklə, bu metodun çoxlu sayda üzvi və qeyri-üzvü maddələrin vəsfi və miqdarı təyini üçün böyük əhəmiyyət kəsb etdiyini nəzərə alaraq, polyaroqrafik analizin aparılması və bu metodda istifadə edilən elektrodlara ətraflı nəzər salmaq lazımdır.

Polyaroqrafik analizdə təyinatın aparılması üçün istifadə edilən qurğunun sxemi şəkildə verilmişdir. Polyaroqrak təyinatlar zamanı iki hissədən ibarət H-şəkilli elektrokimyəvi elementdən istifadə olunur. Göstərilən hissələr elektrokimyəvi elementin yarımelementləri olub, bir-birindən şüşə membran və içərisində doymuş kalium-xlorid məhlulu olan tıxacla ayrılır. Elektrokimyəvi elementin yarımelementlərindən biri analiz olunan məhlul və ona daim kapilyardan axan civə damcılarından ibarətdir. Göründüyü kimi, damcılayan civə elektrodu uzun

kapilyardan ibarət olub, onunla rezervuardan analiz olunan məhlula daim civə damcıları axır. Ağırlıq qüvvəsinin təsiri ilə kapilyarın ucunda əmələ gələn damcının diametri təxminən yarım millimetr olmasına baxmayaraq sahəsi bir necə kvatrad millimetrə bərabər olur. Kapilyarın uzunluğunu dəyişməklə hər yeni damcının əmələ gəlməsi üçün tələb olunan vaxtı və onun ölçüsünü tənzimləmək olar. Qeyd etmək lazımdır ki, içərisi ilə civə axan kapilyarın uzunluğu 30 sm və daha böyük olduqda damcının axma müddəti üç saniyədən altı saniyəyə qədər davam edir, yəni əmələ gəlmiş damcı 3-6 saniyədən bir məhlula düşür.

Istifadə edilən polyaroqrafik qurğuda damcılayan civə elektrodu katod rolunu oynayır. Civə damcısının səthi kifayət qədər asan polyarlaşdığından onun səthində böyük sürətlə reduksiya prosesləri baş verir. Bunun da nəticəsində ilk növbədə onun səthində analiz olunan məhlulda həll olmuş oksigenin mərhələli reduksiyası baş verir.

$$O_2 + 2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2O_2$$
$$H_2O_2 + 2H^+ + 2e \Leftrightarrow 2H_2O$$

Bu reaksiyalar analiz olunan maddənin reduksiyasını pərdələyir və təyinatın dəqiqliyinə mənfi təsir edir. Ona görə də, təyinat zamanı oksigenin reduksiyasının qarşısını almaq üçün olunan məhlula daim azot qazı üfürülür.

Müqayisə elektrodu kimi polyaroqrafik analizdə doymuş kalomel elektrodundan istifadə olunur. Doymuş kalomel elektrodu müqayisə standart məhlulu içərisinə daxil edilərək H-şəkilli elektrokimyəvi elementin ikinci yarımelementini təşkil edir və anod rolunu oynayır. Müqayisə və analiz olunan məhlul bir-birindən şüşə membran və içərisində doymuş kalium-xlorid məhlulu olan aqar-aqar gel təbəqəsi ilə ayrılır. Müqayisə elektrodu civə damcısı ilə müqayisədə kifayət qədər böyük səthə malik olmalıdır ki, elektrokimyəvi elementdən bir neçə mikroamper cərəyan keçməsi zamanı potensialının qiymətini sabit saxlaya bilsin.

Polyaroqrafik analizdə cərəyan-potensial əyrilərinin alınması üçün kiçik ölçülü elektrod kimi damcılayan civə elektrodundan başqa, müxtəlif metallardan, məsələn: platindən hazırlanmış mikroelektrodlardan da istifadə etmək olar. Lakin damcılayan civə elektrodu digər mikroelektrodlarla müqayisədə üç mühüm üstünlüyə malikdir.

1. Fasiləsiz olaraq müəyyən ölçülü civə damcısının əmələ gələməsi nəticəsində hər bir neçə saniyədən bir analiz olunan məhlul yeni civə damcısı ilə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu da əvvəlki damcılar üzərində gedən elektroliz prosesinin öyrənilən reaksiyaya təsir etməməsinə səbəb olur.

2. Səthinin böyük aktivləşmə potensialına malik olması hidrogen qazının ayrılmasına səbəb olar. Bu da katod proseslərinin öyrənilməsi və xüsusilə metal ionlarının reduksiyasının öyrənilməsi üçün damcılayan civə elektrodunu əhəmiyyətli daha doğrusu əvəzedilməz edir.

3. Civə elektrodundan istifadə etməklə təkrarlanan diffuziya cərəyanı almaq olur ki, onun da qiyməti analiz olunan maddənin qatılığı ilə mütənasib olur.

Civədən elektrod kimi istifadə edilməsinin bir mühüm çatışmayan cəhəti var ki, bu da onun asan oksidləşməsidir. Damcılayan civə elektrodu doymuş kalomel elektroduna nəzərən potensialının qiyməti təxminən +0,25V olduqda qeyri-kompleks əmələ gətirici mühitdə, məsələn: perxlorat turşusu mühitində oksidləşərək anod həllolmsına məruz qalır. 1,0M xlorid ionu olan məhlulda doymuş kalomel elektroduna nəzərən 0V potensialda civə oksidləşərək həll olmayan civə (I)-xlorid çöküntüsü əmələ gətirir. Ona görə də, damcılayan civə elektrodundan əsasən katod proseslərinin öyrənilməsi üçün istifadə edilir.

Polyaroqrafik analiz metodunda damcılayan civə elektrodu səthində baş verən elektrokimyəvi çevrilmələrə əsasən cərəyan-potensial əyriləri istifadə edilən cihazda, yəni polyaroqrafda özü hərəkət edən diaqram lentinin köməyi ilə alınır. Məsələn: tərkibində oksigen (O_2) olmayan 0,1M kalium-nitrat məhlulunda $2{,}00 \cdot 10^{-3}$M tallium(I) – nitrat məhlulunu H-şəkilli elektrokimyəvi elementin birinci yarımelementində yerləşdirməklə damcılayan civə elektrodunun potensialının qiymətini doymuş kalomel elektroduna nəzərən 0-dan -1,8 V-a qədər dəyişdirdikdə müşahidə edilən cərəyan-potensial əyrisi, başqa sözlə polyaroqramma, A əyrisi formasında olur.

Polyaroqrafiyaya dair Beynəlxalq konversiyaya görə, katod prosesləri nəticəsində yaranan cərəyan müsbət, anod prosesləri nəticəsində yaranan cərəyan isə mənfi işarəli olur.

Damcılayan civə elektrodunun potensialı doymuş kalomel elektroduna nəzərən təxminən -0,45V olduqda tallium(I)-nitratın polyaroqrammasında (A əyrisində) cərəyanın qiymətinin kəskin artması müşahisə edilir. Polyaroqrammanın cərəyanın artmasına uyğun bu hissəsi polyaroqrafik dalğa adlanır. Polyaroqrafik dalğanın yaranmasına səbəb tallium(I) ionunun civə damcısı üzərində reduksiyası ilə yanaşı, əmələ gəlmiş tallium metalının civə ilə amalqama əmələ gətirməsidir.

$$Tl^{+} + e + Hg \Leftrightarrow Tl(Hg)$$

Damcılayan civə elektrodunun potensialı doymuş kalomel elektroduna nəzərən -0,7 V-dan -1,6V-a qədər dəyişdikdə cərəyanın qiyməti dəyişmir. Bu hissə tallium(I) reduksiya olunaraq amalqama əmələ gətirməsinə uyğundur. Potensialın sonrakı artımı zamanı yenidən cərəyanın kəskin artması müşahidə edilir ki, buna da səbəb kalium ionunun reduksiya olunaraq amalqama əmələ gətirməsidir.

Polyaroqramma üç hissədən ibarətdir. Birinci hissədə potensialın qiymətinin artmasına baxmayaraq cərəyanın qiyməti dəyişmir. Polyaroqrammada bu hissəyə uyğun cərəyan qalıq cərəyanı adlanır. Ikinci hissədə potensialın qiymətinin cüzi dəyişməsi ilə cərəyanın qiymətini kəskin artır. Bu hissəyə uyğun cərəyan diffuziya cərəyanı və polyaroqrafik diffuziya cərəyanı adlanır. Üçüncü hissədə potensialın qiymətini artmasına baxmayaraq cərəyanın qiyməti yenidən sabit qalır. Bu hissəyə uyğun cərəyan isə doyma cərəyanı və ya limit diffuziya cərəyanı adlanır.

Analizin məqsədindən asılı olaraq, polyaroqrafik analizdə reduksiya prosesləri ilə yanaşı oksidləşmə proseslərini də öyrənmək, yəni anod proseslərinə uyğun təyinat aparmaq mümkündür. Lakin civənin özü asan oksidləşdiyindən bütün oksidləşmə reaksiyalarını poyarroqrafik metodla tədqiq etmək mümkün deyildir. Ona görə də yalnız çox asan oksidləşən birləşmələri polyaroqrafik metodla təyin etmək olar. Məsələn: p-benzohid-roxinonun aşağıdakı reaksiya ilə p-benzoxinona oksidləşməsindən onun polyaroqrafik təyini üçün istifadə etmək olar.

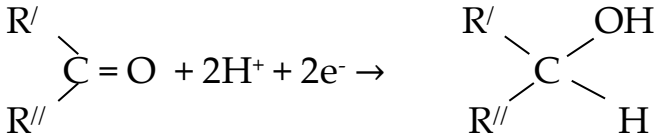
Mühazirə 25.

Üzvi maddələrin polyaqrafik anlizi

Polyaqrafik üsul, mollekulları elektrodlarda redaksiya (bərpa) (oksidləşir) qabiləyyətinə malik olan üzvi birləşmələrin analiz və tədqiqində istifadə olunur. Bu birləşmələr sırasına polyaqrafik aktiv qruppası olan maddələr daxildir.

– O – O –, - S – S –, - N = N –, C = C , C = N – , - NO_2, - NO, CO_2, ≡ COH

Bəzi hallarda üzvi birləşmələr polyaqrafik aktiv deyillər. Belə maddələri anların elektrodların səthində adsorbsiya olunma qabiliyyətindən istifadə təyin edirlər. Bu cür səthi aktiv üzvi maddələri təyin edirlər. Üzvi birləşmələrin polyaroqrafiyasının fərqli xüsusiyyətlərindən biri yarımdalğanın (pillənin) potensialının bərpa olunan maddənin təbiətindən başqa məhlulun pH – danda asılı olmasıdır. Bu elektro kimyəvi reaksiyalarda hidrogen ionlarının iştirak etməsidir. Misal karbonil birləşmələrin bərpası.



Başqa fərqli üzvi maddələrin suda pis həll olmasıdır. Ona görə də poliyaqrafiyada üzvi həll edicilərdən istifadə olunur. Nəzərə almaq lazımdır ki, üzvi birləşmə molekullarının reduksiyası (oksidləşməsi) pilləli gedir və polyaqrammada bir neçə dalğa (pillə) müşahidə olunur. Diefirlərin, ftal turşusunun redaksiyası prosesi spirt və ftalidin əmələ gəlməsi ilə xarakterizə olunur.

Üzvi kimyada poliaroqrafiyanın tətbiqini əsas istiqamətləri aşağidakılardır.

1. Vəsfi və miqdari polyaqrafik analiz, nolimerlorin farseptik preparatların, xinofoto materialların. Emolqatorların, inqi bitorların istehsalına nəzatətdə istifadə olunur.

2. Polyaroqramma üsulu tautonmoriyanın,izomerləşmənin əmələ gəlməsinin, molekolda hidrogen rabirəsin tapılmasını öyənmək üçündə istifadə olunur.

3.Polyaqrafiya, üzvi birləşmələrin elektrokimyəvi reduksiyasının kinetikasın və həmçinin parealanma, polemetrləşmə, sopolimerləşmə reaksiyaları öyrənir.

4. Polyaroqlanma analizi reduksiyada azalıq məhsulun olub – olmaması reaksiyada iştirak edən elektronların miqdari haqda fikir söyləməyə imkan verir.

Mühazirə 26.

Amperimetrik titrləmə. Amperimetrik titrləmə metodu ilə üzvi birləşmələrin təyini.

Reaksiyada iştirak edən və yaxud reaksiya məhsullarının hər hansı biri civə elektrodu səthində oksidləşmək və ya reduksiya olunmaq qabiliyyətinə malik olarsa, polyaroqrafik analizdən həmin reaksiyaların ekvivalent nöqtəsini təyin etmək üçün istifadə etmək olar. Bu halda sabit potensialda elektrokimyəvi elementdən keçən cərəyanın titrantın həcmindən funksional asılılığı öyrənilir və göstərilən koordinatlarda titrləmə əyrisi qurulur. Cərəyanla titrantın həcmi arasında qurulmuş qrafiki asılılıq ekvivalent nöqtəsinin hər iki tərəfində düz xəttlə xarakterizə olunur və bu düz xətlərin uzantısının kəsişmə nöqtəsinə əsasən titrləmənin ekvivalent nöqtəsi təyin edilir.

Amperimetrik titrləmə polyaroqrafik analiz metodu ilə müqayisədə daha dəqiqdir və bu halda analizin nəticələrinə kapilyarın xarakteristikaları və indeferent elektrolit az təsir edir. Bundan başqa, titrləmənin sabit temperaturda aparılmasının vacib olmasına baxmayaraq, termostatdan istifadəyə və temperaturun sabitləşdirilməsinə ehtiyac yoxdur. Nəhayət, təyin olunan maddənin deyil, reaktiv və ya reaksiya məhsullarının hər hansı birinin mikroelektrod səthində elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qaldığı halda da amperimetrik titrləmə metodundan istifadə etmək olar.

Tipik amperimetrik titrləmə əyriləri verilmişdir. I əyri təyin olunan maddənin mikroelektrod səthində elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qaldığı, yəni elektroaktiv olduğu, titrantın isə qeyri-aktiv olduğu halda müşahisə edilir. Buna misal olaraq qurğuşun (II) ionunun sulfat və ya oksalat ionu ilə titrlənməsini göstərmək olar.

Verilmiş potensial qurğuşunun (II) diffuziya cərəyanı sahəsinə aid olduğundan, qurğuşun (II) ionlarının çökərək ayrılması hesabına onun qatılığının azalması ilə cərəyanın qiyməti xətti, daha doğrusu mütənasib olaraq azalır. Ekvivalent nöqtəsinə yaxın hissədə xəttilikdən kənara çıxmaya səbəb həmin hissədə çökmə reaksiyasının miqdari olaraq getməməsidir.

II əyri titrarın elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qaldığı, yəni elektroaktiv olduğu, təyin olunan maddənin isə qeyri-aktiv olduğu halda müşahidə edilir. Buna misal olaraq maqnezium duzu məhlulunun 8-oksixinolinlə titrlənməsini göstərmək olar. Doymuş kalomel elektroduna nəzərən potensialın-1,6V qiymətində 8-oksixinolin mikroelektrodun səthində reduksiya olunur, maqnezium (II) ionu isə bu potensialda qeyri-aktiv olur.

III əyri potensialın -1,0 V-dan böyük qiymətlərində qurğuşun (II) duzu məhlulunun xromat məhlulu ilə titrlənməsinə uyğun gəlir. Bu halda Pb(II) və CrO_4^{2-} ionlarının hər ikisi elektroaktiv olduğundan mikroelektrodun səthində elektrokimyəvi çevrilməyə məruz qalır, titrləmə əyrisində ən aşağı nöqtə titrləmənin son nöqtəsini göstərir. Qurğuşun (II) duzu məhlulunun xromat məhlulu ilə potensialın 0V qiymətində titrlənməsi zamanı II əyri alınır. Çünki, bu halda Pb(II) ionu qeyri-aktiv olur və elektrod səthində yalnız xromat ionu reduksiya olunur.

Amperimetrik titrləmə metodunda istifadə edilən mikroelektrod bəzi maddələrin təyinində katod, bəzi maddələrin təyinində isə anod rolu oynayır. Mikroelektrodun anod rolu oynadığı titrləmə zamanı da göstərilmiş formada titrləmə əyriləri alınır. Sadəcə bu halda yaranmış anod cərəyanının mənfi işarəli olduğunu nəzərə almaq lazımdır.

Nisbətən sadə quruluşu cihazlardan istifadə etməklə amperimetrik titrləməni kifayət qədər yüksək dəqiqliklə yerinə yetirmək olar. Amperimetrik titrləmə aparmaq üçün istifadə edilən elektrokimyəvi element verilmişdir. Müqayisə elektrodu kimi doymuş kalomel elektrodundan və ya platin mikroelektrodundan istifadə edilir. Titrləmə aparmaq üçün istifadə edilən stəkan adətən 75-100 ml həcmə malik olur.

Titrləmə zamanı titrantın əlavə edilməsi ilə həcm dəyişməsi nəzərə almaq lazımdır. Ona görə də, ölçülmüş cərəyanın qiymətini $\frac{V+v}{V}$ nisbətinə vurmaq lazımdır. Burada V-analiz olunan məhlul, v-əlavə edilmiş titratın həcmidir. Göstərilən nisbətdən istifadə etməklə analiz olunan məhlulun həcminə uyğun yaranan cərəyanın qiymətində düzəliş edilir. Titrləmə zamanı titratın qatılığı analiz olunan məhlulun qatılığı ilə müqayisədə ən azı 20 dəfə çox olmalıdır. Bu halda titratın əlavə edilmiş v həcmi analiz olunan məhlulun V həcmi ilə müqayisədə çox kiçik

olduğundan yaranmış cərəyanın qiymətində həcmə görə düzəliş etməyə ehtiyac qalmır. Göstərilən ikinci variantda titrləmənin yüksək dəqiqliklə aparılması üçün 1-2 ml həcmli mikrobüretdən istifadə etmək tələb olur. Mikrobüret elə yerləşdirilməlidir ki, titrantın hər yeni həcmi əlavə edildikdən sonra onun ucu məhlula toxunsun. Bu zaman titratın axırıncı damlası mikrobüretin ucunda qalmayıb, analiz olunan məhlula düşür.

Amperimetrik titrləmə metodunda mikroelektrod kimi daha çox damcılayan civə elektrodundan istifadə edilir. Lakin civə ilə qarşılıqlı təsirdə olan maddələrin, məsələn Br_2, Fe(II), Ag(I) və s.-in amperimetrik titrləmə metodu ilə təyini və ya onların titrat kimi istifadəsi zamanı müntəzəm fırlana bilən platin elektrodundan istifadə etmək məqsədəuyğundur. Platin elektrodu içərisində civə doldurulmuş şüşə borunun daxilinə yerləşdirilmiş platin naqildən ibarətdir. Platin elektrod elektrik qurğusuna birləşdirilərək 600 dövrə/dəqiqə və ya daha böyük sürətlə müntəzəm fırladılır. Qeyd etmək lazımdır ki, bu cür elektrod sənaye miqyasında istehsal olunur. Platin mikroelektrodundan istifadə etdikdə də damcılayan civə elektrodundan istifadə zamanı alınmış formalı polyaroqrammalar alınır. Lakin platin mikroelektrodundan istifadə etdikdə təyin olunan ionlar elektrodun səthinə diffuziya hesabına deyil, həm də konveksiya hesabına, yəni məhlulun qarışdırılması hesabına çatır. Bunun da nəticəsində yaranan limit diffuziya cərəyanın qiyməti ionların mikroelektrod səthinə yalnız diffuziyası hesabına yaranan diffuziya cərəyanının qiymətindən təxminən 20 dəfə böyük olur. Bundan başqa, hərəkətsiz bərk elektroddan istifadədən fərqli olaraq fırlanan mikroelektrodlardan istifadə zamanı cərəyan tədricən sabitləşir.

Qeyd etmək lazımdır ki, amperimetrik titrləmə metodunda fırlanan platin mikroelektroddan istifadənin bir sıra məhdudiyyətləri vardır. H^+ ionlarının kifayət qədər aşağı potensialda reduksiyası turş mühitə malik məhlullarda təyinat zamanı platin mikroelektrodundan katod kimi istifadə etməyə imkan vermir. Bundan başqa, nisbətən böyük qiymətli cərəyanın yaranması bu elektrodun məhlulda həll olmuş oksigenə həssaslığını artırır. Göstərilən bu çatışmamazlıqlar anod kimi istifadəsinə də məhdudiyyətlər qoyur. Fırlanan mikroelekroddan istifadə zamanı yaranan cərəyanın qiyməti daha çox təyin olunan ionun elektrokimyəvi çevrilməsinə qədərki

proseslərdən asılı olur və nəticələr çox nadir hallarda təkrarlanır. Lakin bu çatışmamazlıq amperimetrik titrləmədə fırlanan platin mikroelektrodunun istifadəsi üçün ciddi məhdudiyyət hesab olunmur.

Amperimetrik titrləmə metodunda daha çox çökmə və kompleks əmələ gəlmə reaksiyalarından istifadə edilir. Məsələn: Pb^{2+}, Ba^{2+} ionlarının K_2CrO_4; SO_4^{2-}, MoO_4^{2-}, F^-, Cl^- ionlarının $Pb(NO_3)_2$; Mg^{2+}, Zn^{2+}, Cu^{2+}, Cd^{2+}, Al^{3+}, Bi^{3+} və Fe^{3+} ionlarının 8-oksixinolinin standart məhlulundan istifadə etməklə amperimetrik titrləmə metodikaları onların təyinində geniş tətbiq edilir. Lakin yadda saxlamaq lazımdır ki, fırlanan platin mikroelektrodundan istifadə zamanı turş mühitdə titrləməni bromid və ya bromat ionları iştirakında aparmaq olmaz. Çünki, bu halda bromun məhlulda qatılığının kəskin artması hesabına ekvivalent nöqtəsində cərəyanın qiyməti kəskin artır. Qeyd etmək lazımdır ki, bir sıra metal ionlarının EDTA və ya çökdürücülərlə titrlənərək təyini zamanı ekvivalent nöqtəsini amperimetrik titrləmə metodu ilə asanlıqla təyin etmək olar.

Bir sıra üzvi birləşmələri də amperimetrik titrləmə metodu ilə təyin etmək olar. Üzvi birləşmələrin amperimetrik titrləmə əyriləri qeyri-üzvi birləşmələrin amperimetrik titrləmə əyriləri formasında, başqa sözlə, verilmiş formalarda olur.

Tərkibində karbonil qrupu olan üzvi birləşmələr-ketonlar və aldehidləri perxlorat turşusu mühitində 2,4-dinitrofenilhidrazonla titrləməklə təyin etmək olar. 2,4-dinitrofenilhidrazon tərkibində karbonil qrupu olan birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olaraq hidrazon əmələ gətirir. Göstərilən bu birləşmələrin təyini zamanı mikroelektrod kimi damcılayan civə elektrodundan istifadə olunur və onun səthində yalnız titrant reduksiya olunur.

Amperimetrik titrləmə amin turşularda, peptidlərdə, habelə təbii və denatursiya olunmuş zülallarda sulfohidril qrupunun (-SH) təyini üçün geniş istifadə edilir. Bu maddələrin titrlənməsi üçün titrant kimi gümüş-nitratdan istifadə edilir və təyinat aşağıdakı reaksiyaya əsaslanır.

$$Ag^+ + RSH \rightarrow RSAg + H^+$$

Fırlanan platin mikroelektrodundan istifadə etdikdə ekvivalent nöqtəsində cərəyanın qiyməti praktiki olaraq sıfra bərabər olur və ekvivalent nöqtəsindən sonra Ag^+ ionlarının artığının reduksiyasına mütənasib olaraq artır. Lakin bəzən gümüş-

nitratdan titrant kimi istifadə etdikdə təyinatın nəticəsi, Ag^+ ionunun titrlənən üzvi birləşmənin tərkibində olan digər funksional qrupla qarşılıqlı təsirdə olması hesabına səhv alınır. Ona görə də, tərkibində sulfohidril qrupu olan üzvi birləşmələrin amperimetrik titrləmə metodu ilə təyini üçün titrant kimi natrium p-xlormerkuribenzoyatdan istifadə etmək daha məqsədə uyğundur. Bu halda titrləmə aşağıdakı təyinat reaksiyasına əsaslanır.

$$^{-}OOC - HgCl + RSH \rightarrow HOOC - HgSR + Cl^{-}$$

Göstərilən titrləmə reaksiyasında həm titrant, həm də reaksiya məhsulu elektroaktivdir. Lakin titrləməni müəyyən olunmuş potensialda aparmaqla yalnız titrantın reduksiyasına nail olmaq olar.

Amperimetrik titrləmə metodundan istifadə etməklə həm də qanda və digər bioloji məhlul və ekstraktlarda, habelə qazlarda oksigenin miqdarının dəyişməsini təyin etmək olar. Adətən bu cür təyinatlarda mikroelektrod kimi oksigene həssas olan damcılayan civə elektrodundan istifadə edilir. Bioloji nümunədə olan oksigenin təyini onun turş və ya neytral mühitdə mərhələli reduksiyasına əsaslanır.

Fırlanan platin mikroelektrodu səthində doymuş kalomel elektroduna nəzərən -0,5-dən -0,6V-a qədər potensialın artması zamanı oksigenin reduksiyasının birinci mərhələsi aşağıdakı reaksiya üzrə gedir.

$$O_2 + 2H^+ + 2e \Leftrightarrow H_2O_2$$

Bu reaksiya nəticəsində reduksiya olunan oksigenin miqdarına uyğun diffuziya cərəyanı yaranır. Bioloji nümunələrdə oksigenin təyini üçün iki mikroelektroddan istifadə etməklə daha dəqiq nəticələr almaq olar.

Mühazirə 27.

Xromatoqrafik analiz üsulları.

Xromatoqrafiya ən çox istifadə olunan analitik metoddur. Yeni xromatoqrafik metodlarla molekul kütləsi vahiddən 10^6 – ya qədər olan qaz, maye və bərk təyin etmək olar. Bu hidrogenin izotopları, metal ionları, sintetik polimerlər, zülallar və s. ola bilər. Xromatoqrafiyanın köməyi ilə üzvi birləşmələrin çoxlu siniflərinin quruluş və xassələri haqqında geniş məlumat əldə edilmişdir. Zülalların ayrılması üçün xromatoqrafik metodların tətbiqi müasir biokimyanın inkişafına güclü təsir etmişdir. Xromatoqrafiya biologiyanın və tibbin ən müxtəlif sahələrində, əczaçılıqla və kriminalistikada tədqiqat və kliniki məqsədlər üçün uğurla tətbiq olunur: narkotik maddələrin gizli istifadəsinin artması ilə əlaqədar terapevtik monitorinq üçün, antibiotiklərin identifikasiyası və onların bu və ya digər antibakterial preparatlar qrupuna aid edilməsi, pestisidlərin daha vacib siniflərinin təyini və ətraf mühitin monitorinqi üçün. Universallıq, ekspresslik və həssaslıq kimi üstün cəhətlər xromatoqrafiyanın vacib analitik metod olmasına səbəb olur. Xromatoqrafik metodların tətbiqi ilə yerinə yetirilmiş ondan çox iş (1957-1980) Nobel mükafatı ilə təltif olunmuşdur; mükafata layiq görülmüş metodiki işlərin müəlliflərində A.Fizelius (1948), A.Martin və r.Sincin (1956) adlarını çəkmək olar.

Xromatoqrafiya nədir? Xromatoqrafiya komponentlərin iki faza-hərəkətsiz və hərəkətli-arasında paylanmasına əsaslanan maddələrin ayrılmasının fiziki-kimyəvi metodudur. Hərəkətsiz (stasionar) faza adətən bərk maddə (çox vaxt onu sorbent adlandırırlar) və ya bərk maddə səthinə çəkilmiş maye təbəqədən ibarət olur. Hərəkətli faza hərəkətsiz fazadan keçən maye və ya qazdır.

Analiz olunan qarışığın komponentləri hərəkətli faza ilə birlikdə stasionar faza boyunca hərəkət edir. Adətən axırıncını kalonka adlanan şüşə (və ya metallik) trubkada yerləşdirirlər. Sorbentin səthi ilə qarşılıqlı təsirin gücündən asılı olaraq (adsorbsiya və ya hər hansı bir digər mexanizm hesabına) komponentlər kalonka boyunca müxtəlif sürətlə yerlərini dəyişir. Komponentlərdən biri sorbentin xarici təbəqəsində qalır, digəri sorbentlə qarşılıqlı təsir dərəcəsinin kiçik olması ilə əlaqədar olaraq kalonkann aşağı hissəsində toplanır, bəziləri hərəkətli faza ilə birlikdə kalonkanı tərk edir. Beləliklə, komponentlər ayrılır.

Xromatoqrafiya hibrid analitik metoddur. Belə ki, xromatoqrafik kalonka analitik sistemlərin ayırma və təyinatla əlaqədar olan hissəsidir. Metod çoxkomponentli sistemləri ayırmağa, komponentlərin identifikasiyasına və onların miqdarı tərkibini təyin etməyə imkan verir. Buna görə siqnalın dedektə edilməsi (həmçinin onun yazılması və emalı) vacib yer tutur.

Komponentlərin fazalar arasında paylanmasına əsaslanan xromatoqrafiya digər metodlardan fərqli olaraq ayrılan komponentlərin çoxqatlı sorbsiya-desorbsiya aktlarını təmin edən dinamik metoddur. Belə ki, ayrılma hərəkətli faza axınında baş verir. Statik şəraitdə sorbsiya və ekstraksiya metodları ilə müqayisədə xromatoqrafik metodun yüksək effektliliyi bununla şərtlənir. Buna görə də xromatoqrafik metodla mürəkkəb qarışıqları qısa müddətdə ayırmaq olar, amin turşuları və ya nadir torpaq elementlərini.

1903-cü ildə "Adsorbsion təsirin yeni kateqoriyaları və onun biokimyəvi analizdə tətbiqi haqqında" məlumatda rus alimi – botanikaçı M.S.Svet (1872-1919) xromatoqrafiyanın əsasını qoymuşdur. O, sonrakı işlərində bu metodu nəzəri əsaslandırmış, onun müxtəlif variantlarını, cihaz təchizatı və praktiki tətbiqini izah etmişdir. O, hesab edirdi ki, maddələrin kalonkada xromatoqrafik ayrılması üçün əsas şərt onların adsorbsiya qabiliyyətinin müxtəlifliyidir. Xromatoqrafiyanın çiçəklənməsi və sürətli inkişafı 1931-ci ildən başlayıb. Bu dövrdə adsorbsiya və iondəyişmənin nəzəriyyəsi haqqında işlər dərc olunmuş, yeni üzvi və qeyri-üzvi sorbentlər sintez edilmişdir. Bu işlər R.Kunun, E.Ledererin və A.Venterşteynin adı ilə bağlıdır. N.A.İzmaylov və M.S.Şrayber (1938) nazik təbəqəli xromatoqrafiya metodunu işləmişlər, A.Martin və R.Sinc (1941) kağız xromatoqrafiyası metodunu təklif etmişlər. 1940-cı ildə qaz adsorbsion metod inkişaf etdi, A.Martin və A.Ceyms tərəfindən təklif olunan qaz-maye xromatoqrafiyası meydana gəldi; daha səmərəli kapillyar qaz xromatoqrafiya metodu M.Qole tərəfindən təklif olundu (1957). 60-cı illərdən başlayaraq müasir yüksək effektli maye xromatoqrafiya yeni texnika ilə effektiv sorbentlər əsasında da inkişaf etməyə başladı. X.Smol, T.S.Stivens və V.Bauman (1975) ion xromatoqrafiyası metodunu təklif etdilər. N.A.Şilov, M.M.Dubinin, K.V.Çmutov, A.A.Juxoviçkiy, N.N.Turkeltaub, E.N.Qapon,

V.Q.Berezkin, V.A.Davankov və başqaları Rusiyada nəzəri və praktiki xromatoqrafiyanın inkişafında böyük xidmətlər göstərmişlər.

Xromatoqrafik metodların təsnifatı. - Çoxsaylı xromatoqrafik metodların ümumi qəbul edilmiş təsnifatının əsasında aşağıdakı əlamətlər durur: hərəkətli və hərəkətsiz fazaların aqreqat halı, sorbent-sirbat qarşılıqlı təsirinin mexanizmi, sorbent təbəqəsinin forması (yerinə yetirilmə texnikası), xromatoqraflaşdırmanın məqsədi.

Fazaların aqreqat halına görə xromatoqrafiyanı qaz və maye xromatoqrafiyaya ayırırlar. Qaz xromatoqrafiyaya qaz-maye və qaz-bərk, maye xromatoqrafiyaya maye-maye, maye-bərk və maye-gel xromatoqrafiyası daxildir. Metodun adındakı birinci söz hərəkətli fazanın, ikinci söz hərəkətsiz fazanın aqreqat halını xarakterizə edir.

Sorbent və sorbatın qarşılıqlı təsirinin mexanizminə görə xromatoqrafiyanı bir neçə növə ayırmaq olar: siz fazada həllolmasının müxtəlifliyinə (qaz-maye xromatoqrafiyası) və ya maddələrin hərəkətli və hərəkətsiz maye fazalarda həllolmasının müxtəlifliyinə əsaslanan paylayıcı xromatoqrafiya; maddələrin iondəyişmə qabiliyytinin müxtəlifliyinə əsaslanan iondəyişdirici xromatoqrafiya; bərk sorbentlə maddələrin adsorbsiya olunma qabiliyyətinin müxtəlifliyinə əsaslanan adsorbsion xromatoqrafiya; ayrılan maddə molekullarının ölçü və formasının müxtəlifliyinə əsaslanan eksklyuzion xromatoqrafiya; bəzi bioloji və biokimyəvi proseslər üçün xarakterik olan spesifik qarşılıqlı təsirə əsaslanan affin xromatoqrafiya. Məhlulda yüksək seçiciliklə reaksiyaya daxil olan maddələr cütü mövcuddur. Məsələn, antitel və antigen, ferment və onun substratı və ya inhibitoru, hormon və uyğun reseptor və s. Əgər cütün birləşmələrindən biri daşıyıcıda kovalent rabitə ilə tutulursa, onda bundan cütün ikinci birləşməsini seçici ayırmaq üçün istifadə etmək olar.

Bu növlər ayrılmanın bütün mexanizmlərini əhatə etmir, məsələn, ayrılan maddələrin sorbentlə həllolması müxtəlif olan çöküntülər əmələ gəlməsinə əsaslanan çökdürücü xromatoqrafiya, sorbent fazasında və ya səthində müxtəlif davamlılıqlı koordinasion birləşmələrin əmələ gəlməsinə əsaslanan adsorbsion-kompleksəmələgətirici xromatoqrafiya və s. mövcuddur. Qeyd etmək lazımdır ki, mexanizmə görə təsnifat son dərəcə şərtidir: ondan üstünlük təşkil edən mexanizm

məlum olduğu halda istifadə edilir; çox vaxt ayrılma prosesi ani olaraq bir neçə mexanizmlə baş verir.

Yerinə yetirilmə texnikasına görə kalonkalı xromatoqrafiyanı – ayırma xüsusi kalonkalarda aparılır - və səthi xromatoqrafiyanı-ayırma xüsusi kağızlarda (kağız xromatoqrafiyası) və ya nazik sorbent təbəqəsində (nazik təbəqəli xromatoqrafiya) aparılır – fərqləndirirlər.

Xromatoqraflaşmanın məqsədinə görə analitik xromatoqrafiyanı (vəsfi və miqdari analiz); preparativ xromatoqrafiyanı (maddələri təmiz halda almaq üçün, mikroqarışıqların üçün); proseslərin idarə edilməsinin avtomatlaşdırılması üçün sənaye (istehsalat) xromatoqrafiyasını (bu zaman məqsədli məhsul kalonkadan ötürücüyə keçir) fərqləndirirlər. Xromatoqrafiya məhlulların, katalik proseslərin, kimyəvi proseslərin kinetikasının və s. tədqiqi üçün geniş istifadə olunur.

Mühazirə 28.

Qaz xromatoqrafiyası.

Qaz xromatoqrafiyası uçucu birləşmələri ayrılma metodudur. Hərəkətli faza rolunu hərəkətsiz fazadan axan və böyük səthə malik olan inert qaz (qaz daşıyıcısı) oynayır. Hərəkətli faza kimi hidrogen, helium, azot, arqon, karbon qazı götürülür. Qaz daşıyıcısı ayrılan maddələrlə və hərəkətsiz faza ilə qarşılıqlı təsirdə olmur.

Hərəkətsiz fazanın aqreqat halından asılı olaraq qaz xromatoqrafiyasının iki növünü fərqləndirirlər – qaz-bərk (hərəkətsiz faza-bərk daşıuıcı: silikagel, kömür, alüminium oksid) və qaz-maye (hərəkətsiz faza-maye: inert daşıyıcıya hopdurulmuş).

Ayrılma prosesi ayrılan komponentlərin uçuculuğunun və həll olmasının (və ya adsorbsiyasının) müxtəlifliyinə əsaslanır. Xromatoqrafik kalonkadan o komponent daha tez keçir ki, onun hərəkətsiz fazada həll olması kiçik olsun, verilən temperaturda uçuculuğu isə böyük olsun.

Qaz xromatoqrasiyası metodu ilə molekul kütləsi 400-dən kiçik olan qazabənzər, maye və bərk maddələr analiz edilə bilər. Lakin, bu maddələr aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir: uçuculuq (buxar elastikliyi), termostabillik, inertlik və asan alınma. Daha tez və tam ayrılma üçün buxarın elastikliyi kalonkanın işçi temperaturunda 1-4 mm olmalıdır. Buxarının elastikliyi yüksək olan maddə uçucu hesab edilir. Miqdari analizi yalnız o halda aparmaq olar ki, maddə termodavamlı olsun, yəni dozatorda təkralılıqla buxarlansın və parçalanmadan elyurə olunsun. Maddə parçalandıqda xromatoqramda parçalanma məhsullarına aid olan yalançı piklər əmələ gəlir. Maddə hərəkətsiz maye fazada həll olan zaman davamlı solvatlar əmələ gətirməməlidir və xromatoqrafın detallarının hazırlandığı materiallarla qarşılıqlı təsirdə olmamalıdır. Miqdari çıxımla alınan birləşmələrlə işləmək daha məqsədəuyğundur. Bu tələbləri çox vaxt üzvi birləşmələr ödəyir, buna görə də QX-sından çox vaxt üzvi birləşmələrin seriyalı analiz metodu kimi istifadə edirlər. Bu metodla həmçinin, uçucu komplekslər şəklində dövri sistemin bütün elementlərini təyin etmək olar.

Qaz xromatoqrafiyasının tətbiq sahələri.

QX-sı ən müasir, çoxkomponentli analiz metodlarındandır. Onun fərqli xüsusiyyətləri: ekspresslik, yüksək dəqiqlik, həssaslıq, avtomatlaşdırma. Metod bir çox analitik problemləri həll etməyə imkan verir. Miqdari QX analizinə eyni bir sinfə (karbohidrogenlər, üzvi turşular, spirtlər və s.) aid olan maddələrin ayrılmasında daha effektli olan sərbəst analitik metod kimi baxmaq olar. Neft kimyasında bu metod əvəzedilməzdir (benzinin tərkibində yüzlərlə, kerosin və yağların tərkibində isə minlərlə birləşmələr var), ondan pestisidləri, dərman maddələrini, vitaminləri, narkotikləri və s. təyin etmək üçün istifadə edirlər. Mürəkkəb çoxkomponentli qarışıqların analizdə kapillyar xromatioqrafiya metodundan uğurla istifadə olunur. Belə ki, 100 m-lik kalonka üçün nəzəri boşqabların sayı bu halda $(2-3)\cdot 10^5$-ə çatır. Kapillyar kalonkadan istifadə etməklə alınmış işlənmiş avtomabil qazlarının xromatoqramı verilmişdir.

Reaksiyalı qaz xromatoqrafiyasından (RQX) istifadə etdikdə QX metodunun imkanları əhəmiyyətli dərəcədə genişlənir. Belə ki, bir çox uçucu olmayan, termiki davamsız və ya aqressiv maddələr xromatoqrafik kalonkaya daxil edilməmişdən əvvəl bilavasitə kimyəvi reaksiyaların köməyilə başqa maddələrə-daha uçucu və davamlı maddələrə çevrilə bilər. Kimyəvi çevrilmələri çox vaxt xromatoqrafik kalonkanın girişində və ya xromatoqrafik kalonkada, bəzən isə onun detektorun qarşısındakı çıxışında həyata keçirirlər. Çevrilməni xromatoqrafdan kənarda aparmaq daha əlverişlidir. RQX metodunun çatışmamazlığı yeni səhv mənbələrinin əmələ gəlməsi və analizin vaxtının çox olması ilə əlaqədardır.

Reaksiyalı xromatoqrafiyadan çix vaxt suyun mikromiqdarını təyin etmək üçün istifadə edirlər. Su metal hidridləri, kalsium karbid, metallik natrium və s. ilə qarşılıqlı təsirdə olur, reaksiya məhsulları (hidrogen, asetilen) alov-ionlaşdırıcı detektorlar yüksək həssaslıqla detektə olunur. Su buxarına qarşı bu detektor az həssasdır. Kimyəvi çevrilmələrdən termiki davamsız bioloji birləşmələrin analizində geniş istifadə olunur. Adətən aminturşu törəmələrini, yağların tərkibinə daxil olan turşuların $C_{10}-C_{20}$, şəkərlərin, steoridlərin qarışıqlarını analiz edirlər. Yüksək molekullu birləşmələri (oliqomerlər, polimerlər, kauçuklar, qatranlar və s.) onların

parçalanma məhsullarını öyrənmək üçün əsasən pirolitik xromatoqrafiyadan istifadə olunur. Bu metodda nümunənin buxarlanmasını pirolizlə əvəz edirlər. Metalların karbonatlarını ayrılan karbon dioksidi turşularla işləməklə analiz etmək olar.

Qaz xromatoqrafiyası metodu ilə metalları uçucu xelatlara çevirməklə təyin olar. Xromatoqrafiya üçün əsasən 2,3 və 4 valentli metalların β – diketonla xelatları əhəmiyyətlidir. Be(II), Al(III), Sc(III), V(III), Cr(III)-un β – diketonatları yaxşı xromatoqrafik xassələr göstərir. Xelatların qaz xromatoqrafiyası başqa instrumental metodlarla rəqabət apara bilər.

QX-dan həmçinin kimyəvi preparatları təmizləmək üçün preparativ məqsədlə, qarışıqlardan individual maddələrin ayrılması üçün istifadə oluna bilər. Metod fiziki-kimyəvi tədqiqatlarda geniş tətbiq olunur: adsorbentlərin xassələrinin təyini, adsorbsiyanın termodikamiki xarakteristikalarının və adsorbsiya istiliyinin, bərk maddə səthinin ölçüsünün, eləcə də tarazlıq sabitinin, aktivlik əmsalının və s. təyini üçün.

"Venera-12" kosmik stansiyasında quraşdırılmış qaz xromatoqraının köməyi ilə Veneranın atmosfer tərkibi müəyyən edilmişdir. Qaz xromatoqrafları kosmik gəminin insanlar olan hissəsində quraşdırılır: insan orqanizmi çoxlu zərərli maddələr ayırır və onların böyük təhlükəyə səbəb ola bilər. Zərərli maddələr yol verilən normanı keçdikdə xromatoqrafın avtomatlaşdırılmış sistemi cihaza komanda verir və hava təmizlənir.

Aşağı uçuculuqlu, termiki qeyri-stabil maddələri səthi kritik flyuidik xromatoqrafiya metodu ilə analiz etmək olar. Bu metodda hərəkətli faza kimi yüksək təzyiq və temperaturda səthi kritik vəziyyətdə olan maddələrdən istifadə olunur. Bu karbon dioksid, n-pentan, izopropanol, dietil efiri və s. ola bilər. Çox vaxt karbon dioksiddən istifadə olunur, onu asanlıqla səthi kritik vəziyyətə keçirmək olur, o zəhərli deyil, alovlanmır, ucuz məhsuldur. YEMX metodu ilə müqayisədə bu metodun üstünlüyü ekspresslikdir. Bu da səthi kritik vəziyyətdə fazaların özlülüyü və sıxlığının az olması ilə şərtlənir. Hərəkətli fazanın axın sürəti yüksəkdir və nümunənin komponentlərinin tutulma müddəti 10 dəfədən çox azalır. Belə ki, flyuidin təmizliyi istənilən həlledicinin təmizliyindən böyükdür, flyuidli xromatoqrafiya metodu ilə YEMX metodundan fərqli olaraq daha təmiz fraksiyalar

alınır. Bu metodda uzunluğu 10-15 m olan kapillyar kalonkalardan, spektrofotometrik, termoion və kütlə-spetrometrik detektorlardan istifadə olunur.

Mühazirə 29.

Maye kalonkalı xromatoqrafiya.

Maye xromatoqrafiya (MX) hərəkəti fazası maye olan, mürəkkəb maddələr qarışığının ayrılma və analiz metodudur. MX metodu QX metoduna nisbətən daha geniş maddələr sinfini ayırmağa imkan verir. Belə ki, əksər maddələr uçucu deyil, onlardan çoxu yüksək temperaturda davamsızdır (əsasən də yüksək molekullu birləşmələr) və qazabənzər hala keçdikdə parçalanır. MX-da ayrılma çox vaxt otaq temperaturu gedir. MX-nın bütün növlərinin xüsusiyyətləri maye fazanın mövcudluğu ilə əlaqədardır.

Maye və qaz elyuentdən komponentlərin sorbiyasını müxtəlif cür aparırlar. Yalnız nəqliyyat funksiyasını yerinə yetirən və hərəkətsiz faza ilə sorbsiya olunmayan qazdan fərqli olaraq maye hərəkətli faza-aktiv elyuent molekulları səthdə sorbsiya olunur. Kalonkadan keçdikdə elyuentdə olan, bizi maraqlandıran komponentin molekulları sorbetin səthindən elyuent molekulları çıxartmalıdır, bu isə maddə molekullarının sorbentin səthi ilə qarşılıqlı təsir enerjisinin azalmasına səbəb olur.

Buna görə də V_R – in qiyməti ΔG (sərbəst enerjinin dəyiməsi) ilə mütənasibdir, Həmçinin V_R-in qiyməti QX ilə müqayisədə MX-da kiçikdir; MX-da sorbsiya izoterminin xəttilik diapazonu böyükdür.

Müxtəlif elyuentlər tətbiq etməklə xromatoqrafik sistemin selektivliyini və tutulma parametrlərini dəyişmək olar. Dərəcəli elyurəetmədən istifadə etmək olar. MX-da QX-dan fərqli olaraq selektivlik bir deyil, iki amilə-hərəkətli (elyuent) və hərəkətsiz fazaların təbiəti ilə müəyyən edilir.

MX-nın klassik variantında uzunluğu 1-2 m kalonkanı sorbentlə doldururlar (hissəciklərin ≥100 mkm), analiz olunan nümunəni daxil edirlər və elyuenti kalonkaya verirlər. Ağırlıq qüvvəsinin təsiri altında elyuentin keçmə sürəti kiçikdir, analizin davametmə müddəti isə kifayət qədərdir. Klassik variant hələ laboratoriya praktikasında tətbiq edilir. Belə ki, o çox da bahalı cihazlar tələb etmir. Dənəciklərinin ölçüsü 10-30 mkm olan sorbentlərdən, hissəciklərinin ölçüsü 5-10 mkm olan səthi və həcmi məsaməli sorbentlərdən, doldurucu nasoslardan, həssas detektorlardan istifadə nəticəsində klassik formadan yüksək effektli maye

xromatoqrafiyaya (YEMX) keçid baş verdi. Yüksək effektli ayrılma nəticəsində kütlə keçidinin sürətlə baş verməsi imkan verir ki, YEMX molekulların ayrılmasında və təyinində, ionların ayrılması və təyinində (iondəyişmə, ion,ionbuxar), makromolekulların ayrılmasında (ekslyuzion xromatoqrafiya) istifadə edilsin. Affin və liqandəyişmə xromatoqrafiyası metodları ilə bioloji-aktiv molekulları və optiki izomerləri ayırmaq olur.

Mühazirə 30.

Maye xromatoqraflarının xüsusiyyətləri

Maye xromatoqraf qaz xromatoqrafı ilə müqayisədə daha mürəkkəb cihazdır. Bu onunla əlaqədardır ki, elyuentin verildiyi sistem əlavə düyünlər sırasına malikdir: deqazlaşdırma sistemi, dərəcələmə üçün qurğu, nasoslar və təzyiq ölçənlər. Nasoslar 400 atm.təzyiqdə axının sabit sürətini 0,1-dən 10 ml/dəq-yə qədər təmin etməlidirlər. Istifadə edilən bütün həllediciərin qazsızlaşdırılması ona görə vacibdir ki, detektorda əmələ gələn qaz qabarcıqları onun istifadəsini qeyri-mümkün edir. Maye xromatoqraf çox mürəkkəb dərəcələmə qurğusuna malikdir. Nümunəni daxil etmək üçün ilgəgli detektorlardan və ya xüsusi mikroşprislərdən istifadə olunur. Nümunəni xüsusi, şişməyən polimer materialdan hazırlanmış arakəsmədən keçirirlər. Çox vaxt axını dayanacqlı olan dozatorlardan istifadə edirlər.

YEMX-da ən çox uzunluğu 10, 15, 25 sm, daxili diametri 4-5,5 mm olan düz kalonkalardan istifadə edilir. Mikrokalonkalı xromatoqraflarda uzunluğu 5-6 sm və diametri 1-2 mm olan kalonkalardan istifadə edilir. Kalonkaları şüşədən və ya paslanmayan poladdan hazırlayırlar. Maye xromatoqraflarda çox vaxt funksiyaların avtomatlaşdırılmış kollektorlarından istifadə edirlər, bu isə miqdari toplanmış maddələri başqa fiziki və kimyəvi metodlarla analiz etməyə imkan verir.

Xromatoqrafik zolağın kalonkadan kənar yayılmasının qarşısını almaq üçün birləşdirici boruların, kalonkaların, detektorun özəyi, nümunənin daxil edilmə həcmi mümkün qədər kiçik olmalıdır.

Ion xromatoqrafı, elyuent üçün rezervuarlar, ayrıcı kalonka, nümunəni daxil etmək üçün kran, kanduktometrik detektor və özüyazandan fərqli olaraq qarşılıqlı əvəz olunan kompensasion kalonkalarla təchiz olunmuşdur. Bütün birləşdirici borular, kalonkalar, kranlar kimyəvi inert mayerialdan hazırlanmışdır. Bu qüvvətli əsas və qüvvətli turşu xassəli elyuentlərlə işləməyə imkan verir. Kalonkadan axan elyuatın tərkibinə fasiləsiz nəzarət etmək üçün maye xromatoqrafiyada adətən differensial refraktometrdən, UB, spektrofotometrik, lüminisent və kanduktometrik detektorlardan istifadə olunur.

Differensial refraktometr universal refraktometrdir. O nümunə - elyuent sisteminin şüasındırma qabiliyyətinin ümumi göstəricilərini təyin etməyə imkan

verir. Yəni sındırma göstəriciləri elyuentin sındırma göstəricilərindən fərqli olan bütün komponentlər siqnal verir. Onun həssaslığı ~10^6q, xəttilik diapazonu isə 4 tərtib təşkil edir. Bu detektor temperaturun dəyişməsinə həssasdır, yaxşı termostatlaşdırma tələb edir.

UB-detektor eyni bir dalğa uzunluğunda işləyir, aşağı təzyiqli civə lampanın intensiv xəttinə ($\lambda = 253{,}7$ mm) uyğun gəlir. Flüoresent əlavə qurğunun köməyi ilə ($\lambda = 253{,}7$ mm-dən şüalanmanı həyəcanlandırmağa imkan verir. Əgr komponentlərin molyar işıqudma əmsalları yüksəkdirdə və elyuent isə spektrin UB sahəsində udmursa, onda UB detektor daha həssas olur. Sonuncu halda dərəcəli elyurəetmə metodundan istifadə etmək olar. Bu detektorun protoçno küvetinin həcmi 10 mkm-dən kiçikdir. ($\lambda = 254$ nm-də istənilən aromatik birləşmələri, əksər keton və aldehidləri ($\varepsilon = 20 - 10^4$) təyin etmək olar. UB detektor selektivdir, 10^{-9} qramı təyin etməyə imkan verir, onun xəttilik diapazonu təqribən 5 tərtibdir. UB detektorun şumu 10^{-5} udulma vahidi təşkil edir.

Fotometr və spektrofotometrlər istənilən dalğa uzunluğunda (190-650 nm) işləməyə imkan verir. Müəyyən dalğa uzunluğunda udulmanın dəyişməsini vaxtında qeyd etmək olar və ya elyuentin tutulmuş axınında spektr çıxartmaq olar. Tezyazan spektofotometr 20 san ərzində bütün spektral sahəni yazmağa imkan verir. Silisium materialdan hazırlanmış 211 diodlu xətkeşdən ibarət spektorfotometrik detektor dalğa uzunluğunun dar intervalında eyni zamanda böyük sayda zolaqları ölçməyə imkan verir. Alınan informasiyanı kompüter işləyir və qrafik qurmaq üçün öz yaddaşında saxlayır. Flüoresent detektorlar spektorfotometrik detektorlardan təqribən 100 dəfə həssasdır. Nəzərə almaq lazımdır ki, oksigen saxlayan həlledicilər flüoresensiyanı söndürür.

Kanduktortometrik detektordan ion xromatoqrafiyasında məhlulun ionlarının sayı və onların hərəkəti ilə mütənasib olan məhlulun keçiriciliyini (Om^{-1}) ölçmək üçün istifadə edilir. Detektorun siqnalı ionların qatılığından geniş intervalda xətti asılıdır. Siqnalı avtomatik yazan, yüksək həssas kanduktometrik detekəetmə metodunda təyinolunma sərhəddi n · 10^{-3} mkq/ml - dir. Qatılaşdırıcı kalonkalardan istifadə edilməsi təyinolunma sərhəddini 2-3 tərtib kiçildir.

Polimetrləri analiz etmək üçün eksklyuzion xromatoqrafiyada