

В. П. ВАСИЛЬЕВ

АНАЛИТИК ҚИМЁ

(икки қисми)

Гравиметрик ва титриметрик анализ
усуллари

*Олий ўқув юртларининг кимё-технология
мутахассислиги талабалари учун дарслик*

ТОШКЕНТ
«ЎЗБЕКИСТОН»

Мухаррир — М. Одилова

Дарсликнинг биринчи қисмида гравиметрик ва титриметрик анализ усуллари баён этилган. Кислота — асосли ўзаро таъсирлашув, чўктириш, комплекс ҳосил бўлиш ва эритмада борадиган оксидланиш-кайтарилиш реакциялари ҳамда бу реакциялар асосида қилинадиган анализ усуллари берилган. Бу усулларни амалиётга қўллаш, уларнинг ютуқлари, камчиликлари кўрсатилган.

Ҳар бир бобнинг охирида саволлар, масалалар ҳамда типавий масалаларнинг ечимлари келтирилган.

ISBN 5-640-02048-2

В 1707000000-28
М351(04)96 99

© «ЎЗБЕКИСТОН» нашриёти, 1999 й.

СУЗ БОШИ

Аналитик кимё бошқа фанлар катори йирик фанлардан бири ҳисобланади. Шу билан бир каторда аналитик кимё кундалик амалий ишлар билан ҳам чамбарчас боғлангандир. Чунки анализ маълумотлари бўлмаса хом ашёлар ёки маҳсулот таркибидаги асосий компонентлар ва қолдиқлар миқдори ҳақида маълумотлар олиш, металлургия, кимё, доришунослик ва бошқа саноат тармоқларининг технологик жараёнларини хато қилмай мохирона ривожлантириш ҳамда бошқариш мумкин бўлмайди. Иқтисодий ва бошқа зарур масалаларни ҳал қилишда кимёвий анализ натижалари талаб қилинади.

Ушбу дарслик олий ўқув юртлари кимё-технология институтларининг аналитик кимё дастури асосида тузилган ва унда мазкур фаннинг назарий асослари ҳозирги замон илғор ғояларини ҳисобга олган материалларни ўзига бириктирган ҳолда тузилган.

Дарслик икки қисмдан иборат. Биринчи қисмда классик миқдорий анализ усуллари — гравиметрик, титриметрик усуллари, иккинчи қисмида эса физик-кимёвий анализ усуллари баён этилган.

Дарсликнинг бошида аналитик изланишларнинг умумий схемаси келтирилган. Бу маълумот анализнинг айрим босқичлари қимматини белгилашга имкон берса, иккинчидан эса уни бутунлигича кўриб чиқиш имконини ҳам беради.

Классик усулларда бажариладиган анализнинг назарий асослари бир бўлимда умумлаштирилган, бунини эса бир бўлимга киритилди ва у методик жиҳатдан ўз қимматига эгадир. Чунки бирор назариянинг тутган ўрни кўп ҳолларда ҳар қандай анализ усули учун ҳам қўлланилаверади, аммо, уни тушунтириш эса эритмалар илмий назариясига эътиборни жалб қилади.

Дарсликнинг иккинчи қисми — физик-кимёвий анализ усулларига бағишланган. Унда турли анализ усулларини амалда қўллаш ва унинг имконияти, моҳияти ҳамда уни қўллаш чегаралари етарли даражада баён қилинган.

Дарсликнинг ҳар бир боби охирида масалалар ва машқлар келтирилган бўлиб, уни ўзлаштириш, материални мустақил таҳлил этишга имкон беради.

АНАЛИТИК КИМЁНИНГ АСОСИЙ БОСҚИЧЛАРИ, АҲАМИЯТИ ВА РИВОЖЛАНИШИ

1.1. Аналитик кимё фани ҳақида

Аналитик кимё модданинг кимёнинг таркиби, миқдори ва унинг тузилишини аниқлаш усуллари ҳақидаги фандир. Унинг вазифаси анализ усулларини ишлаб чиқиш, уларни амалда қўллаш ҳамда аналитик кимё усулларининг назарий асосларини кенг миқёсда ўрганишдан иборат. Бунга элементларнинг муайян шакллари ва бирикмаларининг турли шароитда мавжудлиги ҳамда агрегат ҳолати, координацион бирикмаларнинг барқарорлиги, уларнинг таркибини ўрганиш, модданинг оптик электрокимёвий ва бошқа характерлари, кимёвий реакция тезлигини ўрганиш, усулни метрологик характерлаш ва ҳоказолар киреди. Асосан янгидан-янги принципиал анализ усулларини излаш ҳамда ҳозирги замон фани ва техника ютуқларини аналитик мақсадлари учун қўллашга муҳим ўрин берилади.

Амалий мақсадлар учун ҳар доим ҳам кимёвий анализни тўлиқ бажариш талаб қилинмайди. Кўпинча икки, уч ёки тўрт-беш компонент аниқланиб, уларнинг миқдори бўйича материал сифатида унинг технологик характери, фойдаланиш хусусиятлари ва ҳоказолар билан чегараланади.

Қўйилган мақсадга қараб анализ қилинувчи модда хоссаси ва хусусиятлари бўйича модда таркиби турлича ифодаланади. Модданинг кимёвий таркиби элемент масса улуши, уларнинг оксидлари ёки бошқа бирикмалари ҳамда намунадаги мавжуд бўлган реал кимёвий бирикма ҳолати, изотоплар миқдори ва ҳоказолар билан характерлаш мумкин. Қотишма ва унинг таркибини ташкил этган элементлар масса улуши (%) да ифодаланади: тоғ жинслари, минераллар ва ҳоказо. Бу элементлар кўпинча бирор бир моддада кўпроқ оксидга қайта ҳисобланади. Анализ қилинувчи элементларни фазали ёки модда қайси шаклда эканлигини билиш анализнинг энг мураккаб усули ҳисобланади. Бундан мақсад анализланувчи намунадаги бирор бир кимёвий модда қандай кўринишда ва қандай шаклда эканлигини аниқлашдан иборат. Органик би-

рикмаларнинг анализида ҳар бир элементни алоҳида аниқлаш (углерод, водород, азот ва ҳоказо) билан кўпинча молекуляр ва функционал анализ (кимёвий бирикма алоҳида, функционал группа ва ҳ.к. аниқланади) бажарилади.

Аналитик кимёнинг фундаментал назарий асосларини табиёт конунлари, жумладан, Д. И. Менделеевнинг даврий конуни, модда массаси ва энергиянинг сақланиш конунлари, модда таркибининг доимийлиги, массалар таъсири конунлари ташкил этади. Аналитик кимё физика, органик, анорганик, физик ва коллоид кимё, электрокимё, кимёвий термодинамика, эритма назариялари, информатика назарияси ва бошқа кўпгина фанлар билан чамбарчас боғланган. Масалан, спектрал анализ усуллари физика назариялари асосида муваффақиятли ўсмоқда, ривожланмокда, электроаналитик усулларда эса электрокимёвий назария асослари ва эритмалар термодинамикасидан кенг фойдаланмокда. Ҳозирги замон аналитик кимёни координацияланган бирикмаларни ўрганиш, квант-кимёси усуллари ва модда тузилиши назариялари, кинетик реакциялар ва ҳоказоларсиз тасаввур этиш мумкин эмас. Бу фанларнинг муваффақият ва ютуқларидан фойдаланиш аналитик кимёни бойитади, унинг имкониятларини кенгайтиради ва янги мақсадларни ёйиш имконини беради. Шу билан бирга аналитик кимё бу фанларни ривожланишига халқ хўжалигининг бутун соҳаларини кенгайтириш, уларга янгидан янги анализ усуллари ҳамда уларни ривожланиш учун янги замонавий ютуқлар билан улкан ҳисса қўшади. Етарли миқёсда ютуқларга, масалан, физика ва қаттиқ жисмлар кимёси, металлургия, катализаторларни ўрганиш ва кўпинча бошқа соҳаларда катта ютуқларга эришилган. Буларни барн анализ қилинувчи намунадаги колдикларни ички ва ташқи томонларида тарқалишининг локаль анализ усулини ривожланиши билан боғлиқдир. Кўпгина янги техникага асос солган тоза ва ўта тоза моддаларни олиш, тегишлича контрол қилиш усулларини излаб топмай, бажарилмайди. Аналитик кимёни бошқа фанлар таъсири- сиз уларнинг ривожланиши мумкин эмас.

Аналитик кимёни бошқа фанлар ҳамда халқ хўжалик тармоқлари билан боғланиши бу фаннинг муҳим томони ҳисобланади. Шунинг ҳам кўрсатиш керакки, аналитик синтез ва анализ бир-бири билан мустаҳкам боғлангандир. Анализ тушунчаси одатда моддаларни майда заррачаларга ажратиш демакдир. Лекин кимёвий анализ кўпинча

синтез қилинган модданинг рангига ҳам эрувчанлигига кристалларининг ўзига хос шаклига эга бўлган кўпгина бирикмалар синтезига асосланган бўлади. Анализ ва синтез бирлиги ана шундан дарак берадики, синтез натижасини ҳар доим анализ билан текшириб борилади.

1.2. Аналитик кимёнинг аҳамияти

Аналитик кимё муҳим назарий ва амалий аҳамиятга эга. Деярли барча кимё қонунларини аналитик кимё усуллари ёрдамида топилади. Турли материаллар, буюмлар, маъданлар, минераллар, ой тупроғи, узок сайёра ва бошқа осмоний жисмлари ҳамда уларнинг таркиблари аналитик кимё усуллари орқали аниқланган. Даврий системадаги бир қатор элементлар (аргон, германий ва бошқалар) ҳам аниқ аналитик кимё усуллари орқали топилган.

Масалан, минерал таркибидаги янги элементнинг топилишига тўртки бўлган сабаблардан бири уни анализ қилинганда натижанинг «паст»лигидадир. Ўз даврининг буюк аналитик олими Фрайберг тоғ жинслари академиги К. Винклер (1985) аргиродит маъданини тўлиқ анализ қилади ва уни таркибий қисмлари массасининг йиғиндиси 100 га нисбатан 5—7 % кам эканлигини ҳамда минерал таркибидаги номаълум қисмни излаб аниқлади. Бу изланиш муваффақиятларга олиб келди, 1886 йил янги элемент топилди ва Винклер таклифи билан унга германий деб ном берилди (унинг борлиги ҳақида Д. И. Менделеев 1971 йилда айтган эди).

Бирор бир ҳозирги замон кимёвий изланиши, хоҳ у янги модда синтези бўлсин, хоҳ янги технологик схема ишлаб чиқилмасин, ишлаб чиқаришни интенсификациялаш ёки махсулот сифатини ошириш бўлмасин барибир аналитик кимё усуллари қўлланмасдан туриб амалга ошириб бўлмайди.

Материаллар анализи кўпгина технологик жараёнларда ишлаб чиқариш соҳаларини кузатиб боришда ва амалга оширишда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, металлургия саноатида металл эритишни текшириб туриш ёки иш жараёнида нохушликка олиб келувчи баъзи бир қолдиқни гидрометаллургик ишлаб чиқаришдан тўлиқ ажратиб олиш муҳим аҳамиятга эга. Аналитик кимё геология, геохимё, қишлоқ хўжалиги, фармацевтика, лок-бўёқчилик, нефт-кимё саноати ва кўпгина халқ хўжалигининг бошқа соҳаларида ҳам муҳим аҳамиятга эга.

Тупрок, ўғит ва ҳоказоларни анализ қилмасдан туриб қишлоқ хўжалигини ишлаб чиқаришини жадаллаштириб бўлмайди. Айниқса тупрок таркибида микроэлементлар микдорини анализ қилиш ва ҳосилни ошириш учун етишмайдиган компонентларни асослаб беришда алоҳида аҳамиятга эга.

Аналитик кимё атроф-муҳитни муҳофаза қилиш, ташландик ресурслар ҳолатини ўрганиш, ер ости сувлар таркиби ва ҳоказоларни ўрганиш билан боғлиқдир. Кўпчилик теварак атроф-муҳитнинг ифлосланиш даражасини кузатиш ва уни текшириб туриш учун махсус умумдавлат хизмат қилиш жамияти тузилган. Бу жамият атмосфера ифлослиги, тупрок, денгиз ва чучук сувларнинг таркибини, ифлосланиш даражасини кузатиб боради. Ҳаво, чўкинди (ёмғир, қор)лар ҳам текширилади. Тупрок, ҳаво ва сувларнинг тозалик сифати мезони йўл қўйилган концентрацияси (ЙКК) ҳисобланади.

Аналитик кимё атом энергиясида қўлланиладиган янги техник ресурслар, ракета қурилиш ва иссиқликка чидамли қотишмалар тайёрлаш, электроника ва яримўтказгич материаллар тайёрлаш саноат тармоқларидаги ютуқларга эришишда ҳам катта ҳисса қўшган. Аналитик кимё фақатгина бу соҳани самарали анализ усуллари билан таъминлабгина қолмай, балки кўпгина янги технологик жараёнларни ишлаб чиқаришга ҳам асос солди.

1.3. Аналитик кимё ривожланишининг асосий босқичлари

Аналитик кимёдаги кўпгина усуллар ва уларнинг услублари қадим замонлардан маълум эди. Бу аввало, асбобсозлик санъати ёки қуруқ анализ усули билан пробиркада анализ қилиш, яъни намунани эритмай ва эритма ишлатмай бажариладиган жараёнлардир. Пробиркани анализ қилиш йўли билан асл металлнинг тозалигини назорат қилиб, уларнинг қотишма, маъдан ва ҳоказолар таркибидаги микдорини аниқлаб берганлар. Пробиркали анализ бажариш техникаси нодир металлларни лаборатория шароитида ишлаб чиқариш жараёни бўйича натижа олишдан кўра анча устун бўлди. Бу усуллар кўҳна Миср ва Юнонистонда Киев Русида қўлланилган. Ўша вақтларда эритмада борадиган реакцияларнинг амалий аҳамияти унчалик катта эмас эди.

XVII аср ўрталарида саноатнинг турли тармоқларидаги ишлаб чиқаришнинг ривожланиши янги анализ ва

изланишлар талаб килди, чунки пробиркали анализ энди кимёвий ва кўпгина бошқа саноат талабларини кондиролмай қолган эди. Ҷша вақтнинг XVII аср ўрталарида аналитик кимё туғилди ва кимё фани фан сифатида шаклланди. Минерал, маъдан ва бошқа моддалар таркибинини аниқлашда жуда катта қизиқиш пайдо бўлди ва шу вақтда кимёвий анализ кимё фанидаги илмий тадқиқотнинг асосий усули бўлиб қолди. Бойл (1627—1691) кимёвий анализ ҳақида умумий тушунчаларни ишлаб чиқди. У замонавий сифат анализини «ҳўл усули» йўли билан, яъни эритма билан ишлаш реакцияларини, Ҷша вақтда маълум бўлган сифат анализининг бир нечта янги реакциясини (аммиак, хлор ва бошқаларга), кислота ва асосни аниқлашда лакмусни қўллади ва бошқа муҳим янгиликларни тақлиф этди.

М. В. Ломоносов (1711—1765) биринчи бўлиб кимёвий анализда тарозини муттасил қўллаш бошлади. У 1756 йилда тажриба усули билан табиат конунларидан бири — модда массасининг сақланиш қонунини қабул этди. Бу микдор анализининг асоси бўлиб, барча фанлар учун муҳим аҳамиятга эга бўлди. М. В. Ломоносов кимёвий анализ ва изланиш йўллариини ишлаб чиқди. Булар ҳозирги вақтда ҳам ўз моҳиятини йўқотгани йўқ. М. В. Ломоносовни аналитик кимё соҳасидаги хизматларидан, газ анализининг асосини яратиб, кристалларининг шакли бўйича сифат анализини бажаришда микроскопни қўллашнинг энг муҳим ютуқлари ҳисобланади. Кейинчалик бу микрокристаллоскопик анализга асос солди, рефрактометр ва бошқа асбобларни лойиҳалашга олиб келди. М. В. Ломоносов ўз изланишлари ҳамда аналитик кимё технологиясидаги изланишлар асосида қилинган ишларини умумлаштириб янги «Первые основания металлургии и рудных дел» (1703) китобини ёзди. Бу аналитик кимё ва металлургия ҳамда маъдан соҳаларини ривожланишига катта ҳисса қўшди.

Кимёвий анализнинг аниқ усулларини қўллаш, кўпгина табиий моддалар технологик жараёнини қайта ишлаш, маҳсулот таркибинини аниқлаш ва бир қатор кимёнинг асосий қонунларини топиш имконини берди. А. Л. Лавуазье (1743—1794) ҳаво, сув ва бошқа моддалар таркибинини аниқлаш ва ёнишнинг кислород назариясини кашф этди. Аналитик маълумотларга асосланиб Д. Дальтон (1766—1844) моддаларнинг атом назариясини ривожлантирди ва таркибнинг доимийлик, қаррали нисбатлар қонунларини

кашф этди. Ж. Г. Гей-Люссак (1778—1850) ва А. Авогадро (1776—1856) газ қонунларини тартибга солдилар. Аналитик кимё янги усуллар билан бойиди, ривожланди ва қайтадан янгиланди. Т. Е. Ловиц (1756—1804) XVIII аср охирида М. В. Ломоносов ғояларини кенгайтириб микрокристаллоскопик анализ — тузларни кристалл шакллари-га қараб сифат анализ усулини яратди. М. В. Севергин (1765—1826) эритма ранги интенсивлигини модда концентрациясига боғлиқ бўлган калориметрик анализни таклиф этди. Ж. Л. Гей-Люссак титриметрик анализ усулини ишлаб чиқди. Бу анализ гравиметрик усули билан бирга аналитик кимёнинг классик асосини ташкил қилди ва ҳозирги вақтга қадар у ўз моҳиятини сақлаб келмоқда.

В. М. Севергиннинг аналитик кимёнинг ривожланиши-га қўшган энг йирик ҳиссаси, кимёвий анализ соҳасидаги бир қатор қўлланмалари, айниқса асосий ишларидан бири «Пробирное искусство или руководство к химическому испытанию металлических руд и других ископаемых тел» (1801) ҳисобланади.

XVIII аср охири ва XIX аср бошларида бир қатор олимлар: Т. У. Бергман (1735—1784), Л. Ж. Тенар (1777—1857), К. К. Клаус (1796—1864) ва бошқаларнинг меҳнатлари асосида систематик сифат анализи яратилди. Бу методга асосан махсус схема асосида умумий реагент таъсирида эритмадан маълум бир группа элементлари чўктирилди ва шу группадан ҳар бир элемент алоҳида аниқланди. Бу ишни К. Р. Фрезениус (1818—1871) нихоясига етказди, сифат ва миқдор анализидан дарслик яратди, шунингдек биринчи бўлиб аналитик кимё журна-лига асос солди.

Шу билан бир вақтда И. Я. Берцелиус (1779—1848) ва Ю. Либих (1803—1873) лар томонидан органик бирикма таркибидаги асосий элементлар — С, Н, N ва бошқаларни анализ қилиш усуллари ривожлантирилди ва такомиллаштирилди. Титриметрик анализ сезиларли дара-жада ўса бошлади ва бунга йодометрия, перманганометрия усуллари қўшилди. 1859—1860 йилларда Р. В. Бун-зен (1811—1899) ва Г. Р. Кирхгоф (1824—1887) муҳим янгиликлар яратди. Улар спектрал анализни таклиф этдилар. Кейинчалик у аналитик кимёнинг асосий усулларидан бири бўлиб қолди ва ҳозирги вақтга қадар узлуксиз ривожланиб келмоқда.

Д. И. Менделеев ва Н. А. Меншуткинлар ташаббуси билан 1868 йил Петербург университети қошида Рус кимё

жамияти ташкил этилди ва у 1869 йилдан бошлаб ўз журнални чиқара бошлади. Кимёвий илмий жамиятнинг тузилиши ҳамда журналнинг чиқарилиши замонавий кимёни, жумладан аналитик кимёнинг ўсишига самарали хисса қўшди.

Н. С. Курнаков (1860—1941) яратган «таркиб-хосса» диаграммасини ўрганишга бағишланган асари физик-кимё анализи соҳасининг махсус бўлими бўлиб қолди. Физик-кимё анализ усули мураккаб системаларнинг таркиби ва хоссаларини, система хусусияти ва моддани кристалл ёки ион кўринишда ажратиш олмасдан туриб, унинг таркибини ўрганиш, топиш ва аниқлашга имкон беради.

Аналитик кимёнинг ривожланишида органик моддалар билан ҳосил қилинган металл комплексли бирикмаларни ўрганиш катта ва муҳим аҳамиятга эга бўлди. Бундай изланишлар натижасида Л. Н. Чугаев (1873—1922) 1905 йилда никель учун диметилглиоксимни реактив сифатида тавсия этди. Диметилглиоксим ўзининг аналитик характеристикаси билан ҳозирги замон аналитик кимёсида энг муҳим реактив бўлиб қолди ҳамда дунё бўйича Чугаев реактиви деб танилди. Органик реактивларни аорганик анализларда қўлланилиши аналитиклар учун олдинроқ таниш эди. М. А. Ильинский (1856—1941) α -нитроза- β -нафтолни кобальт иони учун реактив сифатида таклиф этди. Илгари 1885 йил Л. А. Чугаев бу соҳада муттасил изланишлар олиб борган эди. Органик реактивларнинг қўлланилиши аналитик кимё имкониятларини анча кенгайтди.

1903 йил М. С. Цвет (1872—1919) ўз хоссалари билан бир-биринга яқин моддаларнинг адсорбция ва бошка бир қатор хусусиятларига асосланиб, хроматографик анализ усули билан уларни ажратишни таклиф этди. Усулнинг устуңлиги ва аҳамияти уни яратилишидан бир неча ўн йиллар кейинроқ баҳоланди.

Кейинчалик Н. Н. Бекетов (1827—1911) нинг кимёвий реакцияларда мувозанат ва К. М. Гульберг (1836—1902) ҳамда П. Ваге (1833—1900) ларнинг массалар таъсири қонуни, аналитик кимё назарияларининг ривожланиши билан боғлиқ бўлди. 1887 йили С. Аррениуснинг (1859—1927) электролитик диссоциланиш назарияси вужудга келиши аналитик кимёгар учун кимёвий йўналишнинг микдорий жиҳатдан бошқаришда ундан самарали фойдаланишга имконият яратди. Кимёвий термодинамика бу имкониятни олдинроқ ривожлантир-

ган эди. В. Оствальд (1853—1932) 1894 йилларда чоп этилган «Научные основы аналитической химии в элементарном изложении» номли монографияси ҳам муҳим роль ўйнади. Аналитик кимёнинг оксидланиш-кайтарилиш усулларига Л. В. Писаржевский (1874—1938) ва Н. А. Шилов (1872—1930)ларнинг оксидланиш кайтарилиши жараёнларининг электрон назарияларига асос солди ва уни ривожланишида катта ҳисса қўшди.

XX асрнинг 20- йилларида Н. В. Герлах (1924) таклиф этган гомологик чизиклар жуфти усулини қўллаш туфайли микродорий эмиссион спектраль-анализи жадал тараккий эта бошлади. Айни усул бўйича аникланаётган элемент спектраль чизиклари аналитик сигнал сифатида қабул қилинди. 1945 йилда спектраль чизиклар интенсивлигини ўлчаш учун электрофотометр усули қўлланилди. Ундан бир қанча вақт олдинроқ электрофотометрик йўл билан эритмани ўрганиш ва анализ қилувчи электрофотометрлар қайта қўриб чиқилди. Алангали фотометр усули сезиларли даражада ривожланди ва ҳозирги вақтда муҳим амалий аҳамиятга эга бўлиб қолди.

1925 йилда Я. Гейровский (1890—1967) полярографик анализ усулини яратди. Шу усул учун 1959 йилда Нобел мукофотига сазовор бўлди. Шу йилларда хроматографик, радиокимёвий ва бир қатор бошқа анализ усуллари ривожланди ва такомиллаштирилди. 1950 йилдан бошлаб Уолш таклиф этган атом-абсорбцион спектроскопик усул ривожлана бошлади.

Улуғ Ватан Уруши йиллари аналитик кимёнинг ўсиши, ривожланиши асосан муҳофаа ишларини бажариш билан боғлиқ бўлган. Бу вақтда Н. А. Тананаев металл ва қотишмаларни қириндисиз анализ усулини яратди. Айни усул бўйича текшириляётган намунага бир томчи кислота томизилади ва эритма анализ қилинади. Реактив сарфланиши жуда оз бўлиб, ўша вақтда анализ жараёнидаги реактив ва маҳсулот етишмаслиги усулнинг моҳиятини оширади.

Илмий техника ривожланиши натижасида янги саноат тармоқлари вужудга келади. Айниқса, атом энергиясини ўзлаштириш ракета қурилиши ва космик базасини ўрганиш, уни кенгайтириш, ярим ўтказгичлар техникаси, янги материаллар ва улар композициясини очиш ва хоказолар муҳим аҳамиятга эга бўлади. Атроф-муҳитни муҳофаза қилиш ва бошқа экология соҳаларини қузатиб боришда ҳам сезиларли даражада аҳамиятга эга

бўлади. Биокимё, микроэлементлар ролини, ўсимлик ҳаёти ва ген урчишини очиб беришдаги ютуқларни кўрсатмай илож йўқ.

Саноат, фан ва халқ хўжалик тармоқларини ривожланиши аналитик кимёнинг такомиллашган анализ усулларини топиш, излашни талаб қилди. Модда таркибидаги 10^{-6} ... 10^{-7} ва ундан ҳам оз бўлган қолдиқларнинг миқдорини аниқлаб бериш талаб қилинади. Масалан, ракета техникасида материаллар таркибидаги таъқиқланган деб аталувчи (Cd, Pb ва б.) қўшилмалар 10^{-5} % дан кўп эмас, атом техникасида қурилма сифатида ишлатиладиган цирконий таркибидаги гафний миқдори 0,01 % дан кам бўлиши, ярим ўтказгич материаллари эса 10^{-10} % ортик бўлиши керак экан. Маълумки, германий элементининг ярим ўтказувчанлик хоссалари, унинг юқори тозаликдаги нусхаси олингандан кейингина билиб олинди. Цирконий саноатда фойдали материал сифатида яроксиз деб ҳисобланган, чунки унинг ўзи тезгина радиоактивлашиб қолар, гарчи назарий ҳисоблашда асосан бунинг бўлиши мумкин эмас бўлса ҳам, кейинчалик аниқланишича нурланган циркон эмас, балки оддий цирконий йўлдоши гафний эканлиги аниқланди. Ҳозирги вақтда цирконийни гафний қўшилмасиз ажратиб олишга ўрганилди ва атом саноатида самарали қўлланилмоқда.

Кўпгина саноат тармоқларида 10^{-6} % ва ундан оз миқдорини аниқлаш одат тусига кириб қолди. Чунки шу миқдордаги қўшилмаларни бўлиши ҳам махсулот сифати даражасини кўрсатадиган бўлиб қолди, бундай мураккаб вазифаларни бажаришда янги тақсимлаш ва аниқлаш усуллари билан ҳал қилинди. Экстракция, хроматографик, оптик ва электрокимёвий усуллар энг муҳим амалий аҳамиятга эга бўлиб қолди. Кейинги вақтларда атом-абсорбцион, спектроскопия, рентген-флуоресценция ва резонанс, кинетик анализ ва бир қатор бошқа усуллар тез суръатлар билан ривожланмоқда. Замонавий аналитик кимё янги ҳислатларга эга бўлиб, у анча тезкор, аниқ автоматлашган, моддани парчаламай ва ажратмай анализ қилиш йўлларига ўтиб олди.

1.4. Аналитик кимё усуллари

Аналитик кимё усуллари турли конун-қоидаларга асосан қуйидаги синфларга бўлиниши мумкин.

Анализда қўлланидиган моддалар массасига боғлиқ

бўлган усуллар билан синфларга ажратиш ҳам мумкин. Макроусулда анализ учун 0,1 г ва ундан ортик модда талаб қилинади, ярим микроусулларда 0,1...0,01 г модда, микроусулда 0,01...10—3 г модда, ультра-микроусулда 10^{-6} г модда ва субмикроусулда эса 10^{-9} г гача модда керак бўлади. Модда микдори 10^{-3} ва ундан кам бўлган усуллардан биологик-намуналар юқори радиоактив, кучли захарли препаратлар ва хоказоларни анализ қилишда фойдаланилади. Бу усулларда анализ бажаришнинг техникаси мураккаблашади: аналитик операцияларни махсус манипулятор ва кўпинча микроскоп ёрдамида олиб борилади.

Аналитик кимёда ажратиш ва аниқлаш усуллари мавжуд. Ажратиш усулининг асосий вазифаси анализга ҳалақит берувчи компонентларни ажратиб олиш ёки аниқланувчи компонентни микдорий жиҳатдан аниқлашга чара қилиш шаклга ўтказишдан иборат. Лекин кўпинча керакли компонент ажратиб олинмай, тўғридан-тўғри намунадан топилади. Баъзи ҳолларда, ажратиш ва аниқлаш усуллари ўзаро шунчалик мустаҳкам боғланганлиги учун, улар бир бутун усулни ташкил қилади. Газли хроматография бундай усуллар вакили ҳисобланади. Хроматографиялаш жараёнида аралашма компонентларга ажратилади ва унинг микдори аниқланади. Бундай усулларни баъзан гибридлашиш деб ҳам аталади, бунда ажратиш ва аниқлашни ўзига хос боғланишларини кўрсатиб ўтиш керак.

Модда асосини ифодаловчи хусусиятига қараб унинг микдори аниқлашни синфларга ажратиш мумкин. Агар чўкма массаси ўлчанса уни грави метрик, агар эритма рангининг интенсивлиги аниқланса фотометрик ёки спектрофотометрик, агар ЭЮК катталиги бўйича бўлса потенциометрик усул дейилади.

Кўпинча аниқлаш усулларни кимёвий ва физик-кимёвий ва баъзан физикавий анализ усулига ажратилади. Кимёвий ёки классик анализ усулига гравиметрик ва титриметрик анализлар қиради. Физикавий ва физик-кимёвий анализ усулларида модданинг эмиссион спектроскопиясида спектраль чизиқлардек интенсивлиги, полярографияда диффузланган ток катталиги ва бошқалар кузатилади ҳамда ўлчанади. Физик-кимёвий анализ усулларининг ҳар хил бўлиши материя ҳаракати ва модданинг турли шаклда бўла олишидадир.

Аналитик усулларнинг бошқа синфлари ҳам мавжуд.

дир. Баъзан синфларга ажратишда модданинг бутун бир синфини аниқлашга тўғри келади: металллар анализи, газ ва сувнинг анализи, силикатлар анализи, органик бирикмаларнинг элементар анализи ва ҳоказо. Кўпинча анализнинг номи унинг йўналиш мақсадини белгилайди: суд иши бўйича анализ, ишлаб чиқариш бўйича анализ, арбитраж анализлар ва ҳоказолар. Шу каби яна аналитик кимёнинг махсус бўлимлари бўлиб, улар фазавий анализ, унинг вазифаси, гетероген системанинг айрим фазани ёки бутун бир модданинг анализ вазифаси намунадаги маълум бир кимёвий бирикмани, масалан оксидларни аниқлашга асосланган бўлади. Ҳозирги замон аналитик кимё усулларига оптик, электрик ва бошқа ўлчов асбоблари, шу жумладан, автомат-ускуналар (турли анализ қилувчи, титрловчи ва шу кабилар) ҳамда бошқарувчи аппаратларни қўллаш характерли ҳисобланади. Кимёвий анализларда математик усулларни қўллаш ҳам сезиларли миқёсда ўсмоқда. Анализни стандартлаш ва унификациялаш усуллари, уларни қонунлаштириш ҳам катта аҳамиятга эга. Энг аниқ ишончли усулларни тегишли ГОСТ, ТУ, инструкция ва бошқа маҳсулот ёки материал сифатини кўрсатувчи, белгиловчи махсус ҳужжатлар асосида стандартлаб бериш катта аҳамиятга эга бўлади.

1.5. Аналитик кимё ва Д. И. Менделеев даврий қонуни

Д. И. Менделеев кашф этган даврий қонун элементларнинг нисбий атом массаси, хоссалари ва уларнинг бирикмалари асосида, аналитик кимё усуллари ёрдамида очилган эди. Айни қонун баъзи бир ҳали топилмаган элементлар уларнинг бирикмаларини ажратиш, бўлиш ва аниқлаш ҳамда кўпгина кимёвий аналитик ва бошқа масалаларни ечиш ҳолларини олдиндан белгилаб берган. Турли натижаларга асосан олинган бошқа анализ натижалари асосида Менделеев томонидан яратилган элементлар даврий системаси сезиларли даражада тўлдирилди ва тузатилди.

Г. Мозли (1887—1915) ишлари, даврий қонун асосида атом массаси эмас, балки тартиб номерига тенг бўлган элемент ядросидаги мусбат заряд ҳисобланишини кўрсатади. Даврий қонун асосида ва Г. Мозли ишлари ҳали кашф этилмаган элемент масалаларини ҳал қилди. Масалан, водород ва гелий ёки натрий ва магний оралиғида янги элемент бўлиши мумкин эмаслиги аниқланди. Даврий қонуннинг кашф этилиши ва унинг кейинчалик ривожланиши изланувчиларни янги элементларни топишдагина фақат узоқ ва фойдаси бўлмаган хуружлардан қутқарди.

балки топилмаган янги элементлар сонини ва даврий системасидаги тартиб номерини топишга имкон берди. Лекин тартиб номери ҳақидаги билим элементни даврий системадаги маълум гуруҳга жойлашга асос бўла олмайди. Бу масала атом тузилишининг электрон назарияси ёрдамида ҳал қилинди. Бу назариянинг қўлланиши, масалан, ҳали топилмаган 72- номерли элемент, лантаноидлар эмас, балки цирконий аналоги бўлиши керак эди. Ҳақиқатдан ҳам 72- элемент (гафний) узок вақт натижасиз изланган лантаноидлардан эмас, балки 1923 йил цирконий бирикмасидан топилган. Даврий қонун кашф этилгандан 70 йил кейин ҳам элементлар жадвалида урангача 43,61,85 ва 87 номерли тўрт катак бўш турган. Бу элементлар — технеций, прометий, астатий ва францийлар радиоактивий усулларни ўзлаштирилгандан кейин топилди. Айни элементларнинг микромикдорда ажратилиши, Д. И. Менделеев элементлар даврий системасидаги тутган ўрнига қараб уларга тегишли кимёвий аналитик хоссалари олдиндан башорат қилинди.

Ҳозирги вақтда даврий система бўйича элементлар ва уларнинг бирикмаларининг хоссаларини ўзгартириш асосида кўп сонли қонуниятлар қарор топди. Бу кислота — асосли, оксидланиш-қайтарилиш ва бошқа кўпгина аналитик кимё аҳамиятига эга бўлган хоссалардир. Масалан, вертикал қатордаги оксидларнинг юқоридан пастга қараб ортинининг асосий характери аниқ кўрсатилган. Д. И. Менделеев даврий қонуни, масалан, комплекс бирикмалар барқарорлиги ҳақида жуда катта маълумотларни системалаштиришга, янги комплексларнинг борлиги ва уларнинг барқарорлигини баҳолашга имкон беради.

Д. И. Менделеевнинг кўрсатишича элемент ва улар хоссаларини нафақат тўлдирилган гуруҳда ёки даврдагина эмас, балки диагональ бўйича ҳаракат қилганда ўхшашлик борлиги топилди. А. Е. Ферсман, даврий система бўйича ўнг томонга қараб горизонтал ҳаракат қилинса, ионлар радиуси камаяди ва юқоридан пастга қараб кўпаяди, у ҳолда диагоналар тахминан бир хил катталиқдаги, ammo турли валентли ионларни бириктиради, деб ёзади. Шунга асосан, диагоналарда учрайдиган ионлар бирикмадан бир-бирининг ўрнини алмаштириши мумкин, деган хулосага келди. Бу хулоса аналитик кимё учун, айниқса чўкиш ва кристалланиш масалаларини ҳал қилишда жуда муҳим аҳамиятга эга. Масалан, Ei^{2+} (ион радиуси 0,124 нм) BaSO_4 билан (барий иони радиуси 0,143 нм) чўкиндисидан ва бундан европийни ажратиб олишда қўлланиш мумкинлиги аниқланди. Даврий система марказидаги элементларни И. П. Алимарин ўрганиб, ҳақиқатдан ҳам аналоглар фақатгина горизонталдаги Zr—Nb—Mo ёки Hf—Ta—W ларда кузатилаётган, балки диагональ бўйича Ti—Nb—W да ҳам кузатилишини кўрсатиб берди. Элементларнинг аналитик кимё хоссаларининг ўхшашлигини манфий ва мусбат томонлари ҳам бўлади. Бирикмадаги хоссалари бўйича бир-бирига яқин бўлган элементларни аниқлаш аналитика соҳасининг мураккаб вазифаси ҳисобланади. Бу, айнан уларни аналитик кимё хусусиятларининг яқинлигидан бўлади. Масалан, спектрофотометрик усулда ниобийни тиоцианит билан аниқлашга Mo , W , Ti ва бошқа элементлар ҳалақит берса, уни водород пероксид билан аниқлашда эса Ti

ва W халакит беради. Анализ учун бундай аралашмаларнинг хоссаларида унча катта фарк килмайдиган моддалардан фойдаланилади.

Даврий системанинг кўшни каторларида элементларнинг аналитик-кимёвий хоссаларида ўхшашлик бўлиши янги анализ усулини топиш ва ишлаб чиқишга имкон беради. Масалан, MO (V) тиоцианат билан рангли реакция бериши маълум эди. Даврий системадаги Nb(V) кўшни элемент каби тиоцианат билан бирикма беришини кутиш мумкин эди. Тажиба йўли бунга оклади ва тиоцианат усули билан ниобийни фотометрик аниқлаш усули ишлаб чиқилди. Бу усул ҳозирги даврда ҳам кенг қўлланилмоқда. Шунга ўхшаш мисолларни тантал ва протактиний ҳамда кўпгина бошқа элементларда учратиш мумкин. Даврий қонунга биноан шунга ўхшаш хоссалар, фақатгина айнан кислота-асосли бирикиши, комплекс ҳосил қилиш, чўктириш ва ҳоказоларда намоён бўлмай, балки кимёвий-аналитик аҳамиятга эга бўлган жараёнларда ҳам намоён бўлади. Уларнинг турли эритувчилар билан экстракцияланиши, хроматографик колонкаларда бўлиши аҳамиятли ҳисобланади.

Ҳозирги замон фанида муҳим аҳамиятга эга бўлган трансурани элементларини синтез қилиш ва унинг хоссаларини ўрганиш соҳаларида ҳам аналитик кимё ўзининг катта ҳиссасини қўшди. Трансурани элементларининг кимёвий хоссаларини олдиндан айтиб бериш, даврий системанинг эски системасига нисбатан анча мураккаб бўлди. Чунки янги элементларни гуруҳларга таксимланиши ҳақида ҳеч қандай маълумот йўқ эди. Кейинчалик янада чуқурлашди, бунга сабаб, трансурани элементлар синтезига торий, протактиний ва уранлар даврий системани IV, V ва VI гуруҳларига гафний, тантал ва вольфрам кирар эди. Дастлабки биринчи трансурани элементи № 93 ренийнинг аналоги қаторига киритилиши, хато натижага олиб келди. Нептуний (№ 93) ва плутоний (№ 94) ларнинг кимёвий хоссалари, уларни рений ва осмийга эмас, балки уранга яқинлигини кўрсатади. Трансурани элементлари лантаноидлар аналоги эканлиги исботланди, чунки улар 5f қават билан тўлдирилган ва бинобарин Д. И. Менделеев даврий системаси еттинчи ва олтинчи гуруҳ элементларининг тузилиши, бир-бирига ўхшайди. Тартиб номери 90—103 бўлган актиноидлар 58—71 номерли лантаноидлардан кейин жойлашган. Актиниоид ва лантаноидлар ўзаро ўхшашлиги ион алмашиши хоссалари бўйича жуда ҳам яққол ифодаланади. Уч

валентли актиноид ва лантаноидларни хроматографик белгилари айнан ўхшаш эди. Ион алмашиниш усули ва маълум конуният ёрдамида барча транс кюри актиноидлари топилди. Ана шу усул асосида ҳаммаси бўлиб 17 атом синтез қилинган 101- менделевий элементини топиш ва шу асосида унинг кимёвий табиатини тасдиқлаш антика ҳисобланади. Актиниоид ва лантаноид хоссалари ўхшашлиги экстракция, биргалашиб чўкиш ва баъзи бир бошқа жараёнларда ҳам намоён бўлади. Лантаноидларни ажратишга мўлжалланган экстракция усули актиноидларни ажратиш олишга ҳам яроқли бўлиб чиқди.

Аналитик усулларга асосланган хусусиятлар билан Д. И. Менделеев даврий системасидаги элемент ўрнига қараб ҳам бошқа кўпгина хоссалар намоён қилинди. Гарчанд даврий система, нейтрал атомлар хоссалари асосида тузилган бўлса ҳам, у мураккаб системаларга, жумладан кўп атомлар ва эритмадаги комплекс ионлар ва газлар, турли агрегат ҳолатдаги координацияланган бирикмалар ва ҳоказоларга ҳам самарали ҳисобланади. Аммо бундай системалар учун аналитик хоссалар билан даврий конун орасидаги боғланиш анча мураккаб характерга эга бўлади, айрим ҳолларда у турли физикавий факторлар билан ниқобланади. Бундай факторларга ҳарорат, муҳит ва бошқа кимёвий соҳалар қиради. Шунини таъкидлаш керакки, кўпчилик элементлар (S, N, Mn, Cl, Br ва бошқалар) эритмада ҳар хил таркибли ионларни ҳосил қилади, бу эса кўпинча аналитик хусусиятларни даврий конун билан боғлашни қийинлаштиради. Шунга қарамай, даврий конун материалларни системалашда янги анализ усулларини излашда ва уларнинг хоссаларини олдиндан айтиб беришнинг мустақкам асосчиси бўлиб қолди.

1.6. Аналитик анализнинг умумий схемаси

Истаган анализни бажаришда қуйидаги асосий босқичларни кўрсатиш мумкин: 1) Саралаш ва намуналарни ўртача ҳолга келтириш ҳамда намуна тортимини олиш; 2) эритиш, парчалаш намуналари; 3) Таксимлаш (аникланувчи компонентни ажратиш) ва концентрлаш (концентрациясини ошириш); 4) Микдорини ўлчаш; 5) Анализ натижасини ҳисоблаш.

Бу ҳолатлар ҳар доим ҳам бир усулда қўлланавермайди. Айрим вақтларда намуналарни эритиш ёки компонентларни олдиндан ажратиш ва бўлиш зарур бўла-

вермайди. Бундай боскичлар масалан, металллар ва котишмаларни эмиссион спектроскопик ёки баъзи бир радиометрик усулларида анализ қилиш вақтида зарур бўлмайди.

Аналитик аниқлашнинг умумий схемасига усулни танлаш ва анализ йўлини асослаб бериш каби боскичларни киритишга ҳам амал қилиш керак бўлади. Аммо, бир-бирига мос келмайдиган кўпгина талаблар бу масалаларни умумлаштириб ҳал қилиш имкониятига тўсқинлик қилади. Анализ усулини танлаш кўп ҳолларда намунадаги аниқланувчи компонентни тахминий миқдори ҳамда ундаги қолдиққа боғлиқ бўлади. Шу билан бирга аниқлашдаги хатоликнинг катталиги, анализ бажариш тезлиги (вақти) керакли ускуналарнинг бўлиши ва бир қатор бошқа факторларни ҳам ҳисобга олишга боғлиқ бўлади.

Усулларни танлаш анализнинг аниқлик талаби, бажариш тезлиги ва тежамкорликка эътибор бериш керак.

Намунани ўртача ҳолга келтириш ва тартиб олиш. Кўпинча ишлаб чиқариш муассасаларида кимёвий анализга келтирилган хом ашёни, масалан, қандайдир маъданлар, қўшимча материаллар, ёнилғи ва ҳоказоларни ўртача таркибли ҳолга келтириш талаб қилинади. Анализ учун лабораторияга келтирилган намуна ҳақиқатан ҳам анализ қилинувчи материалнинг ўртача таркибини қайд қиладиган ишончли бўлиши керак. Анализ кенг маънода фақат анализга олинган модда таркибини, яъни намунанинг бошланғич туб моҳиятини ва таркибини ташкил қилган граммлар миқдори ёки грамм улушини кўрсатади. Газсимон ёки суюқ моддалардан ана шундай намуна олиш эса нисбатан кийин эмас, чунки улар одатда гомоген ҳолда бўлади. Айниқса, анализ қилинувчи материал қаттиқ ҳолда, йирик бўлақлар ёки ҳар хил катталиқда бўлса, у ҳолда бундай операцияларни бажариш анча мураккаб бўлади. Бундай катта ҳажмдаги анализ қилинувчи намунадан ишончли намуна олиш учун йўл қўйилган хатоликни энг оз миқдорга келтиришга мўлжалланган усуллар ишлаб чиқарилган. Бу усуллар қонун бўйича махсус аналитик ГОСТга ёки намуна олиш учун алоҳида кўрсатмани ўз ичига олади. Бундай материаллардан ишончли намуна олишнинг кенг тарқалган йўлларида бири бир хил таркибли моддани анализ қилинувчи материалнинг турли узлуксиз тартибда олиш ҳисобланади.

Лабораторияга келтирилган ишончли намуна нисбатан

катта массага эга бўлади. Уни махсус тегирмонда ёки бошқа йўл билан майдаланади, ҳамда квартования усули билан намуна олувчи автоматдан фойдаланиб ўртача намуна олинади. Намунани саралаш вақтида уни квадрат ҳолида ёйилади ва диагональ кўринишда тўрт учбурчакка бўлинади. Иккита қарама-қарши томони ташлаб юборилади, бошқа икки бўлаги эса бирлаштирилади, майдаланади ва қайтадан квадрат ҳолга, яъни тўрт қисмга бўлинади ва икки қарама-қарши томони ташлаб юборилади. Шундай қилиб, материалнинг кўринишига қараб бир неча ўн граммдан 1 килограммгача бўлган ўртача намуна майдаланади, эланади ва оғзи шлифли зич идишга солинади. Намунани анализга олишдан олдин уни бир қисми агат ҳовончада қайта майдаланади. Металл ҳолдаги нусхадан намуна олишда ундан станокда ун ёки қиринди ҳосил қилинади ва ҳоказо. Анализ олишнинг яна бошқа усуллари ҳам бор.

Ўртача намуна олишга алоҳида аҳамият бериш керак, агар улар тасодифий таркибли намунадан иборат бўлса, у ҳолда анализ натижаси ўз қийматини йўқотади. В. Ф. Гиллебранд, Г. Э. Лендални «Анорганик анализ бўйича амалий кўлланма» фундаментал китоби ва бошқаларнинг тасдиқланишича анализга олинadиган модда нусхаси баъзан анализни бажаришга нисбатан энг муҳим операция ҳисобланади. Масалан, бошланғич хомашё компоненти ҳақида нотўғри ёки тўлиқ бўлмаган ахборот намунани нотўғри олиш ҳисобига олинган натижалар хато технологик жараёнлар бирмунча қийинчиликлар туғдириши мумкин.

Тайёрланган ўртача нусхадан одатда аналитик тарозида анализ учун аниқ тортим олинади. Унинг учун намунадаги аниқланувчи модда миқдори ва миқдорий анализга қўлланиладиган усулнинг ҳам характерини ҳисобга олиш керак. Жараён масалан, гравиметрик усулда бажариш керак бўлса, анализга олинadиган намунани шундай ҳисоблаш керакки, чўғлатилган чўкма массаси 0,05..0,3 г оралиғида бўлсин. Массаси камайтирилса, тортиш вақтида йўл қўйилган нисбий хатолик ҳам сезиларли миқёсда ортади, чўкма массасининг катта бўлишини ҳисобга олинмаса, анализни бажариш вақти чўзилиши мумкин. Тайёрланган аналитик натижаларни қайд қилишда тортим массаси ёки одатда уни ҳисоблаш йўли кўрсатилади. Одатда, ҳавода қуритилган, гигроскопик бўлмаган намуналарни тортиш унчалик эҳтиёткорлик-

ни талаб қилмайди. Тортиш вақтида модда гигроскопик бўлса, намунани олиш чоралари аналитик ёзувларда қайд қилинади.

Намунани парчалаш (очиш), эритиш. Бундай операцияни бажаришда намунанинг барча компонентларини эритма ҳолига айлантиришга ҳаракат қилинади ва қиздириш ёки эритиш билан боғлиқ бўлган операцияларда унинг йўқолишига йўл қўймаслик керак. Қаттиқ модда тортимини эритиш учун кўпинча кум ёки сув ҳаммомида қиздириш йўли билан минерал кислоталарда ишланади. Кўпинча кислоталар аралашмаси, масалан, подшо ароғи (концентранган нитрат ва хлорид кислоталар аралашмаси) ёки кислотани оксидловчи билан (водород пероксид, бром) ёки (камдан-кам) кислоталарни қайтарувчилар билан аралашмаси қўлланилади. Агар намунадаги асосий компонентлар тахминан маълум бўлса, эритувчи тайёрлаш осонлашади. Кўпчилик сульфидли маъданлар хлорид кислотада қиздириш билан ишланади, сўнг нитрат ва хлорид кислотада яна янги порция қўшилади. Намунани парчалашни сульфат кислотада иситиш билан тугатилади. Маъдан таркибидаги қўрғошин, мис ва бошқа металлларни аниқлашда шу усулдан фойдаланилади. Агарда олтингургурт аниқланиши керак бўлса, у ҳолда намуна тутовчи нитрат кислота билан, айрим вақтда сульфидни сульфатгача оксидлаш учун бром қўшиб ишланади. Бунда олтингургуртни водород сульфид ҳолда йўқолишига йўл қўймаслик керак.

Сурьма, арсен, германий ва бошқа баъзи бир элементларни аниқлашда намунани дастлабки хлорид кислота билан ишлашдан воз кечиш керак, умуман хлорид кислотали эритмани иситиш керак эмас. Агар бу элементларни иситмасдан бажариш мумкин бўлмаса, у ҳолда тескари совитгич орқали хлоридлар учувчанлигининг олди олинади ва хатоликка йўл қўйилмайди.

Эритишда кислоталарни қайтарувчилик хоссасидан камдан-кам фойдаланилади. Бунга характерли мисол қилиб пиролюзит MnO_2 ва бошқа оксидланган маъданларни хлорид кислотада эритиш ҳисобланади. Шундай вақтларда пиролюзит тортими эркин хлорид ажралиб бўлгунга қадар хлорид кислота билан ишланади.

Намуна таркибида органик моддалар ва энг асосийси табиий чикиндиларнинг бўлиши кўпинча аорганик моддалар анализини қийинлаштиради. Чунки органик моддалар аниқланаётган полимер билан комплекслар ҳосил қилиши

мумкин, булар эса чўкма вужудга келишига қаршилиқ кўрсатиши ёки бошқа аналитик усуллар самарасини камайтириши мумкин. Шундай қилиб, аналитик олиб бориш учун намунадаги органик жисмларни бутунлай парчалаш керак бўлади. Парчалаш «Қурук» ёки «Хўл» усул орқали олиб борилади. «Қурук» усулга намуна юқори хароратдаги газ алангасида, ёки муфель печида, найсимон печдан тоқли кислородда ёки кисилган «бомбада» парчалашлар қиради. «Хўл» усул билан намуна узок вақтгача концентранган нитрат кислота ёки нитрат кислотанинг сульфат кислота билан аралашмаси, баъзида оксидловчи (хлорат, перманганат ва бошқа)лар билан парчаланати.

Баъзи бир материалларни, масалан, турли тоғ жинслари, алангага чидамли ва ҳоказо. Моддаларни парчалаш учун эритувчи билан ишлаш етарли бўлмайди. Бундай ҳолларда намуна аниқлашда турли эритувчилар билан қиздириб суюлтирилади. Эритувчилар сифатида ишқорий металл бирикмалари — уларнинг карбонатлари, боратлари, пероксидлари ва бошқалар (ишқорли қиздириш) ёки гидрофосфатлар, пиросульфатлар ва ҳоказолар (кислотали қиздириш) ишлатилади. Қиздириб суюлтиришда одатда, анализ қилинувчи модда парчаланиб кўпинча компонентлар ҳаво кислороди билан оксидланади ҳам. Оксидлаш таъсирини кучайтириш учун баъзан унга нитратлар, хлоратлар ёки бошқа оксидловчилар қўшилади. Қиздириб суюклантирилгандан кейинги масса сувда ёки суюлтирилган минерал кислоталарда осонгина эрийди.

Эритувчини танлаш анализ қилинадиган модда таркибига ҳам боғлиқ. Силикат, фосфат ва бошқа оксидланган минераллар одатда, натрий карбонат ёки натрий, калий карбонат аралашмалари билан суюлтирилади. Танталат, ниобатлар ёки кўпгина бошқа оксидларни пиросульфатлар билан суюлтирилади ва ҳоказо. Бошқа эритувчилар ҳам қўлланилади. Баъзан кўрғошнинг оксиди ёки карбонатлари, асосли висмут нитрат, борат кислоталари билан ҳам суюлтириш самарали натижа беради ва ҳоказо. Баъзида намуна очиш учун мураккаб усуллардан ҳам фойдаланилади; дастлаб олинган намуна қиздириш йўли билан кислотали усулда ишланади, сўнгра эримай қолган қолдиқ тегишли эритувчи билан қиздириб суюлтирилади.

Ажратиш. Ажратиш усули аниқланадиган ва ҳалакит берувчи модда хоссаси, ҳамда анализ учун, яъни гравиметрик, титриметрик ёки бирор бошқа усулларни

танлашга ҳам боғлиқ. Амалий ишларда кимёвий, физикавий ва физик-кимёвий усуллардан фойдаланиб ажратилади. Кимёвий усулга модда эрувчанлигининг ҳар хил бўлишига қараб чўктириш усули, физикавий усулга — ҳайдаш, сублиматлаш, суюклантириш, физик-кимёвий усулга — экстракция, ион алмашилиш, хроматография ва бошқа усуллар киради. Кейинчалик бу усуллар анча тўлиқроқ кўриб чиқилади.

Микдорий ўлчаш. Микдорий ўлчашда аналитик сигнал интенсивлиги, яъни анализ қилинувчи модда компонент микдори билан унинг хоссасини ўзаро боғлиқлиги аниқланади. Гравиметрик анализда аналитик сигнал интенсивлиги қуритилган ёки чўғлатилган чўкма массаси, титриметрик анализда реакцияга сарфланган эритма ҳажми, фотометрик усулда — эритма рангининг интенсивлиги, (оптик зичлик) ва ҳоказо ҳисобланади. Намунадаги компонент микдори тенглама бўйича ҳисобланади. Боғланиш тенгламасидан олинган натижа орқали намунадаги анализ қилинувчи элемент микдори қуйидаги тенглама бўйича ўлчанади:

$$P = f(c)$$

бунда P — аналитик сигнал интенсивлиги; c — концентрация.

Функционал боғлиқнинг кўриниши асосан аналитик сигнал хусусияти билан аниқланади. Боғлиқлик чизикли, логарифмли ва ҳоказо кўринишларда ҳам бўлиши мумкин. Боғлиқлик тенграмаси сифатида назарий асосланган нисбат ва эмпирик усулда топилган сигнал интенсивлиги билан концентрация оралиғидаги боғлиқлик ишлатилиши мумкин.

Анализ натижаларини ҳисоблаш. Бу анализнинг охири босқичи ҳисобланади. Анализ натижаларини ҳисоблаш унча мураккаб бўлмаган формулалардан фойдаланишга асосланади, одатда у катъий муайян қийинчиликлар келтирмайди. Шунга қарамай, бу босқич жуда ҳам эҳтиёткорликка катта эътибор беришни талаб қилади; ҳисоблашларда йўл қўйилган хатолик анализни эътиборсиз ва нотўғри бажариш худди шундай нотўғри натижага олиб келади.

Кейинги бобларда бу масалани анча тўлиқ кўриб ўтилади.

Кимёвий реакциялар, жумладан, гравиметрик, титрометрик ва кўпинча, физик-кимёвий анализ усуллари эритмада боради. Бу реакция кислота — асосли, бирикиш, комплекс ҳосил бўлиш, кам эрувчи бирикмаларни чўктириш ва ҳоказолардир. Асосан реакция йўналишини бошқариш қонунияти кимёвий (гравиметрик ва титрометрик) ва баъзи бир физик-кимёвий анализ усулларининг назарий қисмини ташкил этади. Шу сабабли аналитик кимёнинг назарий асосини изохлаш, эритмадаги жараёни кўриб чиқишдан бошланади.

Оптик ва бошқа физик-кимё анализ усулларининг назарий асослари кейинроқ кўриб ўтилади.

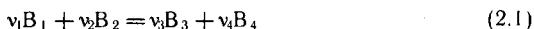
2- б о б

ЭРИТМАДАГИ РЕАКЦИЯЛАРНИНГ УМУМИЙ ХАРАКТЕРИСТИКАСИ

2.1. Асосий тушунчалар

Ҳар бир кимёвий реакцияни икки нуктаи назардан: термодинамик ва кинетик бўйича характерланади. Термодинамика нуктаи назардан реакция мувозанатда бўлиши билан характерланади, бундай системада айни ҳарорат ва бошқа ташки шароит доимийлигида реакцияда иштирок этувчи компонентларнинг мувозанат концентрациялари қарор топади. Кинетика — кимёвий реакция йўналиши тезлигини характерлайди. Унинг тезлиги мувозанат ҳолатига яқин бўлади. Аналитик кимёдаги кўпчилик реакциялар эритмада катта тезлик билан боради ва кимёвий мувозанат тезда қарор топади.

Кимёвий реакция тенгламасини умумий ҳолда қуйидаги кўринишда келтириш мумкин:



бунда, ν — стехиометрик коэффициент; V_1 ва V_2 — бошланғич маҳсулот; V_3 ва V_4 — реакция маҳсулоти.

Эриган модда билан эритувчи ўзаро таъсирлашuvi жараёнида мувозанат ҳолатга келса, у ҳолда эритмада мувозанат концентрация қарор топади. Ўзгармас ҳарорат ва босимда вақт ўтиши билан мувозанат концентрацияси узок вақтгача ўзгармайди. Модданинг мувозанатли концентрацияси унинг умумий ва бошланғич концентрациясигача, ҳамда кимёвий реакция йўналиши учун сарфланган модда ёки мувозанати қарор топгунга қадар бўлган реакцияга боғлиқ бўлади. Модданинг эритмадаги умумий концентрацияси, одатда c^0 , мувозанат концентрация c ёки кўпинча мувозанат концентрация симболи сифатида модда формуласини билдирувчи квадрат қавс [] дан фойдаланилади ва бу модда формуласини ифодалайди. Агар, масалан, c_B^0 — В модданинг бошланғич концентрацияси бўлса, у ҳолда унинг мувозанат концентрацияси c_B ёки В бўлади. Эритмадаги В модданинг барча шакллари ўртасида мувозанат қарор топади. Барча мувозанат шакллар йиғиндиси эритмадаги В модданинг умумий концентрациясига тенг бўлади. Масалан, H_2S эритмасида мувозанат эритмадаги H_2S молекуласи ҳамда HS^- ва S^{2-} ионлари ўртасида қарор топади. Бинобарин:

$$c_{H_2S}^0 = [H_2S] + [HS^-] + [S^{2-}] \quad (2.2)$$

Бундай (2.2) типли нисбатларни материал баланс тенгламаси дейилади. Шу каби эритмада шартли электронейтраллик кузатилади:

$$\sum c_i z_i = 0$$

Унда c_i — ион концентрацияси; z_i — унинг заряди.

Эритилган модда концентрацияси турли бирликда ифодаланиши мумкин: бир литр эритмадаги (моль/л), 1 литр эритмада эриган модданинг граммлар сони (г/л), 100 г эритмадаги эриган модданинг граммлар сони (масса улуши ёки процент миқдори) ва х.к. Модда миқдорининг асосий бирлиги СИ моль ҳисобланади.

Моль — 0,012 кг углерод-12 таркибида бўлган реал ёки шартли атом заррачалар миқдоридир.

Реал заррача деганда атом, ион, молекула, радикал электронлар ва ҳоказоларни ҳамда шартли заррача деганда — масалан, $1/2 H_2SO_4$ $1/5 KMnO_4$ ва ҳоказоларни тушунмоқ керак. Модда миқдорини моль бирлик билан

ифодалашда унинг қандай заррача эканлиги аниқ кўрсатилиши керак.

Моляр концентрация $c(X)$ — модда микдори (X) мольни эритма ҳажмига нисбатидир. СИ бўйича асосий бирлик моляр концентрация моль/м³, амалда тавсия этиладиган бирлик эса моль/дм³ ёки моль/л ҳисобланади.

«Моляр концентрация» термини истаган заррача концентрациясига тадбиқ этилади, масалан, молекула моляр концентрацияси, ионлар моляр концентрацияси ва ҳоказо. Масалан, $c(\text{HCl}) = 0,1$ моль/л, $c(\text{H}^+) = 1 \cdot 10^{-5}$ моль/л. «Молярлик» терминини ишлатиш тавсия этилмайди. Аммо «молярлик» термини сақланиб қолади.

Реакция (2.1) ни термодинамик характерлаш мувозанат константи ҳисобланади:

$$K^0 = \frac{a_{B_3}^{v_3} a_{B_4}^{v_4}}{a_{B_1}^{v_1} a_{B_2}^{v_2}} \quad (2.3)$$

бунда, a — реакцияда қатнашувчиларнинг активлиги.

Ўзгармас ҳарорат ва босимда мувозанат константаси доимий бўлиб, реакцияга иштирок этувчи компонентлар концентрациясига боғлиқ бўлмайди. Бинобарин, мувозанат константаси сон қиймати қанча катта бўлса, кимёвий реакция мувозанати шунча ўнгга қўп силжиган бўлади, яъни реакция маҳсулоти ҳосил бўлиш томонига силжийди.

Активлик модда концентрацияси (C) билан қуйидагича боғланади.

$$a = \gamma c, \quad (2.4)$$

унда γ — активлик коэффициентини.

(2.4) ҳисобга олган ҳолда (2.3) тенгламанинг кўриниши:

$$K^0 = \frac{c_{B_3}^{v_3} c_{B_4}^{v_4}}{c_{B_1}^{v_1} c_{B_2}^{v_2}} \cdot \frac{\gamma_{B_3}^{v_3} \gamma_{B_4}^{v_4}}{\gamma_{B_1}^{v_1} \gamma_{B_2}^{v_2}} = K_1 \frac{\gamma_{B_3}^{v_3} \gamma_{B_4}^{v_4}}{\gamma_{B_1}^{v_1} \gamma_{B_2}^{v_2}} = K \Pi_\gamma \quad (2.5)$$

бунда Π_γ орқали активлик коэффициентининг кўпайтмаси ифодаланган.

$$K^0 = \frac{c_{B_3}^{v_3} c_{B_4}^{v_4}}{c_{B_1}^{v_1} c_{B_2}^{v_2}}$$

К — катталик концентрацион ёки стехио метрик мувозанат константаси бўлиб, мувозанат константаси ифодасига активлик эмас, балки моль/л билан белгиланган модда концентрацияси киришини эътиборга олинади.

Активлик коэффиценти γ реал эритмалар идеаллигини, яъни уларнинг хоссаларини идеал эритма хоссасидан четга чиқишини очиб беради ва характерлайди. Эриган модда концентрацияси камайиши билан унинг активлик коэффиценти бирга яқинлашади ва жуда суюлтирилган эритмаларда $\gamma = 1$ га тенг бўлади.

$$a = c. \quad c \rightarrow 0 \text{ бўлади.}$$

Активлик коэффицентларини назарий ҳисоблаш реал эритма хоссаларини идеалдан четга чиқишини кўрсатувчи табиий кучларни очиб ташлашга асосланган. Ионларни активлик коэффицентини ҳисоблаш учун Дебай-Хюккел назарияси қўлланилади. Бу назария бўйича ион эритмада зарядланган заррача ҳолда бўлиб, асосан унинг атрофини қарама-қарши зарядланган ионлар атмосфера си ўраган бўлиб электростатик (кулонов) характерга эга деб қаралади. Активлик коэффиценти ион заряди ва *ионлар атмосфера* параметрига, яъни унинг ўлчами ва зичлигига боғлиқ бўлади. Ионлар атмосфера параметри эритма ион кучи J билан аниқланади. Бу эритмадаги мавжуд бўлган барча ионлар концентрациясининг заряд кўпайтмаси йиғиндиси ярмига тенг:

$$J = 1/2 \sum c_i z_i^2 \quad (2.6)$$

Бу назарияга асосан активлик коэффицентини ҳисоблаш ифодаси олинган. Суюлтирилган эритмаларда ($J \ll \ll 10^{-3}$) ион активлик коэффиценти Дебайнинг тўйинган қонуни бўйича ҳисобланади:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 J^{1/2} \quad (2.7)$$

унда, A — назарий ҳисобланган катталик;

U ҳарорат, эритувчининг диэлектрик ўтказувчанлиги ва унинг баъзи бир бошқа хоссаларига боғлиқ бўлади. Сувли эритмаларда ва 25°C да $A = 0,50 \%$, ўртача концентрацияли эритмаларда ($J = 0,5 \dots 0,8$) ион активлик коэффицент Дебай-Хюккел назариясига асосланган Де вис т е н г л а м а с и бўйича ҳисобланиши мумкин:

$$\lg \gamma_i = -A z_i^2 \left(\frac{J^{1.2}}{1 + J^{1.2}} - 0,21 \right) \quad (2.8)$$

(2.8) тенгламанинг камчиликларидан бири шундан иборатки, тенгламага биноан электролит бўлмаган моддаларни активлик коэффициенти ион кучларининг барча қийматларида ҳам (агар $z_i^2=0$ бўлса у ҳолда $lg\gamma = = O\bar{V}a\gamma = 1$) бирга тенг бўлади, бу электролитлар таъсирида электронейтрал моддалар эрувчанлигининг ўзгаришига олиб келади. Аммо кўпчилик аналитик кимёвий ҳисоблашларда бу муҳим аҳамиятга эга эмас, чунки нозлектролитлар активлик коэффициенти одатда бирга тенг деб қабул қилинади. Суюлтирилган эритмалар учун бу катъий бажарилади.

(2.3) тенглама орқали аниқланувчи термодинамик мувозанат константаси эритма концентрацияси ёки унда бирор бир бошқа эриган модда бўлишига боғлиқ бўлмайди. Агар (2.5) ифодасидаги активлик коэффициентининг кўпайтмаси P_γ доимий бўлиб қолса, у ҳолда концентрацион мувозанат константа K ҳам доимий бўлиб қолади, гарчанд унинг сон қиймати K^0 катталигига тўғри келмаса ҳам. Чунки активлик коэффициентининг кўпайтмаси бирга тўғри келмаслиги ҳам мумкин. Активлик коэффициенти эритма ион кучига боғлиқ бўлади, шу сабабли ўзгармас ион кучи бўлганда концентрланган мувозанат константа ҳам ўзгармас бўлиб қолади. Бу муҳим амалий аҳамиятга эга, чунки электролит эритмаларининг мувозанати таъсирланувчи заррачалар активлиги эмас, балки концентрациялари бўйича ҳисоблашга имкон беради.

Концентрацион ва термодинамик мувозанат константани бир-бирига боғловчи ва ион кучини ҳисобга олувчи тенглама (2.5) ни логарифмлаб ҳамда олинган натижани (2.8) ифода билан бирга қўшиш натижасида олиш мумкин:

$$\lg K^0 = \lg K + v_3 \lg v_3 + v_4 \lg v_4 - v_1 \lg v_1 - v_2 \lg v_2 \quad (2.9)$$

(2.9) ифодани тенглама (2.8) га қўямиз ва бироз ихчамлаштиргандан сўнг қуйидаги:

$$\lg K^0 = \lg K + A (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2 - v_1 z_1^2 - v_2 z_2^2) \left(\frac{J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} - 0,21 \right) \quad (2.10)$$

тенгламага олинади.

(Бунда γ ва z лар B_n индекс ўрнига соддалаштириш учун n индекси қўйилган).

Биринчи кавсдаги ифодани $\Delta v z^2$ билан белгилаймиз:

$$\Delta v z^2 = (v_3 z_3^2 + v_4 z_4^2 - v_1 z_1^2 - v_2 z_2^2)$$

ва уни (2.10) тенглама кўямиз:

$$\lg K^0 = \lg K - A \Delta v z^2 \left(\frac{J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} - 0,21 \right)$$

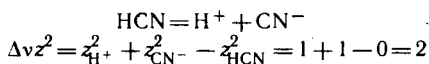
ёки

$$\lg K = \lg K^0 + A \Delta v z^2 \left(\frac{J^{1/2}}{1 + J^{1/2}} - 0,21 \right) \quad (2.11)$$

(2.11) тенглама ион кучини концентрацион мувозанат константаси характериға кўпайтма $\Delta v z^2$ таъсири билан аниқланишини кўрсатади. $\Delta v z^2 > 0$ бўлганда ион кучи ортиши билан мувозанат константаси ҳам ортади, $\Delta v z^2 < 0$ да эса камаяди, ҳамда $\Delta v z^2 = 0$ да эса ион кучиға боғлиқ бўлмай қолади.

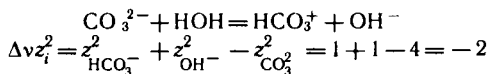
Бир нечта мисолларни кўриб чиқамиз:

1. Кучсиз кислоталарнинг диссоциланиши



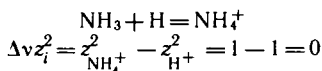
Кислотанинг диссоциланиш константаси ион кучининг ортиши билан кўпаяди. Кислота кучининг электролитлар иштирокида ортиши туз эффекти* деган ном олди.

2. Кучсиз асоснинг диссоциланиши:



Бу жараённинг мувозанат константаси ион кучининг ортиши билан камаяди.

3. Кучсиз асоснинг протонланиши:



Изозаряд деб аталувчи реакция ($\Delta v z_i^2 = 0$) нинг мувозанат константаси ион кучиға реакция константи $\Delta v z_i^2 \neq 0$ га нисбатан анча кам боғлиқ бўлади.

* «Туз эффекти» терминини кенгрок қўллаш имкони бор. Бу термин реакция катнашчиларининг активлик коэффициентини бирдан фарк қилиш эффектини эътиборға олиш кераклигини кўрсатади (кислота кучини ортиши, кам эрувчи бирикмаларнинг эрувчанлигини ортиши ва х.к.)

Реал электролит эритмалар мувозанатини ҳисоблашга қатъиян ёндошишни, фақат ион кучи катталигини эмас, балки ион кучини яратувчи ёки ушлаб турувчи электролитлар табиатини ҳам эътиборга олиш кераклигини кўрсатади. Буларни фон берувчи ёки ушлаб турувчи ёки айрим ҳолда индефферент ёки бегона электролитлар деб аталади. Айниқса электролит фони ион кучини бирдан катта бўлгандаги ораликда эритма мувозанат ҳолатига сезиларли таъсир қилади. Ионларнинг кучлари жуда ҳам катта аҳамиятга эга бўлган ҳолатлари, бу дарсликда кўрилмайди.

Эритмада аналитик реакция йўналишлари кўпинча мураккаблашиб, бир ёки бир неча асосий жараён иштирокчилари реакцияда иштирок этувчилар билан таъсирлашади. Бу катионни буфер эритма компоненти билан, кучсиз кислота анионини протон билан ва ҳ.к. бирикиш реакциялари бўлиши мумкин. Бундай ҳолда эритма мувозанатини ҳисоблаш учун шартли мувозанат константалари деб аталувчи катталикдан фойдаланиш қулай, унга қандайдир компонент концентрациясини ёки эритма компонентини, масалан, рН доимийлиги боғликлигини қайд қилмоқ керак. Шартли мувозанат константаси концентрацион ёки термодинамик муносабатлар билан боғланган. Шартли мувозанат константасини амалда қўллашни кейинчалик кўрилади.

2.2. Мувозанат константаларнинг ҳароратга боғлиқлиги

Мувозанат константага ҳароратнинг таъсирини умумий ҳолда аниқ ва қатъий термодинамик муносабат асосида ёзиш мумкин. Мувозанат константанинг ҳароратга боғлиқлиги «изобар» тенглама асосида ифодаланadi. (изобар номи дифференциаллашда босимни доимийлик шароитини кўрсатади):

$$\frac{d \ln K}{dT} = \frac{\Delta H}{RT^2} \quad (2.12)$$

бунда $\ln K$ — мувозанат константа K нинг натурал логарифми; ΔH — энтальпиянинг реакция натижасида ўзгариши (реакция иссиқлик эффекти); R — универсал газ доимийлиги; T — мутоқ ҳарорат. Эндотермик реакция учун ΔH мусбат, экзотермик реакция учун эса манфий бўлади.