

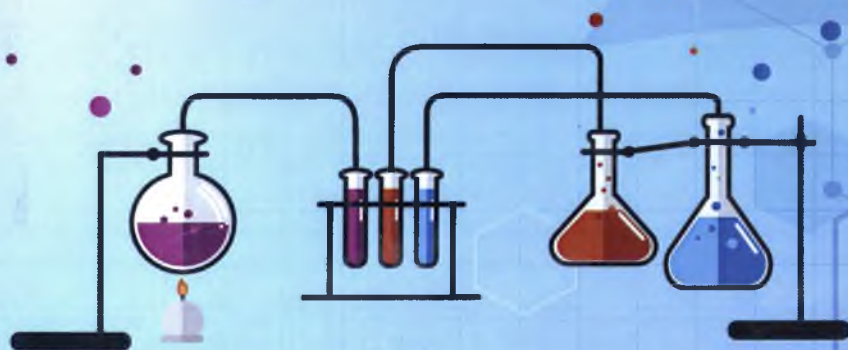
24.4 Ya 73

M 74

M.S. MIRKOMILOVA

ANALITIK, FIZIKAVIY VA KOLLOID KIMYO

(Analitik kimyo. Optik analiz usullari)



CH000035887

24.4/273

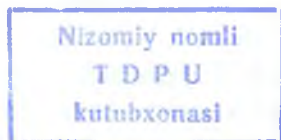
M.S. MIRKOMILOVA

M 74

ANALITIK, FIZIKAVIY KOLLOID KIMYO

(Analitik kimyo. Optik analiz usullari)

*O'zbekiston Respublikasi Oliy va o'rta maxsus ta'lim vazirligi
tomonidan o'quv qo'llanma sifatida tavsiya etilgan*



Y-8607/1

UO‘K: 543(075.8)

KBK 24.4я7

M55

M55 M.S. Mirkomilova. Analitik, fizikaviy va kolloid kimyo. (Analltik kimyo. Optik analiz usullari). –T.: «Fan va texnologiya», 2019, 240 bet.

ISBN 978–9943–6152–8–1

O‘quv qo‘llanma analitik kimyo, fizik-kimyoviy tahlil usullarini qisqacha nazariy asoslari, zamonaviy asboblarni yordamida tekshirish usullarining tarkibi va tuzilishi to‘g‘risida to‘liq xulosa qilishga imkon beradi. Shuningdek, moddalarni qo‘shimcha tahlil qilishda gaz va yuqori samarali suyuqlik xromotografik usullari keng yoritilgan.

O‘quv qo‘llanmada analitik kimyo nazariy asoslari va mexanizmlari yoritilgan bo‘lib, u 300000 – bakalavriyat ta‘lim yo‘nalishining «Analitik kimyo, fizik-kimyoviy optik analiz usullari» fanidan o‘quv qo‘llanma sifatida taklif etilgan.

UO‘K: 543(075.8)

KBK 24.4я7

Taqrizchilar:

U.M.Turdialiyev – t.f.d.;

A.Sh.Giyasov – k.f.n., dotsent.

ISBN 978–9943–6152–8–1

© «Fan va texnologiya» nashriyoti, 2019.

SO‘Z BOSHI

Analitik kimyo kimyoviy analiz usullari haqidagi fan bo‘lib, oliy o‘quv yurtlarining kimyo va kimyoviy texnologiya fakultetlarining talabalari tomonidan o‘rganiladigan umumkimyoviy o‘quv fanlari ichida asosiylaridan biri hisoblanadi. Analitik kimyo insonning ishlab chiqarish faoliyati bilan bog‘langan. Binobarin, xomashyolar yoki mahsulotlar tarkibidagi asosiy komponentlar va qoldiqlar miqdori haqida ma‘lumotlarga ega bo‘lmasdan, metallurgiya, kimyo, dorishunoslik va boshqa sanoat tarmoqlarining texnologik jarayonlarini mohirona rivojlantirish hamda boshqarish mumkin emas.

Analitik kimyo yosh mutaxassislarni tayyorlash jarayonida muhim tarbiyaviy vazifani bajarishga hissa qo‘shadi, bo‘lajak kimyogarlarda boshqa kimyo fanlari va umumilmiy fanlar bilan birgalikda ilmiy materialistik dunyoqarashni shakllantirishga xizmat qiladi, shuningdek, maxsus bilimlarga mustahkam asos bo‘ladi.

Fizikaviy va fizik kimyoviy analiz usullarini o‘rganish hozirgi kunda ko‘pchilik texnika oliy o‘quv yurtlarining, ayniqsa injener-texnologlar tayyorlaydigan va ixtisosliklarning o‘quv dasturlaridan mustahkam o‘rin olgan. Analizning fizikaviy va fizik-kimyoviy usullari bir-birini to‘ldirib, analitik kimyo fanini tashkil etadi.

Ushbu qo‘llanma texnika oliy o‘quv yurtlarining talabalariga mo‘ljallangan bo‘lib, analizning fizik-kimyoviy, boshqacha aytganda instrumental usullarini o‘rganishga bag‘ishlangan. Ma‘lumki, darslikda asosiy e‘tibor fizik-kimyoviy analiz usullari nazariyasiga qaratilgan bo‘lib, bu nazariya fizika va kimyoning asosiy qonunlariga tayanadi. Shu bilan birga kitobda analiz usullarining amalda qo‘llanilish masalalari, ularning ahamiyati, imkoniyatlari haqida mukammal fikr yuritiladi.

Darslik asosan 4 bobdan tarkib topgan. Oldingi boblarda spektroskopik usullar berilgan bo'lib, unda atom va molekulyar spektroskopik analiz usullari bayon qilingan. Keyingi boblarda elektrokimyoviy usullar kimyoviy reaksiyalar bilan boradigan fizikaviy hodisalarni tekshirishga asoslangan usullar berilgan, xromatografik analiz usullariga bag'ishlangan.

Har qaysi bobniig oxirida materialni yanada chuqurroq o'zlashtirishga mo'ljallangan o'z-o'zini tekshirish uchun savollar berilgan.

Muallif qo'llanma qo'lyozmasini ko'rib chiqib, o'zlarining qimmatli maslahatlarini bergan professorlar Q.A.Ahmerov, S.M.Turobjonov, D.Yusupov, G.Raxmonberdiyevlarga shuningdek, darslikni diqqat etirof bilan tahrir qilgan muharrir ga ham o'z minnatdorchiligini bildiradi.

Muallif kitobning sifatini yanada yaxshilashta qaratilgan fikr-mulohazalarni mamnuniyat bilan qabul qiladi.

Muallif

I BOB

KIRISH

Analitik kimyo fani, uning ahamiyati

Analitik kimyo moddalar (yoki ularning aralashmalari)ning sifat va miqdoriy tarkibini tekshirish usullari haqidagi fandır.

Analitik kimyoning vazifasi analiz usullarini ishlab chiqish, ularni amalda qo'llash hamda analitik kimyo usullarining nazariy asoslarini keng iniqyosda o'rganishdan iboratdir. Yangidan–yangi prinsipial analiz usullarini izlash hamda hozirgi zamon fani va texnika yutuqlarini analitik maqsadlar uchun qo'llash analitik kimyoning muhim vazifasidir.

Analitik kimyo muhim nazariy va amaliy ahamiyatga ega. Deyarli barcha kimyo qonunlari analitik kimyo usullari yordamida topiladi. Turli moddalar, ma'danlar, minerallar, oy tuprog'i, uzoq sayyora va boshqa osmoni jismlarining tarkiblari analitik kimyo usullari orqali aniqlanadi.

Hozirgi zamonning biror-bir kimyoviy izlanishini, xoh u yangi modda olish bo'lsin yoki yangi texnologik tizim ishlab chiqilmasin, ishlab chiqarishni jadallashtirish yoki mahsulot sifatini oshirish bo'lmasin, baribir ularni analitik kimyo usullarini qo'llamasdan turib amalga oshirib bo'lmaydi.

Hozirgi zamon fan va texnikasining rivojini inson faoliyatining obyekti bo'lgan moddaning kimyoviy tarkibi haqidagi bilimlarisiz tassavur qilish qiyin. Geologlar tomonidan kashf qilingan minerallar va kimyogarlar tomonidan olingan yangi moddalar va materiallar birinchi galda o'zining kimyoviy tarkibi bilan ta'riflanadi. Xalq xo'jaligining barcha sohalarida tegishli texnologik jarayonlarni to'g'ri boshqarish uchun xom ashyo, oraliq moddalar va provard mahsulotlarning kimyoviy tarkibini aniq bilish talab etiladi.

Analitik kimyo geologiya, geokimyo, qishloq xo'jaligi, farmatsevtika, neft-kimyo sanoati, lak-bo'yoqchilik va xalq xo'jaligining boshqa ko'pgina sohalarida ham muhim ahamiyatga ega. O'zbekiston Respublikasi hududi tabiiy xomashyolarga boy bo'lgan mintaqada joylashgan. Mamlakatimiz yerosti boyliklarining zahiralari ko'rsatib o'tilgan: O'zbekistonda 2, 7 mingdan ziyod turli foydali qazilma va ma'dan bo'lgan istiqbolli joylar aniqlangan. Ular 100 ga yaqin mineral xomashyolar turlarini o'z ichiga oladi.

Oltin zahiralari bo'yicha Respublika dunyoda to'rtinchi o'rinda, uni qazib olish bo'yicha yettinchi o'rinda, mis zahirasi bo'yicha 10-11 o'rinda, uran zahirasi bo'yicha 7-8 o'rinda turadi. Hozirgi vaqtda 4 ta qimmatbaho metall konlari qidirib topilgan. Oltinning asosiy zahiralari Markaziy Qizilqumda joylashgan. Bu yerdagi zahira Respublikani dunyoda to'rtinchi o'ringa olib chiqdi. Muruntov koni dunyodagi gigant konlar qatoriga kiradi. Respublikada kumush konlari ham bor. Bular Navoiy va Namangan viloyatidagi "Oqtepa" konidir. O'zbekiston rangli metallar – mis, qo'rg'oshin, pyx, volfram va shu guruhga kiruvchi boshqa metallarning aniqlangan zahiralarga ega.

Mis rudalari bilan birga rangli metallarning 15 dan ortiq turi, chunonchi, oltin, kumush, molibden, kadmiy, indiy, tellur, selen, reniy, kobalt, nikel, osmiy va boshqalar ham qazib olinadi.

Rangli metallar zahiralari, asosan Olmaliq ruda maydonida jamlangan. "Qalmaqir" koni noyob konlardan bo'lib, u mis, molibden rudalarini qazib chiqarish bo'yicha chet eldagilardan ancha ustun turadi. Bu kon rudasi O'zbekistondagi eng yirik korxonalardan biri "Olmaliq kon-metallurgiya" kombinatida qayta ishlanib, rangli metallar olinadi.

O'zbekiston reniyning noyob zahiralarga ega (Olmaliq). Sanoatda reniydan aviatsiya va kosmik texnika uchun o'ta chidamli qotishmalar, elektron uskunalar, neftni parchalash uchun katalizatorlar ishlab chiqarishda foydalaniladi.

Respublika fosforitlarga boy. Hozirgi vaqtda Qizilqum fosforit kombinati qurilmoqda. Unda 2,7 million tonna fosforit konsentrati olinadi.

O'zbekistonda juda katta kaliy tuz konlari mavjud bo'lib, bular Qashqadaryo viloyatidagi Tubakat va Surxondaryodagi Xo'jaikon konlaridir.

Respublikamiz tosh tuzi konlariga boy beshta aniqlangan tosh tuzi konida taxminan 90 milliard tonna xom ashyo bor.

Hozirgi vaqtda Borsakelmas (Qoraqalpog'istonda) konining tuzlaridan soda ishlab chiqarish uchun xomashyo sifatida foydalanish ko'zda tutilmoqda. Qo'ng'irotda soda zavodi qurilib, ishga tushgan.

O'zbekiston hududida juda ko'p miqdorda neft, gaz, ko'mir, kaolin zahiralari bo'lib, ular mamlakatimizning iqtisodiy salohiyatini yuksaltirishda muhim xom ashyolar hisoblanadi.

Bu tabiiy boyliklardan xalq xo'jaligini iqtisodiy rivojlantirishda foydalanish yo'llarini amalga oshirish uchun analitik kimyoning analiz usullari alohida ahamiyat kasb etadi. Mamlakatimiz rudalaridan toza metallar ajratib olish sanoat uchun muhimdir. Analitik kimyoda toza moddalar deganda, ular tarkibidagi qo'shimchalarni zamonaviy usullar yordamida aniqlab bo'lmagan moddalar tushuniladi. Juda toza moddalar tarkibiga kiruvchi qo'shimchalarni analiz qilish atom, yarimo'tkazgich va metallurgiya sanoatlari amaliyotida qo'llaniladi.

Atom reaktorlarida qo'llaniladigan uran tarkibidagi qo'shimcha bo'lgan borning miqdori foizning yuz mingdan bir ulushidan ortmasligi; yarimo'tkazgich sifatida ishlatiladigan germaniy va kremniy tarkibidagi qo'shimchalar: fosfor, alyuminiy, temir va mis miqdorlari juda kam bo'lishi lozim.

Analitik kimyo atom energetikasida qo'llaniladigan yangi texnik resurslar, raketa qurilishi uchun issiqqa chidamli qotishmalar hamda elektronika uchun yarimo'tkazgich materiallar tayyorlash sohalarida yutuqlarga erishishda muhim hissa qo'shadi. Analitik kimyo bu sohalarini samarali analiz usullari bilan ta'minlabgina qolmay, balki ko'pgina yangi texnologik jarayonlarni yaratishga ham asos soldi.

O'zbekiston Respublikasida paxta, bug'doy yetishtirish qishloq xo'jaligining yetakchi tarmog'i bo'lganligi uchun, tuproq, o'g'it va boshqa preparatlarni analiz qilmasdan turib, qishloq

xo'jaligi ishlab chiqarishini jadallashtirib bo'lmaydi. Tuproq tarkibidagi mikroelementlar miqdorini analiz qilishi va hosilni oshirish uchun yetishmaydigan komponentlarni aniqlab berish alohida ahamiyatga ega.

O'zbekistonda noorganik mineral o'g'itlar, gerbitsidlar va pestitsidlarning qo'llanishi eng yuqori meyorlardan ham bir necha barobar ortiq edi. Ular tuproqni, daryo, ko'l, yer osti va ichimlik suvlarini ifloslantirdi. Tuproqning har xil sanoat chiqindilari va maishiy chiqindi ekanligi hammamizga ayondir. Atrof-muhitning ifloslanish darajasini tekshirib turish umumdavlat jamiyati bo'lib, u atmosfera iflosligi, tuproq, dengiz va chuchuk suvlarning tarkibini, ifloslanish darajasini kuzatib boradi. Chunki suv, atmosfera havosi tarkibidagi o'zgarishlarni aniqlamasdan, ularni tozalashga kirishib bo'lmaydi.

1.1. FIZIK-KIMYOVIY ANALIZ USULLARINING UMUMIY TAVSIFI (SINFLANISHI).

Fizik - kimyoviy analiz usullarining xususitlari va qo'llanilish sohalari

Texnikaning jadal rivojlanishi moddani tekshirish usullariga tobora yangi talablar qo'yilmoqda. Yaqin vaqtlarga qadar modda tarkibida 10^{-2} – 10^{-6} % gacha konsentratsiyada bo'ladigan qo'shimchalarni aniqlash bilan kifoya qilardi. Keyingi vaqtlarda atom materiallari sanoatining paydo bo'lishi va jadal rivojlanishi shuningdek, qattiq otashbardosh va boshqa maxsus po'lat hamda qotishmalar ishlab chiqarishning o'sishi analitik usullar sezgirligini 10^{-5} – 10^{-8} % gacha oshirishni talab qildi, chunki qo'shimchalarning shu darajadagi kam miqdorlari ham materiallar xossalari keskin o'zgartirish va ba'zi texnologik jarayonlar yo'nalishini buzishi mumkinligi aniqlandi.

Keyingi vaqtlarda, yarimo'tkazgichlar sanoatning rivojlanishi munosabati bilan moddalarni tozalik darajasiga va analiz usullarining sezgirligiga tobora katta talablar qo'yilmoqda.

Yaqin vaqtlarga qadar texnik mahsulotlar tarkibida 10^{-3} – 10^{-4} % miqdorda bo'ladigan qo'shimchalar e'tiborga olmasa ham bo'ladigan "asari" sifatida qaralar va begona moddalarning bunday miqdorlari sanoatda hamda ko'pchilik ilmiy-tadqiqot ishlarida asosiy moddani ishlatishga halaqit bermas edi. Hozirgi texnika uchun esa anchagina yuza moddalarni ishlatish talab etiladi. Masalan: polietilen olish uchun foydalaniluvchi etilenda qo'shimchalar (suv, kislorod) miqdori 10^{-4} % dan ortmasligi zarur, aks holda polietilenning unumi keskin pasayib ketadi.

Neft va gazni geokimyoviy qidirishlarda havodagi uglevodlarning 10^{-5} % gacha miqdorlari aniqlanadi. Polimetall konlarini gidrokimyoviy izlasli tabiiy suvning 1 litrida bor-yo'g'i bir necha mikrogramm, ya'ni 10^{-7} % konsentratsiyada mis, qo'rg'oshinlar borligini aniqlashga asoslangan.

Nihoyatda toza moddalarni ishlab chiqarish va ishlatishda moddaning asosiy massasini tashkil qiluvchi katta miqdordagi

elementlar ishtirokida ayrim elementlarning ultramikromiqdorlarini aniqlashga to'g'ri keladi. Masalan, yarimo'tkazgichli elektron asboblار tayyorlash uchun ishlatiladigan germaniy tarkibida qo'shimchalar miqdori 10^{-7} % dan oshmasligi kerak.

Fizik-kimyoviy analiz usullarida aniqlanuvchi komponentlarni moddaning boshqa tarkibiy qismlaridan ajratishga ko'pincha ehtiyoj bo'lmaydi, shuningdek indikatorlar ham ishlatilmaydi. Bu usullarning yana bir afzalligi ularning tezkorligi, nihoyatda sezuvchanligi va tanlovchanligidir. Bularning hammasi ishlab chiqarishni jadallashtirish, ish unumdorligini oshirish, mahsulot sifatini yaxshilash, texnologik jarayonlarni to'g'ri boshqarishda katta ahamiyatga ega.

Fizik-kimyoviy analiz usullarining yana bir muhim afzalligi analizni masofada o'tkazish imkoniyatidir. Misol tarzida Oy tuprog'ini lunoxod (oy yuruvchi) ichida o'rnatilgan rentgenoflyuoessent moslama vositasida bevosita tekshirishni, Venera (Zuhro) atmosferasini tekshirishni keltirish mumkin. Yer sharoitida yuqori radioaktivlikka ega bo'lgan zaharli moddalarni, shuningdek, katta chuqurlikdagi suvlarni tekshirishda hamda shunga o'xshash masalalarni yechishda masofadan analiz o'tkazish katta amaliy ahamiyatga ega.

Fizik-kimyoviy analiz usullaridan ishlab chiqarishni nazorat qilishda, ishlab chiqarish jarayonlarini nazorat qilishda va ilmiy tadqiqot ishlarini bajarishda keng foydalaniladi. Fizik-kimyoviy analiz usullarida ishlatiluvchi ko'pchilik asboblار analiz jarayonini yoki uning bosqichlarini avtomatlashtirish imkonini beradi. Bu usullarda tekshiriluvchi obyektlarning tarkibi haqidagi ma'lumotlarni EHM tomonidan qabul qilinuvchi elektr yoki optik signallar tarzida olish mumkin. Avtomatik gaz analizatorlari shaxtalardagi havo tarkibini nazorat qilib turadi. Metallurgiya sanoatida yuqori darajada avtomatlashtirilgan optik va rentgen kvantomerlari keng qo'llaniladi.

Ma'lumki kimyoviy jarayonlarni boshqarish avvalo qayta ishlanuvchi moddalar va reaksiya mahsulotlarining konsentratsiyalarini o'lchash hamda rostlash orqali amalga oshiriladi. Neftni qayta ishlash zavodlarida, polietilen, sintetik spirt ishlab

chiqaruvchi zavodlarda va boshqa kimyo korxonalarida analizatorlarning signallari elektron hisoblash mashinalariga yo'naltiriladi, ular berilgan programma bo'yicha barcha ishlab chiqarish jarayonlarini boshqaradi. Kimyoviy analiz amaliyotida avtomatlashtirilgan xromatograflar, spekrometrlar va boshqa analizatorlar mustahkam o'rin olgan. Chet ellarda avtomatik ravishda ishlaydigan yangi atom - adsorbsion va rentgen spektrometrlari, shuningdek robot laborantlar yaratilgan. Keyingi vaqtlarda namuna va reagentlarni suyuq tashuvchi oqimga kiritib ingichka naylar orqali detektorlarga uzatiladigan asboblari yaratilgan. Bular oqim - injeksion analizatorlar (OIA) deb yuritiladi.

Ba'zi fizik-kimyoviy usullarda tekshiriluvchi namunani parchalamay turib, analiz qilmadi (parchalamay tekshirish), bu esa sanoatning ayrim tarmoqlarida, tibbiyot, kriminalistikada va boshqalarda katta ahamiyatga ega. Parchalamay tekshirishni analizning rentgenoflyuoesent, radioaktivatsion va boshqa usullari yordamida bajarish mumkin.

Ko'pincha, aniqlanuvchi modda tekshiriluvchi namunaning hajmida emas, balki uning yuzasida qanday joylashganligini aniqlash katta amaliy ahamiyatga ega bo'ladi. Namunaning biror nuqtasida element aniqlanadigan bunday analiz *lokal analiz* deb ataladi. Lokal analiz metallshunoslik, mineralogiya, kriminalistika, arxeologiya va boshqa sohalarida ahamiyatga ega. Lokal analiz rentgenspektral, shuningdek lazer mikrospektroskopiya usullari yordamida amalga oshiriladi.

Fizik-kimyoviy analiz usullarning xatoligi klassik usullarnikiga nisbatan kattaroq bo'lib, 2-5% ni tashkil qiladi. Ammo shuni e'tiborga olish kerakki, klassik usullarda fizik-kimyoviy usullardagiga hisbatan modda katta konsentratsiyalarda bo'lishi talab etiladi. Aniqlanuvchi komponentning miqdori kam bo'lganida (10^{-3} % va kamroq) analizning klassik usullaridan umuman foydalanib bo'lmaydi. Shunga qaramay analizning kimyoviy usullari o'z ahamiyatini yo'qotmagan. Xususan modda miqdori ko'p bo'lganida, tekshirish yuqori aniqlikni talab etganida hamda vaqt bemaol bo'lganida (masalan, tayyor

mahsulotlar analizida orbitraj analizda etanolar tayyorlashda) kimyoviy analiz usullari beqiyosdir.

Fizik - kimyoviy analiz usullarining muhim kamchiligi ularda etanollar va standart eritmalarning (namunalarning) zarurligidir. Analizlarning to'g'ri chiqishi ularning sifatiga, tarkibi qay darajada ma'lumligiga va ular tarkibi jihatidan tekshiriluvchi namunaga naqadar yaqinligiga to'la bog'liq bo'ladi.

Moddalarni miqdoriy jihatdan aniqlashda kimyoviy reaksiyalardan foydalanilganda, bu reaksiyalarning borishida eritmalarining fizik xossalarini o'zgarishi (masalan, elektr o'tkazuvchanligini, rangining intensivligini o'zgarishi) yuz beradi. Ma'lum reaksiyalarining borishida vujudga keladigan fizik hodisalarni ko'rsatkichlarini o'lchashga asoslangan analiz usullari *fizik-kimyoviy usullar* deb ataladi.

Analizning fizik va fizik-kimyoviy usullarini quyidagi guruhlarga bo'lish mumkin:

1. analizning elektrokimyoviy usullari. Bu usullar tekshiriladigan moddalarning elektrokimyoviy xossalaridan foydalanishga asoslanadi.

2. analizning optik (spektral) usullari – tekshiriladigan birikmalarning optik xossalaridan foydalanishga asoslangan.

3. analizning radiometrik usullari - ayni elementning radioaktiv nurlanishini o'lchashga asoslangan.

4. analizning massa - spektroskopik usullari ayrim ionlashtirilgan atom, molekular va radikallarning massalarini aniqlashga asoslangan.

5. Analizning xromatografik usullari - erigan moddalarning aralashmasi gazlar, suyuqliklar bug'larining aralashmalarini sorbsion metod bilan dinamik sharoitlarda ajratishga asoslangan. Tekshirilayotgan eritma sorbent to'ldirilgan kolonka orqali o'tkaziladi. Aralashmadagi komponentlarni turlicha yuritilishi hisobiga ularning kolonka uzunligi bo'yicha ajratilishi yuz beradi. Kolonkali va qog'oz xromatografiyasida komponentlarni miqdoriy analiz qilish ayrim zonalarini analiz qilish bilan amalga oshiriladi.

OPTIK ANALIZ USULLARI

1.2. Spektroskopik analiz usullarining sinflanishi

Analitik kimyo analiz usullari fizikaviy, fizik-kimyoviy analiz usullari, modda tarkibi, elektrokimyoviy analiz, analizning optik usullari, kolorimetriya, spektral analiz, emission spektrlar, alanga fotokolorimetriya analizining mass-spektroskopiya nurlanish, to'liq uzunligi, spektrlar, fotoplastinka, fotoeffekt, fotoelement, ichki fotoeffekt, tashqi fotoeffekt.

Analizning optik metodlariga moddalar tomonidan yutiladigan, tarqatiladigan, qaytariladigan elektromagnit nurlanishning spektrlarini tekshirishga asoslangan spektral metodlar kiradi. Moddalarning molekullari yoki atomlarning elektromagnit nurlanishi bilan ta'sirlashuvi ayni modda uchun o'ziga xos tarzda boradi. Analizning optik usullari guruhiga quyidagilar kiradi:

1. Emission spektral analiz elementlarning qo'zg'algan atomlarini bir xil sharoitlarda ma'lum to'liq uzunligidagi nur tarqatish xususiyatiga asoslangan. Bu metod moddaning element tarkibini aniqlashga imkon beradi, ya'ni tekshirilayotgan modda tarkibiga qanday kimyoviy elementlar, qanday nisbatlarda kirishi haqida xulosa qilishga yordam beradi.

2. Atom - emissionn spektrokopiya – emission spektral analizning bir turi bo'lib, bunda spektral chiziqlarning fotografiyasini olish o'rniga nurlanishning intensivligi fotoelement va galvanometr yordamida o'lchanadi. Tekshirilayotgan eritma alangaga aerazol holida kiritiladi. Bu metod bir qator elementlarni 10^{-3} g sezgirlik bilan va 2-4% aniqlik bilan topishga yordam bera oladi.

3. Atom - arbsorbsion spektrofotometriya tekshirilayotgan element atomlarining gaz holatida yorug'likning standart manbaidan tarqaladigan nurlanishning yutgan energiyasini o'lchashga asoslangan. Bu usul juda istiqbolli favqulotda tez rivojlanayotgan analitik metoddir. Bu metod bir qancha afzalliklarga ega: selektivligi, yuqori sezgirligi (10^{-9} – 10^{-13} g), analizni to'liq avtomatlashtirish kabilar.

4. Rentgenospektral usul moddalarni rentgen nurlari ta'sirida o'rganishga asoslangan. Moddalarning atom va molekulyar tuzilish haqidagi ma'lumotlarni ikki usulda olish mumkin. Birinchi usulda rentgen nurlarining monoxromatik to'plami manbadan tekshirilayotgan namunaga yuboriladi. Agar energiya qandaydir ichki orbitadan bitta elektronni yulib olishga yetarli bo'lsa, bunda fotoelektrik yuritish yuz beradi. Bundan tashqari orbita elektronlaridan biri yulib olingan elektron orbitasiga o'tadi. Rentgen rangli eritmalar tomonidan spektrning ko'rinadigan qismidagi nurlarning yuritilishini o'lchashga asoslangan. Ko'pchilik hollarda yutilgan yorug'lik miqdori bilan eritmaning hajm birligidagi modda miqdori o'rtasida proporsional bo'lgan bog'lanish mavjud bo'ladi.

5. Molekulyar-spektroskopik analiz usullari. Fotokolorimetrik usul spektrning ko'rinuvchi sohasida nur yutilishini yoki yutilish spektrini aniqlashga asoslangan. Analizning lyuminessent yoki fluoressent usuli moddalar ultrabinafsha nurlar bilan nurlantirilganda ulardan tarqaluvchi ko'rinuvchi nurlarning intensivligini aniqlashga (fluorussensiya) asoslangan.

6. Nefelometrik va turbidimetrik analiz usullari. Turbidimetriya rangsiz suspenziyaning qattiq zarrachalari tomonidan yutiluvchi nurning intensivligini o'lchashga asoslangan. Nefelometriya suspenziyaning qattiq zarrachalari tomonidan qaytarilgan yoki sochilgan nurni intensivligini o'lchashga asoslangan.

Sindirish koeffitsiyentining o'lchashga asoslangan refraktometrik usul, qutblanish tekisligining aylanishini o'rganishga asoslangan polarimetrik usullar ham optik analiz usullariga kiradi.

Boshqa fizik – kimyoviy analiz usullari.

7. Analizning massa – spektral usuli. Masso – spektral usul ionlangan atom, molekulyar yoki radikallarni elektr yoki magnit maydoni ta'sirida ionlar oqimini ajratish yo'li bilan massani zaryadga nisbatiga bog'liq ravishda aniqlashga asoslangan.

Tekshiriladigan namunani (gaz, qattiq jism) kamerada elektronlar bilan bombardimon qilingan ionlar hosil bo'ladi. So'ng massanilizator m massaga ega bo'lgan ionlar nurining massasi

$m^+ < m$ bo'lgan boshqa nurlardan ajratadi va ajratilgan nurlar tezligini oshiradi. Ajratilgan musbat ionlar oqimini fotografik (mass-spektrografi) yoki fotoelektrik (mass-spektrometriya) metodlari bilan o'lchanadi va elementlarning massa spektrlari hosil qilinadi.

Analizning mass - spektral metodlari sanoat, fan va yangi texnologiyalarining turli sohalarida qo'llanilmoqda. Bu metodlar izotop tarkibini belgilashga imkon beradi, reaksiya mahsulotlarini tarkibini tekshirishga, o'ta toza moddalar tarkibidagi qo'shimchalarni aniqlashga yordam beradi.

Mass-spektral metodlarni boshqa kimyoviy va fizik- kimyoviy metodlar bilan birgalikda olib borish, shuningdek, elektron hisoblash mashinalari ishtirokida olib borish bu o'ta istiqbolli metod uchun juda keng imkoniyatlar ochib beradi.

8. Analizning radiospektroskopik metodlari. Radiofizik metodlarga elektromagnit maydoni ta'siri natijasida vujudga keladigan har xil fizik hodisalarga asoslangan va moddalarning elektrik va magnitli xossalarni maxsus radiofizik uskunalar yordamida kuzatishga bog'liqdir. Bu metodlarning afzalligi nazorat qilishning keng miqyosda qo'llash imkoniyati borligidadir.

Elektron paramagnit rezonans (EPR) metodi. O'zgarmas magnit maydonida paramagnit zarrachalar tomonidan elektromagnit to'lqinlarini rezonans yutilishi hodisasidan foydalanishga asoslangan. Bu metod paramagnit moddalarining konsentratsiyasini o'lchashda, oksidlanish-qaytarilishi jarayonlarini tekshirishda, kimyoviy kinetika va kimyoviy reaksiyalar mexanizmini o'rganishda muvaffaqiyat bilan qo'llanilmoqda.

Yadro magnit rezonansi (YAMR) metodi o'zgarmas magnit maydonida tekshirilayotgan modda tomonidan elektromagnit to'lqinlari tomonidan yadromagnetizmi hisobiga rezonansli yutilishiga asoslangan. Bu metod kompleks birikmalarini tekshirishda, eritmadagi ionlar holatini o'rganishda qo'llaniladi.

Yadro gamma rezonans spektroskopiyasi (YAGR-spektroskopiya) metodi messbauer effektni kuzatishga asoslangan. YAGR spektroskopiya usuli moddalardagi kimyoviy bog'lanishlar xususiyatlarini belgilashda, shuningdek, kompleks va element organik birikmalarni tekshirishda qo'llaniladi.

Yuqoridagi kabi metodlarning rivojlanishi ma'lum darajada kimyoviy texnologiya, atom energetikasi, kosmonavtika, biologiya, biokimyo kabi sohalarini jadal rivojlanishiga imkoniyat yaratadi.

9. Analizning radiometrik usullari. Keyingi vaqtlarda yuqori sezgirlikka ega bo'lgan (10^{-7} - 10^{-11} g) va moddani parchalamasdan analiz qila oladigan radiometrik metod keng qo'llanilmoqda. Radiometrik metod – radioaktiv elementlar tarqatadigan zarrachalar nurlanishini o'lchashga asoslangan metoddir. Bu nurlanishni maxsus hisoblagich uskunolari yordamida o'lchash mumkin. Radioaktiv nurlanishni ko'pincha Geyger-Myuller hisoblagichida o'lchanadi. Namunadagi radioaktiv elementning miqdori vaqt birligidagi nurlanishning intensivligini o'lchash yordamida topiladi. Hozirgi davrda ikki yo'nalishdagi radiometrik metod qo'llaniladi; radioaktivatsion analiz va radioaktiv indikatorlardan foydalanib qilinadigan analiz. Radioaktivatsion analiz elementlarni turli yadro zarrachalari (neytronlar, deytronlar, protonlar, α -zarrachalar) bilan bombardimon qilib, faollashtirishga asoslangan. Bunda hosil bo'ladigan radioaktiv nurlanishning miqdoran o'lchami tekshirilayotgan namunadagi ayni element miqdorining me'zoni bo'lib hisoblanadi.

Tekshirilayotgan modda bilan bir vaqtning o'zida aniqlanuvchi elementning miqdori ma'lum bo'lgan standart namuna ham nurlantiriladi. Olingan natijalarni solishtirib, quyidagi nisbatdan qidirilayotgan komponentning massasini hisoblab chiqarish mumkin:

$$\frac{\text{Noma'lum namunadagi massa, } x}{\text{Etalondagi massa, } m} = \frac{\text{Noma'lum namunadagi elementning umumiy aktivligi}}{\text{Etalondagi elementning umumiy aktivligi}}$$

Radioaktiv indikatorlar (nishonli atomlar) metodi element yoki uning birikmalarining tozalik darajasini aniqlashda keng

qo'llaniladi. Bu metod kimyoviy va biologik jarayonlarning mexanizmini o'rganishda qo'llaniladigan eng yaxshi metodlardan hisoblanadi.

1.3. Spektroskopik analiz usullarini umumiy ma'lumoti

Optik usullarda moddalarning optik diapazondagi elektromagnit to'lqinlari bilan o'zaro ta'sir effektlarini o'lchashga asoslangan. Optik diapazon deganda odatda elektromagnit to'lqinlarning to'lqin uzunliklari λ 100 dan 100 000 n. m. gacha bo'lgan sohalari tushuniladi. Ko'pincha to'lqin uzunligi λ o'rniga uning chastotasi ν dan foydalaniladi, $\nu = c/\lambda$ Gs ga teng. Bu yerda c yorug'lik tezligi. To'lqin chastotasi $\nu = 1/\lambda$ sm⁻¹ bo'lganida optik diapazon to'lqin chastotalari 10^5 dan 10^2 sm gacha bo'lgan to'lqinlar sohasidir. Optik diapazon ultrabinafsha (UB) - 100-380 n. m. , ko'zga ko'rinuvchi - 380-760 n. m. va infraqizil (IK) 760-100000 n. m. sohalarga bo'linadi.

Tekshiriluvchi sistemaning nur kvantlari tarqatishi yoki yutishini tekshiriluvchi moddani sifat yoki miqdori tarkibi haqida ma'lumot beruvchi tavsifiy signallar hosil bo'lish jarayoni deb tasavvur etish mumkin. Nurlanish chastotasi (to'lqin uzunligi) moddaning tarkibiga bog'liq bo'ladi. Analitik signal intensivligi uni hosil etuvchi zarrachalar miqdoriga, ya'ni aniqlanuvchi modda miqdoriga yoki aralashma komponentlari miqdoriga mutanosib bo'ladi. Elektromagnit to'lqinlarining moddaga ta'siri turlicha bo'lishi mumkin.

Elektromagnit nurlanish spektori. Spektroskopik analiz usullariga elektromagnit nurlarining tekshirilayotgan modda bilan o'zaro ta'sirini o'rganishga asoslangan usullar kiradi. Elektromagnit nurlarning modda bilan o'zaro ta'siri moddaning xossalari o'zgartiradi, natijada u nur chiqarishi, yutishi yoki sochishi mumkin. Bu o'zaro ta'sir tekshiriladigan moddaning xossalari ifodalaydigan signallarning paydo bo'lish jarayoni deb qaralishi mumkin. Signalning chastotasi moddaning sinfini xossalari aks ettirsa, uning intensivligi moddaning miqdorini ifodalaydi.

Kimyoviy analiz uchun ishlatiladigan elektromagnit nur spektri keng chastotalar (10^6 - 10^{20} Gs) va to'liq uzunliklari (10^2 - 10^{-12} m) oralig'ini o'z ichiga oladi. Unga radioto'liq (10^6 - 10^8 Gs va 10^2 -1 m), issiqlikdan nurlanish, ultrabinafsha, ko'rinadigan yorug'lik, infraqizil, rentgen ($3 \cdot 10^{17}$ - 10^{20} Gs va $2 \cdot 10^{-9}$ - 10^{-12} sm) nurlari va boshqalar kiradi.

Elektromagnit nurlanishning nazariyasini 1865 yilda

(J. S. Maksvell yaratgan.

Elektromagnit nurlanish to'liq va yorug'lik fotonlari xossalariga ega. Elektromagnit nurlanishning tarqalishi to'liq shaklida, tasavvur qilish qulay. By holda elektromagnit to'liq tezlik, chastota, uzunlik va amplituda bilan tasvirlanadi. Elektromagnit nurlarning tarqalishi uchun (tovush to'liqlaridan farqli ravishda) o'tkazish muhiti talab etilmaydi, ya'ni u vakuumda ham tarqalaveradi. Nurlanish energiyasining yutilish va chiqarish hodisalarini tushuntirish uchun faqat to'liq modeli yetarli emas. Shuning uchun u to'liq modeli bilan bir natorda diskret zarrachalar dastasi - fotonlar shaklida ham tasvirlanadi. Fotonlar energiyasi nurlanishning chastotasiga mutanosibdir.

Nurlanishning to'liq xossasi. Elektromagnit nurlanish to'liq tarqalishi shaklida qaralganda, uning yo'nalishi elektr va magnit vektorlari ko'rinishida tasvirlanadi. (1.1 – rasm). Elektr maydon kuchlanganligining vektori muayyan payt kuchlanganlik qiymati mutanosib bo'ladi. 1.1 - rasmdan ko'rinadi-ki, elektr maydon kuchlanganligining vaqt bo'yicha o'zgarish egri chizig'i sinusoidal tuzilishiga ega.

Elektr maydonning kuchi moddaning yutish, qaytarish, sindirish va o'tkazish kabi xossalari bilan belgilanadi. To'liqning har bir navbatdagi maksimumining fazoda olingan nuqta orqali o'tishi uchun zarur bo'lgan vaqt nurlanish davri (T) deyiladi.

Maydonning har bir sekunddagi tebranishlar soni chastota (ν) deyiladi: $\nu = 1/T$, Gs. Shuni ta'kidlash kerakki, chastota manbaiga bog'liq bo'lib, nur tarqalayotganda nuhitga bog'liq emas. To'liqning tarqalish tezligi (v_1) esa aksincha, muhit va chastotaga bog'liq (i indeks tezligining chastotaga bog'liqligini ko'rsatadi). To'liqning ikkita qo'shni maksimumi yoki

minimumi orasidagi masofa to'liqin uzunligi λ deyiladi. To'liqin uzunligi, spektrning sohasga ko'ra, turli birliklarda ifodalanishi mumkin. Masalan rentgen va uzoq ultrabinafsha sohalariga uni animetrda ($1 = 10^{-10}$ m) ko'rinadigan va ultrabinafsha sohalarida nanometr ($1 \text{ Nm} = 10^{-9}$ m), infraqizil sohada - mikrometr

($1 \text{ mkm} = 10^{-6}$ m) tarzida ifodalash qulaydir. To'liqin uzunligining chastotaga ko'paytmasi nurlanishning tezligini ifodalaydi $v\lambda = v$. Nurlanishning vakuumdagi tezligi ($= 3 \cdot 10^8$ m/s) chastotaga bog'lik emas. Demak, vakuumda $s = v\lambda = 3 \cdot 10^8$ m/s. Boshqa muhitlarda elektromagnit nurlanish maydoni muhitdagi elektronlar bilan to'qnashadi, u oqibatda uning tezligi kamayadi. Nurlanishning havodagi tezligi uning vakuumdagi tezligidan atigi 0, 03% kam bo'lganligi uchun amalda vakuumdagi tezlikka teng deb olinishi mumkin.

Elektromagnit nurlanishni izohlash uchun to'liqin soni (ν) tushunchasi ham ishlatiladi. $\nu = 1/\lambda$. To'liqin soni sm^{-1} birlikda o'lchanadi va u 1 sm masofada joylashadigan to'liqinlar sonini ko'rsatadi. Har qanday nurlanish quvvat va intensivlik bilan tasvirlanadi. Nurlanishning quvvati (W) berilgan yuzaga bir sekundda to'yinayotgan energiya oqimiga teng. Nurlanishning intensivligi (1) jismning burchak birligiga to'g'ri keladigan quvvatdir.

1.4. Nurlanishning diskret xossalari

Nurlanish muayyan energiyaga ega bo'lgan diskret zarrachalar dastasi (fotonlar yoki kvantlar) sifatida ham qarash mumkin. Fotonning energiyasi nurlanish chastotasiga bog'liq.

$$E = h\nu$$

Bu yerda, h – Plank doimiysi ($6, 63 \cdot 10^{-14}$ Je). Energiyaning to'liqin uzunligi yoki to'liqin soni orqali quyidagini ifodalash mumkin.

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

Ushbu tenglamadan ko‘rinadiki, to‘lqin soni ν ham chastota singari energiyaga mutanosib bog‘langan. Elektromagnit nurlanishning spektri juda katta to‘lqin uzunligi va sohasini o‘z ichiga oladi. Masalan, rentgen nurlanishi ($\lambda = 10^{-10}$ m) fotonining energiyasi qizigan volfram simi chiqarilgan nurlanish ($\lambda = 10^{-6}$ m) energiyasidan taxminan o‘n ming marta kattadir.

1.5. Elektromagnit nurlanishning paydo bo‘lishi

Har bir atom va molekula muayyan cheklangan sondagi diskret yoki kvantlangan energetik holatlarga ega bo‘ladi. Moddalarning energiyasi eng kichik bo‘lgan turg‘un holatiga *asosiy energetik holat* deyiladi, uning energiyasi YE_0 deb belgilanadi. Agar atom yoki molekula (bundan keyin atom) yetarli energiyaga ega bo‘lgan biror zarracha bilan to‘qnashsa, u ko‘zg‘atilgan (g‘alayonlangan) energetik holatga o‘tishi mumkin:

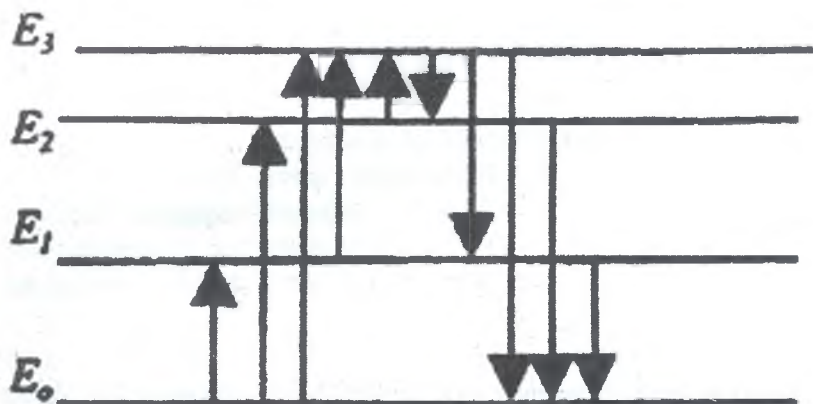


Bu yerda, A^* - qo‘zg‘atilgan zarracha; ye – elektron,

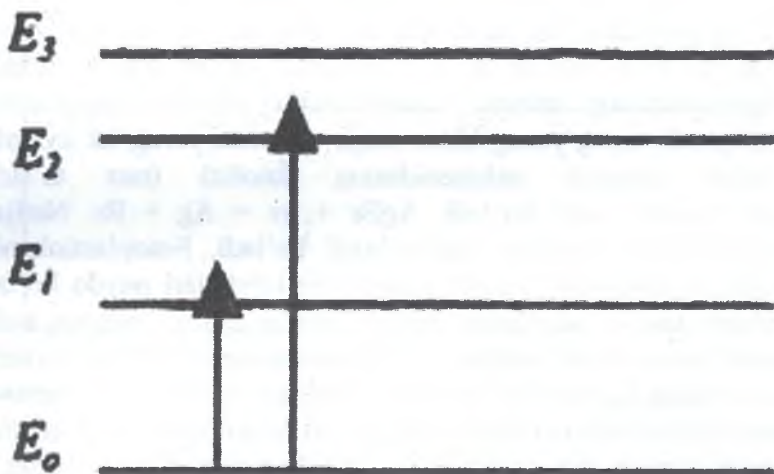
A^+ - ionlashgan atom, $h\nu$ – chastotasi ν bo‘lgan fotonning energiyasi. Har qanday atomning bitta asosiy va bir nechta qo‘zg‘atilgan holatlari – $YE_1, YE_2, YE_3 \dots$ bo‘ladi 1.2-rasmda atomning energetik holatlaridagi o‘tishlar sxematik tarzda tasvirlangan. Odatda, atomlarni qo‘zg‘atilgan holatga o‘tkazish uchun energiya manbalari sifatida alanga, elektr yoyi, tokning uchqun razryadi, elementar zarrachalar (elektron, proton, neytron va boshqalar) bilan bombardimon qilish, lazer nurlari va boshqalar ishlatiladi.

1.17. Atomning spektrlari. Har bir atom muayyan kvantlarga ($h\nu$) yutadi va chiqara oladi. Shunga ko‘ra, har bir atom o‘ziga xos spektral chiziqlarga ega bo‘ladi. Bunday chiziqlar ushbu atom uchun xususiy chiziqlar bo‘lib, ular shu atomni topishga imkon beradi. Atomning yutadigan energiyasini $h\nu_{kn}$ va

chiqargan energiyasini $h\nu_{nk}$ deb belgilaymiz. Odatda, $h\nu_{nk} \sim h\nu_{kn}$ bo'ladi.



1.1-rasm. Atomlarning energetik holatlaridagi o'tishlar: Yen – qo'zg'atilmagan va YE_1 , YE_2 , YE_3 – qo'zg'atilgan holatlar.



1.2-rasm. Atomlarga beriladigan nur kvantlarining yutish kvantlariga mos kelmasligi

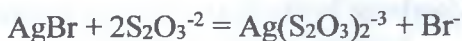
Atom yuqoriroq energetik holatdan pastroq energetik holatga yoki asosiy energetik holatga qaytsa, muayyan issiqlik yoki energiya ajraladi.

1.6. Yorug'likni qabul qiluvchi moslamalar

Yorug'likni qabul qiluvchi moslamalarda spektra sezgirlik-turli to'liq uzunligidagi nurlanishni qabul qilish xossasi va integral sezgirlik xossasi bo'ladi. Integral sezgirlik spektrga ajralmagan nurlanish ta'siri orqali o'lchanadi.

Inson ko'zi spektrning taxminan 400 dan 760 nm gacha sohasidagi nurga sezgir bo'ladi. Ko'zning sezgirligi sariq – yashil rangga (550 nm) nisbatan maksimal bo'ladi va undan ikkita: qizil va gunafsha spektr tomonga siljigan sari susayib boradi. Ko'zning o'lchov asbobi tarzidagi imkoniyati nur oqimlarning intensivliklari nisbatini yoki farqini taxminiy aniqlashi jihatidan cheklangandir. U faqat birgina rangdagi nur oqimlarining intensivliklari o'zaro teng yoki teng emasligini to'g'ri aniqlay oladi. Vizual usullarning barchasi shunga asoslangan.

Fotoplastinka. Fotoplastinkaning yorug'likka sezgir qavati yupqa jelatina qatlamida bir tekisda taqsimlangan kumush galogenidlarining mayda kristallaridan iborat. Fotoplastinka yoritilganda uning yorug'likka sezgir qavatida yorug'lik kvantlari ta'sirida kumush galogenidining fotolizi (nur ta'sirida parchalanishi) sodir bo'ladi. $\text{AgBr} + h\nu = \text{Ag} + \text{Br}$. Natijada fotoplastinkada yashirin tasvir hosil bo'ladi. Fotoplastinkaning yoritilgan joylarida kumush metalining kristallari paydo bo'ladi. Yashirin tasviri ochiltirish uchun fotoplastinkaga maxsus ochiltirgich bilan ishlov beriladi. U plastinkaning yoritilgan joylarida kumushning qaytarilish jarayonini oxiriga yetkazib, ko'rinuvchi tasvir olishga imkon beradi. Olingan tasvir natriy tiosulfat eritmasi (mustahkamlovchi) vositasida mustahkamlanadi. U yorug'lik ta'siriga uchramagan kumush galogenidiarini eritadi:



Bunday ishlovdan keyin fotoplastinkada spektrning spektr chiziqlari shaklidagi tasviri qoladi.

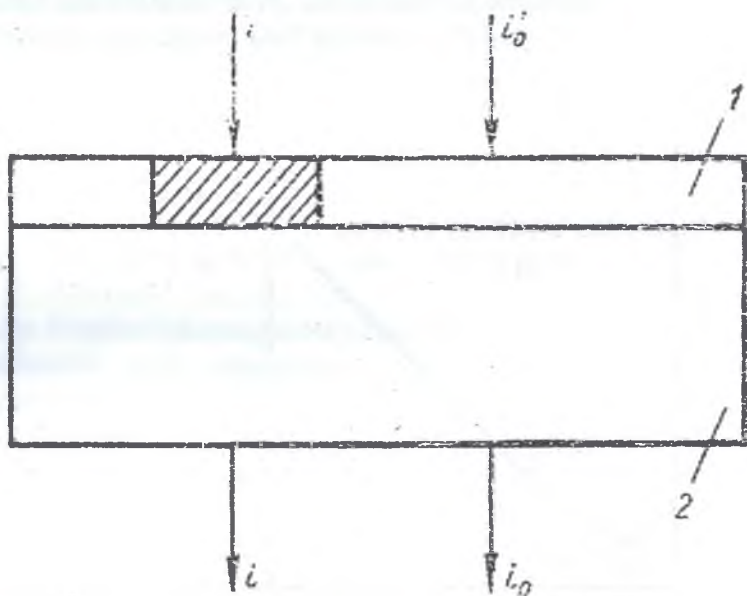
Agar fotoplastinkaning tegishli yoritilgan va yoritilmagan qismlaridan o'tgan yorug'lik intensivligi i va i_0 bo'lsa (1.4 – rasm), unda qorayish (yoki qorayish zichligi) S quyidagiga teng bo'ladi:

$$S = \lg i / i_0$$

Ochiltirilgan plastinka ma'lum qismining qorayishi uning yoritilishiga N va yoritish vaqtiga (ekspozitsiyasiga) t bog'liq bo'ladi va quyidagi formula bilan aniqlanadi:

$$H = Et$$

Bunda N – yoritish miqdori.

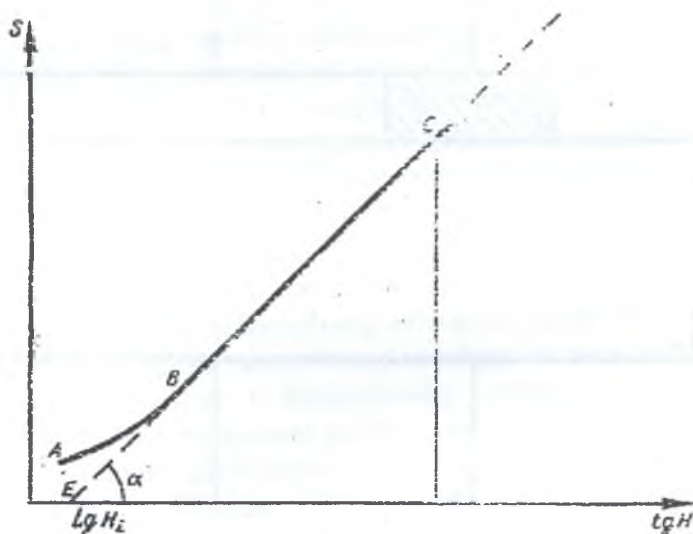


1.3-rasm. Fotoplastinka:
1 – emulsiya; 2 – podlojka.

1.5-rasmda fotografik emulsiyaning shu bog‘lanishini ifodalovchi xarakteristik egri chizig‘i ko‘rsatilgan. Ordinata o‘qiga qorayish qiymati S , abssissa o‘qiga esa yoritilish YE logarifmining qiymati qo‘yiladi. Yuqoridagi formulani logarifmlash natijasida quyidagini olamiz:

$$\lg N = \lg E + \lg t$$

Ekspozitsiya vaqti t o‘zgarmas bo‘lganida N ning qiymati faqat yoritilish YE ning natijasida o‘zgaradi (yoritilish yorug‘lik nur intensivligi I ga mutanosib) va bunda xarakteristik (tavsiflovchi) egri chiziq qorayishning yoritilishiga yoki yorug‘lik intensivligiga bog‘liqligini ko‘rsatadi. Agar plastinkaning qorayishlari o‘lchangan bo‘lsa, tavsiflovchi egri chiziqdan foydalanib, uning turli qismlaridagi yoritilishini aniqlash mumkin. 1. 5 – rasmdan ko‘rinishicha, N qiymatlarining ma‘lum sohasiga S va $\lg H$ orasidagi chiziqli bog‘lanish mos keladi, u holda



1.4-rasm. Fotoplastinka qorayishining yoritilishga bog‘liqlik egri chizig‘i

$$S = \lg E_t - \lg I_{H_i} \quad \text{yoki} \quad S = \lg H - \lg H_i$$

N ning qiymatlari katta bo'lganida qorayish S yana $\lg N$ ga nisbatan sekinroq o'zgaradi. VS egri chiziqning qismi *normal qorayish sohasi* deb ataladi, kamroq qorayish sohasi AV-yetarli tutib turilmagan soha, ko'proq qorayish sohasi-*ortiqcha tutib turilgan soha* deb ataladi. To'g'ri chiziqli qism SE ning $\lg N$ o'qiga og'ish burchagiiing tangensi $\text{tg } \alpha = \gamma$ plastinkaning kontrastlik faktori, SE chiziq davomining abssissa o'qi bilan kssishish nuqtasiga mos keluvchi H_i qiymat esa *plastinkaning inersiyasi* deb ataladi.

$$\text{tg } \alpha = \gamma = CE / EF = S / (\lg H - \lg H_i) \quad (1)$$

bu yerda γ - kontrastlik faktori. Egri chiziqning to'g'ri chiziqli qismi boshlanishini belgilovchi N_i ning qiymati qancha katta bo'lsa, plastinkaning sezgirliigi shunchalik kam bo'ladi. Tenglama (1) ni o'zgartirib, quyidagini olamiz:

$$S = \gamma \lg N - \gamma \lg N_i$$

Ayni plastinka uchun γ va H_i lar o'zgarmas bo'lgani sababli

$$S = \gamma \lg N - l \quad \text{yoki} \quad S = \gamma \lg E_t - l$$

Bu fotoplastinkaning asosiy tenglamasidir. Undan foydalanish tavsiflovchi egri chiziqning to'g'ri chiziqli qismi bilan chegaralanadi.

Fotoplastinkaning boshqa muhim xossasi uning sezgirligidir. Oq nur bilan yoritilgandagi qorayishga nisbatan 0, 2 ga ortiqroq qorayish olish zaruriy yoritilish miqdori (ekspozitsiya) ga teskari bo'lgan qiymat tarzida aniqlanadi. Ochiltirilgan plastinkaning yoritilmagan qismidagi $N = 0$ paydo bo'ladigan salgina qorayish "vual" deyiladi.

Spektral analiz uchun spektral sezgirlik muhimroq tavsif hisoblanadi. U, odatda, grafik tarzida ifodadanadi:

$$S=f(\lambda)$$

Bunda: λ – tushuvchi yorug‘lik nurining to‘lqin uzunligi, nm.

Fotoplastinkalar, odatda, spektrning 230nm. dan 500 nm gacha oraliqda sezgir bo‘ladi. Plastinkalarni sensibilizatsiyalash orqali sezgirlikning bu oraliqlarini ancha kengaytirish mumkin. Hozirgi vaqtda fotoplastinkalar spektrning qisqa ultrabinafshadan to 1000 nm gacha bo‘lgan sohalaridagi keng oraliqlarida muvaffaqiyat bilan ishlatilmoqda.

Fotoplastinkalarning spektral analizda nurni qabul qiluvchilar sifatida asosiy afzalliklari qatoriga ularning yorug‘lik intensivligini integrallash qobiliyatini, juda sezgirlikni, spektr oraliqlarining yetarlicha kengligini va boshqalarni kiritish mumkin.

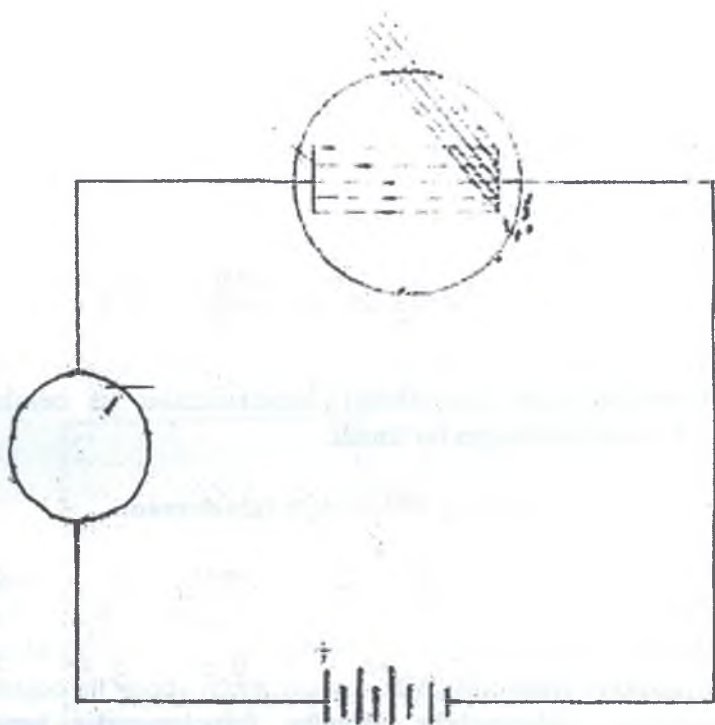
Fotoplastinkalarning asosiy kamchiliklaridan biri ularda emulsiyaning notekis qoplanganligi shuningdek fotomateriallarga kimyoviy ishlov berishning sermehnatligi va ko‘p vaqt talab etishidir.

Yorug‘lik dastasi monoxromatordan o‘tgandan keyin boshqa nurlardan ajratiladi. So‘ngra bu nur biror elektrik signalga aylantiriladi va signalning intensivligi o‘lchanadi. Yorug‘lik dastasini elektrik signallarga aylantirish uchun nur qabul etgichlardan foydalaniladi. Yorug‘lik qabul etgichlarning ishlash tartibi turli fizikaviy hodisalarga asoslangan. Bular orasida fotoeffektga asoslangan fotoelementlar keng qo‘llaniladi. Yorug‘lik qabul etgichga kelib tushayotgan nur undan chiqayotib, elektrik signalga aylanadi. Bu signalning intensivligi nur dastasining intensivligiga bog‘liq. Analitik o‘lchashlarda kichik konsentratsiyali eritmalar bilan ishlalganligi uchun uning intensivligi kichik bo‘ladi. Shu bois uni kuchaytirish talab etiladi. Bunday maqsadda radiotexnik kuchaytirish usulidan foydalanish qulaydir.

1. 7. Fotoelementlar

Yorug‘lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirib beruvchi qurilmalardir. Fotoelementlarning ishlashi fotoeffekt hodisasidan foydalanishga asoslangan. Moddalardagi elementlarning atom-

laridan yorug'lik oqimi ta'sirida elektronlar ajralib chiqishi *fotoeffekt* deyiladi. Fotoeffekt ikki xil: tashqi va ichki bo'ladi.



1.5-rasm. Fotoeffekt hosil bo'lish sxemasi

Yorug'lik nuri turlicha kattalikdagi energiya kvantlari oqimidir. Bunday nur metall yuzasiga tushganida energiya kvantlari atomlarga yutiladi va atomlarning ichki energiyasi ortadi. Buning natijasida atomning elektronlari yuqoriroq energetik darajalarga o'tadi. Agar kvant energiyasi yetarli darajada katta bo'lsa, elektron yadroga tortilish kuchini yengib, metall yuzasini tark etadi. Bu *tashqi fotoeffekt* deyiladi.

Har bir metaldan elektronini tortib olish uchun energiya kvantining ma'lum minimal qiymati zarur bo'ladi. Energiya kvantining bunday minimal qiymatiga ma'lum to'liqin uzunligi

mos keladi. Bunday to'liq uzunligi chegara bo'lib, undan yuqorida yorug'lik metaldan elektronlarini ajratib chiqara olmaydi va fotoeffekt vujudga kelmaydi. Ana shu to'liq uzunligi fotoeffektning qizil chegarasi deyiladi. Uning qiymatlari turli metallar uchun turlicha bo'ladi.

Agar yorug'lik nurining to'liq uzunligi fotoeffektning qizil chegarasidagidan kichikroq bo'lsa fotoelement zanjirida tok paydo bo'ladi va uning kuchi nur oqimining kuchiga mutanosib bo'ladi:

$$I = kI$$

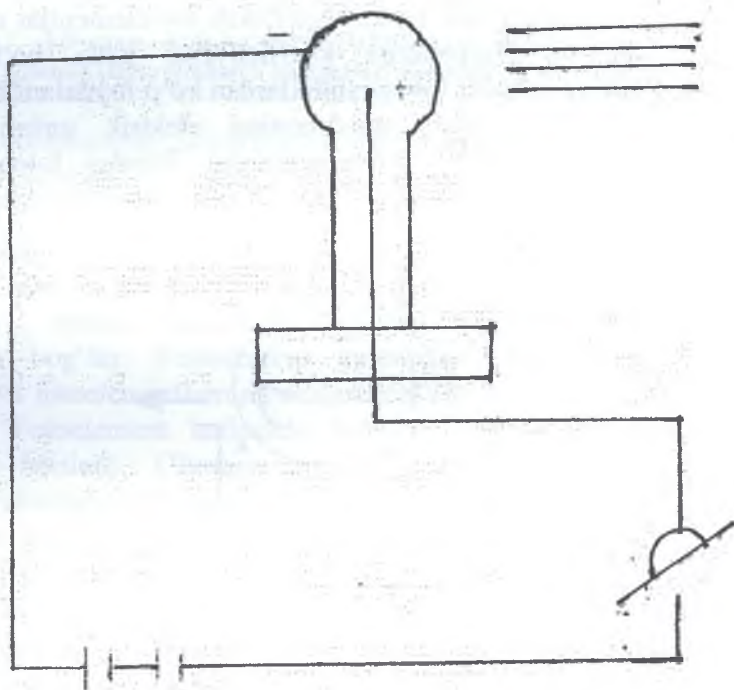
Bunda i - fototok, I - tushuvchi yorug'lik intensivligi.

Tuzilish nuqtayi nazaridan fotoelementlar tashqi fotoeffektli fotoelementlar, ichki fotoeffektli fotoelementlar va bekituvchi qatlamli fotoelementlarga bo'linadi.

1. 8. Tashqi fotoeffektli fotoelement

(1.6-rasm) shisha kolba 3 ga tushirilgan fotokatod 1 va anod 2 dan tashkil topgan (fotoeffekt hodisasiga ko'ra). Tashqi fotoeffektli fotoelementlar qator afzalliklarga ega: yorug'lik oqimi intensivligining katta oralig'ida fototok kuchi yorug'lik oqimining intensivligiga mutanosibdir. Bunday fotoelementlar temperaturaning o'zgarishiga anchagina barqaror bo'ladi. Ular bir meyorda ishlaydi, yorug'lik o'zgarishidan tez ta'sirlanadi, sezgirligi yuqori emas, lekin ichki qarshiligi katta bo'lgani sababli bu fotoelementlarni kuchaytirish sxemalariga ulash mumkin. Bu turdagi elementlarning kamchiliklari tuzilishining mo'rtligi va ularda qorong'ulik toki mavjudligidir. Bekituvchi qatlamli fotoelementlarda yarim o'tkazgichining ichki fotoeffektidan va yarim o'tkazgich bilan metall yoki ikkita yarim o'tkazgich chegarasida hosil bo'luvchi bekituvchi qatlamning jo'mrak effektidan foydalaniladi. Bekituvchi qatlam elektronlarni amalda faqat bir yo'nalishda o'tkazadi, teskari yo'nalishda esa o'tkazmaydi. Ko'zg'atilgan elektronlar bekituvchi qatlam orqali o'tib ketishi mumkin, bunda potentsiallar ayirmasi vujudga keladi.

Yarim o'tkazgichning oltin pardasi bilan tutashish chegarasida bir tomonlama o'tkazuvchi yupqa qatlam hosil bo'ladi, u «bekituvchi qatlam» deyiladi. Bu qatlam elektronlarni yarim o'tkazgichdan qoplovchi oltin pardaga bimalol o'tkazadi, ammo oltin qatlamidan yarim o'tkazgich tomom o'tishga intiluvchi elektronlarga katta qarshilik ko'rsatadi. Natijada yarim o'tkazgich bilan qoplovchi oltin parda chegarasida potensiallar ayirmasi yuzaga keladi va tashqi zanjirda unga ketma - ket ulangan galvanometrda qayd etiluvchi elektr toki hosil bo'ladi. Qulaylik uchun yarim o'tkazgich odatda, metall taglikka joylashtiriladi. Berkituvchi qatlamli fotoelementlarning o'ziga xos xususiyati yorug'lik ta'sirida, tashqi kuchlanish manbai ishtirokisiz tok hosil qilishidir.



1.6-rasm. Tashqi fotoeffektli fotoelement:

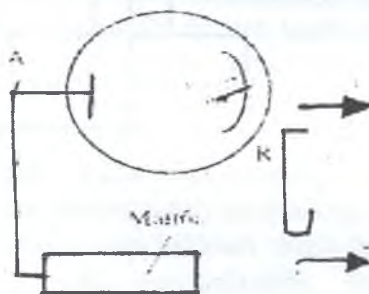
1 – fotokatod; 2 – fotoanod; 3 – shisha lampa;
4 – ko'rsatkich asbob; 5 – tok manbai

Bekituvchi qatlamli fotoelementlarning afzalliklari ularning nihoyatda sezgirliigi, spektrning keng oralig'ida ishlashi va tuzilishining soddaligidir. Asosiy kamchiliklari: yorug'lik xarakteristikalarining chiziqli bo'lmashligi, inersiyaliligi va fototokning temperaturaga sezilarli darajada bog'liqligidir.

1.9. Ichki fotoeffektli fotoelementlar

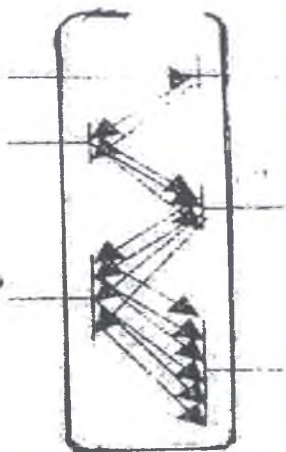
Ba'zi yarim o'tkazgichlar qarshiligining yorug'lik ta'sirida kamayishiga asoslangan. Odatda yarim o'tkazgichlar sifatida selen yoki talliy sulfidi ishlatiladi. Bu fotoelementlar uchun fototokning umumiy kuchi yorug'lik oqimining intensivligiga mutanosib emas; ularning spektr xarakteristikalari spektrning infraqizil sohasiga kuchli siljigan bo'ladi. Ichki fotoeffektli fotoelementlar anchagina inersiyali va temperatura koeffitsiyenti katta bo'ladi. Bu kamchiliklari sababli fotoqarshiliklardan ko'p foydalanilmaydi.

Yorug'likni qabul etgichlarning elektrik turlari orasida vakuum fotoelementlar keng tarqalgan. Bunday fotoelementlar metalni yoritganda undan chiqadigan elektronlar emissiyasiga asoslangan.



1.7-rasm. Fotoelement.

A – anod; K – fotokatod; R – qarshilik;
E_x – ulanadigan klemmlar.



1.9-rasm. Fotoko'paytirgichning tuzilishi.
1 va 2 fotoko'paytirgichlarga emitgerlar; K—katod; E_i, A— anod.

Bu fotoelementlar tashqi tok manbai bilan birgalikda ishlaydi. Uning soddalashtirilgan tuzilishi 1. 7—chizmada keltirilgan.

Elektr maydoni ta'siridan fotokatoddan elektronlar anodga tomon uchib, zanjir ulanadi. Kolba ichida gaz bo'lmaganligi uchun bu harakat qarshiliksiz sodir bo'ladi. Fotoelementlarning sezgirligi, asosan, katodning materiali va uning ishlanish darajasiga bog'liq. Fotoelement katodidan chiqadigan elektronlarni va fotoelementlarning sezgirligimi shu asosda boshqarish mumkin. Fotoelement tanlashda kolbaning shaffofligiga ham ahamiyat beriladi. Ultrabinafsha sohada ishlaydigan kolba kvarsdan yasaladi. Vakuum fotoelementlarda *qorong'ulik toki* deb ataladigan tok bo'ladi. Bu tok nur bo'lmaganda ham mavjud bo'ladi. U juda kichik bo'lsa da, spektrni qayd qilishga halaqit beradi, chunki u asosiy tok bilan birgalikda kuchayadi. Qorong'ulik tokining yuzaga kelishi kolbadagi turli yo'qotishlar va katoddan elektronlarning tasodifiy chiqib ketishi bilan bog'liq. Elektronlarning katoddan chiqib ketishi haroratga bog'liq, haroratning ortishi elektronning chiqib ketish ehtimolini ancha oshiradi. Qorong'ulik tokini yo'qotish uchun kolbaning sirti

yaxshilab yuvilishi yoki elektrodning payvandlangan joylari yerga ulanishi kerak (bunda tok yerga ketadi). Gaz to'ldirilgan fotoelementlarning sezuvchanligi vakuum fotoelementlarnikidan ancha yuqori bo'lsa-da, ularning barqarorligi past bo'ladi.

1.10. Fotoko'paytirgichlar

(1.9—chizma) fotoelement bilan kuchaytirgich uyg'unlashtirilgan bo'lib, uning ishlashi elektronlarning ikkilamchi emissiyasiga asoslangan. Nur ta'siridan katoddan chiqqan birlamchi elektronlar elektr maydonida tezlashtiriladi va emitterga (E) tushadi. O'z kinetik energiyasi tufayli emitterga tushgan elektron uning sirtidan ikkilamchi elektronni urib chiqaradi. Har bir birlamchi elektron bir necha ikkilamchi elektronni urib chiqaradi. Navbatdagi emitter oldingisidan ko'ra musbatroq zaryadlangani uchun kuchayish emitterdan emitterga ortib boradi va anodga bir necha marta ko'paygan dasta tushadi. Agar fotoelementning sezgirligi 10-100 mKA bo'lsa, fotoko'paytirgichning sezgirligi 10, 100 xatto 1000 A ni tashkil etadi. Fotoko'paytirgichda ichki qarshilik ulab, fototokni yanada kuchaytirish mumkin. Fotoko'paytirgichlarda ham qorong'ilik toki bo'ladi. Vakuumfotoelementlar va fotoko'paytirgichlar ultrabinafsha va ko'rinadigan sohalarida fotoelektrik tokni qayd qilish uchun ishlatiladi.

Spektroskopiya usullarining sinflanishi. Spektroskopiya usullari atom va molekulyar spektroskopiya tashqari elektromagnit nurlanish bilan moddaning ta'siri asosida qator usullarga bo'linadi. Bunday bo'linishni 1-jadval shaklida tasvirlash mumkin.

Bundan tashqari, spektral asboblarning bo'yicha spektroskopiya usullarini kanallar soni va to'liqligni fazo va vaqtda ajratish usullariga bo'lish mumkin. Bu usullar orasida klassik usullar (to'liqligni fazoda ajratish, selektiv filtrlash) ko'p tarqalgan. Bir kanalli usullarda o'lchash ketma - ket amalga oshiriladi, ko'p kanalli usullarda to'liqligni uzunliklar bir yo'la o'lchanadi. Keyingi yillarda paydo bo'lgan usullarning negizini selektiv modullash tashkil etib, unda to'liqligni farqlash optik qismdan spektral asbobning elektr qismiga o'tkazilgan.

Elektromagnit nurlanish energiyalari sohalari, ularga to'g'ri keladigan analiz usullari va ularning negizini tashkil etuvchi jarayonlar

Nurlanish sohasi va usul	Energiya kvantlaarining tavsifi		
	To'liq uzunligi, λ, μ	Boshqa kattaliklar	Jarayon
Radio chastotali YAMR va EPR	$10 - 10^{-1}$	$\nu = 10^6 - 10^9$ Gs	Yadro va elektronlar spinining o'zgarishi
Mikroto'liqin	$10^{-1} - 10^{-3}$	$V = 0, 1 - 10$ sm ⁻¹	Aylanish holatlarining o'zgarishi
Optik UB Ko'rinadigan	$10^{-6} - 10^{-8}$	$\lambda = 400 - 200$ nm $\lambda = 750 - 400$ nm	Valent elektronlar holatining o'zgarishi
Infraqizil	$10^{-3} - 10^{-6}$	$V = 10 - 1, 3 \cdot 10$ sm ⁻¹	Tebranish holatlarning o'zgarishi
Rentgen	$10^{-8} - 10^{-10}$	YE = 0, 1 - 100 KeV	Ichki elektronlar holatining o'zgarishi
G amma-nurlanish (yadro fizikaviy usullar)	$10^{-10} - 10^{-13}$	YE = 0, 01 - 10 MeV	Yadro reaksiyalari

1.11. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar:

1. Spektroskopik analiz usullari nimaga asoslangan?
2. Elektromagnit nurlanish spektri qanday asosiy kattaliklar bilan ifodalanadi?
3. Spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va infraqizil sohaları, qanday to'liq uzunliklari va energetik qiymatlar bilan ajralib turadi?
4. Atomlar spektrlari qanday paydo bo'ladi va nima bilan farqlanadi?
5. Atomlarning asosiy va qo'zg'atilgan elektron holatlari qanday tasvirlanadi?
6. Energetik o'tishlar nimaga bog'liq va qo'zg'atilgan holatlarning yashash davri qanday?
7. Spektral chiziqlarning qanday xarakteristikallari bor?
8. Intensivlik bilan nurlanuvchi zarrachalar orasida qanday bog'liqlik bor?
9. Tanlash qoidalari nima va ularning spektroskopik usullarda qanday ahamiyati bor?
10. Molekulalarning spektrlari o'zaro va atomlarning spektrlaridan qanday jihatlari bilan farqlanadi?
11. Molekulaning elektron, tebranish va aylanish energiyalari qanday spektrlar bilan bog'liq?
12. Molekulyar spektrlarning o'ziga xosligi nima bilan belgilanadi?
13. Nur energiyasini monoxromatlash uchun, qanday asbob va usullardan foydalaniladi?
14. Spektroskopiya usullar qanday tamoyillar asosida sinflanadi?
15. Spektral asboblari qanday asosiy tarkibiy qismlardan iborat?
16. Spektral asboblarning dispersiyasi ajrata olish kuchi, yorug'lik kuchi qanday omillarga bog'liq?
17. Spektroskopiya qanday optikaviy materiallar ishlatiladi.

18. Elektromagnit nurlarni qabul etgichlar (fotoplastinkalar, fotoelementlar, fotoko'paytirgichlar, fotodiodlar, foto va termotarshiliklar) qanday ishlaydi?

19. Selektiv filtrlash va selektiv modullash usullari nimaga asoslangan va ular qanday farqlanadi?

20. Analitik signal shovqin nisbatning analiz uchun qanday ahamiyati bor?

21. Furiye - spektrometrlarning qanday afzalligi bor? Ularni qachon qo'llash mumkin.

II BOB

SPEKTROSKOPIK ASBOBLAR

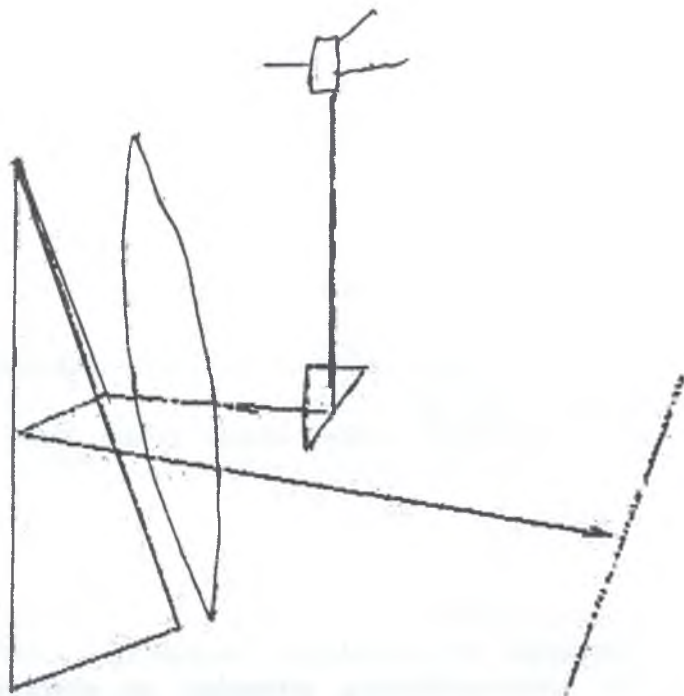
2.1. Spektroskopik asboblarning tuzilishi

Spektral asboblarning tuzilishi ko'p turli bo'ladi. Emission spektral analiz nurlanishni qayd qilish usuliga qarab uch guruhga bo'linadi: vizual spektral analiz (spektroskoplar, stiloskoplar, stilometrlar), fotografik spektral analiz (spektrograflar) va fotoelektrik emission spektral analiz (spektrometrlar, kvantometrlar). Ular bir - biridan disperslovchi moslamaning turi, ishlatiladigan asboblari va eksperiment texnikasi jihatidan farq qiladi.

Stiloskoplar odatda nurni sindiruvchi qurilma bilan ta'minlangan bo'ladi. Ularda disperslovchi element sifatida shisha prizmalar ishlatiladi, kuzatuvchining ko'zi yorug'likni qabul qiluvchi bo'ladi. 2.1-rasmda bir prizmalı avtokollimatsion asbobning optik sxemasi ko'rsatilgan.

Qo'zg'atish manbaidan chiquvchi yorug'lik oqimi tirqish 1 dan o'tib, buriluvchi prizma 2 yordamida obyektiv 3 ga yo'naltiriladi. So'ng u sindiruvchi prizma 4 ga tushadi, undan o'tadi va alyuminiy qatlami bilan qoplangan (yassi ko'zgu vazifasini bajaruvchi) qirrasidan qaytadi. Qaytgan nur prizma 4 dan ikkinchi marta o'tadi va yana obyektiv 3 ga tushadi. Obyektiv ayni holda kamera obyektivini vazifasini bajaradi, yorug'lik tirqishdan prizma 4 ga yo'nalganida esa u kollimator obyektiv vazifasini bajaradi. Tirqishning tasviri fokus tekisligida 5 hosil bo'ladi. Spektorni okulyar yordamida qarab kuzatiladi. Buning uchun ustiga millimetrlilik shkala chizilgan baraban bilan biriktirilgan mexanizm yordamida prizma 4 ni burib, okulyarning ko'rish maydoniga spektarning kerakli sohasi kiritiladi.

Stiloskop spektrning 390 dan 700 nm bo'lgan sohalarida ishlashga mo'ljallangan. Amalda SL-3, SL-10, SL-11, SL-11A markali va boshqa stiloskoplar ishlatiladi.



2.1-rasm. Bir prizmalı avtokollimatsiyalash asbobining optik sxemasi:

1 – yorug'lik kirish tirqishi; 2 – prizma; 3 – obyektiv; 4 – yorug'lik nurini sindiruvchi prizma; 5 – fokus tekisligi.

Stilometrlarning ST-1, ST-7, optik sxemasi va tuzilishi stiloskoplarnikiga nisbatan murakkabroq bo'ladi. Bu asboblarning fotometrik sistemasi ikki spektr chiziqlarining intensivligini bevosita pasaytirishga va ularning nisbiy intensivliklarini miqdoriy tavsiflashga, shuningdek, ko'rish maydomida tekshiriluvchi

chiziqlar juftini yaqinlashtirishga imkon beradi. Bu esa ishda qulaylik yaratadi va analizning aniqligini oshiradi.

2.2. Spektrograflar

Spektral analizda eng ko'p ishlatiluvchi asboblardan kvarsdan yasalgan ISP-28, ISP-30, ISP-22 turdagi spektrograflardir. Spektrlarning fotorasmini olishga mo'ljallangan asboblardan *spektrograflar* deyiladi. Ular kassetali fotokamera bilan ta'minlangan bo'lib, asbobning tuzilishi plastinkaning yorug'likka sezgir qatlamini obyektivning fokus tekisligi bilan birlashtirishga imkon beradi. Kassetani mexanizm yordamida vertikal yo'nalishda siljitish mumkin. Siljish kattaligi millimetrli shkala yordamida o'lchanadi. Bu bitta plastinkada bir necha o'nlab spektrlarning rasmini olishga imkon beradi.

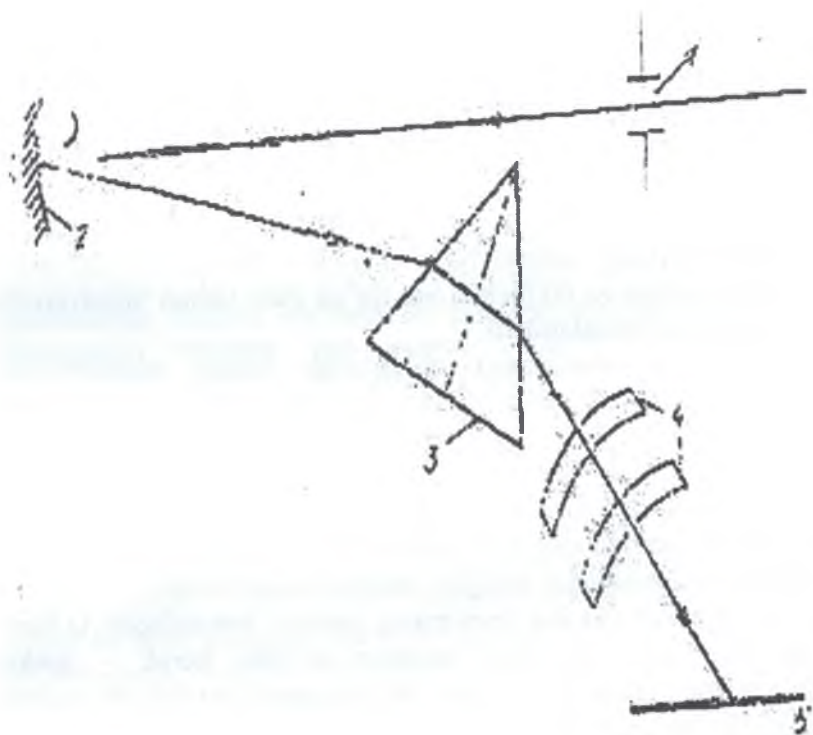
ISP - 28 spektrografi oddiy ishlash uchun qulay va ishonchlidir. ISP - 28 spektrografning optik sxemasi 2.2-rasmda keltirilgan. Yorug'lik tirqish 1 dan o'tib, alyuminlangan ko'zgu 2 ga tushadi, bu ko'zgu kollimatorli obyektiv vazifasini bajaradi. Qaytgan nur prizma 3 ga tushadi. Prizmadan keyin ikki linzali kamerali obyektiv 4 o'rnatilgan bo'lib, u spektrni fotoplastinka 5 emulsiyasi tekisligiga proyeksiyalaydi. Fotoplastinka kassetaga joylangan. Bu spektrograflarning prizmalari va obyektivlari kvarsdan yasalgan.

ISP - 28 ning takomillashtirilgan turi ISP - 30 spektrografi bo'lib, u vaqt relesi va ba'zi boshqa qo'shimcha moslamalarga ega. Yorug'likni disperslovchi element sifatida diffraksion tur ishlatiluvchi va spektrni fotografik yoki fotoelektrik usulda qayd qiluvchi asboblardan (DFS-13, DFS-10M va b.) tobora ko'proq ishlab chiqarilmoqda.

Spektral analizning fotografik usullari sodda bo'lishiga qaramay, fotoplastinkalarni ishlashga va spektr chiziqlarini fotometrlashga ko'p vaqt talab etadi. Bir qator hollarda, masalan, po'lat va cho'yan eritish jarayonini nazorat qilishda analiz tezligi hal qiluvchi ahamiyatga ega bo'ladi. Spektrlarni fotoelektrik

usulda qayd qilishni joriy etish tufayli analiz tezligini oshirishga erishildi.

Tekshiriluvchi namunadagi barcha elementlar miqdorlarini bir vaqtning o'zida aniqlash uchun spektrdan turli elementlarga xos chiziqlarni ajratib olish zarur.



2.2-rasm. ISP - 28 spektrografining optik sxemasi:
1 – yorug'lik kirishtirgichi; 2 – sirtiga alyuminiy qoplangan ko'zgu;
3 – prizma; 4 – kamerani obyektiv; 5 –foto plastinka.

Buning uchun spektral asbobning fokus tekisligida tegishli son-dagi chiqish tirqishlari o'rnatiladi. Bu turdagi asbob polixromator yoki kvantometr deb ataladi. DFS-36 kvantometrda polixromator 36 ta qo'zg'aluvchi tirqishlar bilan ta'minlangan va ular

bir vaqtning o'zida 36 ta spektr chizig'ini ajratib olishga imkon beradi. Asbobning ishlash sohasi 190-700 nm oralig'ida bo'ladi.

Ko'p kanallik fotoelektrik qurilmalar (MFS-7, MFS-3, DFS-40, DFS-44, DFS-51) hozirgi kunda EHM bilan jihozlangan.

Fotografik usulning muhim afzalligi uning nihoyatda sezgirligida va spektral fotografik plastinkani saqlab qo'yish mumkinligidadir.

2.3. Spektrlarni qo'zg'atish manbalari

Qo'zg'atish manbalari namunani kondensatsiyalangan fazadan bug'simon fazaga o'tkazadi va shu fazada moddani qo'zg'algan holga keltiradi. Ko'pchilik qo'zg'atish manbalarida bu ishlar birga amalga oshiriladi, ammo ba'zi hollarda ikkita: biri bug'simon faza olish uchun va ikkinchisi uni qo'zg'atish uchun ishlatiluvchi qurilmalardan foydalaniladi.

Elementlar spektrlarini qo'zg'atish uchun tekshiriluvchi namunalar yuqori temperatura zonasiga yoki kuchli elektr maydoniga kiritiladi, ba'zan bu ikki omil birgalikda ta'sir etadi. Yuqori temperatura moddani gazsimon fazaga o'tkazish uchun zarur, shunda katta tezlikda harakatlanuvchi atomlar va zarrachalar orasida energiya almashinishi sodir bo'ladi, elektr maydon esa zarrachalar tezligini oshirish uchun kerak.

Qo'zg'otish manbai spektrning zaruriy yorqinligini ta'minlashi va yetarli darajada barqaror bo'lishi kerak – spektr chiziqlarining intensivligi juda bo'lmaganda tekshirish vaqtida o'zgarmay turishi lozim.

Atom – emission spektral analiz amaliyotida spektrlarni qo'zg'atish manbai sifatida doimiy va o'zgaruvchan tok elektr yo'ylarining alangasi, past va yuqori voltli zichlangan uch kun, past voltli impulsli razryad va boshqalardan foydalaniladi. Keyingi yillarda yuqori chastotali zaryadlarning har xil turlari - induktiv bog'langan yuqori chastotali plazma (IBP) manbai, mikroto'liqlik zaryad va boshqalar keng ishlatila boshladi.

Alangadan alanga fotometriyasida yorug'lik manbai sifatida, shuningdek, atom-adsorbsion usulda moddalarni atom-

lashtirishning asosiy vositalaridan biri sifatida foydalaniladi. Alanga yetarli darajada yorug' va barqaror spektr hosil qiladi. Spektrlarni alangada qo'zg'atish asosan termik xarakterga ega. Alanganing temperaturasi yonuvchi aralashmaning tarkibiga bog'liq va 2000-3000°C oralig'ida saqlab turiladi. Ishqoriy metallar va ishqoriy-yer metallari birikmalarining (hammasi bo'lib 40 dan ortiq elementni) mikromiqdorlarini 2-4% xatolik bilan aniqlashda, alanga fotometriyasi usulining ahamiyati ayniqsa kattadir.

Doimiy tok elektr yoyi bu tok kuchi ancha katta (5-7A) va past kuchlanishdagi (50-80V) elektr razryaddir. Maydalangan holdagi tekshiriluvchi namuna yoy zanjiriga odatda anod tarzida ulanadigan pastki elektrodning chuqurchasiga joylashtiriladi. Yoy plazmasining harorati (temperaturasi) elektrod tayyorlangan materiallarga va elektrodlar oralig'idagi gazning ionlanish potensialiga bog'liq bo'ladi. Ko'mir elektrodlar ishlatilganida plazmaning harorati eng yuqori -7000°C, mis-elektrodlar ishlatilganda esa taxminan 5000°C bo'ladi. Elektrodlar tarkibiga qo'zg'atilish potentsiali namunaning asosiy elementnikiga nisbatan pastroq bo'lgan aralashmalar kiritilganda yoy harorati pasayadi. Masalan, kaliy tuzlari ishtirokida, ko'mir elektrodlar orasidagi yoy harorati 7000°C dan 4000°C gacha pasayadi. Bu yoy haroratini boshqarish va uni barqaror tutib turish imkonini yaratadi. Buning uchun razryad hosil bo'lish zonasiga qo'zg'atilish potentsiali kichik bo'lgan, *spektrografik bufer* deb ataluvchi element kiritiladi. Spektrografik buferlar sifatida odatda yetarli miqdordagi natriy yoki kaliy tuzlari ishlatiladi. Ular ishtirokiga plazmada tekshiriluvchi namunaning tarkibiga amalda bog'liq bo'lmagan ma'lum temperatura hosil qilinadi.

O'zgarmas tokli ko'mir yoyida qo'zg'atilish potentsiallari yuqori qiymatlarga eta bo'lgan ba'zi gazlar va metallmaslardan tashqari deyarli barcha-elementlarning spektrlari qo'zg'otiladi.

Yoy razradi beqaror bo'ladi. Buning sabablaridan biri razryad hosil qilib turish uchun zarur bo'lgan termo-elektron emissiyami ta'minlovchi katod dog'ining uzluksiz siljishidir. Yoyning beqarorligiga barham berish uchun uning zanjiriga katta ballast

(ortiqcha) qarshilik Rulanadi. Om qonuniga binoan yoy orqali o'tuvchi tok.

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

ga tent. Bu yerda U – yoyni ta'minlovchi manba kuchlanishi, r – yoy oralig'ining qarshiligi.

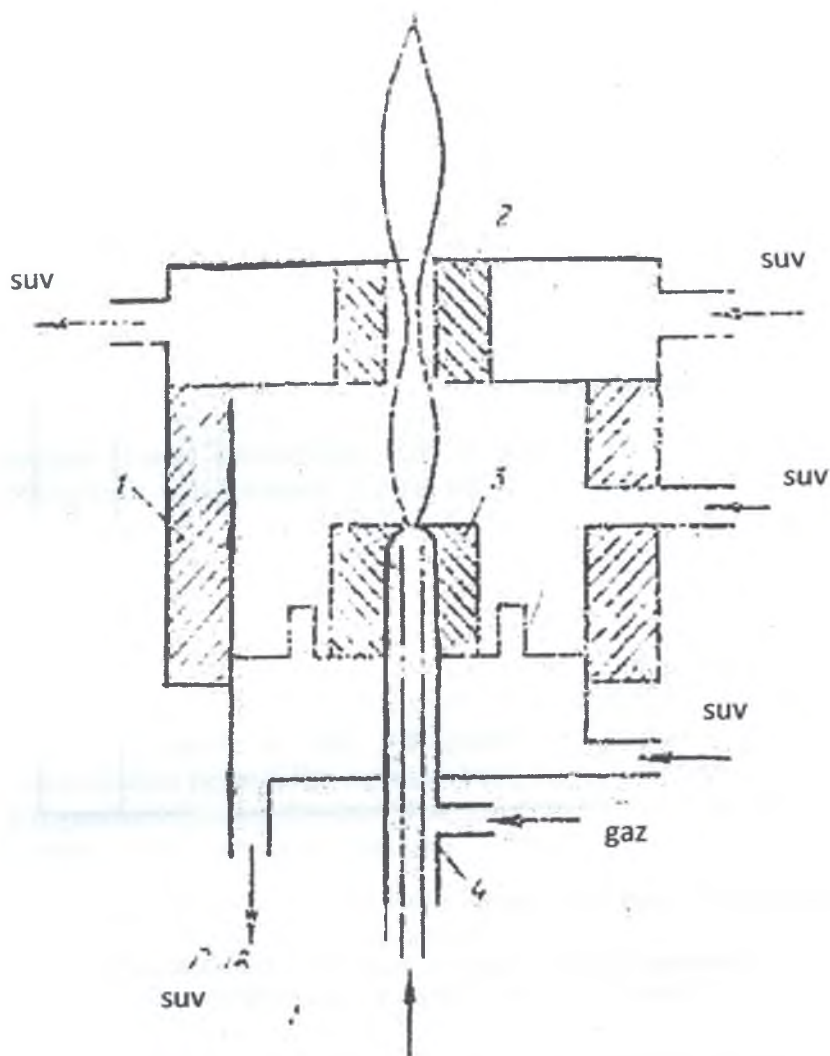
Ballast qarshilik R qancha katta bo'lsa, yoy elektr tokining o'zgarishlariga tebranishlarning ta'siri shuncha kam bo'ladi. Xuddi shu sababli yoyni ta'minlovchi kuchlanishni oshirish (R ni kattaroq olish ham mumkin) foydalidir.

Yoydagi spektrlarni qo'zg'atish sharoitlarini yaxshilash uchun nazorat qilinuvchi atmosferadan (masalan inert gazdan), plazmaning fazodagi holatini, magnit maydon xususan, aylanuvchi maydon yoki gaz oqimi ta'sirida barqarorlashtirishdan foydalaniladi.

Yoyli plazmatronlar ham keng tarqalgan (2.3-rasm). Yoy anodi 3 ning 1-2 mm li teshigi bo'lib, u orqali inert gaz kamera ga puflab o'tkaziladi. Inert gaz kamera devorlariga urinma hoida joylashtirilgan naycha orqali bosim ostida beriladi. Kamera da yig'iluvchi girdobsimon oqimlar yoy plazmasini sovitadi va zichlaydi, so'ngra bu plazma gaz bilan birga anod teshigi orqali chiqib ketadi va uzunligi 10-15 mm li barqaror oqim ko'rinishida anod yuzasida nurlanadi. Bunda plazmaming haroratini 5000-12000°C oralig'ida o'zgartirib turish mumkin. Plazmatron dan ko'pincha eritmalarni va ba'zan kukunlarni analiz qilishda foydalaniladi.

Yoy razryadini o'zgaruvchan tok bilan ham ta'minlash mumkin. Ammo bunday razryad mustaqil mavjud bo'la olmaydi. Tok yo'nalishi o'zgarganida elektrodlar tezda soviydi, termoelektron emissiya to'xtaydi, yoy oralig'i ionsizlanadi va razryad uchqun so'nadi. Shu sababli o'zgaruvchan tok yoyining yonib turishini ta'minlash uchun maxsus o't oldiruvchi moslamalardan foydalaniladi, yoy oralig'ini yuqori kuchlanishli, yuqori chastotali, ammo kam quvvatli impuls bilan teshib o'tiladi.

Yoyda deyarli barcha elementlarning spektrlarini olish mumkin.

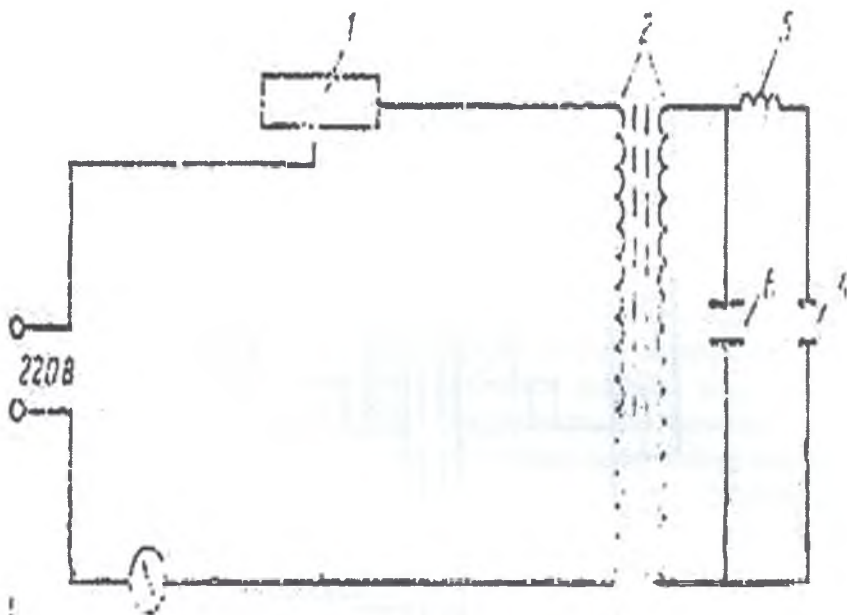


Eritma

2.3-rasm. Yoy plazmatroni sxemasi:
1—kamera; 2, 3—grafit elektrodlar; 4—purkagich.

2. 4. Zichlangan uchqun

Metallarni tekshirishda tekshiriluvchi metallardan yoki tekshiriluvchi metall bilan boshqa metaldan, masalan misdan tayyorlangan elektrodlar orasidagi yuqori voltli zichlangan uchqundan keng foydalaniladi. Yuqori voltli zichlangan uchqunni ta'minlash sxemasi 1.13-rasmda keltirilgan.



2.4-rasm. Yuqori kuchlanishli zichlangan uchqun bilan ta'minlash sxemasi:

**1—reostat; 2—transformator; 3—ampermetr; 4—analitik oraliq;
5—o'z-o'zidan induktsiyalanish g'altagi; 6—kondensator.**

220 V kuchlanishli tok reostat 1 orqali transformator 2 ning birinchi cho'lg'amiga keladi, transformator kuchlanishni 1200-1500 V gacha oshiriladi. Tok kuchi ampermetr 3 orqali nazorat qilinadi. Uchqun o'z-o'zini induktsiyalash g'altagi 5 orqali

kondensatorga 6 biriktirilgan analitik oraliqda 4 hosil bo'ladi. Kondensator 6ni zaryadlash vaqtida analitik oraliq 4 elektrodlarida ham potentsiallar ayirmasi vujudga keladi. Analitik oraliq 4 elektrodlaridagi kuchlanish teshib o'tish uchun yetarli bo'lganida kondensator zaryadsizlanadi va analitik oraliqda 4 uchqun hosil bo'ladi. Teshib o'tish kuchlanishi qator omillarga: elektrodning ish yuzalari, orasidagi masofaga va ularning holatiga (tozaligi, ishlash sifati), undagi havoning ionlanish darajasiga bog'liq bo'ladi. Shu sababli uchqunlanish (razryad) notekis bo'lib, u spektral chiziqlarni qo'zg'atuvchi temperaturaning beqarorligini yuzaga keltiradi.

Zichlangan uchqunni ta'minlash uchun ikkita oraliqli generator ishlatilganda uchqun barqarorroq bo'ladi (1.13 — rasm). 220 V kuchlanishli tok reostat 1 orqali birinchi cho'lg'amga beriladi. Unda kuchlanishni 220 V dan 1200-1500 V gacha oshiradigan transformator 2 ning tok kuchi ampermetr 3 orqali nazorat qilinadi. Uchqun analitik oraliq 4 da hosil bo'ladi, bu oraliq o'z-o'zini induksiyalash g'altagi 5 orqali kondensator 6 ga biriktirilgan bo'ladi.

Analitik oraliq 4 bilan ketma-ket qo'shimcha oraliq (uchqunlatgich) 7 ulanadi. Analitik oraliq 4 katta qarshilik 8 vositasida shuntlanadi. Kondensator 6 ni zanjirdan zaryadlash vaqtida qarshilik 8 tok o'tkaziladi va analitik oraliq 4 elektrodlarida potentsiallar ayirmasi hosil bo'lmaydi. Oraliq teshib o'tilgandan keyin kondensator 6 ning zaryadsizlanishi boshlanadi. Teshib o'tish sharoitini barqarorlashtirish uchun shu oraliq elektrodleri volframdan yasaladi. Teshib o'tilgandan keyin zanjirda yuqori chastotali tok hosil bo'ladi. Shuntlovchi qarshilik 8 dagi kuchlanish tez ortadi va analitik oraliq 4 ga qo'yilgan bo'lib qoladi. Analitik oraliqni teshib o'tish kuchlanishi uchqunlatgich 7 nikiga nisbatan kichikroq qilib qo'yilgani uchun u darhol teshib o'tiladi. Shunday qilib, uchqunlanishning boshlanishi va kondensatordagi kuchlanish uchqunlatkichning teshib o'tish kuchlanishiga bog'liq bo'ladi. Bunday sxema uchqunning juda barqaror bo'lishini ta'minlaydi. Uchqun generatori IG-3 shu sxema asosida qurilgan.

Uchqunning asosiy afzalligi uning hosil bo'lish sharoitining barqarorligi va demak, miqdoriy analizda zarur bo'lgan qo'zg'atish sharoitlarining barqarorligidir. Uchqun ishlatilganida namuna deyarli parchalanmaydi va shu sababli yoydan afzal hisoblanadi. Qo'zg'atish potentsiallari yuqori bo'lgan elementlarni qo'zg'atishga, sodir bo'lgan ichi kovak katodlarni juda sezgir yorug'lik manbalari sifatida ishlatish istiqbolidir.

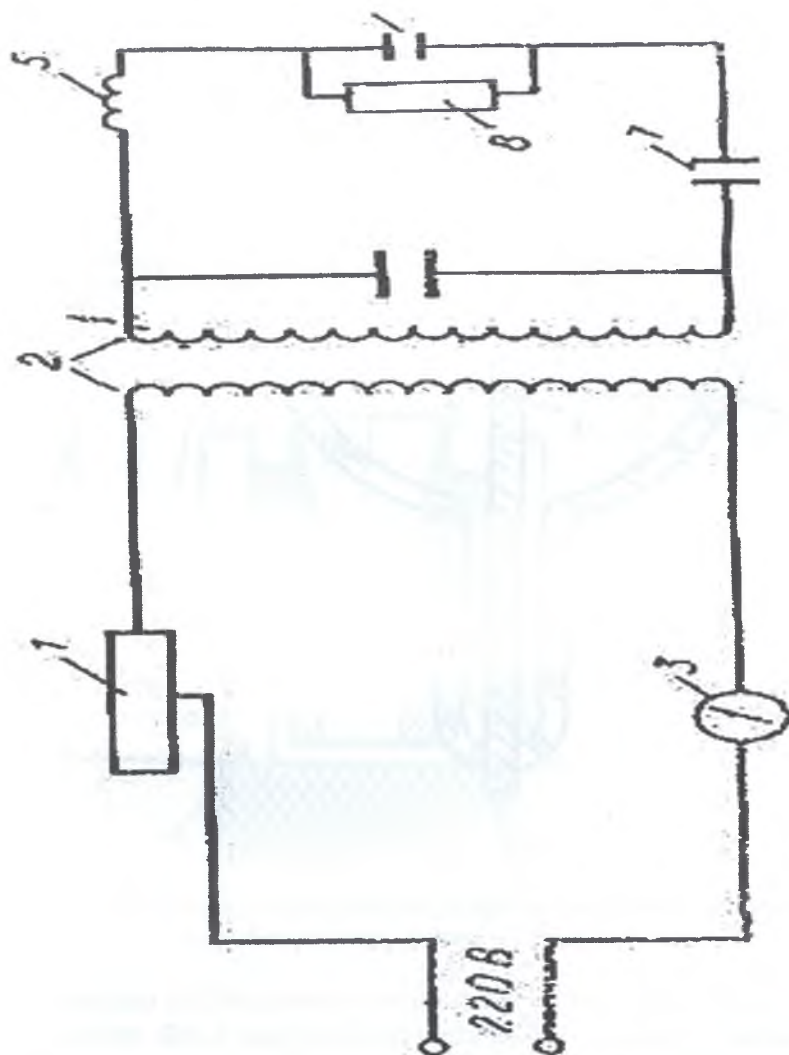
2.5. Gazni uchqunlatuvchi kovak katodli lampalar

Adsorbsion analiz uchun sxema tarzida 2.5-rasmda ifodalangan lampadan foydalaniladi. Lampa bir necha kiloomli qarshilik orqali bir necha yuz voltli doimiy kuchlanish manbaiga ulanadi. Katod sifatida metall silindr yoki metall stakan, anod sifatida esa volfram tayoqcha ishlatiladi. Aniqlanuvchi elementlar katodda bug'latiladi. Ular silindr materiali tarkibiga kiradi yoki silindrning ichki yuzasiga yupqa qatlam tarzida surtilgan bo'ladi. Ba'zan katodga tegishli metaldan silindr shaklida o'rab tayyorlangan zarqog'oz qo'yiladi yoki stakanча ichiga shu metalning bo'lakchasi solinadi. Lampaning ichidagi havo so'rib olinadi va inert gaz bilan to'ldiriladi.

Katod sohasi faqatgina metall atomlari uchun emas, balki inert gaz atomlari va ionlari uchun ham qo'zg'atish va ionlashtirish sharoiti qulaydir. Katod sohasining spektri katod elementlarining atomlari va ionlariga xos chiziqlar, shuningdek, to'ldiruvchi inert gazning spektr chiziqlarini o'z ichiga oladi.

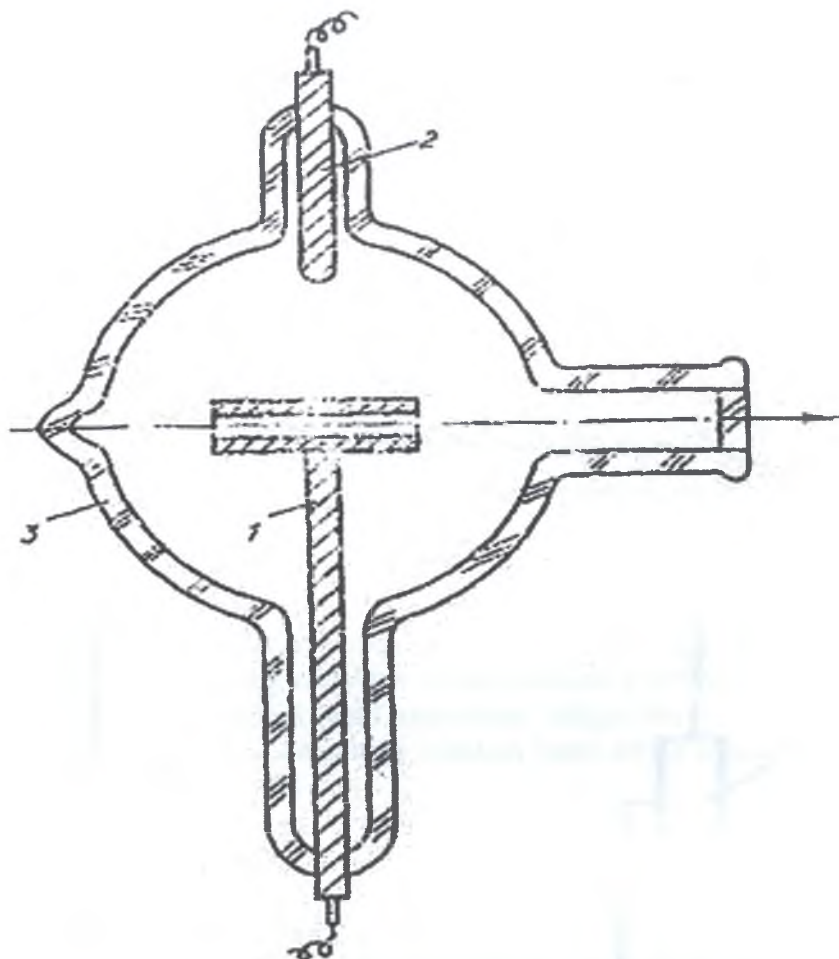
Uchqunlash toki kuchini, to'ldiruvchi inert gazni va uning bosimini tanlash hamda katodning tuzilishini o'zgartirish hisobiga aniqlanuvchi elementlar atomlarining rezonans chiziqlarini yetarli darajada yuqori intensivlikda olish mumkin. Tekshiriluvchi moddaning atomlari ham termik bug'lanish jarayonida, ham aniqlanuvchi modda yuzasi ionlar bilan bombardimon qilinishi natijasida uchqunga kirishi mumkin. Spektral analizda bu maqsadda doimiy tokning past bosimli inert gazdagi sust alanga beruvchi uchqunidan foydalaniladi. Bu katodi kovak silindr

shaklida tayyorlangan maxsus uchqunlatish naychalarida amalga oshiriladi.



2.5-rasm. Ikki oraliqli generator sxemasi:

1 – reostat, 2 – transformator, 3 – ampermetr, 4 – analitik oraliq,
5 – o‘z-o‘zidan induksiyalash g‘altagi, 6 – kondensator, 7 – uchqunlatgich,
8 – qarshilik.

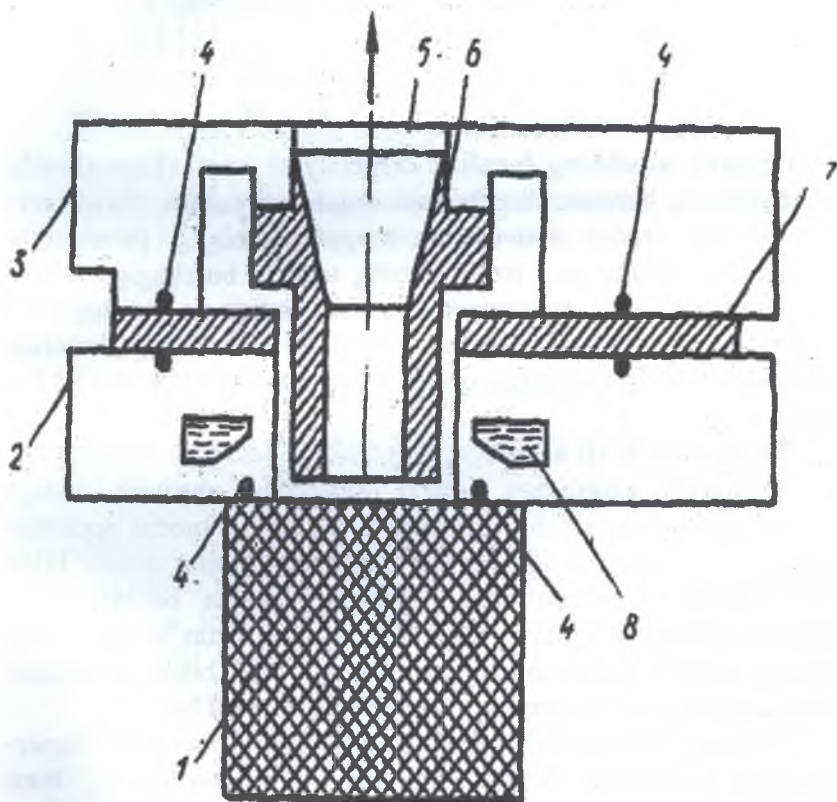


2.6-rasm. Adsorbsion analizda ishlatiladigan kovak katodli lampa:
 1 – katod; 2 – anod; 3 – uchqunlatish nayi.

Yaqin vaqtlargacha uchqunning bunday turidan maxsus maqsadlarda, xususan, spektr chiziqlarining juda nozik strukturasi tekshirishda va izotop spektral analizda foydalanilar edi. Grimm tomonidan taklif etilgan kovak katodli naychanning tuzilishi undan metall namunalarni yalpi analiz qilishda ham foydalanishga imkon beradi (2.6-rasm).

Bunday uchqundagi chiziqlar o'z-o'zicha yutilmaydi. Shu sababli har bir chiziqdan konsentratsiyasining keng oraliqida elementlarning miqdorini aniqlashda foydalanish mumkin. Grimm lampasida uchqunning nurlanishi nihoyatda barqaror bo'ladi. Katta miqdorlarning massasi bo'yicha 50% gacha aniqlashda takroriy o'lchishlardagi xatolik 1% dan kam bo'ladi. Bu usulda po'latlar tarkibidagi uglerod, oltingugurt, fosfor singari elementlarni aniqlash mumkin.

Spektor asbobiga



2.7-rasm. Tutovchi razryadli naycha sxemasi:

- 1 – tekshiriladigan modda; 2 – katod; 3 – anod; 4 – vakuum zichlagichlar;
5 – tirqishli kvars shisha; 6 – keramik izolyator; 7 – suvli sovutgich.

2.6. Disperslovchi (nurni yoyuvchi) element

Spektral analiz asbobining asosiy qismlaridan biri disperslovchi elementdir. Disperslovchi element nurlanishni spektrlarga ajratib beradi. Spektral asbobning bu muhim qismi asbobning analitik imkoniyatini va asosiy tavsiflarini – chiziqli dispersiyasi va ishlash chegaralarini belgilab beradi. Disperslovchi element burchak dispersiyasi D_{bur} bilan tavsiflanadi, u asbob kamerasida to‘lqin uzunliklarining farqi 1A bo‘lgan nur dastalari qanday burchak ostida tarqalsa shu burchakning qiymati bilan o‘lchanadi:

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

Prizmali asbobning burchak dispersiyasi nurni disperslovchi prizmalarning burchak dispersiyasi orqali aniqlanadi. Bu dispersiya prizma qanday materialdan tayyorlanganiga, prizmaning sindiruvchi qirralariga, yorug‘likning tushish burchagiga, sindirish burchaklarining qiymatiga, ularning soniga va nurning to‘lqin uzunligiga bog‘liq bo‘ladi. Prizmali asbobning burchak dispersiyasi to‘lqin uzunligi ortishi bilan kamayib boradi (1.17 – rasm).

Diffraksion to‘rli asbobning burchak dispersiyasi to‘rning har bir millimetr uzunligiga to‘g‘ri keladigan shtrixlar soniga mutanosib bo‘ladi. Oddiy diffraksion to‘rlar bir mecha spektrlar hosil qiladi. Burchak dispersiyasi spektr tartibining ortishi bilan ortib boradi. Turli tartibdagi spektrlar qisman bir-biri bilan qo‘shilib ketadi. Kichikroq tartibli spektrning uzun to‘lqinli uchi keyingi tartibli spektrning qisqa to‘lqinli uchi bilan qo‘shiladi. Turli tartibdagi spektrlarning intensivliklari har xil bo‘ladi.

To‘rning burchak dispersiyasi prizmaning burchak dispersiyasidan farq qilib, to‘lqin uzunligiga bog‘liq bo‘lmaydi, buni to‘rning afzalliklari qatoriga kiritish mumkin.



2.8-rasm. Prizmalı va dispersion asboblarda dispersiya.

Spektral asbobning chiziqli dispersiyasi D_r , disperslovchi elementning burchak dispersiyasiga bog'liq bo'ladi:

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

Bu yerda Δl asbobning fokus tekisligidagi ikki nur shu'lasi orasidagi chiziqli masofa. Bunda ularning to'liq uzunliklari va λ_1 va λ_2 bir – biriga yaqin bo'lishi kerak: $\Delta \lambda = \lambda_1 - \lambda_2$

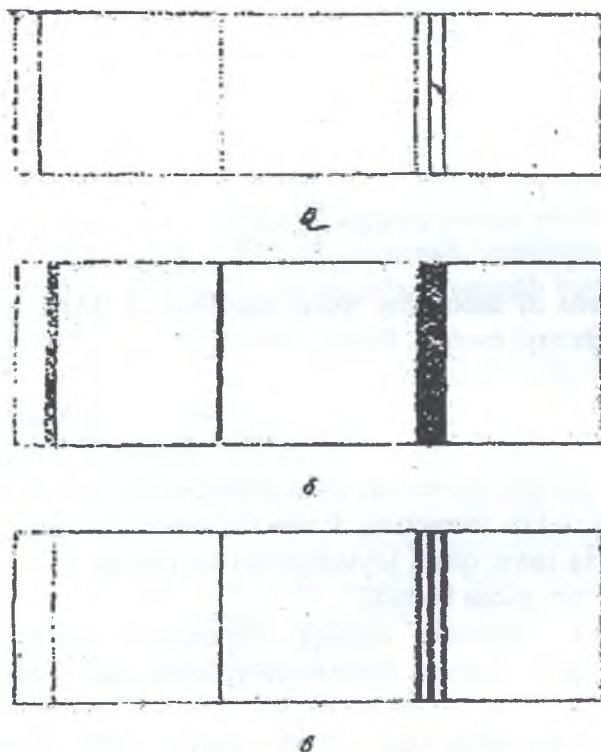
Chiziqli dispersiya – to'liq uzunliklari 1 A ga farq qiluvchi ikki spektr chizig'i bir-biridan qanday masofada joylashganini ko'rsatadi. Ko'pincha, teskari qiymatdan $D = 1/D_r$ foydalaniladi. $1/D_r = \Delta \lambda / \Delta l$ bu fokus yuzasining 1 mm da spektrning nanometrlarda o'lchanuvchi qaysi qismi joylashganini ko'rsatadi. U odatda 0, 1 dan 10 nm/mm gacha bo'ladi.

Prizmalı asbobning chiziqli dispersiyasi uning burchak dispersiyasiga va kamera obyektivining fokus masofasiga bog'liq bo'ladi.

Spektral asbobning ikkita to'liq uzunliklari bir – biriga yaqin ikkita spektr chiziqlarining alohida tasvirlarini berish qobiliyati uning ajratish chegarasi deb aytiladi.

2.9 – rasmda uchta turli spektrograf vositasida suratga olingan temir spektrining bir qismi ko'rsatilgan: uchala spektrda ham tegishli chiziqlar orasidagi masofa bir xildir. Shunga qaramay, spektrda yaqin chiziqlar alohida ifodalangan, ya'ni α asbob ularni ajrata oladi, b va v spektrlarda esa chiziqlar yagona keng chiziq shaklida tutashib ketgan. b asbob ushbu chiziqlarni ajrata olmaydi. Asbobning ajratish qobiliyati boshqa ikkita spektrografnikiga nisbatan katta ekan. Spektral asbobning ajratish xususiyati $R = \lambda / \Delta\lambda$ orqali ifodalanadi, bu yerda $\Delta\lambda$ ikki kushni λ_1 va λ_2 to'liq uzunliklarining ayirmasi $\Delta\lambda = \lambda_1 - \lambda_2$,

$\lambda = (\lambda_1 + \lambda_2) / 2$ esa o'rtacha to'liq uzunlik.



2.9-rasm. Temir spektrining turli spektrograflarda suratga olingan qismidagi spektrlar

Spektral asbobning ajratish qobiliyatini cheksiz oshirib bo'lmayli, chunki tasvir hosil qiluvchi tirqishning kengligini cheksiz kamaytirib bo'lmaydi. Tirqish torligi juda kichraygandan (odatda millimetrning bir necha mingdan bir ulushlaridan ham kamroq) keyingi toraytirish tasvir kengligiga ta'sir etmay qoladi. Buni tirqish juda tor bo'lganida asbob fokusi yuzasida, xatto monoxromatik chiziqlarning kengligi ham tirqishga bog'liq ravishda emas, balki asosan diffuzion difraktsiya orqali sodir bo'lishi bilan tushuntirish mumkin. Tirqishning geometrik tasviri qancha kamroq buzilsa va bunda asbobning chiziqli dispersiyasi qancha katta bo'lsa, uning ajratish qobiliyati ham katta bo'ladi. Amalda ajratish qobiliyati prizma va linzalarning o'lchamlariga va ularning sifatiga bog'liq bo'ladi. Oddiy spektral asboblarning ajratish qobiliyati 5000 dan 50000 gacha qiymatni tashkil etadi.

Disperslovchi element sifatida prizmalar, difraksion turlar va interferension moslamalardan foydalaniladi.

Analitik kimyoda prizmalı va difraksion to'rtli spektral asboblار ko'proq ishlatiladi. Spektral asboblار uchun prizmalar shisha yoki kvarsdan yasaladi, chunki bu materiallar to'rtin uzunliklarining keng oraliqlarida yetarli darajada shaffofdir. Shishadan yasalgan prizmalar kvars prizmalarga nisbatan yuqoriroq dispersiyaga ega va arzonroqdir. Shu sababli subyektning ko'rinuvchi va infraqizilga yaqin bo'lgan sohalarida ishlash uchun shisha prizmalar ishlatiladi. Spekrtning ultrabinafsha sohasini tekshirish uchun esa kvars prizmalardan foydalaniladi.

Difraksion turlar disperslovchi element sifatida muhim Afzalliklarga egadir. Yorug'likning diffraksion to'rtida dispersiyalanishi to'rtin uzunligiga bog'liq emas, uning ajratish qobiliyati prizmanikiga nisbatan ancha yuqori bo'ladi.

2.7. Spektral sifat analizi

Emissioi sifat analizi juda sezgirliги tufayli begona moddalar, ayniqsa metallarning juda oz miqdordagi aralashmalarini ham oson aniqlash imkonini beradi. "Spektral toza" deb baholangan preparat uning yuqori sifatli ekanligini bildiradi.

Spektral sifat analizi har bir kimyoviy elementning o'ziga xos chiziqli spektr hosil qilib nurlanishiga asoslangan. Sifat analizining vazifasi ikkita asosiy ishdan iborat. Avval katta sezgirlikni ta'minlovchi sharoitda tekshiriluvchi namunaning spektrini olish lozim. So'ngra qator spektr chiziqlarini bir-biriga taqqoslab, chiziqlarning qaysi elementlarga hosligi to'liq uzunliklari bo'yicha aniqlanadi. Bunda to'liq uzunligini spektral asbobning fokus tekisligidagi holati bo'yicha aniqlashni va aksincha, ma'lum to'liq uzunligi bo'yicha spektrdagi chiziqni topishni o'rganib olish kerak.

Spektrni vizual kuzatishda spektr chiziqlarining ranglaridan foydalanish katta yordam beradi. Oddiy spektrlarni tekshirishni o'rganib olish oson. Buning uchun kuzatilayotgan yoki suratga olingan spektrni uning atlasdagi tasviri bilan taqqoslanga bir hil chiziqlar yaqqol ko'rinadi. Taqqoslashda chiziqlarning nisbiy intensivligiga va ularning orasidagi masofaga e'tibor berish lozim.

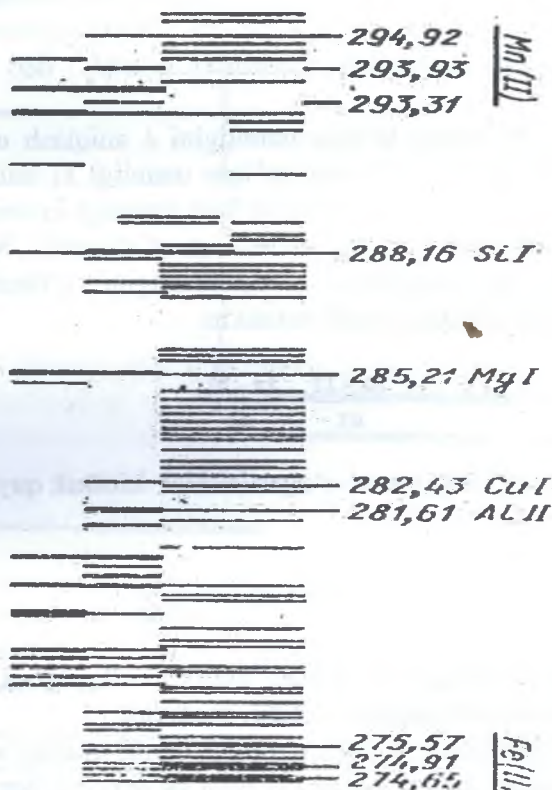
Chiziqlar orasidagi mutlaq masofalar spektral asbobning chiziqli dispersiyasiga bog'liq bo'ladi. Ammo spektrning kichik qismlari uchun nisbiy masofalar, xatto agar spektrlardan biri diffraktsion, ikkinchisi esa prizmati asbobda olingan bo'lsa ham, deyarli o'zgarmas bo'lib qoladi. Chiziqlarning soni va ularning mutlaq hamda nisbiy intensivligi o'z navbatida spektral apparatning va yorug'lik manbaining parametrlariga bog'liq bo'ladi. Shuning uchun ayniqsa spektrda chiziqlar soni ko'p bo'lganida spektrni atlasda keltirilgan spektr olingan sharoitda yoki unga yaqin sharoitda olish kerak.

Barcha oddiy spektrlarda alohida intensiv chiziqlar yoki o'ziga xos chiziqlar guruhi yaqqol ko'zga tashlanadi. Ko'ringandigan sohadagi bu chiziqlar ishqoriy va ishqoriy – yer metallariga xosdir. Simobli kvars lampasining nurlanishidagi 546, 7 nm li ravshan yashil va 579, 6 nm li sariq chiziqlar simob chiziqlardir.

Misning yoyli spektrida yashil sohada juda ravshan chiziqlar guruhi ko'rinadi. Shu spektrning o'zi ultrabinafsha sohasida topish uchun qulaydir – spektrogrammada 327, 4 nm va 324, 5 nm li ikkita intensiv chiziq yaqqol ko'zga tashlanadi.

Murakkabroq spektrlarni aniqlash ancha qiyinroq bo'ladi.

Agar tekshiriluvchi spektrning yomida tanish oddiy spektrning tasviri tushirilsa spektrni aniqlash ancha osonlashadi (1.19 – rasm). Spektrlarni tekshirish, masalan, temirda ozroq marganets (chizig‘i 294, 82 nm) va alyuminiy (chizig‘i 284, 61 nm) borligini ko‘rsatadi. Alyuminiy – magniy qotishmasining spektrida (2-spektr) 275, 57 nm va 274, 65 nm li chiziqlar guruhiga qarab temir borligini, 282, 43 nm li chiziq asosida mis va anchagina ko‘p miqdorda marganets borligini (294, 92-293, 3 nm li chiziqlar orqali) oson aniqlanadi. Alyuminiy – magniy qotishmasining spektrida (spektr 3) magniy chiziqlari (spektr 2) yaqqol ko‘rinib turadi.



2.10-rasm. Qotishmaning spektri:

1 – temir chiziqlari; 2– alyuminiy - magniy qotishmasi; 3 – magniy chiziqlari.

To'liq uzunligini aniqlashning boshqa aniqroq usuli to'liq uzunligi ma'lum bo'lgan chiziqdan bevosita foydalanishga asoslangan, ya'ni spektrini tushuntirish va tekshiriluvchi chiziqning to'liq uzunligini aniqlash uchun taqqoslash spektrlaridan foydalaniladi, ularda alohida chiziqlarning to'liq uzunliklari yaxshi ma'lum bo'ladi. Bu maqsadda, ko'pincha, to'liq uzunliklarining turli sohalarida o'ziga xos chiziqlar guruhiga ega bo'lgan temir spektrida foydalaniladi. Odatda tekshiriluvchi moddaning spektri temir spektrining tepasida suratga tushiriladi. Spektrdagi noma'lum chiziqning to'liq uzunligi λ ni aniqlash uchun tekshiriluvchi chiziqning ikkala tomonida joylashgan ikkita chiziq tanlanadi (2.11– rasm). Agar tekshiriluvchi chiziqqa yetarli darajada yaqin chiziqlar tanlangan bo'lsa, unda spektrning kichik oralig'i davomida dispersiya o'zgarmay qoladi, deb hisoblash mumkin.

Berilgan chiziqning to'liq uzunligini λ aniqlash uchun eng yaqin bo'lgan temir spektrining to'liq uzunligi λ_1 aniq bo'lgan chizig'i orasidagi masofa α_1 bilan to'liq uzunligi λ_2 aniq bo'lgan ikkinchi chiziqqacha bo'lgan masofa α_2 o'lchanadi. Spektrning kichik oralig'ida dispersiya o'zgarماسligini e'tiborga olib, quyidagi mutanosiblikni yozish mumkin:

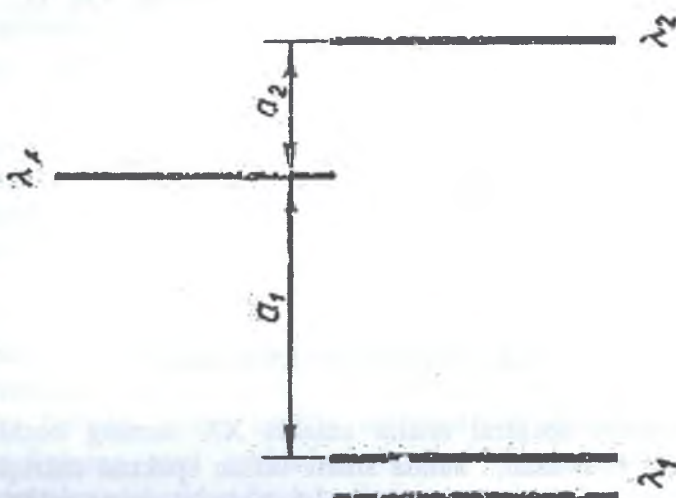
$$\frac{\lambda_1 - \lambda_2}{\alpha_1} = \frac{\lambda_x - \lambda_2}{\alpha_2}$$

Bu mutanosiblikka ozroq o'zgartirishlar kiritsak quyidagimiz olamiz:

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

Chiziqlar orasidagi masofani MIR-2 mikroskopi, PS-18 spektroprojektor vositasida o'lchash mumkin.

Spektral chiziqning to'liq uzunligi uning muhim xossasidir. To'liq uzunligini bilgan holda chiziqni boshqa ma'lum chiziqqa taqqoslash, ya'ni spektrda uni qaysi element hosil qilganini aniqlash mumkin.



2.11-rasm. Spektr chizig'ining to'liq uzunligini aniqlash

Spektrda elementga xos chiziqlarning yo'qligi tekshiriluvchi namunada shu element mutlaqo yo'qligiga to'liq dalil bo'la olmaydi. Uning konsentratsiyasi ayni tekshirish sharoitida uni aniqlash uchun yetarli bo'lmasligi ham mumkin. Shu sababli sifat analizining natijalari ishonchli bo'lishini ta'minlash uchun muayyan usulda har bir elementning qancha miqdori uni aniqlash uchun yetarli bo'lishini taxminan bo'lsa ham bo'lish kerak. Spektral sifat analizi yordamida 80 dan ortiq elementni aniqlash mumkin. Spektral sifat analizi usullari bilan turli elementlarni aniqlash chegarasi keng oraliqda: 10^{-2} % dan (Hg, Os, U...) 10^{-5} % gacha (Na, V, Bi va boshqa) bo'ladi.

Emission sifat analizidan qotishmalar, minerallar, rudalar, tog' jinslarining noma'lum namunalari tarkibini aniqlashda foydalaniladi. Bunda to'liq sifat analizi o'tkazilib, so'ngra miqdoriy analiz – ximiyaviy yoki spektral analiz o'tkaziladi. Metall va qotishmalarni markalash, foydali qazilmalar konining chegaralarini belgilash va ko'pgina boshqa maqsadlar uchun muayyan elementlarning sifat analizi o'tkaziladi.

2.8. Miqdoriy spektral analiz

Miqdoriy spektral analiz amalda XX asrning boshlaridan qo'llanila boshlandi, bunda analiz uchun spektral chiziqlarning nisbiy intensivliklaridan foydalanish birinchi marta taklif etildi. Boshqa sharoitlar bir xil bo'lganida spektr chiziqlarning intensivligi qo'zg'aluvchl manbadagi qo'zg'algan atomlar miqdori bilan aniqlanadi, bu miqdor faqatgina elementning namunadagi konsentratsiyasiga emas, balki qo'zg'atish sharoitlariga ham bog'liqdir. Qattiq holdagi namuna komponentini plazmaga o'tkazish suyuqlanish, bug'lanish va sublimatsiya jarayonlarining sodir bo'lishi bilan bog'liq. Plazmaning tarkibiga temperatura va namunadagi komponentlarning suyuqlanish issiqliklari, ularning diffuziyaning koeffitsiyentlari, bug' bosimi, qo'zg'otish manbaining temperaturasi va boshqa omillar ta'sir ko'rsatadi. Shu sababli plazmadagi moddaning tarkibi boshlangich zichlangan namunaning tarkibidan anchagina farq qiladi. Qo'zg'atish sharo-

itlarining yetarlicha barqaror emasligi plazmaning tarkibi va temperaturasining o'zgarishiga sabab bo'ladi va spektr chiziqlarining intensivligi o'zgarishiga, demak, analiz natijalarining turlicha chiqishiga olib keladi. Qo'zg'otish manbai barqaror ishlab turganida spektr chiziqlari intensivligining namunadagi elementning konsentratsiyasiga bog'liqligi quyidagi tenglama orqali takribiy aniqlanadi:

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

Tajribada kuzatiluvchi bog'liqliklarni Lomakin tenglamasi yaxshi ifodalaydi:

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

Bunda nur yutish koeffitsiyenti – v konsentratsiyaga bog'liq bo'ladi.

Miqdoriy spektral analiz amaliyotida, odatda, alohida chiziqning intensivligidan emas, balki turli elementlarga mansub bo'lgan ikkita spektr chiziqlari intensivliklarining nisbatidan foydalaniladi. Shunday qilib, elementning konsentratsiyasi bilan bog'liq bo'lgan xossa tarzida aniqlanuvchi element chizig'i intensivligining ayni spektrdagi boshqa element chizig'ining intensivligiga nisbatidan foydalaniladi.

Aniqlanuvchi element chizig'i odatda analitik chiziq deb ataladi va uning intensivligi I_a bilan belgilanadi, yoki uni aralashma chizig'i deyilib, intensivligi I_{ar} bilan belgilanadi. Ikkinchi chiziq odatda taqqoslash chizig'i deyiladi va u intensivliklar nisbati faqat aniqlanuvchi modda konsentratsiyasiga bog'liq, lekin qo'zg'atish sharoitiga va spektrni qayd qilishga bog'liq bo'lmaydigan qilib tanlanadi. Ba'zan tekshiriluvchi namunaga ichki standart, ya'ni chizig'ida taqqoslash chizig'i tarzida foydalaniladigan element kiritiladi. Tarkibida biror elementning miqdori ko'p bo'ladigan namunami analiz qilishda taqqoslash chizig'i sifatida odatda shu elementning chizig'i tanlanadi. Masalan, po'latlarni analiz qilishda

taqqoslash chizig'i sifatida temir spektrining chizig'idan foydalaniladi. Taqqoslash chizig'ining intensivligi I_t bilan, agar chiziq negizga mansub bo'lsa uni negiz chizig'i deb atab U_{neg} bilan belgilanadi.

Bu holda analitik chiziq va negiz chizig'i uchun Lomakin tenglamasi quyidagicha bo'ladi:

$$I_{nam} = a' \cdot C_{nam}^V \qquad I_{neg} = a'' \cdot C_{neg}^{V'}$$

Yoki ularning nisbatlari:

$$\frac{I_{nam}}{I_{neg}} = \frac{a' \cdot C_{nam}^V}{a'' \cdot C_{neg}^{V'}} = \frac{a' \cdot C_{nam}^V}{a'' \cdot C_{nam}^{V'}} \cdot C_{nam}^V = a \cdot C_{nam}^V$$

Bu tenglama intensivliklar nisbati ham elementning namunadagi konsentratsiyasiga mutanosibligini ko'rsatadi. Bu miqdoriy spektral analiz usullarining asosiy tenglamasidir.

Moddaning konsentratsiyasi bilan spektr chiziqlarining intensivligi orasidagi bog'liqlik amalda etalonlar yordamida topiladi. Kimyoviy tarkiblari aniq ma'lum bo'lgan moddalar va materiallarning namunalari *etalon* deyiladi. Etalonlarga quyidagi qat'iy talablar qo'yiladi: 1) tarkibi, tayyorlanishi, ishlanishi, shakli va boshqa ko'rsatkichlari bo'yicha etalonlar ayni xomashyo yoki mahsulotlarning tekshirilayotgan namunalariga juda mos kelishi kerak; 2) etalonlar o'zining kimyoviy tarkibi va tuzilishi bo'yicha mutlaqo bir jinsli bo'lishi lozim; 3) etalonlarning kimyoviy tarkibi turli analitik usullarda va turlicha laboratoriyalarda bir-biriga daxlsiz ravishda tekshirilgan bo'lishi kerak.

Tarkibidagi aniqlanuvchi elementning miqdori turlicha bo'lgan etalonlar to'plami bo'llishi zarur. Etalonlardagi elementlar konsentratsiyalarining oralig'i analiz qilinayotgan namunalardagi konsentratsiyalar oralig'iga teng yoki undan ozgina ortiqroq bo'lishi kerak.

Fotografik usul. Hozirgi kunda qayd qilishning fotografik usuli eng ko'p qo'llanuvchi usullardandir. U emission miqdoriy analiz uchun zarur bo'lgan qator afzalliklarga ega: 1) ko'p sonli elementlarni bir vaqtning o'zida aniqlash mumkin; 2) butun ekspozitsiya davomida spektr chiziqlari intensivliklarini o'rtachalashtirish mumkin; 3) analizning juda sezgir bo'lishi ta'minlanadi. Bulardan tashqari, fotografik qayd etishda bir tekshiriluvchi obyektidan ikkinchisiga o'tishda asbobni qaytadan moslash mutlaqo talab etilmaydi.

Darajalash grafiklari. Tekshiriluvchi elementlarning konsentratsiyasi va spektr chiziqlarining intensivliklari yoki ularning qorayishi orasidagi tajriba yo'li bilan topilgan bog'liqlikni turli usullar bilan ifodalash mumkin. Ulardan eng qulayi grafik usuldir. Absissalar o'qiga konsentratsiya logarifmimi, ordinatalar uqiga esa intensivlik logarifmimi qo'yib chiziqli grafik olinadi, uning tenglamasi quyidagicha:

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

2. 9. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar:

1. Emission spektrlarning tabiati qanday va ular qanday hosil bo'ladi?

2. Atom – spektroskopiya analizi, qanday prinsipga asoslangan?

3. Qanday tipdagi atom – spektroskopiya usullarini bilasiz?

4. Atom – spektroskopiyada qanday qo'zg'atuvchi vosita qo'llaniladi?

5. Quyidagi qo'zg'atuvchi vositalar: a) alanga; b) elektr uchquni; v) kondensatsiya qilingan uchqunning qanday afzalligi va kamchiligi bor?

6. Lomakin tenglamasini keltirib, undagi qiymatlarga xarakteristika bering.

7. Atom spektrlari qanday ko'rinishda bo'ladi?

8. Atom va elektronlarning energetik holati, nima bilan tavsiflanadi?

9. Spektr chizig'ining intensivligi nimalarga bog'liq.
10. Spektr chizig'ining kengligi qanday aniqlanadi?
11. Disperslovchi moslamalar – prizma va diffraksion turning xususiyatlarini ta'riflab bering.
12. Spektral asbobdagi foto plastinkaning vazifasi nimadan iborat.
13. Fotoeffekt nima? Foto elementlarning turlari qanday bo'ladi.
14. Spektral sifat analizi nimaga asoslangan.
15. Spektral analizning miqdoriy usuli nimaga asoslanadi?
16. Atom spektroskopiyada qanday disperslovchi asboblari ishlatiladi?
17. Spektr nurlanishni qabul qiluvchilar sifatida qanday fotoelementlardan foydalaniladi?

III BOB.

EMISSION SPEKTRAL ANALIZ

Emission spektral analiz usullari gazsimon holatdagi moddalarning atomlari yoki ionlari tarqatadigan nurning to'liq uzunligi, intensivligi va boshqa xossalarini o'lchashga asoslangan. Modda nur tarqatishi uchun unga qo'shimcha energiya berish talab etiladi. Bunda tekshiriluvchi moddaning atomlari va molekularlari qo'zg'algan holatga o'tadi. Ular dastlabki holatiga o'tganda ortiqcha energiyani nur tarzida chiqaradi. Qattiq jismlar yoki suyuqliklar tomonidan tarqatiluvchi nurning xususiyati odatda moddalarning kimyoviy tarkibiga deyarli bog'liq bo'lmaydi va shuning uchun analizda unga asoslanib xulosa chiqarib bo'lmaydi. Gazlarning nur tarqatishi esa butunlay boshqacha yo'sinda va tekshiriluvchi namunaning tarkibiga bog'liq bo'ladi. Shu sababli emission analizda moddani qo'zg'atishdan oldin uni bug' holatiga o'tkazilishi kerak. Namunani yorug'lik manbaiga kiritib bug'latiladi va qo'zg'atiladi. Yorug'lik manbalari sifatida yuqori temperaturali alanga yoki turlicha xil elektr zaryadlardan: elektr yoy, uchqun va b. foydalaniladi.

Yorug'lik manbalaridagi yuqori temperatura (minglab va o'n minglab gradus) ta'sirida ko'pchilik moddalarning molekularlari atomlarga parchalanadi. Shuning uchun emission usullar asosan atom analizi uchun va kamdan-kam hollarda molekula analizi uchun xizmat qiladi. Yorug'lik manbaining nurlanishi namunada ishtirok etuvchi barcha elementlar atomlarining nurlanishidan yig'iladi. Analiz uchun har bir elementning nurlanishi alohida o'rganilishi kerak. Bunga optik spektral asboblari vositasida erishiladi. Ularda turli to'liq uzunligidagi yorug'lik nurlari bir-biridan fazoda ajratiladi. Yorug'lik manbaining to'liq uzunliklari bo'yicha ajratilgan nurlanishi *spektr* deb ataladi.

Spektral apparatlarda asbobga tushuvchi yorug'likning har bir to'ldin uzunliklaridagi tebranishlari bitta chiziqni hosil qiladi. Yorug'lik manbaining nurlanishida turli uzunliklardagi nechta to'ldin ishtirok etgan bo'lsa, spektral asbobda shuncha chiziq hosil bo'ladi.

Emission spektral analiz atom va molekullarning nurlanishi spektrlari bo'yicha moddaning kimyoviy tarkibini sifat va miqdoriy jihatdan aniqlash usulidir.

Atomlarning nurlanish spektrlari maxsus optik asboblarda, tekshiriluvchi namunalarni gaz alangasi, elektr yoyi va yuqori voltli uchqunda yuqori temperaturalarda yondirib kuzatiladi. Namunalar yondirilganda tekshiriluvchi moddalar butlanadi va atom hamda ionlarga dissotsialanadi. Bunda ular qo'zg'atilgan holda bo'lib, ma'lum to'ldin uzunligidagi o'ziga xos chiziqlarga ega bo'lgan nurlanish spektrlarini hosil qiladi. Namunalar spektridagi bu chiziqlarni o'rganish ularning sifat tarkiblarini aniqlash imkonini beradi.

3.1. Emission spektral analizning turlari

Emission spektral analiz quyidagi turlarga bo'linadi:

Vizual analiz. Namunadagi komponentlarning sifat va miqdoriy tarkibi ko'rinuvchi spektrni bevosita kuzatish yoki turli o'tkazgichlar yordamida ko'zga ko'rinmaydigan nurlanishni ko'rinuvchi holatga o'tkazib kuzatish orqali aniqlanadi.

Fotografik atom-emission spektral analizda spektr fotoplastinka yoki plyonka tushiriladi va so'ngra sifat analizi qilinganda spektroproyektorda ko'riladi. Miqdoriy analizlarda esa mikrofotometrlar vositasida aniqlanadi. Bunda chiziqlarning nisbiy intensivligi va namunadagi elementlarning konsentratsiyalari orasidagi bog'lanish aniqlanadi.

Fotoelektrik analizda modda miqdori alohida spektr chiziqlari bilan nurlantiriluvchi ikkita priyomnikning (analitik juft) fotoklarini taqqoslash orqali aniqlanadi. Bunda natija o'lchov asbobining shkalasida darxol ko'rinadi yoki o'zi yozar moslamaning lentasida yozuv tarzida olinadi.

3.1.1 Atomning tuzilishi

Atom musbat zaryadlangan va deyarli barcha massasi to'plangan yadrodan hamda uning atrofida aylanadigan elektronlardan tashkil topgan. Atom yadrosining zaryadi barcha elektronlar zaryadlarining umumiy miqdoriga teng bo'lgani sababli atom elektrneytraldir. Har qanday modda (birikma) ning kimyoviy bo'linmaydigan kichik zarrachasi *atom* deb ataladi. Molekula esa ikki yoki undan ortiq atom birikmasidir. Kimyoviy moddaning har xil reaksiya va o'zgarishlarida ishtirok etadigan asosiy zarrachasi molekula hisoblanadi. Ma'lumki ayrim kimyoviy element atomlaridan kamida ikkitasi o'zaro bog'lanib oddiy birikma molekulasini hosil qiladi, masalan, N_2 (azot gazi) O_2 va O_3 (kislorod va ozon gazlari) N_2 (vodorod gazi) va h. k.

Har qanday element atomi asosan ikki xil zaryadli, ya'ni musbat-roton va manfiy-elektron zarrachalaridan tashkil topgan. Protonlar atomning markazida elektronlar esa uning atrofida o'ziga xos qobiq (elektron qavati) shaklida joylashib, uzluksiz harakatda bo'ladi. Proton va elektronlarning atomdagi miqdori o'zgarishi bilan yangi kimyoviy element hosil qiladi.

Atom yadrosining ichki energiyasi nihoyatda katta bo'ladi. Yadroning hatto eng yaqin qo'zg'algan holatga o'tishi uchun yuz minglab va millionlab elektron-voltga teng energiya talab etiladi. Bu nurlanish kvantlariga mos keladi. Zarrachalarning kinetik energiyalari bir necha o'nlab elektron voltidan ortmaydigan (odatda undan ham kam bo'ladi) yorug'lik manbalarida atomlarning yadrolari doimo odatdagi holatda qoladi. Shuning uchun yadrolarning tuzilishi va ularning energiya darajalarini umuman ko'rib chiqilmasa ham bo'ladi. Optik sohada chiziqli spektrlar hosil bo'lishini yuzaga keltiruvchi qiymatlar sistemasi butunlay atomdagi elektronlarning harakatiga bog'liqdir. Elektronning murakkab harakatini shu turdagi oddiy harakatlar yig'indisi deb tasavvur etish mumkin: bular elektronning orbita bo'ylab yadro atrofida aylanishi orbita tekisligida aylanishi va elektronlarning o'z o'qi atrofida aylanishidan iborat. Uchala aylanma harakat har birining o'z kvant soni bo'ladi. Atomning ichki energiyasi uchala

harakatga ham bog'liq bo'lgani uchun har bir daraja uchala kvant soni bilan aniqlanadi.

Atom energiyasiga asosiy ulushni elektronning orbita bo'ylab harakati qo'shadi va u bosh kvant son n bilan belgilanadi. U har qanday butun musbat qiymatga ega bo'lishi mumkin: $n = 1, 2, 3, \dots, n = 1$ bo'lganida orbitaga bittagina to'lqin sig'adi va elektron yadroga eng yaqin holatda harakatlanadi, n ning qiymati qancha katta bo'lsa, elektron yadrodan shuncha uzoqda harakatlanadi. Bu masofa juda tez ortib boradi, ammo qo'shni darajalar orasidagi energiyaning farqi tobora kamayib boradi, chunki elektronning yadroga tortilish kuchi masofa ortishi bilan tez kamayadi.

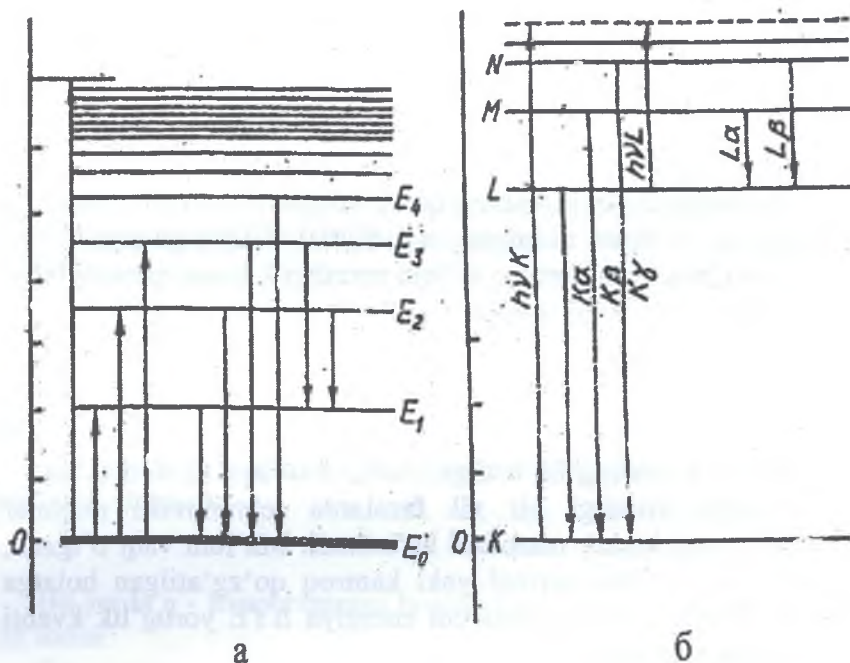
3.1.2. Emission spektrlarning paydo bo'lishi

Barcha elementlarning atom va ionlari normal (asosiy) va qo'zg'atilgan holatlarda bo'lishi mumkin. Ko'zg'atilmagan, ya'ni normal holatda atomlarning energiyasi eng kam (YE_0) bo'ladi va bu holatda ular nur tarqatmaydi. Tashqi kuchlar ta'sirida (tez harakatlanuvchi zarrachalar, ionlar, elektronlar bilan to'qnashish natijasida) atomning valent elektronlari normal energiya darajasi YE_0 dan yuqori energetik darajalar $YE_1, YE_2, \dots$ va hokazolarning biriga o'tadi. Odatda qo'zg'atilgan atomning egallash mumkin bo'lgan energetik holati - uning energetik darajalari parallel gorizontol chiziqlar sistemasi bilan ifodalanadi. (2-rasm).

Rasmdagi pastki gorizontol chiziq atomning ko'zg'atilmagan (asosiy) holatiga mos keladi va bunda energiyasining qiymati $YE_0=0$ bo'ladi. Qolgan chiziqlar qo'zg'atilgan atom qo'shimcha energiyasining turli qiymatlariga mos keladi va YE_1, YE_2, YE_3 bilan belgilanadi.

Chiziqlar orasidagi masofalar atomning energiya darajalari ayirmasiga mutanosib ravishda tanlanadi. Har bir yuqorigi darajaning nol darajadan ayirmasi ushbu darajaning qo'zg'alish energiyasi deb ataladi. Har bir elementning atomi o'zining energetik darajalar sistemasiga ega. 3-rasmda yuqoriga yo'nalgan strelkalar bilan atom qo'zg'atilganidagi energetik o'tishlar, pastga qaratil-

gan strelkalar bilan esa energetik yo'qotiladigan (nurlanadigan) o'tishlar ifodalangan. Agar ko'rib chiqilgan darajalar orasida boshqalari ham bo'lsa, u holda pog'onali o'tishlar ham bo'lishi mumkin. Bunda atom to'plagan energiyani birdaniga emas, bir nechtaga bo'lib qaytaradi. Atomni yuqoriroq darajaga qo'zg'atish ham pog'onali bo'lishi mumkin. Buning uchun atom pastroq energetik holatga qaytmasdan, bir necha ketma-ket to'qna-shishlarga duch kelishi kerak.



3-rasm. Atomlardagi energiya qavatining tuzilishi:
(ordinata o'qi-ionlanish energiyasi, ev)
a— optik spektr; b—rentgen spektri.

Atom har gal quyiyoq energetik holatga o'tishida doimo energiya kvantlarini yo'qotadi. O'z — o'zidan o'tishlarda ma'lum chastotali va to'lqin uzunligiga ega bo'lgan yorug'lik, elektromagnit energiyasining ulushlar ajralib chiqadi. Atomdagi optik elektronlarning bunday o'tishiardagi kvant energiyasi

atomning yuqori va past darajalaridagi energiyalarining ayirmasiga $YE_1 - YE_0$ teng va chiqargan nur chastotasi ν ga bog'liq bo'ladi:

$$\Delta YE = YE_1 - YE_0 - h\nu$$

Bu yerda ν tebranishlar chastotasi 1 sekunddagi tebranishlar sonini ko'rsatadi, gerslarda (Gs) o'lchanadi. Yuqori chastotalar kilo gerslarda ($1\text{kGs}=10^3\text{Gs}$), va megagerslarda ($1\text{mGs}=10^6\text{Gs}$) o'lchanadi:

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

Bu yerda, $E_1 - E_0$ atomning qo'zg'atilgan va normal holatdagi energiyasi; h —plank doimiysi, u $6,62 \cdot 10^{-34}$ Dj*s ga teng.

Atom tarqatgan nurning to'liq uzunligi λ kvant qiymati bilan quyidagi nisbatda bog'langan:

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

Bunda S — yorug'lik tezligi, sm/s, λ —to'liq uzunligi, sm.

To'liq uzunligi bir xil fazalarda tebranuvchi nuqtalar orasidagi eng kichik masofani ko'rsatadi. Ma'lum vaqt o'tgach, atom o'z-o'zidan normal yoki kamroq qo'zg'atilgan holatga o'tadi. Bunda ajralib chiquvchi energiya ΔYE yorug'lik kvanti $h\nu$ tarzida nurlanadi.

3.1.3. Spektr chiziqlarning intensivligi

Atomlar bir energetik holatdan ikkinchisiga o'tganida spektr chiziqlarining intensivligi yoki nurlanish quvvati nurlanuvchi atomlar soni N_i (qo'zg'atilgan holatda bo'lgan atomlar soni) bilan va atomlarning iholatidan k holatiga o'tish ehtimoli A_{ik} orqali aniqlanadi:

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

Bu yerda J_{ik} spektr chizig'ining intensivligi, h —plank doimiysi, D_j^* ; ν_{ik} — ayni spektr chizig'iga mos keluvchi o'tish chastotasi;

Qo'zg'atilgan atomlar termodinamik muvozanat holatida Bolsman qonuniga binoan energetik darajalarga taqsimlanadi:

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

Bunda N — plazmadagi atomlar soni, g_i va g_k — qo'zg'atilgan normal holatlar uchun statistik og'irliklar; E_i - k darajasiga xos qo'zg'alish energiyasi.

(1) va (2) tenglamalar qo'shilganda spektr chiziqlarining intensivligi uchun ushbu tenglamani olamiz:

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

Bu tenglamaga ko'ra spektr chizig'ining intensivligi temperaturaga bog'liq bo'ladi.

Temperatura o'zgarmas bo'lganida bu tenglamani soddalashtirish mumkin:

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

Bu yerda a' - temperaturaga bog'liq bo'lgan barcha kattaliklar yig'indisi.

Qo'zg'atish manbaining ishlash rejimi va moddaning plazmaga o'tkazish tezligi barqaror bo'lganida ma'lum turg'un holat yuzaga keladi va plazmadagi element atomlarining soni elementning namunadagi konsentratsiyasiga mutanosib bo'lib qoladi:

$$N = a'' \cdot C$$

Bu yerda S - moddaning namunadagi konsentratsiyasi; a'' - mutanosiblik koeffitsiyenti;

(b) tenglamani (a) ga qo'yib quyidagini olamiz:

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

Bu yerda a-mutanosiblik koeffitsiyenti, u qo'zg'alish va keyingi o'tishlarni belgilovchi a' va a'' konstantalarga mos keladi hamda zaryad parametrlariga, moddaning plazmaga o'tish sharoitlariga bog'liq bo'ladi.

Zaryad plazmasidagi atomlar soni tekshiriluvchi namunadagi aniqlanadigan elementning konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi. Namunada aniqlanuvchi elementning konsentratsiyasi ortib borishi bilan spektrni qo'zg'atish manbaida qo'zg'atilgan atomlarning nurlanishi bilan bir katorda ayni elementning qo'zg'atilmagan atomlari tomonidan nurning yutilish jarayoni ham sezilarli ta'sir ko'rsata boshlaydi. Bunday jarayon o'z-o'zicha yutilish deb ataladi. Modda konsentratsiyasining ortishi bilan o'z-o'zidan yutilish ham ortadi. Natijada intensivlikning konsentratsiyaga to'g'ri mutanosib ravishda bog'liqlik darajasi $J \sim C^V$ bog'liqlik bilan almashinadi, bu yerda $v \leq 1$. O'z-o'zidan yutilish hodisasi spektrni qo'zg'atuvchi barcha manbalarda ma'lum darajada kuzatiladi.

Spektr chizig'ining konsentratsiyasiga bog'liqligini yaxshi ifodalovchi Lomakin tenglamasida o'z-o'zidan yutilish e'tiborga olinadi:

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

Bunda a— qo'zg'atish manbaining ishlash rejimiga, barqarorligiga, temperaturaga bog'liq koeffitsiyent; b — qo'zg'otilmagan atomlar tomonidan yorug'lik kvantlarining yutilishi hisobga oladigan o'z-o'zicha yutilish koeffitsiyenti.

Tenglama (1) ni logarifmlab, quyidagini olamiz:

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

$\lg I$ ning $\lg C$ ga chiziqli bog'liqligi darajalangan grafik tuzish uchun nihoyatda qulaydir. Bu formula miqdoriy atom — emission

spektr analizni o'tkazishda tuziladigan darajalash egri chiziqlarining asosiy (ammo yagona emas) matematik ifodasidir.

Atomlarning yuqoriroq konsentratsiyalarida plazmaga nurlangan fotonlarning yutilishi (o'z- o'zicha yutilish) natijasida intensivlikning N ga bog'liqligi susayadi. O'z- o'zicha yutilish ta'siri rezonans chiziqlarida ayniqsa yaqqol seziladi, chunki bunda fotonlar plazmaning ko'proq qismini tashkil etuvchi asosiy holatdagi atomlarga yutiladi. Elementning konsentratsiyasi juda yuqori bo'lganida va demak, o'z – o'zicha yutilish kuchli bo'lganida, spektral chiziqning intensivligi maksimumga yetadi, konsentratsiyaga bogliq bo'lmay qoladi va ayni temperaturada to'lqin uzunliklarining shu spektr oralig'ida mutloq qora jismning nurlanish intensivligiga teng bo'ladi. Intensivlik ortganida spektr chiziqlarining kengligi ham ortadi.

3.1.4. Spektr chiziqlarining kengligi

Spektr chiziqlarining kengligi ularning muhim xossasidir. Ma'lumki, spektr chizig'i spektral asbob tirqishining optik tasviridir va tirqish qancha keng bo'lsa, spektral chizig'i ham shuncha keng bo'ladi. Lekin bitta spektrdagi barcha spektr chiziqlari birgina tirqishning tasviri bo'lganligi sababli bir xil kenglikda bo'lishi kerak edi. Ammo amalda ular turlicha bo'ladi. Bunday nomutanosiblik turli sabablar ta'sirida yuzaga keladi.

1. Oddiy sharoitdagi emission spektroskopiyada real nurlanish qat'iy monoxromatik bo'lmaydi. Uning energiyasi to'lqin uzunliklarining ma'lum oraliqda taqsimlangan bo'ladi va bu oraliq qancha katta bo'lsa spektr chizig'i shuncha keng bo'ladi. Bu spektr chizig'ining tabiiy kengligi bo'lib, uning qiymati 10^{-4}nm bo'ladi. Ko'pchilik analitik masalalarni yechishda bunday kengayishni e'tiborga olmasa ham bo'ladi, chunki u boshqa sabablar ta'sirida yuzaga keluvchi kengayishdan ancha kamdir.

2. Agar nurlanuvchi zarracha kuzatish chizig'i bo'ylab harakatlansa undan chiquvchi nurning to'lqin uzunligi ma'lum darajada siljiydi va buning natijasida ko'p sonli nurlanuvchi zarrachalarga ega bo'lgan emission spektroskopiya sharoitida

spektr chiziqlari kengayadi bu *Doppler kengayishi* deyiladi. U nurlanuvchi atomning massasi kamayishi va temperatura ko'tarilishi bilan ortib boradi. Davriy jadvalning o'rtasidagi elementlar uchun 5000°C temperaturada spektrning ko'rinuvchi qismida Doppler kengayishi taxmiman 0,001-0,002 nm ni tashkil etadi.

3. Atomning energetik pog'onalari elektr yoki magnit maydonida qator pog'onalarga ajraladi. Bu hodisa ajratish energetik maydonda sodir bo'lganida shtark effekti, magnit maydonida sodir bo'lganda esa zeyeman effekti deb ataladi. Plazmadagi zaryadlangan zarrachalar tufayli yuzaga kelgan maydon spektr chiziqlarini kengaytirish uchun kifoya qiladi, bu kengayishni oddiy asboblarni vositasida kuzatish mumkin.

4. Namunadagi elementning konsentratsiyasi ortishi natijasida o'z-o'zicha yutilish ham ortadi. Bu esa chiziqlarning markaziy qismida intensivlikning kamayishiga va uning kengayishiga olib keladi.

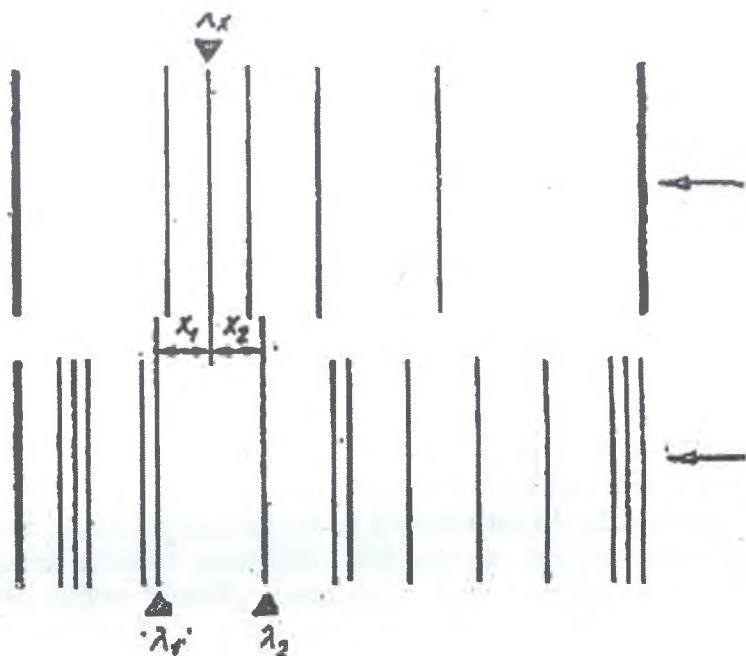
Spektral analiz uchun yo'g'on va juda ingichka chiziqlarga nisbatan o'rtacha kenglikdagi chiziqlar yaroqliroq hisoblanadi.

Spektr chiziqlarning to'liq uzunliklarini o'lchash. Spektral analiz uchun zarur bo'lgan spektr tegishli chiziqlarning to'liq uzunliklari quyidagi usullarda o'lchanadi: :

1. Dispersion egri chiziqdan spektral asbob shkalasining ko'rsatishlari bilan spektr chiziqlarning to'liq uzunliklari orasidagi bog'liqlikni ifodalovchi egri chiziqdan foydalaniladi. Bu usulda o'lchanayotgan to'liq uzunliklarning taxminiy qiymatlari olinadi.

2. Olingan spektr oldindan ma'lum bo'lgan spektr bilan taqqoslanadi. Ko'pincha bu maqsadda temir spektridan foydalaniladi, chunki uning spektrdagi ko'pchilik spektral chiziqlar yaxshi o'rganilgan. Spektral chiziqlar atlaslari mavjud bo'lib, ularda boshqa elementlarning eng xarakterli chiziqlarning holati bilan birga temir spektrallari ham keltirilgan.

3. Tekshirilayotgan spektral chiziqlarning ikki tomonidagi ikkita ma'lum spektral chiziqlarning to'liq uzunliklari bo'yicha interpolatsiyalash yo'li bilan to'liq uzunligi topiladi.



3.1–rasm. Spektral chiziqlar to‘lqin uzunligini interpolatsiya qilish usuli bilan aniqlash (yuqorida nauna spektri, pastda temir spektri berilgan).

Agar birinchi spektral chiziqdan aniqlanuvchi chiziqgacha bo‘lgan masofa x_1 (3.1-rasm) tekshirilayotgan chiziqdan ikkinchi spektral chiziqgacha bo‘lgan masofa x_2 deb olinsa, unda interpolatsiya formulasiga binoan aniqlanuvchi to‘lqin uzunligi quyidagicha topiladi.

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

Bu yerda λ_x , λ_1 va λ_2 — o‘lchanuvchi spektr chiziqlarning to‘lqin uzunliklari.

Bu formula prizmatik spektrograf ishlatilganda to‘lqin uzunliklarning faqat kichik oralig‘i uchun yaroqlidir.

3.1.5. Vizual atom –emission spektral analiz

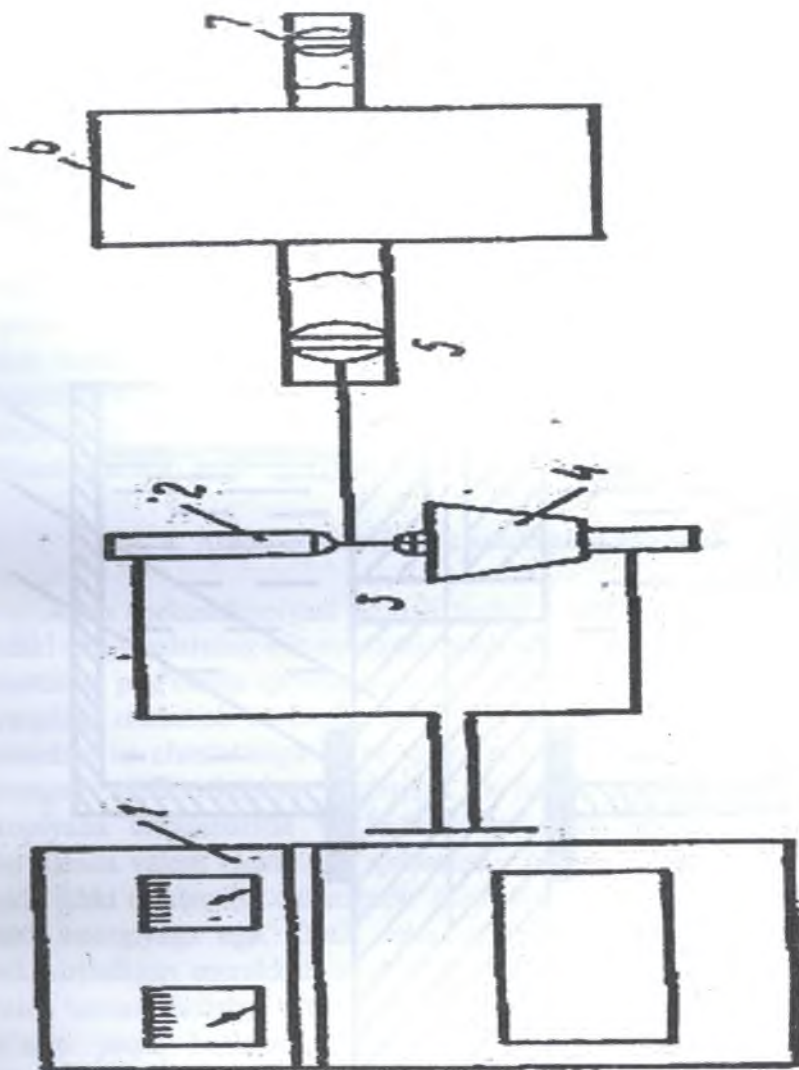
Vizual atom –emission analizning qurilmasi. Bu usul tekshirilayotgan moddaning spektrini spektral asbob okulyari (stiloskoplar va stilometrlarga q.) orqali ko'z bilan ko'rib o'rganishga asoslangan. Spektrdagi chiziqlarni taqqoslash orqali sifat analizi, ularning nisbiy intensivliklari qiymatlarini aniqlash orqali esa yarim miqdoriy analiz o'tkaziladi. Vizual spektral analiz tajriba texnikasining oddiyligi, tezkorligi, yaqqolligi, shuningdek ishlatiladigan asboblarning nisbatan arzonligi bilan ajralib turadi. Vizual usulning kamchiliklariga spektrning subyektiv tasvirlanishini, ishqoriy va inqoriy–yer metallaridan boshqa elementlarni aniqlash uchun katta konsentratsiyalari talab etilishi va qayta tekshirish natijalari bir xil bo'lmashligini kiritish mumkin. Spektrning ko'zga ko'rinuvchi oraliqdagi turlicha energiyali yorug'lik kvantlarini ko'z orqali qabul qilishda ranglar seziladi. 390-700 nm lar oralig'idan tashqaridagi nurlarni ko'z seza olmaydi. Ammo spektrning ko'rinuvchi qismlarida ham turlicha to'lqin uzunliklariga ko'zning sezgirligi turlicha bo'ladi.

Ko'zning maksimal sezishi 570 nm ga yaqin soha bo'ladi. Vizual analiz qurilmasining sxemasi 3.2. –rasmda keltirilgan.

Generator 1 yordamida qarshi elektrod 2 va fulgurator 4 orasida uchqun razryadi 3 hosil etiladi. Polixromatik nur spektral asbob 6 obyektivi 5 ga tushadi. Obyektiv prizmalar vositasida nurlanishni spektrga aylantiradi. Spektr okulyar 7 orqali kuzatiladi

Tekshiriladigan eritma fulgurator idishi 1 ga (3.3–rasm) solinadi. Yuzasiga eritmani yo'naltirishga mo'ljallangan ariqchalari bo'lgan elektrod 2 rezina qistirmalar 3 yordamida germetik mahkamlanadi.

Vizual usul spektrni anchagina uzoq vaqt davomida kuzatishni talab qiladi, shuning uchun eritma tekshirilganda nurlanish manbai minimal issiqlik quvvatiga ega bo'lishni kerak. Uchqun zonasiga tekshiriluvchi moddani kiritish sharoitini bir meyorda tutib turish uchun ekspozitsiya jarayonida eritmaning temperaturasi juda juda kam o'zgarishi kerak.



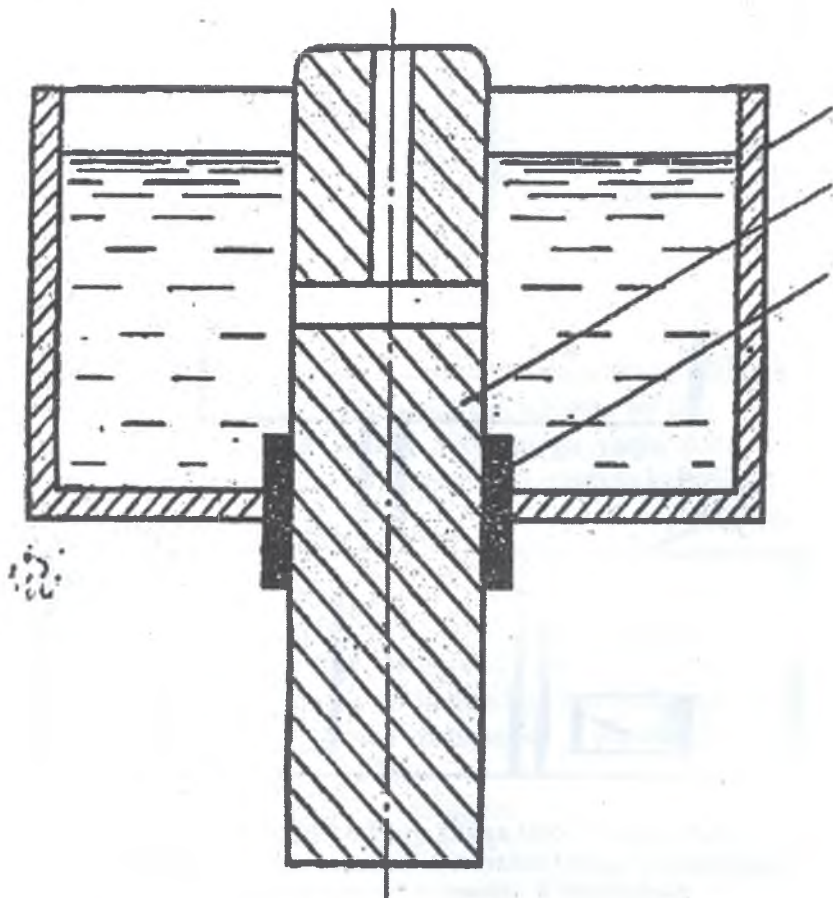
3.2.-rasm. Vizual analiz qurilmasining sxemasi:

**1 –generator; 2–qarshi elektrod; 3– uchqun razryadi; 4–fulgurator;
5–obyektiv; 6 –stilometr; 7–stilometr okulyari.**

Asbob shisha optika bilan ta'minlangan bo'lib, spektrning 400-700 nm sohalarida kuzatishga imkon beradi. Zichlangan uch-

qun hosil bo'lishining ba'zi rejimlari yoki yuqori chastotali uch-qunlarning issiqlik quvvati yuqori bo'lmaydi. Nurning yoyli manbalari bu maqsad uchun yaroqsizdir. Vizual usullarda nihoyatda oddiy uskunalardan foydalaniladi va analiz juda tez o'tkaziladi.

Qayd qilish moslamasining aniqligi eng yaxshi sharoitlarda ham $\pm 4 - 5\%$ dan oshmaydi. Shu sababli vizual usullardan yuqori aniqlik talab etilmaydigan hollarda foydalaniladi.



3.3-rasm. Fulgurator:

1—fulgurator idishi; 2—elektrod; 3— qistirma.

Vizual qayd etish namunadagi aniqlanuvchi elementlarning hammasi uchun spektrning ko'rinuvchi qismida yetarli darajada seziluvchi chiziqlar bo'lishi talab etiladi. Undan alohida elementlarni uchqunga bo'linib kirishida ham foydalanib bo'lmaydi, chunki bunda spektr chiziqlarning intensivligini ma'lum vaqt mobaynida o'rtacha qiymatga keltirib bo'lmaydi.

Yorug'lik manbai uzoq vaqt davomida barqaror yonib turganida, masalan, yaxlit metall namunalarini yoyda va uchqunda, gaz aralashmalari va boshqa obyektlarni uchqun naychasida analiz qilishda vizual usullardan foydalanish qulay bo'ladi. Metallarning namunalarida ko'p soinli elementlarni ketma-ket aniqlashda razryadning yonish sharoitlari sekin asta o'zgaradi. Shuning uchun ularni qat'iy izchillikda aniqlash talab etiladi.

3.1. 6. Atomspektroskopik analizning asoslari

Atom spektroskopiyasi usullari tashqi – valent elektronlar va ichki elektronlarning bir energetik pog'onadan ikkinchisiga o'tib, dastlabki pog'onaga qaytganida atom muayyan nur chiqaradi. Bu vaqtdagi nurlanish natijasida hosil bo'ladigan spektrning tashqi uzunligi va chastotasiga ko'ra atom spektroskopiyasi, optik va rentgen spektroskopiya usullariga bo'linadi. Optik spektroskopiyada ultrabinafsha va ko'rinadigan soha spektrlari hosil bo'lishida valent elektronlar qatnashsa, rentgen spektroskopiyasida ichki elektronlar qatnashadi. Atomlarning valent elektronlari turli energiyaga ega. Optik soha spektrlarini olish maqsadida tekshiriladigan murakkab modda biror manba energiyasi yordamida atomar holatga o'tkaziladi. Ishchi elektronlar energiyalari o'zaro yaqin bo'lganligi uchun rentgen spektrlarini olishda atomlash talab etilmaydi. Tekshiriladigan moddalarning atomar holatga aylantirish uchun turli xil aromatizatorlardan foydalaniladi. Optik soha usullariga atom emission va atom– absorbsion usullar kiradi. Bu sohada nurlanish va modda ta'sirlashganda ionizatsiya kuzatilmaydi. Tashqi valent elektronlarni qo'zg'atish uchun talab etiladigan energiya ichki elektronlarni qo'zg'atish uchun talab etiladigan energiyadan ancha kichikdir. Ichki elektronlarni

qo'zg'atish uchun katta energiya talab etiladi. Ichki elektronlarni qo'zg'atganda ionizatsiya kuzatiladi. Ionizatsiya natijasida chiqariladigan elektronga fotoelektron yoki ikkilamchi elektron deyiladi. Atomning ichki elektron pog'analaridagi o'tishlar natijasida yana bir elektron chiqishi mumkin. Bunday elektron oje—elektron deb yuritiladi. Oje— elektronning chiqishi bilan bog'liq elektronlarga oje— spektroskopiya usuli to'g'ri keladi. Rentgen elektromagnit spektroskopiyasiga rentgen emission, rentgen-fluorescent, rentgen-absorbsion usullar va rentgen elektron spektroskopiyasi esa rentgen fotoelektron va oje—elektron spektroskopiya usuli kiradi. Aniqlanuvchi modda bilan nurlanish ta'sirining tabiatiga ko'ra barcha atom spektroskopiyasi usullari emission va absorbsion usullarga bo'linadi. Emission atom spektroskopiyasi usullarida atom yuqori temperaturaga (yuqori energiyaga) ega bo'lgan qurilmalar yordamida qo'zg'atiladi. Optik sohaning emission usullarida tekshiriladigan moddani atomlar holiga aylantiradigan atomizatorlar va atomni qo'zg'atish uchun ishlatiladigan qo'zg'atish manba vazifasini bitta qurilma bajaradi. Tekshiriladigan moddani qo'zg'atish uchun elektromagnit nurlanish ishlatilsa, bunday usullar fluorescent usullar deb yuritiladi.

Fluorescent usullarga atom —fluoressensiya va rentgen—fluoressensiya kiradi. Absorbsion usullarda tekshiriladigan modda tarkibidagi atom qo'zg'atilgan holatga o'tkazilmaydi. Biz quyidagi atom —emission va atom—absorbsion usullarni batafsil va boshqa atom spektroskopiyasi usullarini qisqa qarab chiqamiz.

3.1. 7. Atom — emission spektroskopiya usuli

Atom — emission analiz usuli alanga, elektr yoyi yoki uchqunida bug'latilgan va qo'zg'atilgan atomlarning chiqarish spektrlarini o'rganishga asoslangan. Qo'zg'atilgan atom yoki ionlar o'z — o'zidan asosiy energetik holatga o'tadi, bu vaqtda zarracha chastotasi

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

bo'lgan nur chiqaradi. Bu nur spektrografda spektrga ajratiladi. Hosil bo'lgan spektrdagi "analitik (oxirgi) chiziqlar" deb ataladigan chiziqlarning (ko'pchilik hollada) o'rni bo'yicha sifatii va uning intensivligi bo'yicha miqdoriy emission analiz amalga oshiriladi. Tekshiriladigan elementning analitik (oxirgi) chiziqlari intensivligi eng katta bo'lgan, elementning konsentratsiyasi kamayganda spektrdan eng keyin yo'qoladigan chiziqlardir.

Alanga fotometriyasi emission spektral analizning bir turi bo'lib, unda spektrlarni qo'zg'atish manbai sifatida turli alangalar: atsetilen – havo, atsetilen – kislorod, propan – havo, propan – kislorod, vodorod – havo va boshqalar ishlatiladi (ilovadagi 2-jadval). Alanga fotometriyasi energiyasining tarqatilishi (emission usul) yoki yutilishiga (adsorbsion usul) asoslangan analiz usulidir. Alanga temperaturasi deyarli yuqori bo'lgani sababli bunday alangalarda oson yoki o'rtacha ionlanuvchi elementlar - ishqoriy va ishqoriy – yer metallari, kaliy, indiy, magniy, marganets, kobalt, mis, kumush va boshqalar nur ajratadi. Alanga temperaturasi ortishi bilan nurlanuvchi elementning soni ortib boradi. Propan – havo, yorituvchi gaz havo singari "sovuq" alangalarda faqat ishqoriy va ishqoriy – yer metallari nurlanadi. Temperatura yuqori bo'lmaganligi tufayli nurlanish spektrlari oz sonli spektr chiziqlaridan tashkil topadi. Bu esa elementlarga xos nurlanishni yorug'lik filtrlari vositasida ajratib olishga va arzon spektral asboblardan – alanga fotometrilaridan foydalanishga imkon beradi. Emission spektroskopiyadagi har qanday asbob singari fotometrda ham qo'zg'atish manbai (alanga gorelkasi), disperslovchi element (odatda, yorug'lik filtri) va yorug'lik qabul qiluvchi moslama (odatda fotoelement) bo'ladi.

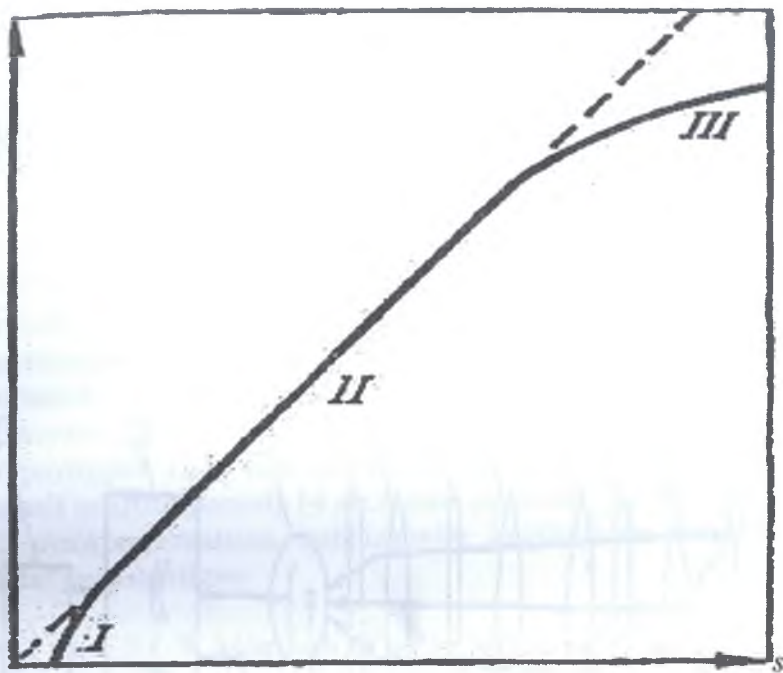
Aniqlanuvchi elementlar plazmaga aerazol holatida kiritiladi, namuna eritmasi siqilgan oksidlovchi (havo, kislorod) bilan purkalganda aerazol hosil bo'ladi. Eritmani purkash paytidan qo'zg'atilgan atomlarning nurlanish paytigacha murakkab jarayonlar sodir bo'ladi. Purkashda hosil bo'luvchi "suyuqlik–gaz" aerazoll erituvchi bug'lanib ketganidan keyin "qattiq modda–gaz" aerazoliga aylanadi. So'ngra tuzning qattiq zarrachalari bug'lanadi va molekulari dissotsilanadi. Ba'zi hollarda bu ikkala

jarayon bir vaqtning o'zida sodir bo'lishi mumkin. Bu turkum jarayonlar bir tomonlama yo'nalgan, ya'ni qaytmas bo'ladi. Aniq-lanuvchi element atomlari keyinchalik gidroksil radikallari, kislorod atomlari, galogen atomlari bilan o'zaro ta'sirlashuvchi yoki ionlanishi mumkin. Hosil bo'lgan tarkibida metall atomlari bor radikallar o'z navbatida chiziqli spektrlar chiqarishi mumkin.

Alanga plazmasidagi qo'zg'otilgan molekulalar yoki radi-kallar bilan to'qnashishi natijasida metallarning erkin atomlari ham qo'zg'atiladi. Bu jarayonlarning har biri turli alangalar, metallar tuzlari va erituvchilar uchun turli darajada sodir bo'ladi.

Barqaror sharoitda spektr chiziqlarining intensivligi element-niing alangaga kiritilgan atomlari miqdoriga yoki tekshiriluv-chidagi eritmadagi metall tuzining konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi. Ammo amalda bunday bog'liqlik alangada o'z – o'zidan yutilish, ionlanish va termik barqarorlik birikmalar hosil bo'lish jarayonlari tufayli buzilishi mumkin. 3.4-rasmda spektr chiziqlari intensivligining eritmadagi elementning konsentratsiyasiga bog'-liqligi ifodalangan. Eritmada aniqlanadigan element o'rtacha miqdorda bo'lganida bu bog'lanish to'g'ri chiziqli bo'ladi. Eritmadagi element miqdori katta bo'lganida plazmada atomlar emissiyasining o'zidan – o'zi yutilishi ta'siri seziladi va bu holda spektr chizig'ining intensivligi elementning eritmadagi kon-sentratsiyasining kvadrat ildizdan chiqarilgan qiymatiga muta-nosib bo'ladi. Eritmadagi elementning konsentratsiyasi juda kichik va plazmaning temperaturasi yuqori bo'lganida atom-larning ionlanish jarayoni yuzaga keladi va spektr chizig'ining nurlanish intensivligi konsentratsiya kvadratiga mutanosib bo'ladi. Ikkala holda ham darajalash grafigi egri bo'ladi.

Alangada muvozanat jarayonlari sodir bo'lib, natijada tar-kibida aniqlanuvchi element bor molekula va radikallar hosil bo'ladi. Bunday birikmalarning barqarorligi ularning alanga temperaturasida dissotsilanish darajasi bilan belgilanadi.

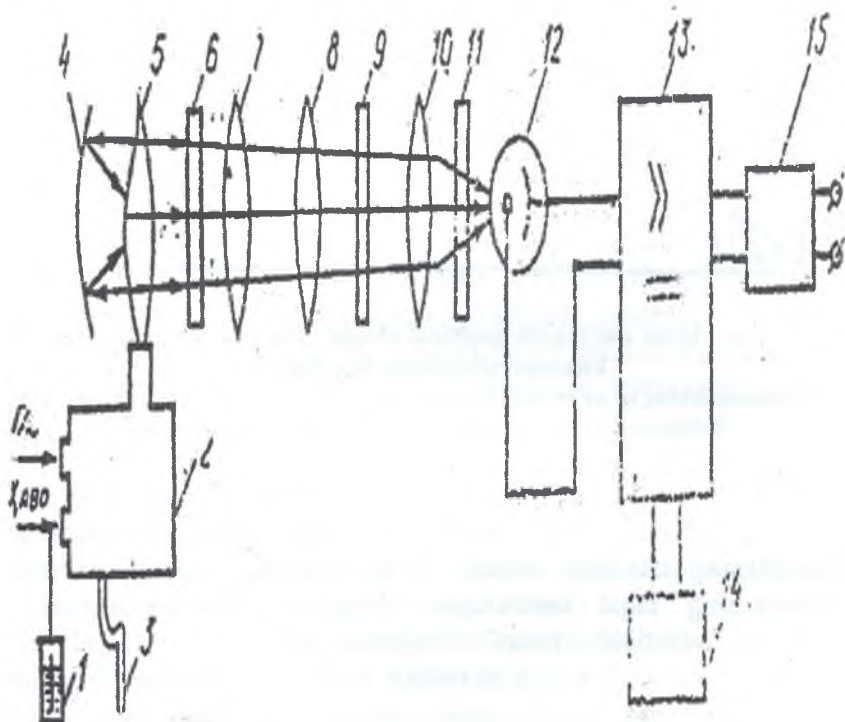


3.4-rasm. Atom nurlanish spektral chizig'i intensivligining element konsentratsiyasiga bog'liqligi:

I – ionlanishning ta'sir etish chegarasi, II – to'g'ri proporsional ta'sir etish chegarasi, III – o'z – o'zini yutish ta'sir etish chegarasi.

Alanga sharoitida eng termik barqaror birikmalarga ishqoriy–yer metallarining, uran, lantan, bor, titan va ba'zi boshqa elementlarning oksidlari kiradi. Ba'zi hollarda alanga spektrida elementning faqat molekulyar chiziqlarini ko'rish mumkin. Masalan, “atsetilen – havo” alangasida SaO ning dissosiyalanish darajasi bor–yo'g'i 4, 7% ni tashkil etadi. Metallarning nurlanish intensivligi eritmalarning anion tarkibi o'zgarishiga juda sezgir bo'ladi va ko'pchilik hollarda (organik anionlar hisobga olinmaydi) intensivlikning pasayishi–“anion effekti” sodir bo'ladi. Metallarning nurlanishini fosfat va sulfat anionlari keskin pasaytiradi. Chamasi eritmada anionlar konsentratsiyasi katta bo'lganida aerzolning qattiq zarrachalaridan metallarning

bug'lanishi qiyinlashadi. Bu esa ularning neytral atomlarining alanga plazmasidagi konsentratsiyasi pasayishiga olib keladi. Kiritilgan anionlar-sulfat va fosfat ionlari alangada kalsiy bilan barqaror, kam uchuvchan $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ tuzi singari birikmalarni hosil qiladi. Ishqoriy – yer metallarining nurlanishiga kationlar ham so'ndiruvchi ta'sir ko'rsatishi mumkin. Xususan alyuminiy alyuminatlar $\text{Ca}(\text{AlO}_2)_2$ va $\text{Sr}(\text{AlO}_2)_2$ hosil bo'lishi tufayli kalsiy va stronsiylarning nurlanishini so'ndiradi. Alanga fotometriyasidagi tekshirish natijalariga anion va kationlarning salbiy ta'sirini yo'qotish ancha qiyin vazifadir.



3.5.-rasm. Alangali fotometrning prinsipial sxemasi:

1–tekshiriladigan eritma; 2–purkagich; 3–nov; 4–reflektor; 5–alanga; 6–diafragma; 7, 8– kondensatorlar; 9–interferension yorug'lik filtri; 10– linza; 11–himoya shishasi; 12–fotoelement; 13–kuchaytirgich; 14– mikroampermetr; 15–tok berish bloki.

Interferensiyon yorug'lik filtri bor alanga fotometrlari analitik amaliyotda eng ko'p ishlatiladi. Bunday fotometrning prinsipial optik sxemasi 3.5-rasmda keltirilgan. Tekshiriluvchi eritma purkagich 2 da siqilgan havo yordamida purkaladi va alanga 5 ga aerosol holda kiritiladi. Aerosolning yirik tomchilari purkagich devorlarida yig'iladi va nov 3 orqali chiqarib yuboriladi. Barqaror mayda disperslangan aerosol yonuvchi gaz bilan aralashib, alanga tomon tortiladi. Alanganing to'g'ri va reflektor 4 qaytarilgan umumiy nurlanishi diafragma 6 va kondensatorlar 7, 8 ordali interferensiyon yorug'lik filtri 9 ga tushadi; unda ajratilgan nurlanish esa kondensator 10 da dasta holda yig'iladi va himoyalovchi shisha 11 dan o'tib, fotoelement katodiga yoki foto ko'paytizgich 12 ga tushadi. Kuchaytirgich 13 dan chiqqan elektr signali mikroampermetr 14 strelkasini og'diradi. Ta'minlash bloki 15 avtokompensatsion stabilizatorlar kuchlanishni o'zgartiruvchilar joylashtirilgan.

3.1. 8. Atomlash va qo'zg'atish manbalari

Emission spektral analiz usullarida tekshiriladigan moddani bug'latish, qo'zg'atish va atomlash uchun turli manbalar (3.1 jadvalda.) ishlatiladi.

Qo'llaniladigan atomlash va qo'zg'atish manbalarining turlariga ko'ra atom emission spektral analiz qator usullariga bo'linadi. Qo'zg'atish manbasi sifatida alanga ishlatiladigan usul alanga fotometriyasi usuli deb yuritiladi. Alanga fotometriyasi usulida alanga manbai sifatida gorelka qo'llaniladi, unga turli yonilg'i berilishi mumkin. Yoqilg'ining tabiatiga ko'ra, alangadan chiqadigan issiqlik turli haroratga (3.1 jadval) ega bo'ladi.

Alanga fotometriyasi usulida analiz qilinadigan namuna eritmasi alangaga purkaladi. Alanga qat'iy aniq qayta takrorlanuvchan harorat berishi kerak. Alanga yuqori haroratli bo'lganligi uchun eritmaning erituvchisi bug'lanib (yonib) ketadi. Alangada tekshiriladigan qattiq moddaning mayda zarrachalari qoladi. Bu zarrachalar oldin termik dissotsilanib, erkin atomlar (atomlar gaz) hosil qiladi.

Atom emission spektroskopiya usullarida qo'llaniladigan asosiy atomlash va qo'zgatish manbalari

Atomlash manbasi	Harorat, S	Namunaning holati	Aniqlanadigan minimal massa ulush (w), %	Nisbiy standart yetlashish, Sr
Alanga	1700 4800	Eritma	$10^{-7} - 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-2}$
Elektr yoyi	3000 7000	Qattiq	$10^{-4} - 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3} - 2 \cdot 10^{-3}$
Elektr uchkun	10000 12000	Qattiq	$10^{-3} - 10^{-3}$	$5 \cdot 10^{-2} - 10^{-1}$
Induktiv bog'langan plazma	6000 10000	Eritma	$10^{-8} - 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$

$$MA_{\text{eritma}} = MA + \text{erituvchi}$$

$$MA = M + A$$

Hosil bo'lgan atomlarning bir qismi alanga energiyasini yutib qo'zg'atilgan holatga o'tishi.

Yonilg'i	Alanga harorati, °C	
	Odsidlovchi havo	Oksidlovchi kislorod
Yoritgich gaz	1700	2700
Vodorod	2050	2780
Propan	1720	2800
Butan	1900	2900
Atsetilen	2300	3060

Ditsian	-	4700
$S_2N_2N_2O$	2955	2955
H_2+F_2	4800	4800

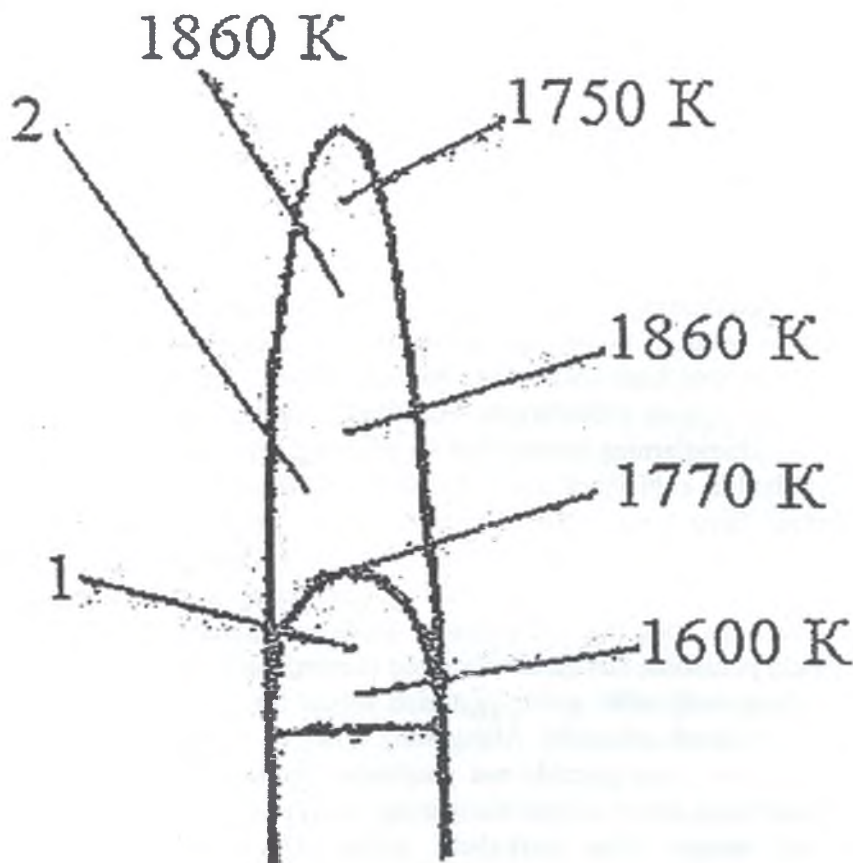
Qo'zg'atilgan holatdan asosiy holatga o'tgan atomi o'z tabiatiga xos chastotaga ega bo'lgan fotonlar chiqaradi. Chiqayotgan fotonlar tegishli optik sistemadan o'tganda, bu sistema nurning umumiy dastasidan chastotalari aniqlanadigan moddaga to'g'ri keladigan qisminigina o'tkazadi. Ushbu nurning intensivligini o'lchash asosida tekshiriladigan moddaning tabiati va miqdori aniqlanadi.

Shuni ta'kidlash o'rinliki, aniq va qayta takrorlanuvchan natijalar olish uchun alanganing harorati bir xil bo'lishini ta'minlash kerak. Buning uchun gorelkaga yonilg'i va oksidlovchi (havo yoki kislorod) qat'iy o'zgarmas tezlik va bosimda berilishi kerak. Alanganing harorati elektr yoyi yoki uchquni haroratlaridan past bo'lganligi uchun tekshiriladigan elementning spektrdagi chiziqlari soni ham ancha kam bo'ladi, chunki bunda faqat juda kichik energiyali o'tishlarga kuzatiladi. Alanga harorati yuqori bo'lsa, chiziqlarning intensivligi va usulning sezuvchanligi ortadi. 3.2-jadvalda keltirilgan ma'lumotlardan ko'rinadiki, alanganing harorati faqat yonilg'ining tabiatiga emas, balki oksidlovchiga ham bog'liq. Oksidlovchi sifatida kislorod ishlatilganda harorat ancha yuqori bo'ladi. Har qanday alanganing harorati uning strukturasiga bog'liq. 3.2-rasmda qaldiraq gazning havo ishtirokida yonishida alanga haroratining taqsimlanishi tasvirlangan.

Alanganing ichki qismi qaytarish sohasi bo'lib, uning tashqi qismi oksidlash sohasidir. Alanganing ichki va yuqori qismlarida harorat past, o'rta qismida esa yuqoridir. Qayta takrorlanuvchan natijalar olish uchun eritma alanganing muayyan haroratli qismiga bir xil bosim bilan purkalishi kerak. Hozirgi gorelkalarda tekshiriladigan eritma yonilg'iga aralashtirilib, aerosol holida beriladi. Alanganing ichki qaytarilish sohasida tekshiriladigan modda termin dissotsilanadi va yonilg'i chala yonadi. Bu sohada ko'p miqdorda qo'zg'atilgan molekula va erkin radikallar (S_2 , SO

va boshqa) bo'lib, ular ko'rinadigan va ultrabinafsha spektral sohalarda kuchli nurlanadi. Bu nurlanish chiqarish spektrlari chiziqlari ustiga tushib, analizni murakkablashtiradi. Shuning uchun analitik maqsadlarda yuqori haroratli oksidlash sohasi ishlatiladi.

Oksidlash alangasida yonilg'i to'lig'icha yonadi va u, asosan, infraqizil sohiaga mos keluvchi nur chiqaradi.



3.3-rasm. Qalldiroq gazning havoda yonish alangasida haroratning taqsimlanishi:

1—qaytarish sohasi, 2—oksidlanish sohasi.

Alanga beradigan harorat nisbatan yuqori bo'lmaganligi uchun alanga fotometriyasi usuli past haroratda qo'zg'atilishi mumkin bo'lgan ishqoriy va ishqoriy yer metallarini aniqlash uchun ishlatiladi. Alanga atomlash va qo'zg'atish manbaai sifatida ishlatilganda natijalarning qayta takrorlanuvchanligi ancha yuqori ($Sr=1 \cdot 10^{-2} - 5 \cdot 10^{-2}$).

Yuqori haroratda qo'zg'atiladigan ko'plab elementlarni aniqlash uchun elektr yoyi ishlatiladi. Elektr yoyi ikkita ko'mir yoki boshqa materialdan tayyorlangan elektrodan iborat bo'lib, ulardan birida tekshiriladigan moddani joylash uchun maxsus teshik krater bo'ladi. (3.3-rasm). Agar tekshiriladigan modda biror metall yoki qotishma bo'lsa, kraterli elektrod o'rnida uning o'zi ishlatiladi.

3.1. 9. Atom emission sifat analizini amalga oshirish

Uning uchun qulay manba elektr yoyidir. Elektr yoyining harorati induktiv bog'langan plazmaning haroratidan kichik bo'lganligi uchun unda spektral chiziqlar kamroq bo'ladi, spektral chiziqlarning kamligi esa sifat analizi uchun ancha qulaydir. Atom emission usul ko'p elementli analiz usulidir, bu usul yordamida ko'plab elementlarni topish mumkin. Buning uchun tekshiriladigan moddaning chiqarish (emission) spektri fotoplastinka yoki fotoplenkaga tushirib olinadi (spektrografik usul). Har bir element ko'p sonli spektral chiziqlarga ega bo'lganligi uchun ular orasidan intensivligi eng yuqori bo'lgani (analitik yoki oxirgi chiziqlar) tanlanishi kerak. Spektral chiziqlarni identifikatsiya qilish uchun maxsus atlaslardan foydalaniladi. Turli xil spektrofotograflar uchun maxsus atlaslar mavjud. Atlaslarda temirning 20 marta kattalashtirilgan spektral chiziqlari bo'lib, ularning soni ham ko'p bo'lganligi uchun har chiziqning to'lqin uzunligi ko'rsatilgan bo'ladi. Atlasdagi temirning spektrlari yuqorisida elementlarning xarakterli spektral chiziqlari joylashtirilgan.

3.1. 10. Atom emission miqdoriy analiz

Spektral chiziqlar intensivligi bilan namunadagi aniqlanadigan elementning konsentratsiyasini ifodalaydigan Lomakin Shaybe formulasi $I = as^b$ asosida amalga oshiriladi.

Miqdoriy aniqlashlar uchun spektrografik va spektrometrik usullardan foydalaniladi. Spektrografik usullarda tekshiriladigan element (elementlar)ning fotoplastinkaga tushirilgan spektri olinib, bu spektr asosida mikrofotometrlar yoki densitometrlar yordamida spektral chiziqlarning intensivligi topiladi. Intensivlik bo'yicha, miqdoriy usullardan biri yordamida, tekshirilayotgan namunadagi tekshiriladigan elementning miqdori aniqlanadi. Vizual aniqlashlar spektroskop, stiloskop, stilometr singari asboblarda amalga oshiriladi.

Miqdoriy aniqlashlar uchun darajalash chizmasi, uch etalon, bir etalon, qo'shimchalar va boshqa usullardan foydalaniladi. Qaysi usulning tanlanishi tekshiriladigan moddaning tabiati, analiz vaqtida uchrashi mumkin bo'lgan xalaqit beruvchi omil-larga bog'liq.

Miqdoriy aniqlashlar darajalash grafigi yoki qo'shimchalar usuli bilan olib boriladi. Alanga fotometriyasida elementlarni aniqlashning past chegaralari juda kichik (ishqoriy metallar uchun 0, 001 mkg/ml gacha, boshqalari uchun 0.1 mkg/ml). Uning hatoligi 1– 3%. Alanga fotometriyasining afzalliklaridan biri uning tezkorligidir.

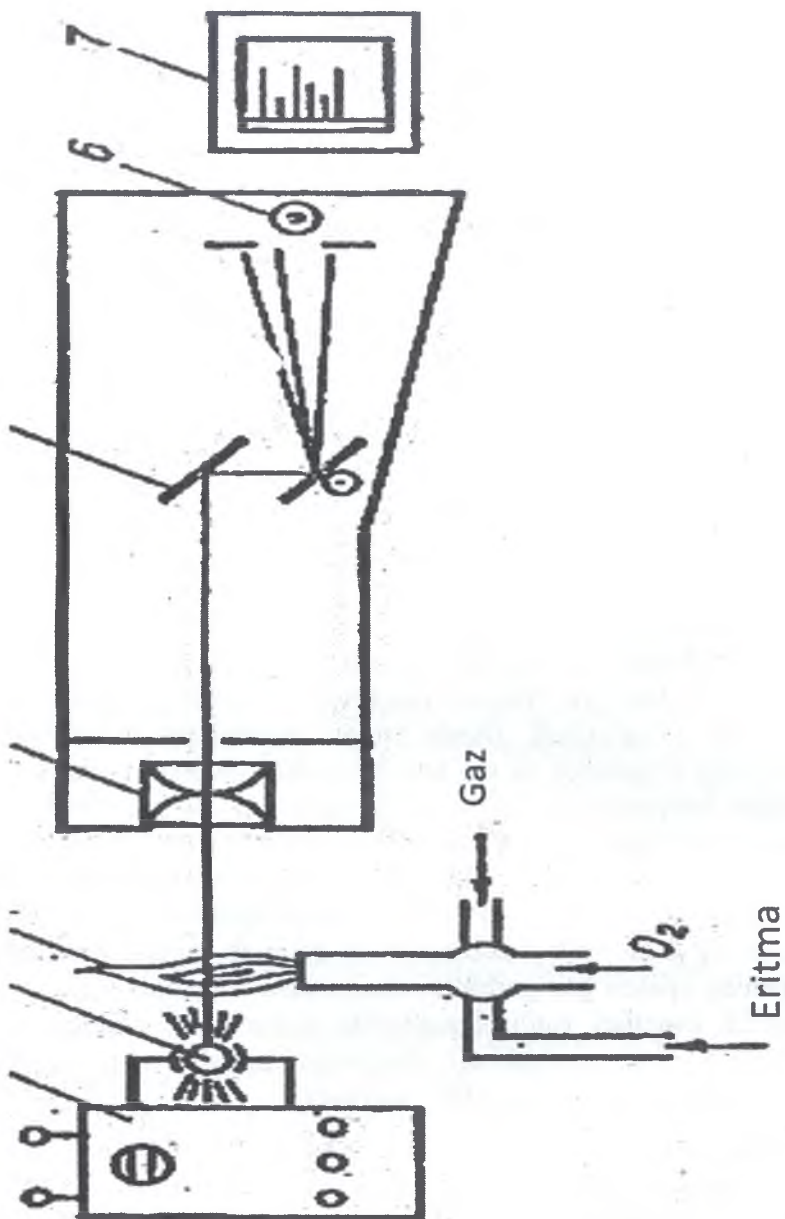
3.2. Atom absorbsion spektrografning sxemasi

Atom absorbsion spektral analiz muayyan to'liq uzunlikdagi yorug'likning tarkibida aniqlanuvchi element bor alangadan o'tganida yutilishini o'lchashga asoslangan. Nur yutish alangadagi element atomlari elektronlarining yuqoriroq energetik pog'onalarga o'tishi va bunda ma'lum energiyali yorug'lik kvantlari – $h\nu$ (h –Bolsman doimiysi, ν –nur chastotasi) yutishi natijasida sodir bo'ladi.

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

Bunda Y_{ea_x} va Y_{ea} — atomning qo'zg'atilgan va normal holatlardagi energiyasi. Atom qo'zg'atilganida energetik holatining o'zgarishi uning asosiy energetik holatiga nisbatan eng yaqin pog'onaga o'tishidan iborat bo'ladi, deyish ehtimolga juda yaqindir. Bu rezonans o'tish deyiladi. Agar qo'zg'atilmagan atomga uning rezonans chastotali nurlanish yo'naltirilsa atomlar nur kvantlari yutadi va nurlanish intensivligi kamayadi. Bunday hodisalardan foydalanish atom absorbsion spektroskopiyaning fizik asosini tashkil etadi. Agar emission spektroskopiya moddaning konsentratsiyasi qo'zg'atilgan atomlar soniga to'g'ri mutanosib bo'lgan yorug'lik intensivligiga bog'liq bo'lsa, atom absorbsion spektroskopiya analitik signal (nurlanish intensivligining kamayishi) qo'zg'atilmagan atomlar soniga bog'liq bo'ladi.

Atom absorbsion spektrografda 3.4-rasm standart spektral lampa 2 bo'ladi. Uning ichi bo'sh katod 4 da tekshiriluvchi element bo'ladi va yuqori chastotali maydon generatori I vositasida qo'zg'atiladi. Bunda lampa tarqatadigan, nurlanish intensivligi o'zgarmas va ma'lum to'lqin uzunligiga ega bo'ladi. Standart lampaning yog'dusi gaz gorelkasi 3 alangasidan o'tib (unga tekshiriluvchi eritma va kondensator 4 kiritilgan) spektrografta tushadi, u yerda diffraksion to'r 5 bilan spektrga ajratiladi va bu spektr yorug'likni qabul qiluvchi 6 da qayd qilinadi va o'zi yurar moslama 7 da belgilab olinadi. Standart lampaning spektri gaz gorelkasi alangasidan o'tganda elementga yorug'lik kvantlari yutilishi natijasida spektr ma'lum miqdorda xiralashadi va xiralashish darajasiga qarab aniqlanuvchi elementning miqdori haqida fikr yuritiladi.



3.4-rasm. Atom- absorbsion spektrografning sxemasi

Atom absorbsion analiz amaliyotida ko'pincha ikki xil alangadan: "havo atsetilen" va "azot (I) oksid atsetilen" alangalaridan foydalaniladi. Birinchi turdagi alangadan ishqoriy va ishqoriy-yer metallarining, shuningdek xrom, temir, kobalt, nikel, magniy, molibden, stronsiy, nodir metallar kabilarni aniqlashda foydalaniladi.

Atsetilen bilan azot (I) oksidi alangasining temperaturasi oldingisidan deyarli 900 °C yuqori bo'ladi. Shu bilan birga bu alanga old qismining tarqalish tezligi katta bo'lmaydi. Natijada unda ancha ko'proq elementlar va ular birikmalarining atomlashuviga sharoit tug'iladi. Alanga atom absorbsion analizda foydalaniladigan to'lqin uzunliklarining butun oralig'ida (190 856 nm) juda shaffof bo'ladi. Alanganing asosiy kamchiligi o'zining kuchli nurlanishi va ko'pchilik elementlarning kuchli ionlanishidir.

Alangada erkin atomlarning hosil bo'lishi juda ko'p jarayonlarning tekshiriluvchi namuna eritmasidan aerosol hosil bo'lishi, aerosol tomchilaridan erituvchining bug'lanishi, molekullarning atomlarga dissotsilanishi, atomlarning qo'zg'atilish hamda ionlanish jarayonlari birgalikda ta'sir etishining natijasidir. Alangadagi radikallar, anionlar kislorod va uglerod atomlari bilan reaksiyaga kirishib yangi birikmalar hosil qilish jarayonlari ham ta'sir etadi.

3.2.1. Atom absorbsion analiz

Qo'zg'atilmagan erkin atomlarning optikaviy oraliqdagi nurlanishni yutishiga asoslangan. Atom absorbsion analiz uchun tekshiriladigan modda biror atomizatorida atomar gaz holatiga keltiriladi va shu atomar gazga aniqlanadigan elementga xos bo'lgan nurlanish maxsus lampada yuboriladi. Ushbu atomar gaz qatlamida maxsus lampadan tushgan nurning bir qismi yutiladi. Shu yutilish miqdoriy aniqlashlar uchun asosiy kattalik sifatida qo'llaniladi:

$$a = k_a l c_a$$

Bu yerda $K\alpha$ erkin atomlarning nurni yutish koeffitsiyenti; Lyutish qatlamining uzunligi.

Atomlash sharoiti va analiz tartibi bir xil bo'lganda atomizatoridagi atomlar konsentratsiyasi uning namunadagi konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi. Bunday holda yuqoridagi formulani

$$A = klc$$

shaklda tasvirlash mumkin.

3.2.2. Atom absorbsion analizda atomizatorlar

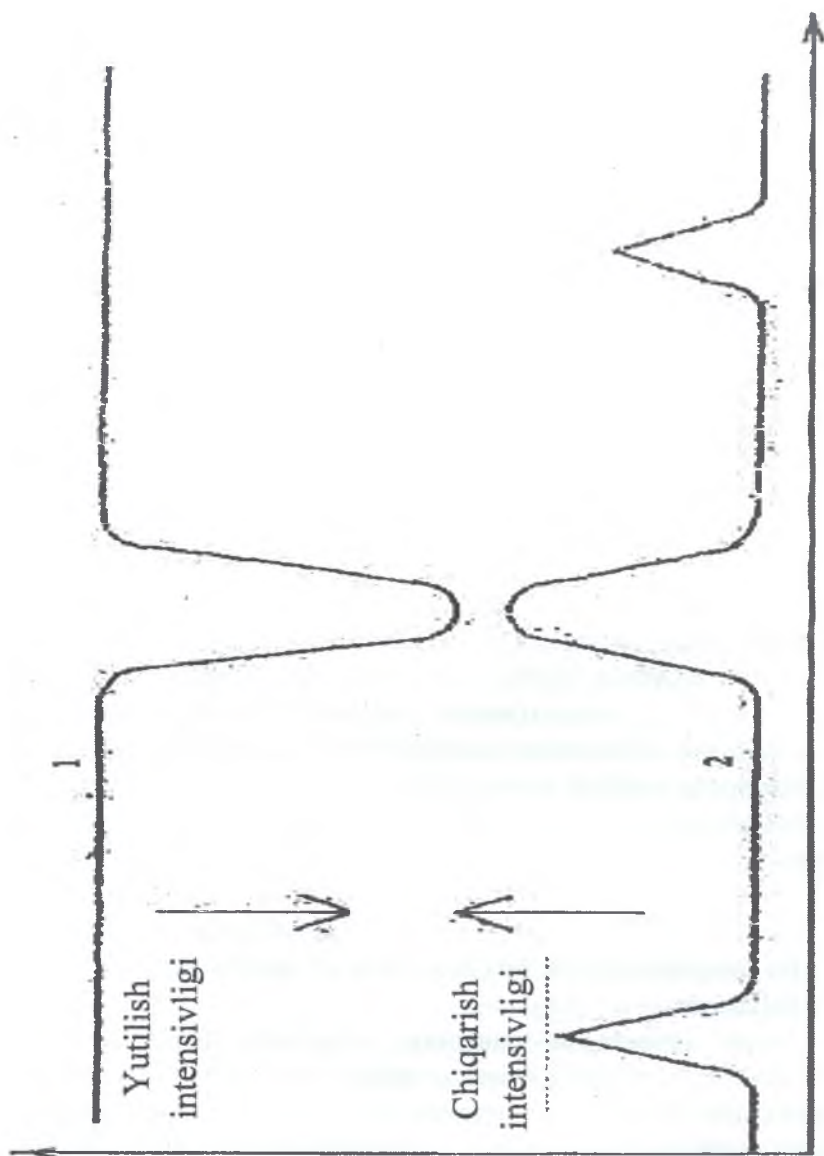
Tekshiriladigan namunadagi moddani faqat atomar gaz holatiga o'tkazish kerak. Atom emission usulda esa atom qo'zg'atilgan holatga ham o'tkaziladi. Atom absorbsion analiz usulida ham atomlash manbai sifatida alanga ishlatiladi. Alanga atomizatori uchun qo'llaniladigan gorelka atom emission usulnikidan farqli ravishda chuzilgan shaklli alanga hosil qildigan tuzilishga ega. Bu gorelka uchun yonilgi sifatida yoritgich gaz havo, atsetilen havo, atsetilen NO_2 ishlatiladi. Alanga atomizatorlari bir xil rejimda ishlaydi, lekin ularning atomlash darajasi yuqori emas. Shuning uchun ham ko'pincha elektrotermik atomizatorlardan foydalaniladi. Elektrotermiya: atomizator grafitdan yasalgan kichik nayday yasalgan bo'lib, u katta kuchga ega bo'lgan tok bilan qizdiriladi. Uning yuqori qismidagi teshigidan namuna eritmasi shprits yordamida kiritiladi. Bu atomizator yordamida qattiq moddalarni ham analiz qilish mumkin. Grafitning tez yonib ketmasligini ta'minlash uchun uargon atmosferasida joylashtiriladi. Elektrotermik atomizatorlarining qobiliyati va demak sezuvchanligi yuqori. Sezuvchanlikning yuqoriligi moddaning atomizatorida ko'proq vatst bo'lishi va grafitning qaytariluvchilik xossalari bilan bog'liq. Analiz uchun olimadigan namunalarning miqdori ko'p bo'lishi talab etilmaydi. Elektrotermik atomizatorlanish haroratini uzluksiz keng oraliqda o'zgartirish mumkin.

Atom absorbsion analizda nurlanish manbai sifatida chiziqli spektrlar chiqaradigan g'ovak katodli va elektrodsiz razryad lampalari ishlatiladi. Fovak katodli lampa past bosimli inert gaz bilan to'ldirilgan, katod va anodli shisha yoki kvars balondan iborat. Katod piyolasimon tuzilishiga ega bo'lgan toza metaldan tayyorlanadi. Elektrodلarga kuchlanish berilganda tutunli razryad inert gazni musbat zaryadli ionga aylantiradi. Musbat zaryadli gaz ionlari katodga zarb bilan urilib chiqaradi. Gaz fazada metall atomlari qo'zg'atilgan holatga o'tib, shu metalga xos emission spektr chiqaradi. Govak katodli lampaning afzalliklaridan biri shundaki, chiqargan nurning to'liq uzunligi orasidagi interval juda tor (0. 01 A) bo'ladi. Aniqlanadigan elementning yutish chizig'i uning nurlanish chizig'idan kengroqdir (3.5-rasm). Bu esa yutilish chizig'ining maksimumini aniqlashga imkon beradi. 3.rasm ko'rinishicha, govak katodli lampaning bir nechta nurlanish chiziqlaridan faqat bittasi (masalan, magniy uchun 2852 A) analiz uchun ishlatiladi. Bu chiziq boshro chiziqlar bilan soplanmagan, shuning uchun ham uni monoxrmator yordamida ajratib olish mumkin. Ushbu spektrning mazkur chizig'i monoxromator yordamida ajratilgandan so'ng aniqlanadigan elementning suzgotilmagan atomar gaziga tushadi va shu asosda aniqlash amalga oshirilishi mumkin.

Metalmaslarni aniqlash uchun ko'pincha elektrodsiz lampalardan foydalaniladi. Elektrodsiz lampaga tekshiriladigan moddadan biroz miqdori joylashtirilgan bo'lib, u atomar holatga aylantirilgandan so'ng mikroto'liqlik maydon ta'siridan qo'zg'atiladi.

Bu lampalarning har biri faqat bitta elementni aniqlash uchun mo'ljallangan.

Atom absorbsion usulning ko'pchilik turlarida tekshiriluvchi namunani avval eritmaga o'tkazish talab etiladi. Erituvchilar sifatida suv, mineral kislotalar, ularning aralashmalari, organik erituvchilar va boshqalardan foydalaniladi. Barcha hollarda ham tarozida tortib olingan namunadagi aniqlanuvchi elementni eritmaga to'la o'tkazish talab etiladi.



3.5-rasm. Atom absorbsion spektroskopiyada chiqarish va yutilish spektrlari:
1-namunaning yutish spektri, 2-yoruglik manbaining chiqarish spektri.

Atom absorbsion usulda miqdoriy analiz standart eritmalar asosida tuzilgan darajalash grafiklari yordamida bajariladi. Standart eritmalar ko'pincha tegishli metallarning tuzlaridan tayyorlanadi. Bunda keraksiz effekt ta'sirini kamaytirish uchun eritmani suyultirish, namuna va standart eritmadagi asosiy komponentlarning konsentratsiyalarini tenglashtirish, turli maxsus qo'shimchalar kiritish, apparatda ishlashni optimallashtirish va boshqalardan keng foydalaniladi.

Atom absorbsion spektrometriya ancha yangi usul bo'lib, undan rudalar, minerallar, texnik materiallarni, murakkab dorilar va tabiiy obyektlarni analiz qilishda foydalaniladi. Atom absorbsion usulda texnik obyektlardan metallar, qotishmalar, rudalarga gidrometallurgiya yo'li bilan ishlov berish mahsulotlari, turli konsentratlar tekshirib aniqlanadi. Masalan, oltin tarkibidagi 10-4% miqdordagi kumush, mis va ruxlarni aniqlashda shu usul bilan qo'llaniladi. Atom absorbsion usullardan klinik va turli biologik analizlarda (qon, zardob va boshqalarda qo'rg'oshin va simob bor yo'qligini aniqlashda) foydalaniladi.

Ko'pchilik elementlar uchun bu usulda aniqlash chegarasi 10^{-5} – 10^{-6} % konsentratsiyada bo'ladi. Xatohigi 3% dan 10% gacha.

Usuldan foydalanish ba'zan cheklangan bo'ladi. Masalan, rezonans chiziqlari spektrning uzoq ultrabinafsha qismida joylashgan elementlarni bu usulda aniqlab bo'lmaydi, aniqlash namunani eritmaga o'tkazishni talab qiladi va h.k.

3.2.3. Amalda ishlatilishi

Emission spektral analiz usullaridan fan va texnikaning turli sohalarida, xalq xo'jaligining turli tarmoqlarida foydalaniladi. Metallurgiya sanoatida bajariladigan analizlarning ko'p qismi emission spektral analiz usulida amalga oshiriladi. Metall eritish jarayonining borishini spektral analitik nazorat qilish katta ahamiyatga ega, shu nazorat natijalari asosida texnologik jarayonning borishiga, legirolovchi qo'shimchalarni kushishga doir o'zgartishlar o'z vaqtida kiritiladi.

Vizual spektral analiz metallurgiya sanoatida ikkilamchi xomashyoni navlarga ajratishda nihoyatda qulay usul bo'lib, bir necha minut ichida qotishmaning turini yoki po'latning markasini aniqlashga imkon beradi. Bu esa ma'lum tarkibli shixta olishda yoki uning tarkibiga o'zgartish kiritish lozimligini aniqlashda zarurdir.

Kimyoviy xossalarda bir-biriga juda yaqin bo'lgan va kimyoviy usullarda analiz qilish nihoyatda kiyin yoki iloji bo'lmagan moddalar spektral usullarda oson analiz qilinadi. Siyrak-yer elementlarning yoki inert gazlarning aralashmalari bu usulda anchagina oson analiz qilinadi. Spektral analiz vositasida organik birikmalarning kimyoviy xossalari bir-biriga juda yaqin bo'lgan izomerlarini aniqlash mumkin.

Foydali qazilma boyliklarini topish uchun turli xil geologik namunalarni tekshirishda, shuningdek, rudalarni boyitish va gidrometallurgiya korxonalarida texnologik jarayonlarni nazorat qilishda spektral usullardan foydalanish juda yaxshi natijalar beradi. Keltiriluvchi rudaning sifati, foydali komponentlarni va xalal beruvchi komponentlarni ajratib olish darajasi hamda mahsulot sifati spektral analiz yordamida nazorat qilib turiladi.

Tabiiy suvlarni, oqar suvlarni va sanoatning chiqindi suvlarini, tuproqlarni atmosferani va boshqa atrof muhit obyektlarini tekshirishda, shuningdek, tibbiyot va biologiyada, elektron texnikasida toza materiallarni analiz qilish texnikasida toza materiallarni analiz qilishda spektral analiz muhim ahamiyatga ega. Kosmik tadqiqotlarda ham spektral analizdan muvaffaqiyatli foydalaniladi.

Usulning umumiy tavsifi. Emissio-spektroskopiya usullariga umumiy baho berishda- eng avval ularda aniqlash chegarasi kichikligini ta'kidlash zarur. Emission-spektral analiz tezkorligi, aniqligi va boshqa afzalliklari tufayli amaliyotda keng ishlatiladi.

Spektral analizning juda tez bajarilishi uning yuqori unumdorligini belgilaydi. Spektral analiz uchun uskunalar sotib olishga dastlab katta xarajatlar qilinishiga qaramay, analizning unumdorligini katta va reaktiv hamda materiallar kam sarflanishi tufayli ko'plab analiz o'tkazilganda har bir analiz juda arzoniga

tushadi. Metallurgiya va mashinasozlik sanoatlarida ko'p qismi spektral analiz yordamida bajariladi.

Spektral analiz o'z mohiyati bo'yicha asbobiyl usuldir. Zamonaviy asbob-uskunalaridan foydalanilganda ko'p ishlar spektroskopda ishlovchining ishtirok etishini (bajarilishini) talab qilmaydi va bu ishlarni avtomatlashtirish mumkin.

Spektral analiz universal bo'lib, uning yordamida turli xil qattiq suyuq, gazsimon obyektlardagi har qanday elementar va birikmalarni amalda aniqlash mumkin. Spektral analizga yuqori tanlovchanlik xosdir. Demak, murakkab namuna tarkibidagi deyarli har bir moddani oldindan ajratmasdan sifati va miqdorini aniqlash mumkin. Atom-absorbsion analiz alangada atomlab $10^6 - 10^4$ elektotermik atomizatorida atomlab $10^{-9} - 10^{-7} \%$ (massa) sezuvchanlik bilan aniqlash imkonini beradi. Usulning alangali ko'rinishida natijalarning qayta takrorlanuvchanligi ancha yuqori. Bu usul atom - emission usulga ko'ra, selektiv bo'lib, ko'p elementli analizni, amalga oshirish ancha murakkab. U miqdoriy analiz usuli sifatida ancha aniq va sezuvchan usuidir. Ko'pincha miqdoriy aniqlashlar uchun tashqi standart va qo'shimchalar usullari qo'llaniladi. Atom-adsorbsion analizda ichki standart usulni qo'llab bo'lmaydi. Bu usul bir elementli usul bo'lib, bir vaqtning o'zida ikkita elementning analitik signallarini o'lchash imkoni yo'q.

3.2. 4. Atom-fluorescent spektroskopik usuli (AFS)

Emission usullar qatoriga kirib, unda analitik signal ultrabinafsha yoki ko'rinadigan sohalaridagi atom-fluorescent usulda atomlar yuqori harorat ta'siridan emas, balki katta energiyali tashqi manba ta'siridan qo'zg'atiladi. Bunday manbalar sifatida atom-absorbsion usullarda ishlatiladigan g'ovak katodli va elektrodalarsiz lampa'larga o'xshagan manbalar ishlatiladi. Biroq hozirgi vaqtda qo'zg'atish manbai sifatida, asosan, lazerlar ishlatilmoqda. AFS usulidagi chiqarish spektri lyuminessent nurning bir ko'rinishi bo'lib, uning intensivligi

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

formula bilan ifodalanadi (bu yerda I_0 - tashqi nurlanish manbaining intensivligi; φ - lyuminessenssiyaning kvant unumi; k - yutilish koeffitsiyent; l - optik yo'lining uzunligi).

AFSda muhitning harorati yuqori bo'lganligi uchun φ qiymat kichik bo'ladi, shuning uchun ham katta energiyaga ega bo'lgach lazerlar ishlatilishi usulning sezuvchanligini oshiradi. Barcha atom spektroskopik analiz usullari orasida atom-fluorescent spektrlarining nihoyatda soddaligi va spektral chiziqlarning ustma-ust tushmasligi uchun AFS eng selektiv usul hisoblanadi.

Rentgen spektroskopiya usullari. Yuqori energiyaga ega bo'lgan elektronlar bilan bombardimon qilinganda atom yadrosiga yaqin bo'lgan K, L elektron pog'onalaridagi elektronni urib chiqarib, uning bo'shagan o'rniga yuqoriroq energetik pog'onadagi elektronning o'tishi natijasida *xos rentgen nurlar* deb ataluvchi nurlar chiqadi. Bundan tashqari, uzluksiz spektrga ega bo'lgan, sustlashtiruvchi elektron energiyasi tufayli yuzaga keladigan sustlashtiruvchi rentgen nurlariham hosil bo'ladi. Uzluksiz rentgen nurlanishining maksimal chastotasi ($\nu_{\max}$) rentgen nayidagi kuchlanish (U) bilan bog'langan.

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

Shunday qilib, emission rentgen spektri xos rentgen nurlari chiziqlari bilan qoplangan uzluksiz fonni tashkil etadi. Xos rentgen nurlari faqat elektronlar bilan bombardimon qilganda emas, balki yuzani katta energiyali elektromagnit nurlar bilan nurlantirganda ham yuzaga keladi. Bu holda uzluksiz rentgen spektri hosil bo'lmaydi. Hosil bo'lgan bunday xos rentgen nurlari fluorescent yoki ikkilamchi nurlar deyiladi. Shuni ham aytish kerakki, yuqori energetik pog'onalardan elektronlar ichki pog'onalarga o'tganda hamma vaqt ham xos rentgen nurlari hosil bo'lavermaydi. Bunday hollarda, elektron pog'onalar qayta quriladi va tashqi elektronlardan biri atomdan uzilib chiqadi. Bu jarayon, yuqorida ta'kidlanganidek, oje-effekt, atomdan ajralgan

elektron esa oje-elektron deyiladi. Oje-effektning yuzaga kelish ehtimoli katta, shuning uchun ham bu hol yengil elementlarni aniqlashda qiyinchiliklar tug'diradi.

Rentgen spektri tekshiriladigan namuna chiqargan (rentgen emission va rentgen fluoressent) yoki undan o'tgan (rentgen absorbsion) rentgen nurlari intensivligining taqsimlanishini ifodalaydi. Rentgen emission nurlarda spektral chiziqlar soni kam, rentgen absorbsion nurlarda yutilishni tasvirlaydigan "sakrash" mavjud. Rentgen nurlari spektrlarini ifodalash uchun quyidagicha belgilash qabul qilingan:

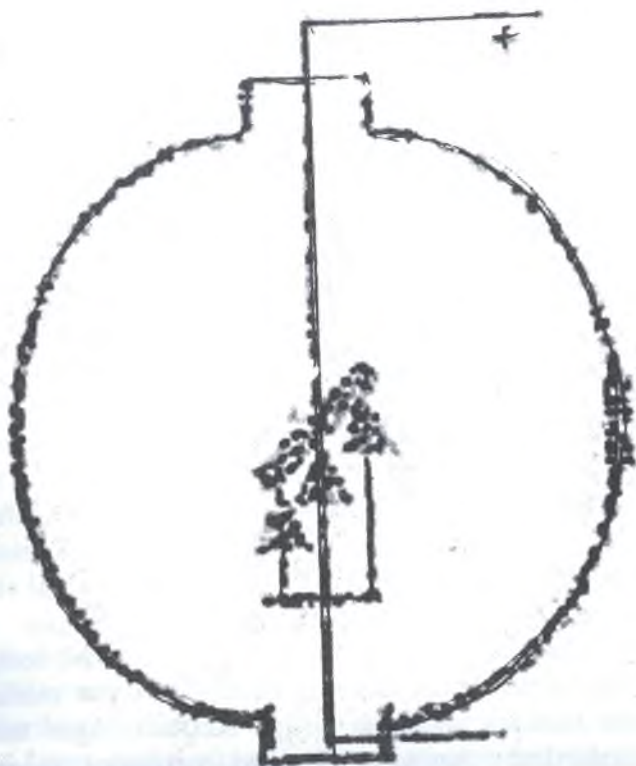
$$\text{SaK}_{\alpha},$$

Bu yerda Sa - element belgisi; K - atomning birinchi energetik pog'onasida, elektron o'tishini ko'rsatadigan belgi; α - ushbu elektron o'tishida bosh kvant sonning o'zgarishini ko'rsatadigan belgi. α : $\Delta n=1$; $\Delta n=2$; γ : $\Delta n=3$; 1, 2, 3 - elektron pog'onacha raqami.

$\Delta n=1$ bo'lgan elektron o'tishning ehtimoli eng katta bo'lganligi uchun α - chiziqlarning intensivligi yuqori bo'ladi.

3.2. 5. Rentgenospektral asboblarning asosiy qismi

Uning nurlanish manbaidir. Rentgen nurini olish uchun rentgen nayidan foydalaniladi (3.6-rasm). Rentgen nayi anod (1) va qizib turgan katoddan (2) iborat bo'lib, ularga bir necha kilovolt kuchlanishli tok berilganda, ular orasida 50-100 mA tok o'tadi. Tok bilan isigan katod o'zidan elektronlar chiqaradi. Elektronlar tezlatgich yordamida anodga tomon yo'naltiriladi. Bombardimon qiluvchi elektronlar dastasi anodga kiritilgan modda atomining ichki elektron qobig'idan elektronni urib chiqaradi. Elektronlar kinetik energiyasining qolgan qismi sekinlashtiruvchi nurlanishga va anodni isitishga sarflanadi. Chiqarish oynasi orqali rentgen nuri tarqatuvchi elementga yoki namunaga yuboriladi.



3.7-rasm.

Rentgenospektral sifat analizi spektral chiziqlarning rentgen spektridagi oʻrniga asosan amalga oshiriladi. Bu spektral chiziqlar bir element uchun alohida joy egallaydi. Uning spektrdagi oʻrni elektron energiyalarining farqiga bogʻliq, bu farq Mozli qonuni asosida quyidagicha ifodalanadi:

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

Bu yerda v – rentgen spektridagi chiziqlarning chastotasi; m_e – elektronning massasi; e – elektronning zaryadi; h – Plank doimiysi; n_0 va n_1 – dastlabki va oxirgi holatlarga mos keluvchi bosh kvant sonlar. Bu usulda ham spektral chiziqlarni identifikatsiya qilish uchun biror standart modda qo'llash maqsadga muvofiq. Rentgen chiziqlari-emission spektr chiziqlaridan soddaga bo'lsada, ularni identifikatsiyalash ancha murakkab, chunki ko'p tartibli spektral chiziqlar o'zaro ustma-ust tushishi mumkin. Shu bois xatoning oldini olish uchun bir necha chiziqlardan foydalanishga to'g'ri keladi. Biroq shuni ta'kidlash kerakki, bu usulda elementning atrofidagi kimyoviy muhit analizga deyarli xalaqit bermaydi. Rentgeno-emission analiz usuli yordamida galogenlar, oltingugurt va emission usulda aniqlanishi mumkin bo'lmagan boshqa elementlar aniqlanishi mumkin. Rentgeno-fluorescent usul moddalarni parchalamasdan aniqlashga imkon beradi. Uning topish chegarasi: rentgeno-absorbsion usul uchun – $10^{-3}\%$ (massa) rentgen spektral mikroanaliz uchun – 10^{-1} -1 mkg/gni tashkil etadi.

2.2.6. Rentgenospektral miqdoriy analiz uchun xos (birlamchi) rentgen nurlari ham, fluorescent (ikkilamchi) rentgen nurlari ham qo'llanilishi mumkin. Birlamchi rentgen nurlarini qo'llash uchun namuna anodning sirtiga surtiladi. Agar metall namunani tekshirilsa, uning o'zi anod vazifasini bajaradi. Ikkilamchi rentgen nurlari asosida bajariladigan rentgeno-fluorescent tahlil birlamchi rentgen nurlari asosidagi miqdoriy tahlildan ancha afzalliklarga ega. Bu usulda uzluksiz rentgen spektri-fonta ega bo'lmaganligi uchun uning sezuvchanligi yuqori. Unda tekshiriladigan modda rentgen nayidagi vakuumdan xoli joyda bo'lganligi bois tajriba soddalashadi. Biroq ikkilamchi spektrlarning intensivligi birlamchi spektrlarning intensivligidan kichik, shuning uchun ham bu usulda spektrlarni suratga olib bo'lmaydi.

Rentgenospektral miqdoriy analiz birlamchi spektral asosida amalga oshirilganda modda miqdori bilan rentgen nurining intensivligi o'rganiladi. Spektral chiziqlarning mutlaq intensivligi qo'zg'atish sharoiti, namunaning kimyoviy tarkibi singarilarga

ham bog'liq. Shuning uchun ularni hisobga olishga to'g'ri keladi. Namunadan o'tgan rentgen nurlarining susayishini

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

tenglama bilan ifodalash mumkin (bu yerda I_0 va I - namunaga tushgan va undan o'tgan rentgen nurining intensivliklari; μ - yutillishning massa koeffitsiyenti; ρ - moddaning zichligi; l - modda qavatining qalinligi).

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

Bu yerda k - standart namuna chiziqlarining intensivligi asosida tajribada aniqlanadigan empirik koeffitsiyent.

3.2. 7. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Atom spektroskopiyasi usullari nimaga asoslangan?
2. Atomizator nima, u qanday maqsadda ishlatiladi? Qaysi usullarda atomizatorlar talab etiladi?
3. Atom spektroskopiyasi usullari qanday atomlash manbalarida ishlatiladi? Ular qanday vazifani bajaradi?
4. Atom spektroskopiyasi usullarida qanday qo'zg'atish manbalari ishlatiladi? Ular qanday vazifani bajaradi?
5. Alanga, yoy, uchqun, induktiv bog'langan plazma yordamida atomlarni atomlash va qo'zg'atishda qanday hodisalar sodir bo'ladi?
6. Qanday moddalarni aniqlash uchun alanga, qanday moddalarni aniqlash uchun esa elektr yoyi, elektr uchquni atomizatorlari ishlatiladi?
7. Atomlash va qo'zg'atish manbalarida qanday asosiy fizikaviy va kimyoviy jarayonlar sodir bo'ladi?
8. Atom-emission spektroskopiyasi usulining mohiyati nimada?
9. Atom-emission usulda atomlarni qo'zg'atish manbai nima?

10. Oxirgi (analitik) spektral chiziqlar nima va ular qanday tanlanadi?
11. Spektral atlaslar qanday tuzilgan?
12. Emission spektrlar intensivligi bilan atomlar soni orasida qanday bog'liqlik bor?
13. Lomakin-Shaybe tenglamasining mohiyati nimada? U qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
14. Spektroskopik buferlar nima va ular qanday maqsadlarda qo'llaniladi?
15. Sifatiiy emission spektral analiz qanday amalga oshiriladi? spektral chiziqlar qanday identifikatsiya qilinadi?
15. Miqdoriy emission analizni amalga oshirish usullarining mohiyati nimada?
16. Alanga fotometriyasi usulining mohiyati, qo'llanilishi va imkoniyatlarini aytib bering.
17. Alanga fotometriyasi usuli qanday elementlarni aniqlashda qulay hisoblanadi? Bu usulda qanday yoniltar ishlatiladi va ular qanday haroratgacha qizdira oladi?
18. Alanganing tuzilishi qanday va uning qaysi qismi asosiy ahamiyatga ega? Nima uchun?
19. Elektr yoyi va elektr uchquni asosidagi atomizatorlar qanday elementlarni aniqlash uchun ishlatiladi?
20. Atom-emission analizda aniqlashlarga halakit beradigan qanday omillar mavjud, beriladigan halakit nimalarga olib keladi va ularning oldi qanday olinishi mumkin?
21. Spektral halakit omillari nimalarga bog'liq?
22. Fizik-kimyoviy halakat omillari qanday namoyon bo'ladi va ularni yo'qotishning qanday choralari bor?
23. Sezuvchanlik shkalasi nima va u qanday ma'lumot beradi?
24. Atom-absorbsion analiz usuli nimaga asoslangan?
25. Atom-emission va atom-absorbsion usullar nima bilan farqlanadi?
26. Atom-absorbsion usulning atomlash manbaida qanday fizikaviy va kimyoviy hodisalar sodir bo'ladi?

27. Atom-absorbsion usulda yutish qatlamini qanday qilib olish mumkin? Bu qatlamdagi zarrachalarga qanday talablar quyiladi?

29. Atom-absorbsion usulda alanga va elektrotermil atomizatorlar nima bilan farq qiladi? Ularning qanday afzallik va kamchiliklari bor?

30. Atom-absorbsion usulda qanday nurlanish manbai ishlatiladi? Uning qanday xususiyatlari bor?

31. Atom-absorbsion usulning sezuvchanligi, selektivligi va aniqligini atom-emission usul bilan taqqoslang.

32. Atom-absorbsion usulda rofonning nurlanishi va yutishi nima? Ular analizga qanday ta'sir ko'rsatadi? Bu ta'sir qanday hisobga olinadi?

33. Sifatiy spektral analizni qaysi usul bilan o'tkazish ma'qul? Atom-emission usul bilanmi yoki atom-absorbsion usul bilanmi? Nima uchun?

34. Atom-fluorescent analiz nimaga asoslangan?

35. Rentgenoskopik analiz usullari nimaga asoslangan? Xos rentgen nurlari sustlashtiruvchi nurlardan nimasi bilan farqlanadi? Ularning qanday imkoniyatlari bor?

36. Rentgeno-emission, rentgeno-fluorescent va rentgeno-absorbsion analiz usullari o'zaro nima bilan farqlanadi.

37. Oje-elektronlar nima? Ular qanday usulning negizini tashkil etadi?

38. Sifatiy va miqdoriy rentgenospektral analiz qanday bajariladi?

IV BOB

KOLOROMETRIYA USULLARI

Kolorimetriya metodi 1795-yil V. Severgin tomonidan taklif qilingan va absorbsion analizning oddiy metodlaridan hisoblanadi. Kolorimetriya metodlari tekshirilayotgan eritma bilan standart eritmaning ranglarini solishtirishga asoslangan.

Har bir modda elektromagnit nurlanishni yutadi va qaytaradi. To'liq uzunligi 400 dan 760 mmk gacha bo'lgan (ko'rmuvchi yorug'lik) nurlanishni yutish qobiliyatiga ega bo'lgan hamma moddalar eritmalari rangli bo'ladi.

Eritma rangi qanchalik quyuq bo'lsa, ayni eritmadagi modda yoki ionning konsentratsiyasi shunchalik katta bo'ladi. Agar tekshirilayotgan va standart eritmalarining rangi bir xil bo'lsa, ulardagi moddalarning miqdori ham bir xil bo'ladi demakdir. Bimobarin, rangli quyuq bo'lgan tekshirilayotgan eritmani suyultirib, standart eritma rangigacha keltirilsa va tekshirilayotgan eritma necha barobar suyultirilganligini bilgan holda tekshirilayotgan eritmadagi erigan modda (ion) miqdorini topish mumkin.

Kolorimetriya metodi juda oz miqdordagi moddalarni aniqlashda foydalaniladi. Bu metodning qulayligi shundaki, analizni o'tkazish uchun kam vaqt kerak bo'ladi, bundan tashqari aniqlanuvchi moddani ajratib olish talab qilinmaydi.

4.1. Kolorimetriyaning vizual metodlari

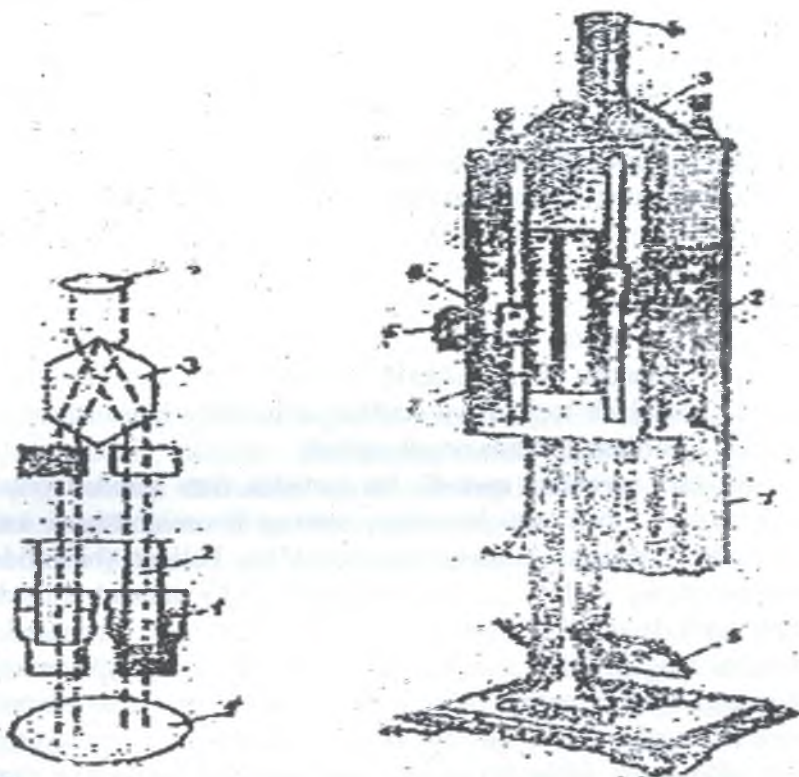
Tenglashtirish metodi (qatlam qalinligini o'zgartirish metodi). Tubi tiniq bo'lgan silindrga quyilgan eritmaga yuqoridan qaraganda uning rangining quyuqligi suyuqlik qatlamining balandligi (qalinligi) bilan to'g'ri proporsional bog'lanishda ekanligini ko'rish mumkin. Eritmalardan biri qavatining qalinligi ($l_{\text{stand.}}$) o'zgartirmasdan, ikkinchisimikini ($l_{\text{teksh.}}$) o'zgartirib

standart va tekshirilayotgan eritmalar rangining quyuqligi orasidagi farq yo'qotiladi, ya'ni ikkala eritma rangining quyuqligi bir-biriga tenglashtiriladi. Eritmalar qatlamlarining qalinliklarini va standart eritma konsentratsiyasini bilgan holda tekshirilayotgan eritmadagi aniqlanayotgan modda konsentratsiyasini hisoblab topish mumkin. Bunda quyidagi formuladan foydalanish mumkin:

$$S_{teksh} \cdot l_{teksh} = S_{stand.} \cdot l_{stand.}$$

yoki

$$S_{teksh} = \frac{S_{stand.} \cdot l_{stand.}}{l_{teksh}}$$



4-rasm. Dyuboks kolorimetri va uning tuzilishi:

1-stakanchalar; 2-optik shishadan yasalgan silindrlar; 3-optik sistema;
4-okulyar; 5-oq ekran; 6-vint; 7-shkala; 8-hisoblash uchun nonius.

Eritmalardan biri qavatining qalinligi o'zgartirish yo'li bilan ikkala eritma ranglari quyuqligini tenglashtirish **kolorimetrlar** deb ataladigan maxsus asboblarda bajariladi.

Dyuboks kolorimetri (botirish kolorimetri) dan foydalanilganda aniqroq natijalar olinadi (4-rasm).

Dyuboks kolorimetri bilan ishlaganda tekshirilayotgan va standart eritmalar shakli hamda o'lchamlari bir xil kyuveta (stakancha)larga solinadi, ular asbobga joylashtiriladi. Har qaysi kyuveta tepasiga qo'zg'almaydigan shisha o'zak o'rnatilgan. Maxsus vintlar yordamida stakanchalarni ko'tarib, shisha o'zaklarni ularga botirish yoki chiqarish mumkin. Kyuvetkalar tagiga aylanadigan ko'zgu o'rnatilgan bo'lib, yorug'lik ko'zgudan qaytarib, standart va tekshirilayotgan eritmalar orqali o'tadi, so'ngra shisha o'zaklarga tushadi va maxsus prizmalarda singandan so'ng kuzatuvchiga ko'rinadi.

Okulyardagi ko'rish maydoni diametri bo'yicha ikkiga bo'lingan, rangining quyuqligi turlicha bo'lgan yarim doiralardan iborat. Chap yarim doiraga o'ng kyuvetadagi eritma orqali o'tadigan, o'ng yarim doiraga esa chap kyuvetadagi eritma orqali o'tadigan nurlar tushadi. Vintlar yordamida shisha o'zaklarning kyuvetalardagi eritmalariga botib turish balandligi va eritmalar qatlamlarining balandligi o'zgartiriladi hamda ikkita yarim doiralarning bir xil rangda bo'lishiga erishiladi. Shundan so'ng shkala bo'yicha eritmalar ustunining balandligi hisoblab topiladi va standart eritmaning konsentratsiyasi yuqorida keltirilgan formula orqali topiladi.

Standart seriyalar metodi. Bu metodda bitta standart eritma tayyorlanmay, balki aniqlanadigan ionning konsentratsiyasi asta-sekin ortib boradigan konsentratsiyalariga ega bo'lgan (bir-biridan konsentratsiyasi 10-15% ga farq qiladigan) 10-15 standart eritmalar tizimi tayyorlanadi. Tekshirilayotgan eritmaning rangi shu standart eritmalar ranglari bilan solishtiriladi. Agar tekshirilayotgan eritmaning rangi standart eritma rangi bilan bir xil bo'lsa, unda ularning konsentratsiyalari ham bir xil bo'ladi. Bordi-yu, sinalayotgan eritmaning rangi ikkita bir-biriga yaqin standart namunalar rangi oraliq'ida bo'lsa, bunday hollarda konsentratsiya o'rtacha arifmetik qiymat tarzida hisoblab chiqariladi. Standart seriyalar metodida yangi tayyorlangan standart eritmalardan foydalanish lozim.

4.2. Kolorimetrik titrlash metodi

Bu metodda aniqlanuvchi ionning aniq miqdorini saqllovchi titrlangan eritmasi tayyorlanadi. Aniqlanayotgan eritma rangi bilan standart eritmaning rangi tekshiriladi. Standart eritmani reagentlar aralashmasiga titrlangan eritma qo'shish yo'li bilan tayyorlanadi. Aniqlashni bir xil o'lchov silindrga tekshirilayotgan eritma solinib, ustiga hosil qilinadigan reagentlardan ma'lum miqdorda qo'shiladi. Masalan, agar tekshirilayotgan eritmada Fe^{3+} ionlari bo'lsa, ustiga nitrat kislota va ammoniy rodanid qo'shiladi. Ikkinchi silindrga standart eritma tayyorlash uchun distillangan suv va reagent (nitrat kislota hamda ammoniy rodanid) solinadi. Byuretkadan tekshirilayotgan eritmaning rangiga tenglashguncha titrlangan eritma (Fe^{3+} ionlari bor eritma) qo'shiladi. Titrlangan eritmaning sarflangan hajmi byuretkadan hisoblanadi. Standart eritmaning sarflangan hajmi va uning tarkibidagi () ionning konsentratsiyasini bilgan holda tekshirilayotgan eritmada aniqlanuvchi ion () ning miqdorini hisoblab topish mumkin.

4.3. Suvdagi temir miqdorini kolorimetrik metod (tenglashtirish metodi) bilan aniqlash

Aniqlash temir (III) ionining sulfosalitsil kislota bilan sariq rangli kompleks hosil qilishiga asoslangan bo'lib, eritma rangining quyuvligi suvdagi temirning miqdoriga bog'liq bo'ladi. Aniqlash Dyuboks kolorimetr bilan bajariladi. Analiz o'tkazish uchun sulfosalitsil kislota 10% li eritmasi va ammiakning 10% li eritmasi kerak bo'ladi.

Standart eritma tayyorlash. 0, 8636 g ammoniy - temir (III) sulfat kristalloidrati $\text{NH}_4\text{Fe}(\text{SO}_4)_2 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ 1 litr distillangan suvda eritiladi. Bu eritmada pipetka bilan 10 ml olib 100 ml hajmli o'lchov kolbasiga solinib, distillangan suv qo'shib eritma hajmi kolba belgisigacha yetkaziladi. Standart ishchi eritma analiz o'tkaziladigan kuni tayyorlanadi. 1 ml standart eritma 0, 01 mg $\text{Fe}(\text{III})$ saqlaydi.

Analiz qilish tartibi: 50 l sig'imli o'lchov kolbasiga 10 ml ishchi standart eritmasidan solib, ustiga sulfosalitsil kislota 10% li

eritmasidan 10 ml va ammiakning 10% li eritmasidan 10 ml qo'shiladi.

Boshqa 50 ml sig'imli kolbaga pipetka bilan 20 l tekshiriladigan suvdan solinib, ustiga 10 ml sulfosalitsil kislotaning 10% li eritmasidan va ammiakning 10% li eritmasidan ham 10 ml qo'shiladi. Ikkala kolbadagi tayyorlangan eritmaning rangi bir-biriga yaqin bo'lishi lozim. Agar tekshirilayotgan suvning rangi quyuqroq bo'lsa, birinchi kolbaga yana 10ml ishchi standart eritmadan qo'shiladi. Aksincha, bordi-yu standart eritmaning rangi quyuqroq bo'lsa, unda birinchi kolbadagi eritma qaytadan tayyolanadi: o'lchov kolbasiga 4 ml ishchi standart eritma solinib, ustiga 10 ml sulfosalitsil kislota eritmasi va 10 ml ammiak eritmasidan qo'shiladi. Ikkala kolbadagi eritmalarning rangi deyarli bir xil bo'lishiga erishilgach, har bir kolbaga distillangan suv qo'shib, eritmalar hajmi belgigacha yetkaziladi.

Ikkinchi kolbada tayyorlangan tekshiriladigan eritmadan 10 ml olib kolorimetr kyuvetasiga solinadi. Boshqa kyuvetasiga yangi tayyorlangan birinchi kolbadagi standart eritmadan 10 ml solinadi va tekshirilayotgan eritmaning qavati balandligini o'zgartirib optik muvozanat holatiga keltiriladi. Aniqlashni standart eritmaning qavatini har xil balandliklari bilan takrorlanadi.

Temirning miqdori quyidagicha hisoblanadi:

$$m(Fe) = \frac{I_{stand.}}{I_{teksh.}} \cdot V \cdot 0,01 \cdot \frac{1000}{V_1}$$

Bu yerda: V—qo'shilgan ishchi standart eritmaning hajmi (ml);
V₁—aniqlash uchun olingan tekshiriladigan suv hajmi (ml).

Olingan natijalar jadvalga yoziladi:

4-jadval

T/r	I _{teksh.}	I _{stand.}	I _{stand.} / I _{teksh.}	m(Fe)	Izoh

4. 4. Molekulyar spektroskopiya usullari

Tekshiriladigan modda eritmasidan o'tganda elektromagnit nurlar intensivligining o'zgarishini o'lchashga asoslangan usullarga molekulyar absorbsion usullar kiradi. Molekulyar elektromagnit nurlarni yutib, past energetik holatdan kshori energetik holatga o'tadi. Molekula yutgan ortiqcha energiya uning tebranish, aylanish yoki ilgarilanma energiyalarini oshirishga sarflanadi, ayrim hollarda esa ikkilamchi nurlar hosil bo'ladi yoki fotokimyoviy jarayon sodir bo'ladi.

Modda yutadigan nurning turiga va yutilgan ortiqcha energiyani o'zgarishi usullariga ko'ra molekulyar absorbsion usullar quyidagilarga bo'linadi.

-fotokolorimetriya tekshirilayotgan rangli eritma rangining intensivligini rangli standart eritma rangining intensivligi bilan fotoelektrik usulda taqqoslashga asoslangan;

-spektrofotometriya yutish spektrlarini aniqlashga yoki tekshirilayotgan modda yutish egri chizig'ining maksimumiga mos keladigan qat'iy aniq to'liq uzunligidagi yorug'likning yutilishini o'lchashga asoslangan usul. To'lqin uzunligiga bog'liq ravishda spektrofotometriya spektrning ultrabinafsha (UB), ko'rinuvchi (K) va infraqizil (IK) sohalaridagi spektrofotometriyaga bo'linadi.

Molekulyar yutish spektrlarning kelib chiqishi. Emission spektrlar modda molekulalari alohida atomlar va ionlarga parchalanadigan yuqori temperaturalarda olinadi. Nurlanish spektrlarida parchalanmagan zarrachalarning molekulyar dastalari ham bo'lishiga qaramay, bu spektrlar asosan atom va ionlarning spektrlarini hamda namunaning elementar tarkibini aniqlash uchun foyladaniladi.

Yutish spektrlarini olish uchun moddani yorug'lik manbalariga kiritish kerak emas, bu yerda u yuqori temperatura ta'sirida parchalanib ketishi mumkin. Spektrdagi chiziqlarning dastalari, modda molekulalarining odatdagi sharoitida bo'ladigan quyi darajalaridan qo'zg'atilgan holatga o'tishiga mos keladi. Shu sababli emission spektrlardan farq qilib, yutish spektrlari

moddaning molekulyar tuzilishi orqali aniqlanadi va absorbsion analiz asosan molekulyar analizdir. Lekin keyingi vaqtlarda yutish spektrlaridan atom analizi uchun foydalanish usuli paydo bo'ldi (Atom emission analizga qarang).

Molekulyar spektrlar atom spektrlariga nisbatan ancha murakkabroq va turli-tuman bo'ladi, chunki molekulalarning tuzilishi atom tuzilishiga qaraganda ancha murakkabroqdir. Molekulyar spektrlarning hosil bo'lishi va tuzilishini tushunib olish uchun molekulalar ortiqcha energiya yutganda qanday ichki harakatlar sodir bo'lishi mumkinligini aniqlab olish zarur. atomlar qo'zg'atilganda qo'shimcha energiya elektronlar harakatini o'zgartirish uchun sarflanadi. Xuddi shuningdek, molekulalarda ham elektron energetik darajalar bo'ladi. Bu darajalar tashqi elektronlarning qo'zg'otilganida yadrodan uzoqroq orbitalarga o'tishi bilan bog'liq. Ular tabiati jihatidan atomlarning energetik darajalaridan farq qilmaydi.

Agar ma'lum to'liq uzunligidagi nurlanish moddadan yutilmay o'tsa, bunda modda molekulalarining energetik holatlari o'zgarmay qolaveradi. Ammo agar nurlanish, ya'ni nur energiyasi yutilsa bu energiya faqat ichki harakat uchun sarflanadi, bunda atom yoki molekularning og'irlik markazi harakatsiz qoladi. Atomlarda faqat elektronlarga ichki harakatda bo'ladi. Molekulalarda esa bundan tashqari alohida atomlarning muvozanat holati yaqimida tebranishi va butun molekula o'z o'qi atrofida aylanishi mumkin.

Barcha harakatiar energiyaning elektron, tebranma, aylanma darajalari hosil bo'lishiga olib keladi. Zarrachaning massasi qancha katta bo'lsa, unga bog'liq bo'lgan to'liq shuncha qisqa va ikkita qo'shni darajalarning energiyalari orasidagi farq kichkina bo'ladi. Demak, aylanma harakatlanish darajalari bir-biriga juda yaqin joylashgan bo'lib, ularning bir-biriga o'tishi uchun kam energiyani talab qilinadi. Tebranma harakatlanish darajalari oralarida energiya farqi anchagina katta bo'ladi, chunki harakatda alohida atomlar yoki molekulalarning kichik qismlari ishtirok etadi. Molekulalarda elektron darajalarning biridan ikkinchisiga o'tish uchun esa atomlardagi singari ko'p energiya talab qilinadi.

Molekulaning aylanma holatini o'zgartirish uchun juda oz energiya zarur bo'ladi va u bir vaqtning o'zida tebranma harakatini, ayniqsa, elektron o'tishini ta'minlash uchun mutlaqo ozlik qiladi. Shu sababli faqat aylanish spektrlarni, ya'ni molekulalarning aylanish tezligining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan spektrlarnigina olish mumkin. Sof tebranish spektrlarni olishning iloji bo'lmaydi, chunki tebranish darajalarini qo'zg'atish vaqtida molekulalarning aylanish tezliklari ham o'zgarib qoladi. Shu sababli amalda tebranish–aylanish spektrlari bilan ish yuritiladi.

Sof elektron spektrlarni mutlaqo olib bo'lmaydi. Elektronlar bir pog'onadan ikkinchisiga o'tishida molekulaning tebranma va aylanma holatlari o'zgaradi va uchala harakat turining o'zgarishi bilan bog'liq bo'lgan spektrlar kuzatiladi.

Demak, nur kvantlari yutilganida zarrachaning ichki energiyasi ko'payadi; bu energiya zarrachaning aylanish energiyasi, atomlarning tebranish energiyalari va elektronlar harakatining energiyalaridan tashkil topadi:

$$YE = Yea_{\gamma} + Yete_b + Yee_e$$

Bunda: Yea_{γ} —aylanish energiyasi, $Yete_b$ —tebranish energiyasi, Yee_e —elektron energiyasi.

Molekula ichki energiyasining har bir turi kvant xossasiga ega va ma'lum energetik holatlarning yig'indisi tarzida yoki tegishli kvant sonlari orqali tavsiflanishi mumkin.

4. 5. Aylanish spektrlari

Aylanishdagi o'tishlar energiyasi kichik bo'lganligi uchun aylanish spektrining energiyasi ham kichik bo'ladi va spektr uzoq infraqizil va mikroto'lqin sohalarida ($\lambda > 50\text{mk}$) joylashadi. Yengil molekulalarga xos aylanish spektrlari 0, 2 – 2 mm sohada paydo bo'lsa, og'ir molekulalarga xos spektrlar uzun to'lqinli sohaga siljiydi. Masalan, xloroform molekulasidagi spektr 1 – 3

sm to'liqlik sohaga joylashadi, chunki xloroform molekulasining aylanishi bir butun jismning aylanishiday qaralishi kerak.

Hosil bo'ladigan spektr ayrim atomlarni emas, balki xloroform molekulasini to'liq ifodalaydi. Gazsimon holatdan suyuq yoki qattiq fazaga o'tganda molekularning erkin aylanishi cheklanadi, shuning uchun ham o'tishlar soni kam bo'ladi. O'tishlar sonining kamligi aylanish spektrlaridan analitik maqsadlarda foydalanishni ham cheklaydi.

Molekulaning aylanish tezligi ortishi bilan uning ichki energiyasi ortadi va darajalar orasidagi masofa ham ko'payadi. Molekulani birinchi daraja YE₁ dan ikkinchisiga o'tkazish uchun YE₁ ga nisbatan ikki baravar ko'proq energiya talab etiladi. Ikkinchi darajadan uchinchisiga o'tkazish uchun esa YE₁ ga nisbatan uch barobar ko'proq energiya talab etiladi va hokazo. Shunday qilib qo'shni darajalar orasidagi energiya farqi aylanish kvant sonining ortishi bilan tezda ortib boradi:



Aylanish darajalari orasidagi energiyaning farqi juda kichkina bo'ladi, shuning uchun xatto xona temperaturasida ham molekularlar bir-biri bilan to'qnashganidagi kinetik energiya ularning aylanish darajalarini qo'zg'atishga himoya qiladi. Shunday qilib, oddiy temperaturada ko'pchilik molekular turlicha tezlikda aylanma harakat qiladi. Molekulaning pastroq aylanish darajalariga o'z-o'zidan o'tishi va fotonlar ajratish kamdan-kam sodir bo'ladi va nurlanish spektrlarini olishning imkomiyati bo'lmaydi. Molekulalarning aylanish tezligi odatda ular to'qnashganlaridagina o'zgaradi. Ammo molekula foton yutib, yuqoriroq aylanish darajasiga o'tishi mumkin. Buning uchun foton energiyasi ikki aylanish darajalari energiyalarininig farqiga teng bo'lishi lozim.

Aylanish spektrlarini gaz holatdagi moddalarda kuzatish mumkin. Suyuq va qattiq jismlarda molekulararo bog'lanish mavjudligi tufayli molekular mutlaqo aylanmaydi yoki aylanishi

kuchli kamaygan bo'ladi; aylanish darajalari bir-biridan katta farq qilib, aniq spektr olishning iloji bo'lmaydi.

Tekshiriluvchi modda molekulasini parchalamay gazsimon holatga o'tkazish va spektrning uzoq infraqizil sohasida ishlash qiyinligi aylanma spektrlardan foydalanishni juda cheklab qo'yadi. Keyingi vaqtlarda mikroto'lqinlar sohasida aylanma spektrlarni radiotexnik usullar bilan olish imkoniyati (radiospektroskopiya) paydo bo'lganligi munosabati bilan ulardan foydalanish birmuncha kengaydi.

4. 6. Tebranish spektrlari

Qo'zg'atilmagan molekulada barcha atomlar bir-biriga nisbatan ma'lum holatni egallab turadi va bu holat sistemaning eng kichik potensial energiyasiga mos keladi. Ikki atomli molekulada oddiy holatda energiya eng kam bo'ladi. Agar molekulaga uning kimyoviy bog'lanish energiyasi E_{kim} dan kamroq qo'shimcha energiya berilsa, uning atomlari muvozanat holati atrofida tebranadi. Bunda molekulaga qancha ko'p qo'shimcha energiya berilgan bo'lsa, tebranish amplitudasi shuncha katta bo'ladi.

Molekulani qo'zg'atilmagan holatdan eng yaqin tebranigsh darajasiga va birinchi darajadan ikkinchisiga o'tkazish uchun taxminan bir xil energiya talab etiladi. Hattoki eng yaqin tebranma harakatlarni qo'zg'atish uchun zaruriy energiya ham molekulalarning xona temperaturasidagi kinetik energiyasidan ancha katta bo'ladi. Shuning uchun oddiy sharoitlarda ko'pchilik molekulalar eng past tebranish darajasida bo'ladi.

Dipol momentiga ega bo'lgan molekula fotonni yutib, yuqoriroq tebranish darajasiga o'tishi mumkin. Tebranish darajalarida o'tish qoidasi kvant soni faqat bir birlikka o'zgarishini talab qiladi, ya'ni faqat eng yaqin qo'zg'algan darajaga o'tishi mumkin. Tebranish spektrlarini olish ham ancha qiyin.

4. 7. Molekulalarning spektrlari

Atomlarning spektrlaridan farqli ravishda molekulalarning spektrlari ancha murakkab bo'lib, ular elektron, tebranish va aylanish energiyalardan tashkil topadi. Shuning uchun ham molekulalarning qo'zg'atilgan holatdagi energiyasi shu uchala energiya yig'indisiga teng.

$$A_{YE} = Y_{eye} + Y_{ev} + Y_{er}$$

Bu yerda E_e , E_v , E_r – mos ravishda elektron, tebranish va aylanish energiyalari. Bu energiyalar orasidagi munosabat $E_e > E_v > E_r$ bo'lganligi uchun har bir elektron energiyasiga bir necha tebranish va har bir tebranish energiyasiga bir necha aylanish energiyalari to'g'ri keladi. Shu sababli ham, agar atomlarda elektron aniq chastotali fotonni yutib yagona spektral chiziqni hosil qilsa, molekulalarda elektron o'tishlarning murakkabligi tufayli spektral yo'lak hosil bo'ladi. Spektral yo'lak ko'plab yaqin joylashgan spektral chiziqlardan iborat. Har bir molekula yoki uning tarkibiy qismining (funksional guruh) yo'laklari farqli bo'lganligi bois, bir molekula yoki funksional guruhni ikkinchisidan shu asosda farqlash (sift analizi) mumkin.

Shuni ta'kidlash kerakki, barcha molekulalar ham tebranish infraqizil spektrlariga ega bo'lavermaydi, tebranganida dipol momentlari o'zgaradigan molekulalardagina bunday spektral bo'ladi. Masalan, IK spektrlarni HCl, NVr kabi molekulalar hosil qiladi. Ammo bir xil atomlardan tashkil toptan N_2 , O_2 singari molekulalarda tebranishning IK spektrlari hosil bo'lmaydi.

Ikki atomli molekulalar tebranish yoki tebranish aylanish spektrlarining nisbatan sodda bo'lishiga sabab shuki, ular faqat yadrolarni biriktiruvchi chiziq bo'ylab tebranadilar. Bunday molekulalarda tebranishning faqat bir turi - valentli tebranish bo'lishi mumkin, bunda kovalent bog'lanishli atomlar orasidagi masofa o'zgaradi.

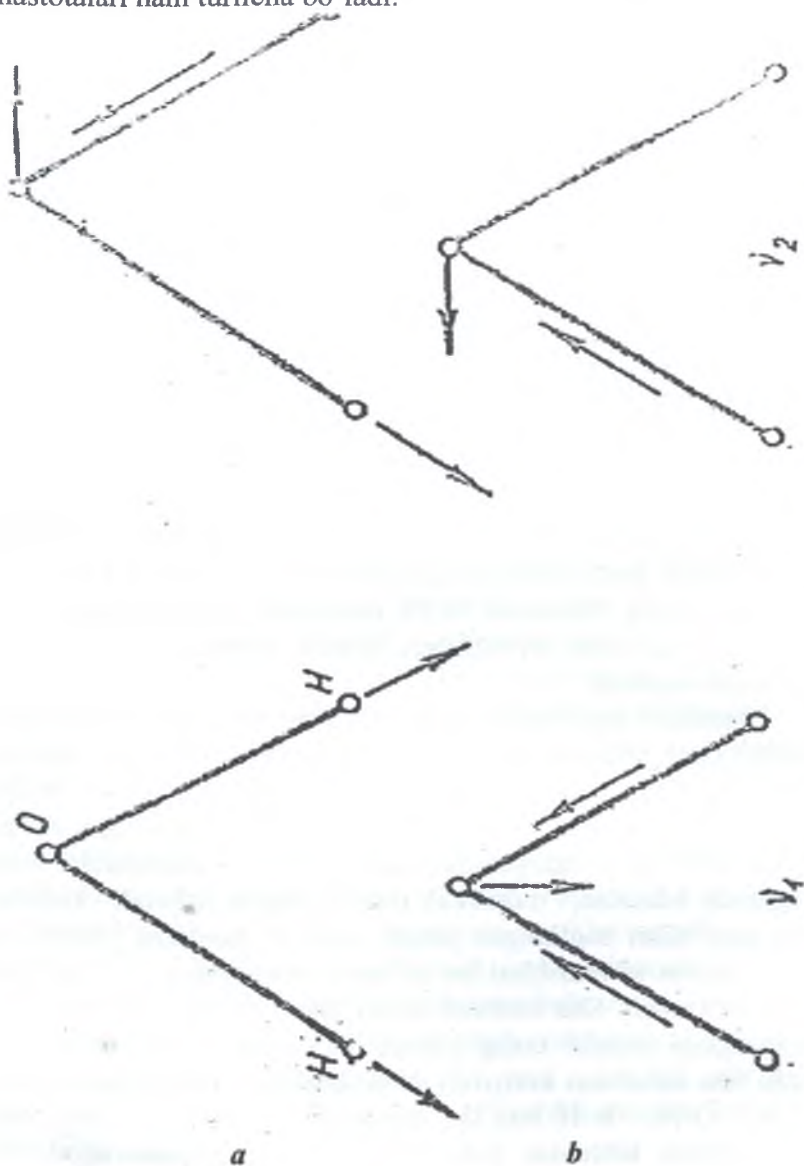
Ko'p atomli molekulalarda atomlarning hammasi tebranadi. N ta atomlardan tashkil topgan nochiziq molekulalarda tebranish

erkinlik darajalarining soni $3N-6$ ga teng bo'ladi, chiziqlisida esa $3N-5$ ga teng, chunki ularda bitta tebranish erkinlik darajasi yetishmaydi.

Tebranishlarni klassifikatsiyalashtirishda, odatda, ular valentli tebranish hamda valentsiz tebranishga, ya'ni deformatsion tebranishga ajratiladi. Agar tebranishda bog'lanish uzunligi o'zgarib, bog'lanishlar orasidagi burchaklar deyarli o'zgarmay qolsa, bunday tebranish valentli tebranish deyiladi. Valentli tebranishlar v harfi bilan belgilanadi. Bog'lanishlar orasidagi burchaklar o'zgaradigan tebranishlar *valentsiz* yoki *deformatsion tebranishlar* deb ataladi va δ harfi bilan belgilanadi. 4.1-rasmda suv molekulasining normal tebranish shakllari keltirilgan. Suv N_2O chiziqsiz uch atomli molekula bo'lgani uchun uning tebranish erkinlik darajasi $3N-6=3*3-6=3$ bo'ladi. Rasmdagi strelkalar yadrolarning muvozanat holatidan siljish yo'nalishini ko'rsatadi. 4.1-rasmdan ko'rinib turibdiki, tebranishlar natijasida O-N valent bog'lanishining uzunligi o'zgaradi, NON burchak esa deyarli o'zgarmaydi. Bular valentli tebranishlar v_1 va v_2 dir. 4.1-rasm, b da atomlarning tebranishi NON molekula burchagining o'zgarishiga olib kelishini ko'rsatilgan. Bunday tebranish *deformatsion tebranish* deyiladi.

Murakkab molekulalarda atomlarning faqat kichik guruhlarini ishtirokidagi tebranishlarni ham ko'rsatish mumkin. Bunday tebranishlarning polosalari ma'lum guruhlariga mos bo'lib, molekulani shu turdagi tebranishlarda ishtirok etmaydigan asosiy qismi tuzilishi o'zgarganida ham tebranish chastotalari kam o'zgaradi. Masalan, murakkab molekulalarda uglerod, kislorod yoki azot bilan bog'langan yengil vodorod atomning valentli va deformatsion tebranishlari bu og'irroq atomlarning holatiga kam ta'sir ko'rsatadi. Shu vodorod atomi bilan valentli bog'lanmagan uzoqroqdagi atomlar uning tebranishiga yana ham kamroq ta'sir etadi. Shu sababdan kimyoviy birikmalarning yutish spektrlarida S- N, O-N, N-H bog'lari mavjudligini ularni valentli yoki deformatsion tebranish polosalariga qarab aniqlash oson. Bu bog'lanishlarni bir-biridan farq qilish oson. Ularning masalalari va

vodorod atomi bilan bog'lanish kuchlar har xil bo'lganligi sababli chastotalari ham turlicha bo'ladi.

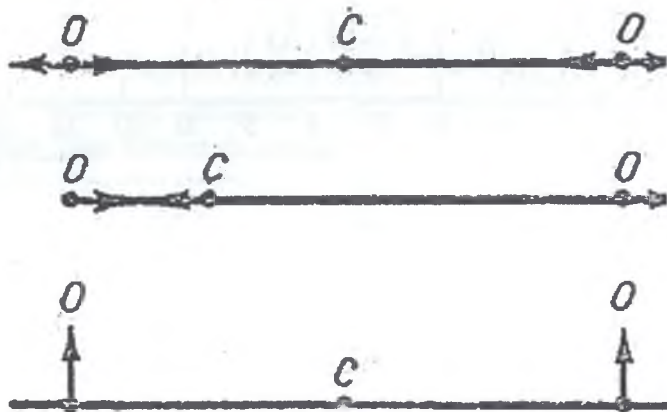


4.1-rasm. H_2O molekulari normal tebranish shakllari

Bundan tashqari, chastotalarning ozgina siljiganiga qarab uglerod, kislorod va azot boshqa qanday atomlar bilan bog'langanligini ham aniqlash mumkin.

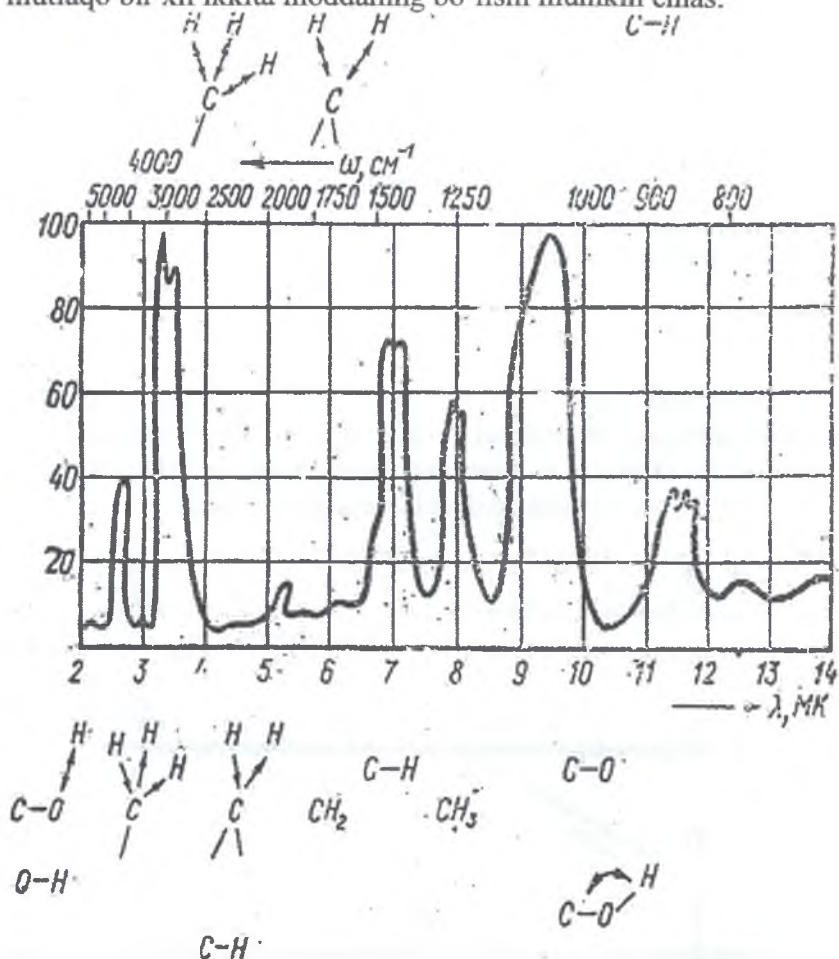
Tebranish spektrlaridagi yutilish polosalarining intensivligi asosan bog'lanishning dipol momentiga bog'liqdir. Masalan, faqat kichik dipol momentli S-S va S-N bog'lanishlar bo'ladigan to'yingan uglevodorodlar uchun ko'pchilik polosalarning intensivligi katta bo'lmaydi. Kislorodli organik birikmalarning dipol momenti odatda katta va yutish polosasi intensiv bo'ladi. SO₂ molekulasida (4.2-rasm) yig'indi dipol moment yo'q va u simmetrik valent tebranishlarda ham hosil bo'lmaydi. Shuning uchun yutish spektrida tegishli polosa umuman bo'lmaydi.

Antisimmetrik valentli va deformatsion tebranishlar molekulada dipol moment hosil bo'lishiga sababchi bo'ladi. Ularga yutish spektridagi intensiv polosalar mos keladi. Shu sababli simmetrik molekulalardagi ikkita bir xil atomlarning valenttebranishlari masalan, etilenda S-S tebranishlar yutish spektrlarida namoyon bo'lmaydi. Lekin bunday atomlarga turli xil o'rinbosarlar kiritilsa, ularning bog'lanishida dipol momenti paydo bo'ladi va u yutish spektrida yaxshi ko'rinadi.



4.2-rasm. SO₂ molekulalari tebranish turlari

Shunday qilib qo'shni atom guruhlar yutish polosalarining intensivligiga ham, chastotasiga ham ta'sir ko'rsatar ekan. Buning natijasida har bir molekula spektrning infraqizil sohasida o'ziga xos aniq yutish polosalariga ega bo'ladi. Amalda yutish polosalari mutlaqo bir xil ikkita moddaning bo'lishi mumkin emas.



4.3-rasm. Etil spirti $\text{SN}_3\text{SN}_2\text{ON}$ bug'lari yutish spektrlarining infraqizil sohasi. Eng kuchli polosalar uchun atomlarning tebranish turlari ko'rsatilgan

4.3-rasmda etil spirt bug'larining spektri tasvirlangan va polosalarning ma'lum atom guruhlarining tebranish turiga bog'liqligi keltirilgan. Qisqa to'liqlinli sohada bunday nisbatlarni deyarli doimo topish mumkin. Lekin uzunroq to'liqlinlarga o'tishda spektrni bunday interiretatsiyalash (tushuntirish) tobora qiyinlashib boradi.

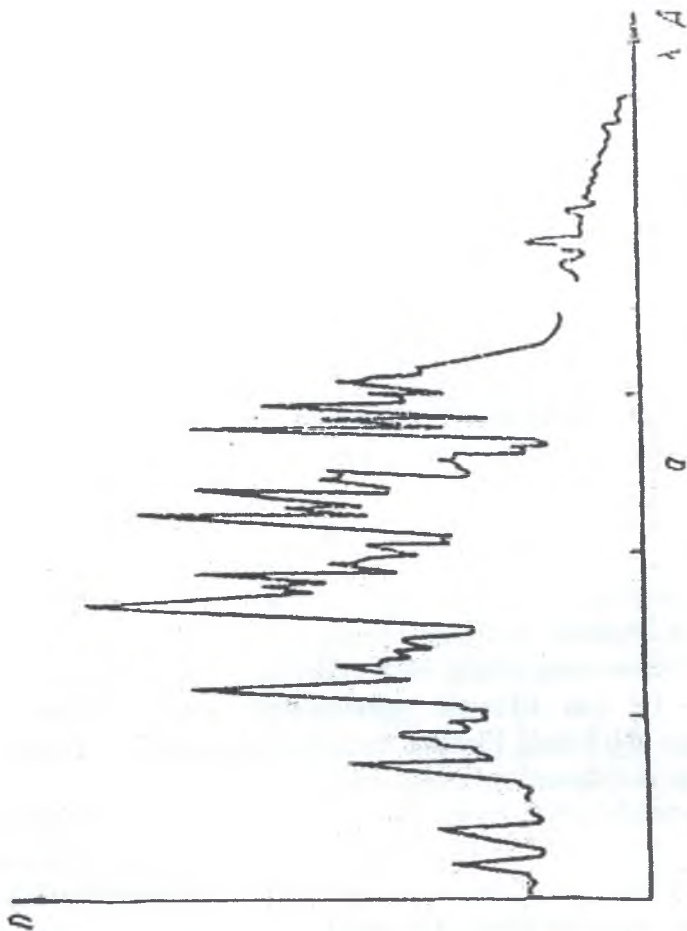
4. 8. Elektronspektrlar

Atomlardagi singari molekulalarda ham tashqi elektronlar yuqoriroq energetik pog'onalariga o'tishi mumkin. Molekulalarning spektrlari atomlarnikidan ikkita muhim jihatdan farqlanadi. Birinchidan, molekulalarda optik elektronlar atomlardagiga qaraganda boshqa holatda bo'ladi, chunki ayni shu elektronlar kimyoviy bog'lanishni hosil qilishda ishtirok etadi. Ikkinchidan, har bir elektron pog'ona ko'p sonli oddiy pog'onachalarga parchalanadi. Oddiy pog'onachalar guruhiga bir xil elektron holati, ammo molekula tebranma va aylanma harakatining turlicha energiyasi mos keladi. Elektronning o'tishi ikkita oddiy pog'onachalar orasida sodir bo'ladi. Bu esa tebranish spektrlaridagi kabi polosalar hosil bo'lishiga olib keladi. Elektron spektrlardagi polosalar murakkabroq tebranma va aylanma tuzilishiga ega bo'ladi, xolos.

Tebranish spektrlari singari elektron spektrlarini ham har qanday agregat holatidagi moddalar uchun olish mumkin. Gazsimon moddalar bilan ishlaganda odatda tebranma va aylanma tuzilishidagi polosalar yaqqol ko'rinadi (4. 4-rasm).

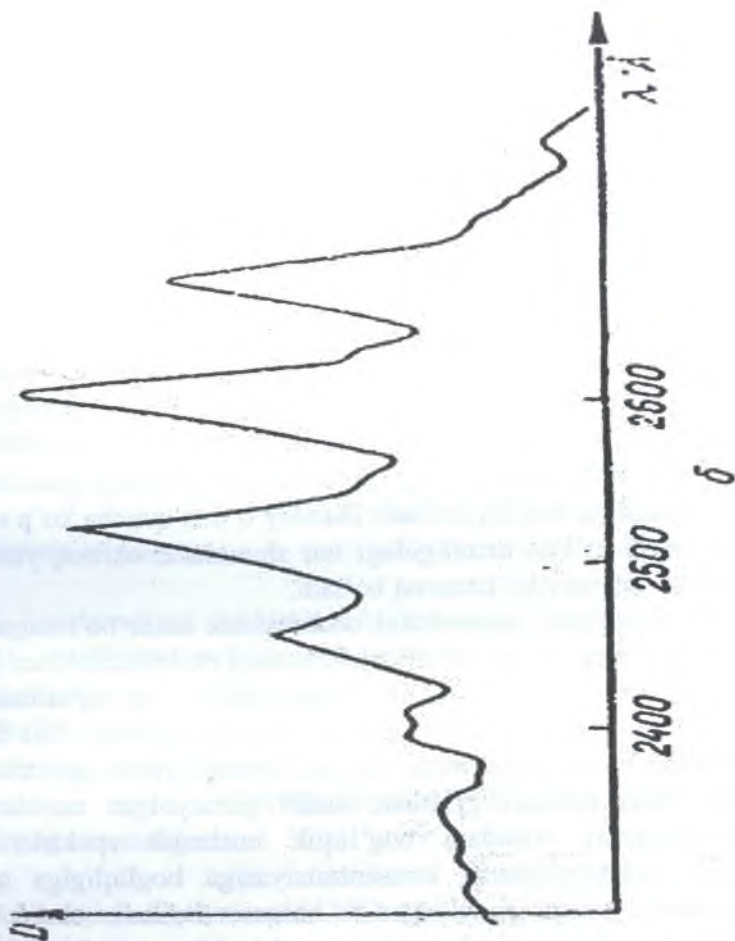
Suyuq va qattiq moddalar bilan ishlaganda elektron polosalarning aylanma tuzilishi yo'qoladi, tebranma tuzilishi esa qisman saqlanib qoladi. Elektronlar o'tishida molekula saqlanib qolgan hollarda aniq ifodalangan tuzilishi yutish polosalari hosil bo'ladi.

Molekuladagi tashqi elektronlar faqat ikkita atom bilan bog'langan bo'lib, ularning orasidagi kimyoviy bog'lanish hosil qiladi. Bunday elektronlar bilan bog'langan atomlarning har bir jufti muayyan yutish spektriga ega bo'ladi. Bu spektr tarkibiga ushbu atomlar jufti kiradigan va ularning bog'lanish xususiyati hamda kuchi o'zgarmaydigan barcha birikmalarda saqlanib qoladi.



Ikkita bir xil yoki turlicha atomlar gruppalari kuchli o'zaro ta'sirlashganida har bir gruppaning darajalari o'zgaradi va ularning o'z darajalariga ega bo'lgan yangi murakkab gruppalar tarzida qarash kerak.

Alohida atom gruppalarining o'zaro ta'siri ularning kimyoviy xossalari o'zgarishiga olib keladi. Ayni moddada alohida atom gruppalarining kimyoviy xossalari qancha kuchli o'zgargan bo'lsa, ularning odatdagi spektrlari ham shuncha kuchli o'zgargan bo'ladi.



**4. 4 -rasm. Benzolning yorug'lik nurini yutish sxemasi:
a— bug'lar, b—suyuqlik; ordinata o'qida optik zichlik D keltirilgan;
u moddaning nurni yutish kattaligini xarakterlaydi.**

O'zgarmas spektrli oddiy va murakkab atom gruppalarini ayniqsa ularning yutish polosalari ko'rinuvchi sohada bo'lib, moddani turli rangga kiritadigan bo'lsa, bunday atom gruppalari *xromoforlar* deb ataladi.

Xromoforlarning spektrlardagi polosalarining holati va intensivligi o'zaro ta'sir bo'lmaganidagina doimiylicha qoladi.

Bu jihatdan elektron spektrlar ma'lum atom guruhlarini aniqlash uchun tebranma spektrlarga nisbatan noqulayroqdir. Elektron yutish polosalarining intensivligi odatda, tebranmalarnikiga nisbatan ancha katta bo'ladi.

Yutish polosalarining intensivligi. Analitik maqsadlar uchun moddalarning ultrabinafsha, ko'rinuvchi va yaqin infraqizil sohalaridagi yutish spektrlaridan keng foydalaniladi. Bu spektrlarning paydo bo'lishi elektron va tebranma o'tishlar bilan bog'liq bo'ladi. Odatda yutish spektrlari xona temperaturasida barcha molekularlar qo'zg'atilmagan tebranma va elektron holatda bo'ladigan temperaturada olinadi. Shuning uchun fotonni yutish va qo'zg'atilgan holatga o'tish ehtimoli faqat molekularlarning xossalriga dipol momentining qiymatlariga va tanlash qoidalariga rioya qilinishiga bog'liq bo'ladi. Bunday o'tish qancha ko'p sodir bo'lsa, ayni to'liq uzunligidagi nur shuncha kuchliroq yutiladi va yutilish intensivligi kattaroq bo'ladi.

Nur dastasining intensivligi odatdagidek katta bo'lmaganida fotonlarni yutgan va qo'zg'atilgan holatdagi molekularlar soni juda kam bo'ladi. Shu sababli namunadagi qo'zg'atilmagan molekularlar soni o'zgarmay qoladi, deyish mumkin. Bu faqat moddaning konsentratsiyasiga bog'liq. Demak, yutish spektrlarida polosalarning intensivligi bilan analiz qilinayotgan moddaning konsentratsiyasi orasidagi bog'liqlik nurlanish spektrlaridagi chiziqlar intensivligining konsentratsiyasiga bogliqligiga qaraganda ancha yaxshi ifodalangan va barqaror bo'ladi, chunki yorug'likni yutuvchi qo'zg'atilmagan molekularlar soni faqat boshlang'ich namunadagi moddaning konsentratsiyasiga bog'liq bo'ladi.

4. 9. Fotometrik analiz

Fotometrik usullariga spektrofotometrik va kolorimetrik usullar kiradi. Fotometrik usullar yordamida aniqlashni amalga oshirish uchun modda elektromagnit nurlarni yutadigan biror birikmaga aylantiriladi. So'ngra shu modda eritmasidan o'tgan nurning intensivligi o'lchanadi. Fotometrik usullar nurning

ultrabinafsha, ko'rinadigan va yashil infraqizil spektr sohalariga to'g'ri keladi. Deyarli barcha elementlar uchun fotometrik aniqlash usullari mavjud. Biroq ayrim moddalarning ionlari uchun fotometrik reaksiyalar ma'lum emas.

Spektrning ultrabinafsha, ko'rinadigan va yaqin infraqizil sohalarida nurni yutadigan birikmalar hosil qilish reaksiyalariga *fotometrik reaksiyalar* deyiladi. Barcha fotometrik usullar bevosita va bilvosita usullarga bo'linadi. Buni quyidagi reaksiyalar misolida ko'rish mumkin:

1. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror reagent R qo'shilganda elektromagnit nurlarni yutadigan XR modda hosil bo'lishi mumkin. Bu usul bevosita usul bo'lib



reaksiyaga asoslangan.

2. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror MR elektromagnit nurni yutadigan modda qo'shilganda elektromagnit nurni yutmaydigan, yangi MX modda hosil bo'ladi, bu usul bilvosita usul bo'lib,



reaksiyaga asoslangan.

3. Aniqlanadigan modda X eritmasiga biror Rreagentni qo'shganda, u cho'kmaga tushishiga asoslangan bu usul ham bilvosita usul hisoblanadi.



Bunda hosil bo'lgan cho'kma ajratiladi va biror erituvchida eritiladi. So'ngra uning tarkibidagi tekshiriladigan tarkibiy qism fotometrik aniqlanadi. Agar bevosita usullar moddaning elektromagnit nurlarni yutadigan moddalarni parchalashga asoslangan. Bevosita usullar eng aniq usullar bo'lib, ikkinchi guruhga kiradigan usullar ham ularga yaqin turadi. Uchinchi

guruh usullari moddalarni aniqlash uchun boshqa imkoniyat bo'lmagan hollardagina qo'llaniladi.

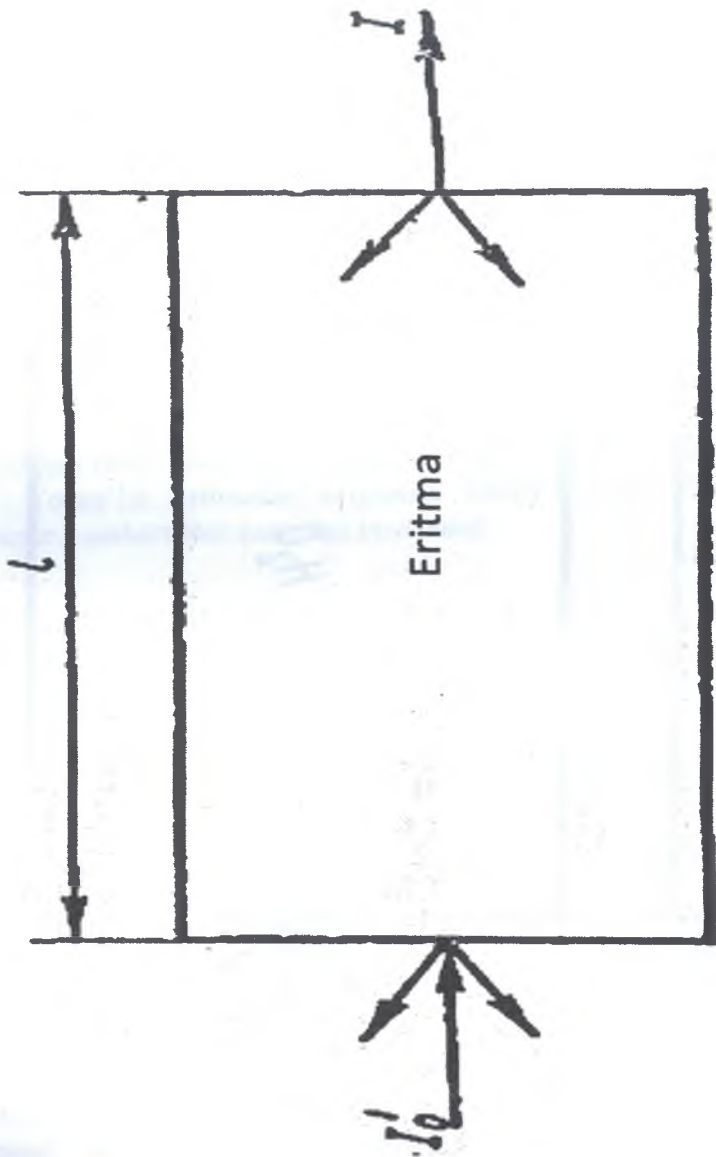
4.10. Elektromagnit nurlarning yutilish qonuniyatlari

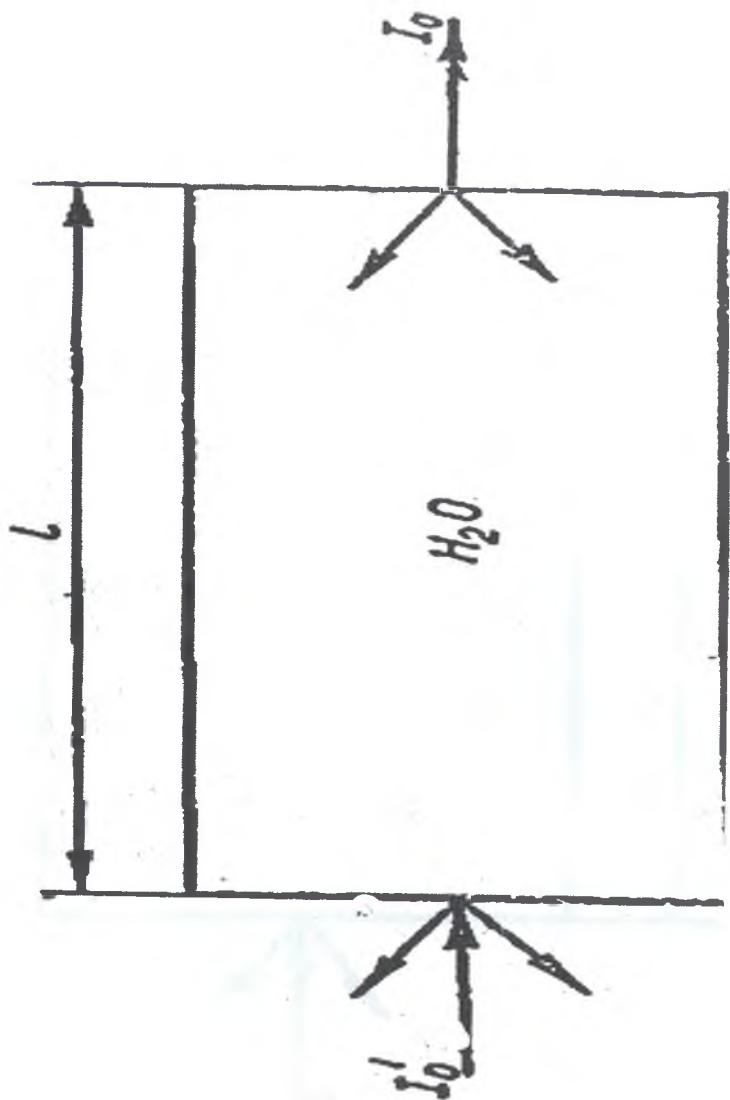
Atom, ion yoki molekula nur kvantini yutib, yuqoriroq energetik holatga o'tadi. Odatda, bu asosiy, qo'zg'atilmagan pog'onadan yuqoriroq pog'onalardan biriga, ko'pincha, birinchi qo'zg'atilish pog'onasiga o'tishdir. Nurning modda qatlamidan o'tishida yutilishi natijasida nurlanish intensivligi kamayadi va nur yutuvchi moddaning konsentratsiyasi qancha katta bo'lsa, intensivlik shunchalik kamayadi.

Buger-Lamberg-Ler qonuni nur yutuvchi moddaning qatlamidan o'tgan yorug'lik intensivligining kamayishi bilan modda konsentratsiyasi va qatlamning qalinligi orasidagi bog'liqlikni ifodalaydi. Nurning aks etishi va tarqalishi hisobiga isrof bo'lishini e'tiborga olish uchun tekshiriluvchi eritma va toza erituvchidan o'tgan yorug'lik intensivligi taqqoslanadi (4. 5-rasm).

Bir xil materialdan tayyorlangan kyuvetalarda bir xil erituvchining o'zi bir xil qalinlikda bo'lganda nurning aks etishi va sochilishidagi isroflar deyarli bir xil bo'ladi. Bunda ikkala dastada yorug'lik intensivligining kamayishi modda konsentratsiyasiga bogliq bo'ladi.

Eritmadan o'tgan yorug'lik intensivligining kamayishi o'tkazish koeffitsiyenti (yoki to'g'ridan to'g'ri o'tkazish deyiladi) T bilan tavsiflanadi.





4.5-rasm. Yorug'lik nurining rangli eritma va erituvchi orqali o'tishi

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

Bu yerda I , I_0 – eritma va toza erituvchidan o'tgan yorug'lik intensivligi;

$I/I_0 \cdot 100$ – o'tkazish foizi (protsenti);

$I - I/I_0$ – yutilish;

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

Ko'pchilik optik zichlik qiymatidan foydalaniladi:

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

Eritma rangining intensivligi bilan shu eritmadagi tekshirilayotgan rangli moddaning miqdori orasida bog'liqlik bor.

Yorug'lik eritmadan o'tganida intensivligining kamayishi Buger-Lambert-Ber qonuniga buysunadi.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\epsilon cl} \quad \text{yoki} \quad \frac{I}{I_0} = 10^{-\epsilon cl} - lg T = A = -\epsilon - cl$$

Bu yerda emolyar yutilish koeffitsiyenti. U har bir rangli moddaga xos va uning tabiatiga bog'liq bo'lgan o'zgarmas qiymatdir, S – tekshiriluvchi eritmaning konsentratsiyasi; l – nur yutuvchi qatlamning qalinligi, sm.

Tenglamadan eritmaning optik zichligi rangi modda konsentratsiyasiga va eritma qatlamining qalinligiga bog'liq degan xulosa kelib chiqadi; ushbu modda eritmasi qatlamining qalinligi bir xil bo'lganida eritmada rangli moddaning miqdori qancha ko'p bo'lsa, uning optik zichligi shuncha kattaroq bo'ladi. Aksincha, shu rangli moddaning konsentratsiyasi bir xil bo'lganida eritmaning optik zichligi uning qatlamining qalinligiga bog'liq bo'ladi. Bundan quyidagi xulosaga kelish mumkin: agar bitta rangli moddaning ikkita eritmasining konsentratsiyasi turlicha bo'lsa, ularning qatlamlari qalimliklarini eritmalarining konsentratsiyalariga teskari mutanosib ravishda o'zgartirish natijasida bu eritmalar rangining bir xil intensivligiga erishiladi. Shunday qilib,

rangli eritmaning konsentratsiyasi S ni aniqlash uchun uning optik zichligi A ni o'lchash kerak ekan. Optik zichlikni o'lchash uchun esa yorug'lik oqimining intensivligini o'lchash kerak.

Buger-Lambert-Ber qonunining fizik ma'nosini quyidagicha ifodalash mumkin. Bitta rangli moddaning teng konsentratsiyali eritmaları qatlamlarining qalinligi bir xil bo'lganida ularga yorug'lik energiyasi bir xil miqdorda yutiladi, ya'ni bunday eritmaların yorug'lik yutilishi bir xil bo'ladi.

Absorbsion spektroskopiyada modda konsentratsiyasi odatda bir litrdagi mollar soni bilan (molyar konsentratsiya), qatlam qalinligi esa santimetrlarda o'lchanadi. emolyar yutish koeffitsiyenti uning qiymati har bir yutish polosasi uchun doimiy bo'lib, faqat moddaning tabiatiga bog'liq bo'ladi va reaksiyaning sezgirligini tavsiflaydi: $L=1$ sm va S mol/l bo'lganida $A=\epsilon$ bo'ladi. Demak molyar yutish koeffitsiyenti qatlam qalinligi 1 sm bo'lganida bir molyar eritmaning optik zichligiga teng ekan.

Buger-Lambert-Ber qonunidan foydalanish shartlari va cheklanishlar. $A=\epsilon \cdot C \cdot L$ tenglamaga binoan optik zichlikning konsentratsiyasiga bog'liqligi grafik jihatdan koordinata boshidan boshlanuvchi to'g'ri chiziq shaklida ifodalanadi. (4. 6-rasm).

Buger-Lambert-Ber qonuni faqat suyultirilgan eritmalar uchun ma'lum sharoitda mutlaq to'g'ri keladi.

1. Bu qonun monoxromatik nurdan foydalanilganda to'g'ri natijalar beradi. Bunda (1) tenglamani quyidagicha yozish mumkin.

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

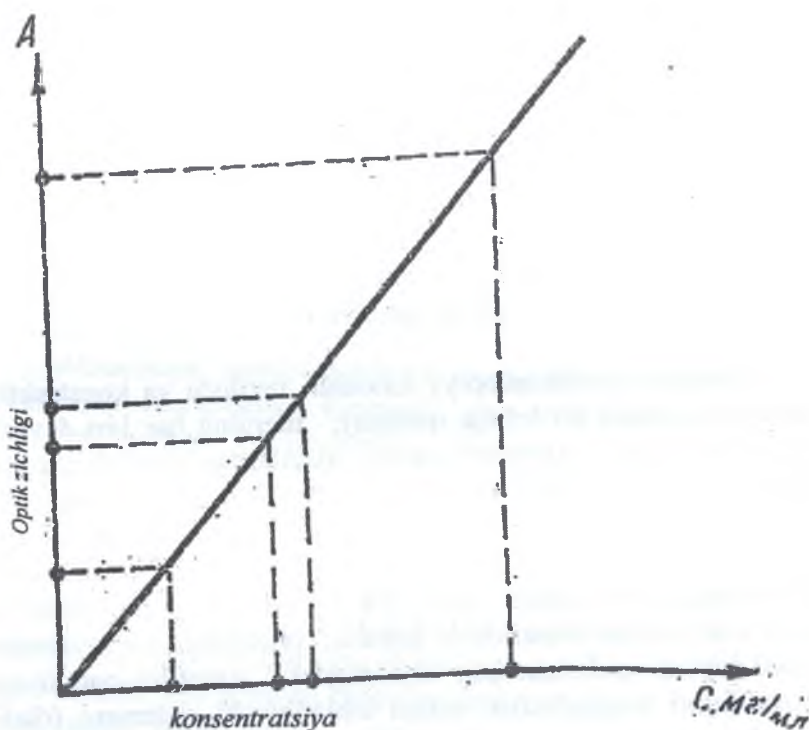
Bu yerdagi λ , A va ϵ ning qiymatlari to'lqin uzunligi λ bo'lgan monoxromatik nurlanishga daxldorligini ko'rsatadi.

2. Eritmada begona elektrolitlarning bo'lishi tekshirilayotgan eritmadagi molekularning deformatsiyalanishini yuzaga keltirishi mumkin. Natijada ushbu birikmalarning yorug'lik yutishi o'zgaradi.

3. Yorug'lik yutilishiga gidroliz, kompleks hosil bo'lishi, oraliq mahsulotlar hosil bo'lishi, molekularning tautomer o'zga-

rishlari, solvatlanish kabi omillar ta'sir ko'rsatadi. Bu hodisalar-ning barchasi eritmaning pH ga bog'liq ravishda sodir bo'ladi.

4. O'lchashlar vaqtida temperatura, juda bo'lmaganida bir necha gradus chegarasida doimiy saqlanib qolishi kerak.



4.6-rasm

Buger-Lambert-Ber qonuniga bo'ysunishdan cheklanish asboblarga tegishli omillarga ham bog'liq bo'ladi. Ular yorug'lik oqimining yetarli darajada monoxromatik bo'lmashligi bilan bog'liq bo'lib, ko'pincha fotoelektrokolorimetrlarda ishlanganda kuzatiladi. Bunday asboblarda monoxromatlashga yordam beradigan yorug'lik filtrlari muayyan to'lqin uzunliklar oralig'idagi

nurlanishni o'tkazadi. To'liq uzunligining anchagina oralig'idagi nurlanishni o'tkazuvchi odatdagi yorug'lik filtrlari ishlatilganida o'lchash natijasi integral yutishga taalluqli bo'ladi. Yutuvchi moddaning konsentratsiyasi ortib borgani sari yutish polosalarining konturi yoki spektr ma'lum qismining konturi o'zgarishi mumkin. Shuning uchun ayni qismga mos keluvchi to'liq uzunligi oralig'ida o'lchangan yutilish konsentratsiya ortishiga to'la bog'liq ravishda ortib bormaydi. Bunda integral yutish bilan yutuvchi modda konsentratsiyasi orasidagi bog'lanish mutanosibligi buziladi. Bunday hodisalar, ko'pincha, sariq rangli eritmalar va eski turdagi asboblarda ishlatilganida sodir bo'ladi.

4.11. Absorbsion spektroskopiya asboblarning asosiy qismlari

Absorbsion spektroskopiya asboblari tuzilishi va konstruktiv sxemalari turlicha bo'lishiga qaramay, ularning har biri deyarli bir xil vazifani bajaruvchi asosiy qismlardan tashkil topadi. Bunday qismlarga yorug'lik manbai, yorug'lik monoxromatizatori, tekshiriluvchi moddali kyuveta, retseptor, yorug'likni qabul qiluvchi moslamalar kiradi. Shu asosiy qismlar qatoriga yana parallel nur dastasini hosil qilish, yorug'lik yo'nalishini o'zgartirish va uni to'plash uchun ishlatiluvchi linzalar, prizmalar, ko'zgulardan tashkil toptan optik sxemani, shuningdek, yorug'lik oqimining intensivligini tenglashtirish uchun ishlatiluvchi sistemani (diaphragmalar, optik ponalar va b.) ham kiritish mumkin. Absorbsion spektroskopiya asboblari yoritish manбайдan chiqqan yorug'lik monoxromatizatoridan o'tib, tekshiriluvchi modda solingan kyuvetaga tushadi. Kyuvetadan o'tgan monoxromatik nurning intensivligi yorug'likni qabul qiluvchi moslamada (retseptorda) o'lchanadi. Odatda tekshiriladigan eritma va erituvchi yoki maxsus tayyorlangan taqqoslash eritmasi orqali o'tgan monoxromatik yorug'lik intensivliklarining nisbati aniqlanadi.

Yorug'lik manbalari. Moddalarni yutish spektrlarini olish uchun yaxlit nurlanish manbai bo'lishi zarur. Tekshiriladigan namuna yorug'lik manbaiga emas, balki yorug'lik manbai bilan

spektral asbob oraliq'idagi nur oqimiga kiritiladi. Shuning uchun absorbsion analizda yorug'lik manbalarining o'ziga juda oddiy talablar qo'yiladi.

Har bir yorug'lik manbai spektrning ma'lum sohasida yaxlit nurlanish hosil qiladi va bu sohadan tashqarida yorug'lik intensivligi juda kichik bo'ladi. Shu sababli yaxlit nurlanish manbalari bir-biridan spektrning sohalari bilan farqlanadi. Nurlanish manbai ishlatiluvchi sohasida spektrning barcha qismlarida ham yetarli darajada katta intensivlikda nurlanish hosil qilishi zarur.

Yorug'likni katta bo'lgan yorug'lik manbalari absorbsion tekshiruvning sezgiriligini ancha oshiradi va bir-birlariga yaqin yutish polosalarini yaxshiroq ajratish imkonini beradi. Odatda nurlanishning uzoqroq vaqt davomida o'zgarmay turishi talab etiladi.

Absorbsion spektroskopiyada yorug'lik manbalari sifatida volframli cho'g'lanish lampalari, gaz to'ldirilgan (vodorodli), simobli lampalar, Nerist shrifti va Global shriftidan foydalaniladi. Eng oddiy asboblardayorug'lik manbai sifatida kunduzgi yorug'likdan foydalaniladi.

Spektrning ko'zga ko'rinuvchi sohasida odatda elektr cho'g'lanish lampalari ishlatiladi. Lampalardagi volfram tola tok ta'sirida 3000°C gacha qiziydi va shu sababli yorug'lik intensivligining taqsimlanish egri chizig'i qisqa to'lqinlar tomon siljigan bo'ladi. Cho'g'lanish lampalari spektrning ko'zga ko'rinuvchi, eng yaqin ultrabinafsha, shuningdek, eng yaqin infraqizil sohalarida intensiv nurlanish hosil qiladi. Bunda katta to'lqin uzunligidagi nurlanishni lampaning shisha kolbasi yutib qoladi.

Spektrning ultrabinafsha sohasida yaxlit nurlanish hosil qilish uchun chaqmog'idan (razryad) foydalaniladi. Qattiq moddalarning nurlanishidan foydalanishning ko'pincha iloji bo'lmaydi, chunki ultrabinafsha sohasidagi intensiv nurlanishni hosil qilish uchun har qanday moddani uning suyuqlanish va qaynash temperaturasidan yuqori temperaturagacha qizdirish zarur.

Vodorod yoki boshqa gazlarda chaqmoqning ba'zi turlari spektrning keng oraliqlarida yaxlit nurlanish hosil qiladi, bu asosan ionlarning neytrallanishi natijasida hosil bo'luvchi

nurlanishdir. Vodorod va inert gazlardagi chaqmoqdan foydalanib spektrning ko'zga ko'rinuvchi ultrabinafsha qismidan to rentgen nurlarigacha bo'lgan oraliqlari uchun yaxlit nurlanish hosil qilish mumkin. Vodoroddagi gaz zaryadi spektrning ko'rinuvchi qismidan ($4000\text{\AA}$) to ultrabinafsha qismigacha ($1700\text{\AA}$) bo'lgan oralig'ida yaxlit nurlanish beradi.

Ultrabinafsha sohasida absorbsion spektroskopiyalarni o'tkazish uchun vodorod lampalari ishlab chiqariladi. Lampa maxsus yupqa shishadan yasalgan darchali shisha balonga ega bo'lib, darcha $2100\text{\AA}$ gacha bo'lgan ultrabinafsha nurlarini o'tkazadi.

Yaxlit nurlanish manbalaridan tashqari, ba'zi turdagi chiziqli nurlanuvchi yopiq gaz razryadlaridan ham foydalaniladi. Ular spektrofotometrlardagi to'liq uzunliklari shkalasini darajalanishini tekshirish va yutish spektrlarini olish uchun ishlatiladi. Odatda spektrning ko'zga ko'rinuvchi va ultrabinafsha sohalarini uchun kvars kolbali simob lampalari, ko'rinuvchi soha uchun esa neon lampalaridan foydalaniladi.

Hozirga vaqtda absorbsion spektrlar olish uchun o'ta yuqori bosimli simob lampalari shuningdek kripton, ksenon yoy lampalari ishlatiladi.

4.12. Monoxromatorlar (moyoxromatizatorlar)

Yorug'likning qayd qilishning fotoelektrik usulida spektr chiziqlari yoki polosaning intensivligini o'lchash uchun spektrning tegishli qismiga daxldor nurlanish yoki nur yutilishini ajratib olish kerak. Yorug'likni qabul qiluvchi ko'pchilik asboblari, masalan, fotoelementlarning o'lchamlari anchagina katta bo'lgani sababli ularni asbobning nur yig'ish (fokus) yuzasida bevosita o'rnatib bo'lmaydi, chunki bunda ularga bir qator yaqin joylashgan spektr chiziqlarining ham yorug'ligi tushadi.

Monoxromatorlardan spektrning vakuumli ultrabinafsha sohasidan to uzoq infraqizil sohasigacha bo'lgan barcha optik sohalarida foydalaniladi. Bitta monoxromatorning o'z spektrining bu sohalarining barchasini qamrab ololmaydi va har bir asbob ma'lum spektr oralig'ida ishlash uchun mo'ljallangan.

Ishlash diapazoni spektrning ko'rinuvchi va ultrabinafsha sohalarini qamrab oladigan monoxromatorlar kengroq ishlatiladi.

Monoxromatorlar kerakli to'liq uzunligidagi yorug'likni olishga mo'ljallangan moslamalardir. Monoxromatorlarni yaratishda turli xil optik hodisalardan: yorug'likning yutilishi, interferensiyasi, dispersiyasi va hokazolardan foydalaniladi. Absorbtsion spektroskopiya amaliyotida monoxromatorlar sifatida yorug'lik filtrlari va prizmalardan foydalaniladigan asboblari eng ko'p ishlatiladi.

Yorug'lik filtrlarining bir necha turlari ma'lum. Nurni monoxromatlash uchun foydalaniladigan optik hodisaning turiga qarab absorptsion, interferension yoki interferension-polyarizatsion yorug'lik filtrlari ishlab chiqariladi. Kvars, shisha va boshqa materiallardan tayyorlangan prizmalar eng universal monoxromatizatorlar hisoblanadi.

Infraqizil spektroskopiya uchun 2LiF , NaCl , KBr va boshqa ishqoriy hamda ishqoriy-yer metallarining galogenidlaridan tayyorlangan prizmalar ishlatiladi. Xuddi shu materiallarning o'zidan kyuvetalar ham yasaladi. Bunday prizmalar to'liq uzunliklarining keng oraliqlarida yuqori darajada monoxromatlangan nur olish imkonini beradi.

4.13. Nurlanishni qabul qiluvchi moslamalar (retseptorlar)

Spektrofotometrlarda spektrning ko'rinuvchi va ultrabinafsha sohalarida nurlanish qabul qiluvchilar sifatida fotoelementlar va fotoko'paytirgichlardan keng foydalaniladi. Infraqizil sohada esa ular sezgir bo'lmaganligi sababli bu sohada yorug'likning issiqlik qabul qiluvchilardan (termoelementlar, bolometrlar) foydalaniladi.

Elektromagnit nurlanish ortganida fotonlar energiyasi qabul qiluvchi moslama temperaturasini qizdirishga sarflanadi. Qabul qiluvchi moslama temperaturasining ortishini turlicha usullar bilan, masalan termopara yordamida aniqlash mumkin. Qabul qiluvchi moslama temperaturasining ortishi va termopara E.YU.K. yutilgan nurlanish energiyasiga mutanosib bo'ladi. Bunday qabul qiluvchi

moslamalarni *termoelementlar* deb ataladi. Termoelementlarda metallar yoki qotishmalar orasidagi kavshar temperaturasining infraqizil nurlanish ta'sirida o'zgarishlaridan yuzaga keluvchi termo EYUK. dan foydalaniladi. Termoelementning massasi va issiqlik sig'imi qancha kam bo'lsa shu nurlanish quvvatida temperaturaning ortishi va demak, termoelementning sezgirliigi shuncha yuqori bo'ladi. Shu sababli termoelement juda yupqa qoraytirilgan gulbarg shaklida yasaladi va mikrotermopara bilan ulanadi. Issiqlik uzatilishini kamaytirish uchun termoelement ichidagi havosi so'rib olingan idishga joylashtiriladi. Bunda termoelementning sezgirliigi ko'payadi, ammo uning inersiyasi ham ortadi. Termopara sifatida mis-konstantan, kumush-vismut va boshqalar keng ko'lamda ishlatiladi.

Temperaturani ba'zi o'tkazgichlar yoki yarim o'tkazgichlarning om hisobidagi qarshiligining o'zgarishi orqali ham o'lchash mumkin. Bu turdagi issiqlikni qabul qiluvchi moslamalar *bolometrlar* deb yuritiladi. Platina, surma yoki boshqa metaldan yasalgan qoraytirilgan yupqa plastinkadan iborat issiqlikka sezgir element ko'prii sxemasiga kiritiladi.

Bolometrlar va termoparalar infraqizil nurni o'tkazuvchi, maxsus darchalari bo'lgan, havosi so'rib olingan idishlarga joylashtiriladi. Vakuum buzilganida qabul qiluvchi moslamalarning sezgirliigi keskin pasayib ketadi va idish ichidagi havoni yana so'rib chiqarib yuborish lozim bo'ladi.

4.14. Spektro fotometriksifatiiy analiz

Ultrabinafsha spektr 2-3, ayrim hollarda, 5 va undan ortiq yutilish yo'laklariga ega. Bunda tekshiradigan modani identifikatsiya qilish uchun (sifat analizi) turli erituvchilarda uning spektri tushiriladi va spektrlar aniq tarkibli moddalar spektrlari bilan taqqoslanadi. Tekshiriladigan va taqqoslanadigan spektrlar mos kelsa, tarkiblarning bir xilligi haqida xulosa qilinadi. Noma'lum tarkibli eritmalarini identifikatsiya qilish uchun turli spektral atlaslardan foydalaniladi. Ko'rinadigan spektr sohasidagi sifat analizi ham ultrabinafsha sohasidagiga ko'p jihatdan

o'xshaydi. Infraqizil spektrlarning hosil bo'lishi molekuladagi atomlarning tebranishi bilan bog'liq. Molekuladagi atomlarning tebranishi valent bog'lanishlar bo'ylab amalga oshsa, bunday tebranishlarga *valent tebranishlar* deyiladi. Ular simmetrik (bir yo'nalishdagi) va asimmetrik (qarama-qarshi o'nalishdagi) tebranishlarga bo'linadi. Bog'lanishlar orasidagi burchakning o'zgarishi bilan bog'liq tebranishlarga *deformatsion tebranishlar* deyiladi. Bunday bo'linish ko'p jihatdan shartli bo'lib, bir tur tebranish vaqtida, albatta, ikkinchisi ham namoyon bo'ladi. Deformatsion tebranishlarning energiyasi kichik bo'lib, ularga xos spektrlar to'liq uzunligining kattaroq qiymatlari sohasida joylashadi. Molekuladagi barcha atomlar tegishli yo'laklar hosil qilib, ular modda tarkibidagi barcha atomlarni aks ettiradi. Biroq, bu tebranishlar orasida molekulaning ayrim qismlarini aks ettiradigan yo'laklar hosil bo'lishini ham ko'ramiz. Bunday tebranishlarga mos keladigan yutilish yo'laklari *xarakteristik yo'laklar* deb yuritiladi. Barcha to'yingan uglevodorodlar molekullari spektrlarida SN_3 guruhga xos bo'lgan 2960 va 2870 sm^{-1} spektral yo'laklar mavjud. Shunday qilib, moddalar tarkibidagi har xil funksional guruhga xos bo'lgan spektral yo'laklarni kuzatishimiz mumkin. Ushbu spektral yo'laklar asosida IK spektroskopiya usulida sifat analizi ikki xil amalga oshiriladi. Birinchi usulda tekshiriladigan moddaning 5000-500 sm^{-1} sohalari-da IK spektri tushiriladi va u tegishli atlaslar bilan taqqoslanib, identifikatsiya qilinadi. Ikkinchi usulda tekshiriladigan moddaning spektridagi xarakteristik yo'laklar topiladi va shular asosida identifikatsiya amalga oshiriladi. Ayrim atomlar guruhlariga mos keladigan xarakteristik chastotalar keltirilgan.

Spektrdan topilgan xarakteristik chastota jadvaldagi qiymat bilan taqqoslanadi va spektral yo'lak identifikatsiya qilinadi. Masalan, spektrdan 1720 sm^{-1} ga mos keladigan chastota topilgan bo'lsa, uni jadvaldagi qiymat bilan taqqoslab, bu chastotaning karbonil guruhga xosligini aniqlash qiyin emas. Shuni unutmaslik kerakki, ayrim funksional guruhlar bir necha chastotada yutadi. Uni aralashtirib yuborishdan ehtiyot bo'lish tavsiya qilinadi.

Absorbsion molekulyar spektrlardagi alohida polosalarni bir-biriga taqqoslash ancha murakkabdir. Polosalar keng bo'lishi tufayli ko'pincha turli moddalarning yutish polosalari bir-biriga qo'shib ketadi. Polosaning kengligi katta bo'lgani uchun to'lqin uzunliklarini topishning aniqlik darajasini oshirishning iloji bo'lmaydi. Bundan tashqari, bu hol taqqoslashda ham aniqlikni oshirmaydi, chunki yutish polosasi maksimumining to'lqin uzunligi namunaning tarkibi, erituvchi va boshqa sharoitlarga bog'liq ravishda o'zgarishi mumkin.

Molekulyar spektrlarning ma'nosini tushunishga turli moddalarning spektrlari yetrali darajada to'liq bayon etilgan yaxshi atlaslar va jadvallarning yo'qligi ham halal beradi. Bunday atlaslar faqat oz sonli birikmalar uchungina mavjuddir.

4.1- jadval

Tehranishlar spektridagi ayrim xarakteristik chastotalar

Funksional guruh	Chastota, sm^{-1}	Funksional guruh	Chastota, sm^{-1}
C-N	2992, 2872, 1460, 1380, 1153	-C=C-	2230
-SN ₃	2926, 2853, 1467, 1307, 720	-C-N=	1160
=SN ₂	3080 900	=C=	1670
-CH=SN ₂	3300	-CN	2040
-CH=CH-	3100	=C-ON	1180
-ON	3600	C-O-C	1100
=NH	3450	CO	2168
PH	2400	C=O	1720
S-H	2570	Si-C	1260 820
Si-H	2200	SiO ₂	1050
HF	3950	C-Cl	770
HCl	2990	NO ₃	1370 820
C=C	1640	NO ₂	1320

Hozirgi kunda turli xil birikmalarning juda ko'p miqdorlari uchun ultrabinafsha, ko'rinuvchi va infraqizil sohalarida yutish spektrlari olingan bo'lishiga qaramay, ular yaxshi sistemalash-tirilmagan.

Spektrda absorbsion polosaning hosil bo'lishi yaxlit molekulaning ma'lum tartibda tuzilganligi yoki unda nur yutishi molekulaning boshqa qismlarining tuzilishiga kam daxldor bo'lgan ma'lum, atomlar guruhi borligi tufaylidir. Shu sababli polosalarni taqqoslashda ular muayyan aniq bir moddaga yoki namuna tarkibidagi bitta yoki bir necha moddalar molekulasidagi muayyan atomlar guruhiga taalluqli deb hisoblanadi. Masalan, tekshirilayotgan namunaning infraqizil spektridagi 2962 sm^{-1} li yorqin polosa metall gruppasi —SN_3 dagi C-N valent tebranishlariga, $3000\text{--}3600\text{ sm}^{-1}$ li polosalar faqat O-N yoki N-N bog'lanishlarga taalluqli deyish mumkin. Spektning shu sohasida bunday polosalarning yo'qligi tekshirilayotgan moddada ON- va NH- gruppalarining yo'qligidan dalolat beradi.

Infraqizil spektroskopiyadan anorganik moddalarni analiz qilishda ham muvaffaqiyat bilan foydalaniladi. Anorganik moddalarning molekulyar tuzilishini aniqlash ko'pincha oson bo'ladi. Moddaning elementar sifat va miqdoriy analizini o'tkazib, uning kimyoviy xossalarini bilgan holda darhol struktura formulasini yozish mumkin. Agar modda bir necha izomer shakllarda bo'lish ehtimoli bo'lsa, ularni ultrabinafsha va infraqizil sohalaridagi spektrlaridan foydalanib bir-biridan farqlash mumkin. Masalan, aniqlangan xarakteristik chastota SO_3^{2-} uchun 1450 sm^{-1} ga, SO_4^{2-} uchun 1130 sm^{-1} , NO_3^{-} uchun 1390 sm^{-1} ga, NN_4^{+} uchun 3300 sm^{-1} ga teng va h.k

Shularga o'xshash ko'rsatgichlar asosida mineral moddalarning infraqizil spektrlaridan moddaning kimyoviy tarkibiga daxldor nihoyatda ahamiyatli ma'lumotlar olinadi.

Elektron yutish spektrlari sifat analizi uchun tebranish spektrlariga qaraganda ancha kam qo'llaniladi, chunki ular odatda bir necha keng yutish polosalari tarzida bo'ladi va ko'pincha bir-biriga qisman qo'shilib ham ketadi.

4.15. Spektro-fotometrik miqdoriy analiz

Etalon va tekshiriladigan moddalar optik zichliklarini solishtirish asosida aniqlanadigan moddaning konsentratsiyasi topilishi mumkin. Buning uchun etalon va tekshiriladigan eritmalarining optik zichliklari optimal sharoitda, bir xil to'liq uzunligida o'lchanadi. Aniqroq natijalar olish uchun etalonning konsentratsiyasini tekshiriladigan moddanikiga yaqin qilib tayyorlash tavsiya qilinadi. Agar $A_{et} = EC_{et}L$ va $A_x = EC_xL$ qiymatlar berilgan bo'lsa, $C_x = \frac{A_x}{A_{et}} \cdot C_{et}$ formula bo'yicha tekshiriladigan moddaning konsentratsiyasi topiladi.

Moddaning konsentratsiyasini yutishning molyar koeffitsiyenti asosida ham aniqlash mumkin. Buning uchun aniqlanadigan moddaning muayyan to'liq uzunlikdagi (λ) optik zichligi o'lchanadi. Moddaning molyar yutish koeffitsientini bilgan holda uning konsentratsiyasini topish qiyin emas, ya'ni $C_x = \frac{A_x}{\epsilon_{\lambda l}}$.

Molyar yutish koeffitsiyenti esa aniqlanadigan modda etalon eritmasining optik zichligini o'lchash asosida aniqlanadi:

$$\epsilon_{\lambda} = \frac{A_{et}}{C_{et} l}$$

Agar aniqlanadigan moddaning toza nusxasini olish imkoni bo'lmasa, ϵ_{λ} ni jadvaldan olish mumkin. Shuni ta'kidlash kerakki, molyar yutish koeffitsiyentining aniq qiymatini o'lchab topish ancha murakkabdir. U asbobning turi, teshikning kengligi, sochilgan nur, kyuveta oynalarining nurni qaytarishi, sochishi va yutishi singari omillarga bog'liq. Shuning uchun ham aniqlash davomida o'lchash bir asbobdan foydalanib o'tkazilishi kerak.

Moddaning konsentratsiyasini darajalash chizmasi asosida ham topish mumkin. Fotometrik asboblarda ikkita kyuveta bo'lib, ulardan biriga tekshiriladigan eritma, ikkinchisiga esa erituvchi (nol eritma-nol yutishga teng) solinadi. Bu tekshiriladigan yoki etalon eritmaning optik zichligini erituvchiga nisbatan o'lchash

imkomini beradi. Har ikkala kyuvetaga bir xil hajmli eritmalar solinadi. Hozirgi vaqtda asboblarning yangi avlodlari aniqlanadigan konsentratsiyalar oralig'ini kengaytirishga imkon beradi. Buning uchun differensial spektro-fotometrik usullarini qo'llash mumkin. Bu usullar konsentratsiyasi katta bo'lgan eritmalarini tekshirish uchun ishlatiladi. Differensial spektro-fotometriya usulida erituvchi o'rniga kyuvetaga aniqlanadigan moddaning standart eritmasi solinadi. Bunda o'lchanadigan optik zichlik tekshiriladigan modda. Mutlaq optik zichligi A_m bilan standartning (nol eritma) optik zichligi A_o orasidagi farqdan iborat bo'ladi.

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

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

Bu yerda; C_m va C_o —nur yutadigan moddaning tekshiriladigan va standart eritmalaridagi konsentratsiyalari.

Fotometrik aniqlashning optimal sharoiti. Fotometrik aniqlashlar eritmada analitik shakl to'la hosil bo'lishini va Buger-Lambert-Ber qonunidan cheklanmaslikni yoki minimal cheklanishni ta'minlaydigan optimal sharoitlarda bajariladi. Ulardan eng muhimlari: eritma N ning optimal qiymati, reagentning yetarli darajadagi mo'l bo'lishi, analitik (fotometrik) reaksiyaning tanlovchanligi va yutilish uchun eng qulay sharoitlar tanlanganligidadir. rN ning optimal qiymatini tanlash uchun tekshiriluvchi modda va reagent konsentratsiyalari o'zgarmas bo'lganida muayyan to'lqin uzunligida N ning eritma rangining intensivligiga ta'siri o'rganib chiqiladi. Bunda reagent rangsiz bo'lganida yutilish eng katta bo'ladigan sohaga hisob qilinadi. Rangli eritmalarda optimum analitik shakl bilan boshlang'ich reagentlarga yutilishlar orasidagi tafovut eng katta bo'ladigan holga mos keladi. Eng qulay sharoitda yutish maksimal bo'lganida N ning kichik o'zgarishlari eritmaning nur yutishiga amalda ta'sir etmaydi. Fotometrlanuvchi eritmaning rN

qiymati tegishli bufer eritmalardan yoki yetarli miqdordagi kislota yoki ishqorlardan foydalanib bir xilda saqlab turiladi.

Qo'shiladigan analitik reagentning miqdori ma'lum konsentratsiya oralig'idagi aniqlanuvchi moddaning hammasini analitik shaklga o'tqazish uchun yetarli bo'lishi kerak. 4.7-rasmda keltirilgan sxemadan ko'rinib turibdiki, reagentning optimal konsentratsiyasi aniqlanuvchi moddaning analitik shaklga to'liq o'tkazilishiga mos keladi. Reagentni yana qo'shish reaksiya mahsuloti unumini oshirmaydi va eritmaning yorug'lik yutishini ko'paytirmaydi.

Fotometrlanuvchi eritma tekshiriluvchi konsentratsiyalarning barcha oralig'ida chin eritmaligicha qolishi kerak. Agar bu shartni bajarib bo'lmasa, pastroq konsentratsiyalar ishlatish yoki qattiq faza hosil bo'lishiga halaqit beruvchi himoyalovchi kolloidlardan foydalanish zarur. Ba'zan butun fotometrik aniqlash sxemasini o'zgartirishga to'g'ri keladi.

4.16. Orotometrik reaksiyalarga qo'yiladigan talablar

Fotometriyada rangli birikmalar olish uchun qo'llaniladigan kimyoviy reaksiyalar qator talablarga javob berishi kerak:

1. Reaksiya natijasida rangli mahsulot hosil bo'lishi kerak. Bunga kompleks hosil qilishdan foydalanish, xromofor gruppachalarni kiritish, oralab keluvchi π -bog'lari miqdorini oshirish va boshqa usullar bilan erishiladi.

2. Fotometrik reaksiya mahsulotning tarkibi o'zgarmas bo'lishi kerak. Masalan, kompleks birikmalarning tarkibini barqaror etish uchun muhitning sharoiti, mo'l reagent, reaksiyani o'tkazishning optimal vaqti tanlanadi.

3. Fotometrik reaksiya mahsulotining rangi juda intensiv bo'lishi kerak. Fotometrik reaksiyalar uchun molyar yutish koeffitsiyentlari 5000-10000 dan kam bo'lmagan mahsulotlar hosil qiladigan reaksiyalar yaroqlidir. Bu holda reaksiya nihoyatda sezgir bo'ladi.

4. Barcha fotometrik o'lchashlar mutlaqo bir xil sharoitlarda o'tkaziladi: zaruriy reagentlar tekshiriluvchi eritmaga ham, taq-

qoslash eritmasiga ham qo'shiladi va rN temperatura hamda eritmalar hajmi tenglashtirib turiladi.

5. Fotometrik reaksiyalar kerakli yo'nalishda to'liq borishi kerak.

6. Fotometrik reaksiya tanlovchan bo'lishi va faqat muayyan komponent bilangina sodir bo'lishi kerak.

Fotometrik reaksiyalardan anorganik moddalar analizida ham, organik moddalarni tekshirishda ham keng ko'lamda foydalaniladi.

Kompyuterlar bilan ta'minlangan spektro-fotometrlardan keng ko'lamda foydalaniladi, bu esa analizni tez bajarishga va uni avtomatlashtirishga imkon beradi. Bir necha foto elementi va yorug'lik filtrlari bor ko'p kanalli fotometrlar ham ishlab chiqilgan hamda ulardan muvaffaqiyatli foydalanilmoqda. Bu asboblarda bir vaqtning o'zida bir necha elementni aniqlashga imkon beradi. Yorug'lik filtrli fotometrlarning tanlovchanligi spektro-fotometrlarnikiga nisbatan anchagina kam, spektro-fotometrlarda nurlanish monoxromator tirqishidan chiqadi, chunki ular boshqa elementlarning yaqin joylashgan chiziqlari yoki polosalarining nurlanishini o'tkazadi.

4.17. To'lqin uzunligi

Fotometrik analizning har qanday turida ham analitik shaklga yutilish spektro-fotometrda ishlanganda optimal to'lqin uzunligida va elektrokolorimetrda ishlanganda to'lqin uzunliklarning optimal oralig'ida aniqlanadi. Bunda analitik shaklning yutishi bilan boshlang'ich reagentlarning yutishi orasidagi eng katta farqqa qarab ish yuritiladi.

Ularning spektrlaridagi yutilish maksimumlarini, ularning balandligini, yutish chizig'i konturining shaklini, fotometrik asbobning ayni spektr sohasidagi sezgirlikni e'tiborga olish zarur (4. 7-rasm).

Analitik shakl eritmasining nur yutishi doimo taqqoslash eritmasining nur yutishiga nisbatan o'lchanadi, bu eritmaning nur yutishi optik nolga teng, deb qabul qilinadi. Taqqoslash

eritmasi tarkibida aniqlanuvchi komponentdan boshqa barcha boshlang'ich moddalar bo'ladi.

Yorug'likni o'tkazish (optik zichlik). Fotometrik asbobning o'lchash moslamasi odatda yorug'lik o'tkazish koeffitsiyenti T ning barcha qiymatlari xatolik ΔT ga ega bo'ladi. Shunga bog'liq ravishda optik zichlik birliklaridagi xatolik ΔA barcha oraliqda bir xil bo'lmaydi. Shu sababli ba'z. masalalarni yechishda optik zichlikdan ko'ra o'tkazish koeffitsiyentidan foydalanish qulayroq bo'ladi. 4.8-rasmdan ko'rinib turibdiki, mutlaq xatolik ΔT bir xil bo'lganida aniqlanuvchi konsentratsiyaning mutlaq xatoligi ΔS eritma konsentratsiyasi ortishi bilan ko'payib boradi; $\Delta S_2 > \Delta S_1$ bo'lsa ham $\Delta T_2 = \Delta T_1$.

Nisbiy xatolik $\Delta C/C$ konsentratsiya ortishi bilan kamayadi va mutlaq xatolik ΔC ortishi bilan ko'payadi. T ning qanday qiymatlarida nisbiy xatolik $\Delta C/C$ minimal bo'lishini aniqlash uchun quyidagi tenglamani ko'rib chiqamiz:

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

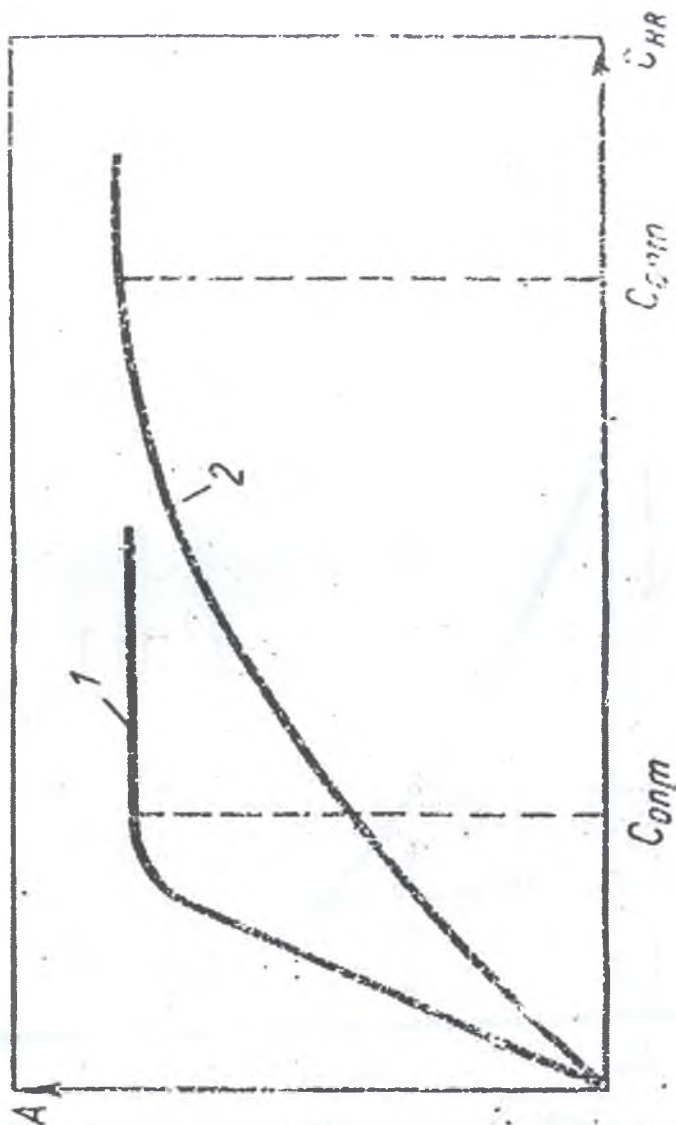
Ifodaga muvofiq

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

ni olamiz va unidifferensiallab,

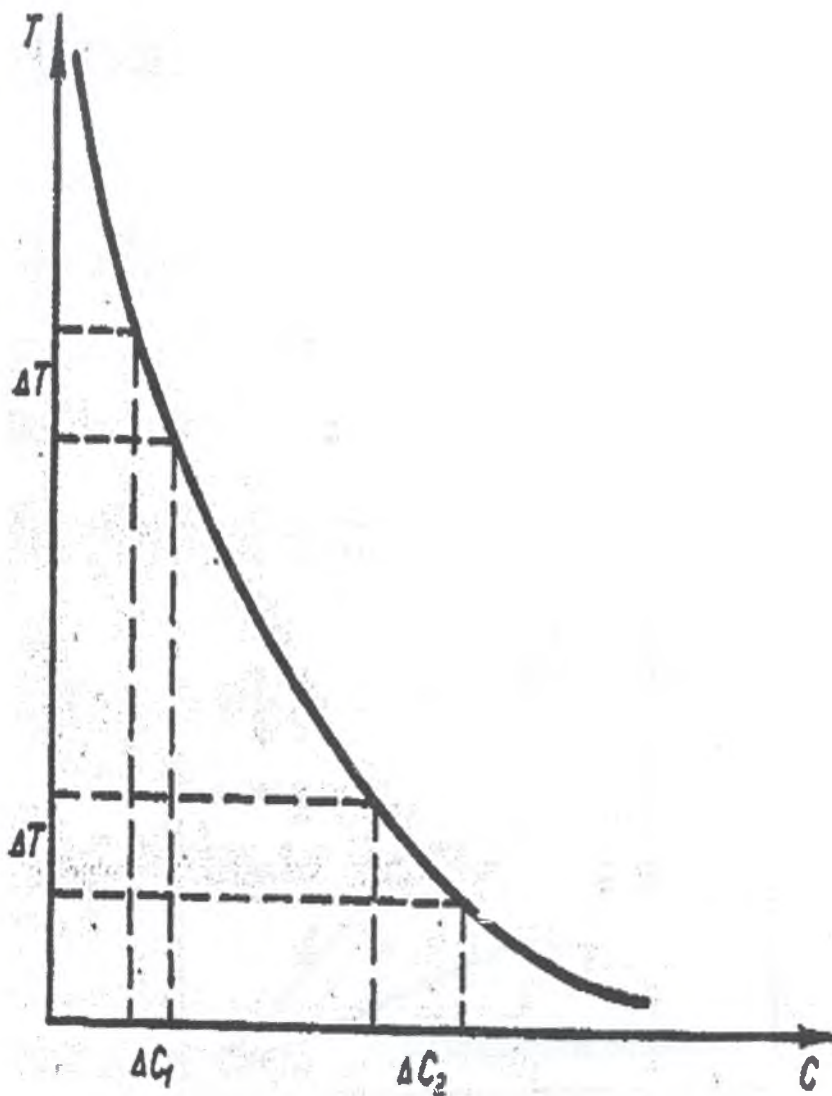
$$dC = \frac{dT}{-2,3T \cdot \varepsilon \cdot l} \quad (2)$$

ni keltirib chiqaramiz. (1) va (2) tenglamalrni birlashtirsa:



4.7-rasm. Fotometrik aniqlashlarda reagentning optimal konsentratsiyasini tanlash:

1 – barqaror kompleks birikma hosil bo‘lishida; 2 – beqaror kompleks birikma hosil bo‘lishida.

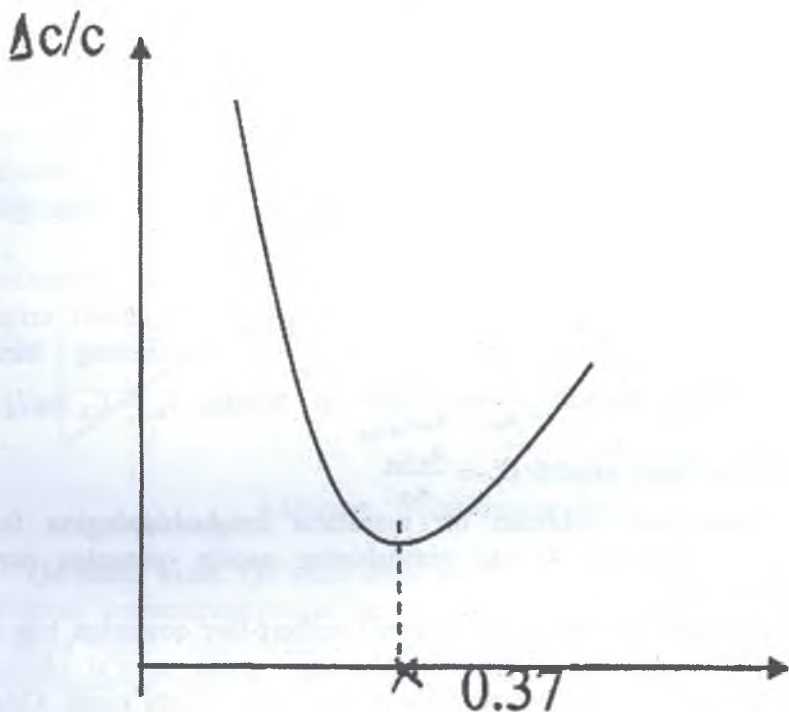


4.8-rasm. Yorug'lik o'tkazish koeffitsiyentni T ning S ga bog'liqligi

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

ΔT ning ma'lum qiymatida T ga turli son qiymatlarni berib tenglama (3) orqali nisbiy xatolik $\Delta C/C$ ni hisoblab chiqish mumkin. Bunday hisoblash natijalari 4.9-rasmda grafik shaklda ifodalangan. Undan ko'rinadiki, T ning juda kichik va juda katta qiymatlarida nisbiy xatolik keskin ortar ekan. T ning o'rtacha qiymatlarida egri chiziq minimum orqali o'tadi.

Yorug'lik yutuvchi qatlamning qalinligi



4. 9-rasm. Nisbiy xatolikning eritma yorug'lik nurni o'tkazish xususiyatiga bog'liqligi

Buger-Lambert-Ber tenglamasiga ko'ra optik zichlikning qiymati qatlam qalinligiga to'g'ri mutanosib $A = \sum \cdot C \cdot l$. Boshqa sharoitlar bir xil bo'lganida qatlam qalinligi ortishi bilan optik

zichlik va demak, sezgirlik ham ortishi kerak. Ammo qatlam qalinligi (optik yo'l uzunligi) ortganida yorug'likning sochilishi bilan bog'liq isroflar aymiqsa eritmalar bilan ishlaganda ko'payadi. Qatlam qalinligi 5 sm dan ortiq bo'lganda kyuvetalar, odatda, fotometrik aniqlashlar uchun ishlatilmaydi.

4.18. Moddalarni fotometrik aniqlash usullari

Standart va aniqlanuvchi rangli eritmalarining optik zichliklarini taqqoslash usuli. Modda konsentratsiyasini aniqlash uchun tekshiriluvchi eritmadan ozroq olib, undan fotometrlash uchun rangli eritma tayyorlanadi va uning optik zichligi o'lchanadi. So'ngra shunga o'xshash yo'l bilan aniqlanuvchi moddaning ma'lum konsentratsiyali rangli uch-to'rtta standart eritmasi tayyorlanadi va shu kyuvetalarning o'zida ularning optik zichligi o'lchanadi.

Taqqoslanuvchi eritmalar optik zichliklarining qiymatlari: aniqlanuvchi eritma uchun $A_x = \varepsilon_\lambda \cdot C_x \cdot l_x$, standart eritma uchun $A_{ct} = \varepsilon_{\lambda ct} \cdot C_{ct} \cdot l_{ct}$ bo'ladi. Tenglamalarning birini ikkinchisiga bo'lsak, $\frac{A_x}{A_{ct}} = \frac{\varepsilon_\lambda \cdot C_x \cdot l_x}{\varepsilon_{\lambda ct} \cdot C_{ct} \cdot l_{ct}}$ ni olamiz. $l_x = l_{ct}$ va $l_\lambda -$ const bo'lgani sababli $C_x = \frac{A_x \cdot C_{ct}}{A_{ct}}$.

Taqqoslash usulidan bir marotaba aniqlashlardagina foydalanish mumkin. U nur yutilishining asosiy qonuniga rioya qilishni talab etadi.

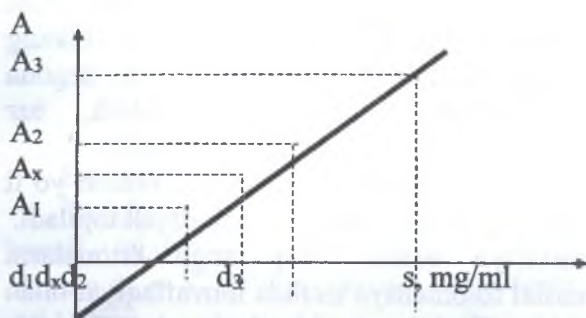
Darajali grafik usuli. Buger-Lambert-Ber qonuniga binoan zichlik-konsentratsiya koordinataridagi grafik to'g'ri chiziqli bo'lishi va to'g'ri chiziqli koordinata boshidan o'tishi kerak. Odatda darajalash grafigi kamida uchta nuqta bo'yicha tuziladi. Bu tekshirishning ishonchli va aniq bo'lishini ta'minlaydi.

Darajalash grafigi usulida modda miqdorini aniqlash uchun 5-8 xil turli konsentratsiyali standart eritmalar seriyasi tayyorlanadi. Standart eritmalar konsentratsiyalari oralig'ini tanlashda shunga e'tibor berish kerakki, tayyorlanadigan eritma tekshiriluvchi eritma konsentratsiyalarining ehtimoliy o'zgarish sohalarini qamrab

oladigan bo'lishi va tekshirilayotgan eritmaning optik zichligi darajalash egri chizig'ining o'rtalariga mos kelishi maqsadga muvofiqdir.

Standart eritmaning optik zichliklarining o'lchash asosida bog'lanish egri chizig'i tuziladi. 4.10-rasm. Olingan egri chiziq darajalash egri chizig'i (darajalash grafigi) deyiladi.

Buger-Lambert-Ber qonunidan chetlashilganda, ya'ni A-D chiziqli bog'lanishi buzilganida grafik tuzish uchun olinadigan nuqtalar soni oshirilishi kerak. Darajalash grafiklaridan foydalanish fotometrik o'lchashning eng ko'p tarqalgan va aniq usulidir. Bu usuldan ko'p sonli bir-biriga o'xshash analizlarni o'tkazishda foydalaniladi.



4.10-rasm. Darajalash grafigi.

Qo'shish usuli. Qo'shish usuli taqqoslash usulining bir turidir. Eritma konsentratsiyasini bu usulda aniqlash tekshirilayotgan eritma bilan shu eritmaga aniqlanuvchi moddadan ma'lum miqdorda qo'shilgan eritmaning optik zichliklarini taqqoslashga asoslangan. Usulning mohiyati quyidagidan iborat: Avval tarkibida aniqlanuvchi komponent bor noma'lum konsentratsiyali C_x aniqlanuvchi tekshirilayotgan eritmaning optik zichligi A_x aniqlanadi. So'ngra tekshirilayotgan eritmaga aniqlanuvchi komponentdan ma'lum miqdorda C_{ct} qo'shiladi va optik zichlik A_{x+ct} yana o'lchanadi. Tekshirilayotgan eritmaning optik zichligi: $A_x = \varepsilon \cdot C_x \cdot l$ (1) standart qo'shilgan tekshiriluvchi

eritmaning optik zichligi esa $A_{x+ct} = \varepsilon \cdot l(C_x + C_{ct})$ (2) tenglama (1) ni (2) ga bo'lib, quyidagi olamiz: $\frac{A_x}{A_{x+ct}} = \frac{C_x}{C_x + C_{ct}}$ yoki bundan $A_x(C_x + C_{ct}) = A_{x+ct} \cdot C_x$

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

yoki

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

Qo'shish usulidan, odatda, begona aralashmalarning halaqit beruvchi ta'sirini yo'qotish, bir qator hollarda esa fotometrik aniqlash usulining to'g'riligini baholash uchun foydalaniladi. Bu usul rangli tekshiriluvchi va standart qo'shilgan eritmalarini fotometrlashda bir xil sharoitlar yaratish imkonini beradi. Shuning uchun bu usuldan turli elementlarning kam miqdorlarini begona moddalarning katta miqdorlari ishtirokida aniqlash, tuz eritmalarining analizida foydalanish maqsadga muvofiqdir.

Noma'lum konsentratsiyani formula bo'yicha hisoblash yo'li bilan yoki $A_{x+ct} = f(C)$. Koordinatalardagi grafik orqali topiladi.

Differensial-fotometriya usuli. To'q rangli eritmalarini fotometrlashni differensial fotometriya usulida muvaffaqiyat bilan amalga oshirish mumkin. Usulning mohiyati shundan iboratki, rangli tekshiriluvchi va standart eritmalarining optik zichliklari yutishi nolga teng bo'lgan toza erituvchinikiga nisbatan emas, balki elementning konsentratsiyasi tekshirilayotgan eritmanikiga yaqin bo'lgan rangli eritmasiga nisbatan o'lchanadi. Masalan, oddiy fotometriyada noma'lum konsentratsiyali tekshiriluvchi eritmadan o'tgan yorug'lik intensivligi I_x toza erituvchidan o'tgan yorug'lik intensivligi I_0 bilan taqqoslanadi. Bunday eritmaning yorug'lik o'tkazish koeffitsiyenti intensivliklar nisbatiga teng bo'ladi:

$$T_x = \frac{I_x}{I_0}$$

Differensial fotometriyada yorug'likning ikkinchi nuri erituvchidan emas, aniq konsentratsiyali C_t rangli taqqoslash eritmasi deb ataluvchi eritma orqali o'tadi. Taqqoslash eritmasining intensivligi I_T bilan belgilanadi. Tekshirilayotgan eritmadan o'tgan yorug'lik intensivligi I_x . Intensivliklar nisbati $\frac{I_x}{I_T}$ shart o'tkazish koeffitsiyenti deyiladi: $T_x = \frac{I_x}{I_T} \cdot I_T$ ning I_o ga nisbati taqqoslash eritmasining o'tkazish koeffitsiyentini tavsiflaydi: $T_T = \frac{I_T}{I_o}$ va $I_x = T_x \cdot I_o$ bo'lgani uchun

$$I_T = T_T \cdot I_o \cdot \frac{I_x}{I_o} = T_x \cdot \frac{T_x}{T_T}$$

O'tkazish koeffitsiyentlaridan optik zichliklarga o'tilganda

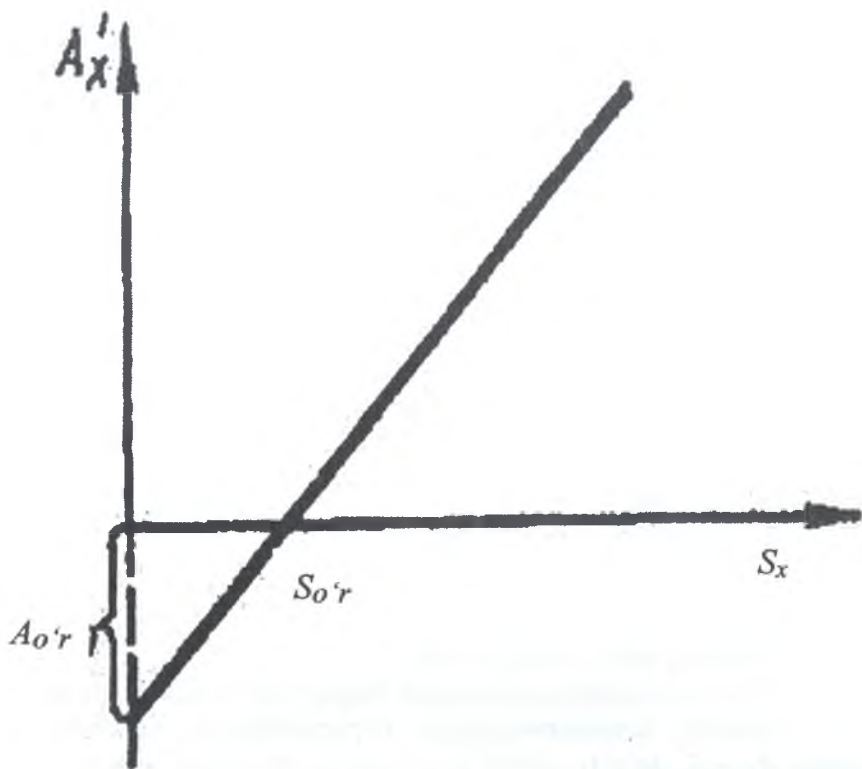
$$A_x = A_x - A_T A_x = \varepsilon \cdot l \cdot C_x - A_T \quad (1)$$

Bu yerda A_x nisbiy optik zichlik.

Tenglama (1) nisbiy optik zichlik haqiqiy optik zichlik singari rangli modda konsentratsiyasiga mutanosibligini ko'rsatadi. Ammo $A_x - S_x$ to'g'ri chizig'i koordinata boshidan o'tmaydi. 4.11-rasm.

Agar tekshiriluvchi eritmaning optik zichligini $A = 4,0$ deb qabul qilsak (uni oddiy fotometriya usulida yetarli aniqlikda o'lchab bo'lmaydi), erituvchi o'rniga taqqoslash eritmasini olib $A_T = 3,0$ nisbiy optik zichlikni topamiz:

$A_x = A_x - A_T = 4,0 - 3,0 = 1,0$. Buni yetarli darajada aniqlik bilan o'lchash mumkin bo'ladi. Shunday qilib, differensial fotometriya aniq fotometrik o'lchashlarni o'tkazishga yaroqli konsentratsiyalar sohasini anchagina kengaytiradi.



4.11-rasm. Differensial fotometriyada foydalaniladigan darajalash grafigi

Ekstraksion-fotometrik usullar. Analitik kimyoda ekstraksion usullardan keng foydalaniladi. Bunda ekstraktdagi tekshiriluvchi komponentni fotometrik usulda ham, boshqa har xil usullarda ham (polyaro grafik, spektral va h.k) aniqlash mumkin. Ekstraksion usullarning ba'zi guruhlari tekshirishni fotometrik usulda yakunlash juda samarali bo'ladi va tekshirishning zaruriy tezligi hamda aniqligini ta'minlaydi. Bular *ekstraksion-fotometrik usullar deb ataladi*. Ekstraksion-fotometrik usullar aniqlanuvchi moddani ekstraksiyalab olib, so'ngra fotometrik usulda aniqlashga asoslangan. Bu usuldan murakkab aralashmalarni analiz qilishda, asosiy komponentlar ishtirokida qo'shimchalarni aniqlashda,

shuningdek, aralashmadagi qiziqtiruvchi elementni bevosita aniqlash qiyin bo'lgan hollarda foydalaniladi. Kam miqdordagi qo'shimchalar ekstraksiyalanganida ular ajralib chiqishidan tashqari konsentrlanadi ham analizning bu usulida aniqlanuvchi mikrokomponent suvda eruvchan, rangli birikmaga aylantiriladi, ekstraksiyalanadi va ekstrakt fotometrlanadi. Modda miqdori darajalash grafigi usulida aniqlanadi. Bunda aniqlanuvchi komponentning rangli birikmasi suvda eruvchan bo'lishi shart emas.

Turli ligandli kompleks birikmalarni ekstraksiyalash analitik kimyoning tez rivojlanayotgan yo'nalishlaridan biridir. Bunda turli ligandli komplekslardan faqatgina kompleks hosil qiluvchi metall ionlarini aniqlashda emas, balki anion reagentlarni (ligandlarni) aniqlashda ham foydalaniladi. Aralash ekstraksiyalanuvchi komplekslar hosil bo'lishida ligandlarning har xilligi ekstraksion fotometrik analiz usulining sezgirligi va tanlovchanligini oshirishga keng imkoniyat yaratadi.

Ekstraksion-fotometrik usullarda metallarni aniqlash uchun turli xil ekstraksion sistemalardan foydalaniladi. Ular aniqlanuvchi komponentning kimyoviy tabiatiga, erigan moddalar tarkibiga va ekstraksiyalash sharoitiga bog'liq ravishda tanlanadi. Ekstraksion-fotometrik usul atom va yarim o'tkazgichlar texnikasida ishlatiluvchi nihoyatda toza moddalardagi juda kam miqdorlarda bo'ladigan qo'shimchalarni aniqlashda ayniqsa katta ahamiyat kasb etmoqda.

4.19. Fotometrik o'lchash texnikasi va asboblari

Eritmalar konsentratsiyasini fotometrik aniqlash usullari standart va tekshirilayotgan eritmalarining yorug'likni yutishi yoki o'tkazib yuborishini taqqoslashga asoslangan. Tekshirilayotgan eritmaga yorug'likning yutilish darajasi fotokolorimetrlar va spektro-fotometrlar yordamida aniqlanadi. Standart va tekshirilayotgan optik zichligini o'lchash doimo taqqoslash eritmasida nisbatan olib boriladi. Taqqoslash eritmasi (nol eritma) sifatida tarkibida aniqlanuvchi ion bilan rangli birikma hosil qiluvchi

reagentdan tashqari barcha komponentlar bo'ladigan tekshiruvchi eritmaning bir qismida foydalanish mumkin.

Agar qo'shiluvchi reagent va taqqoslash eritmasining barcha boshqa komponentlari ham rangsiz bo'lsa va demak, spektrning ko'rinuvchi qismidagi nurlarni yutmasa, taqqoslash eritmasi sifatida distillangan suvdan foydalanish mumkin.

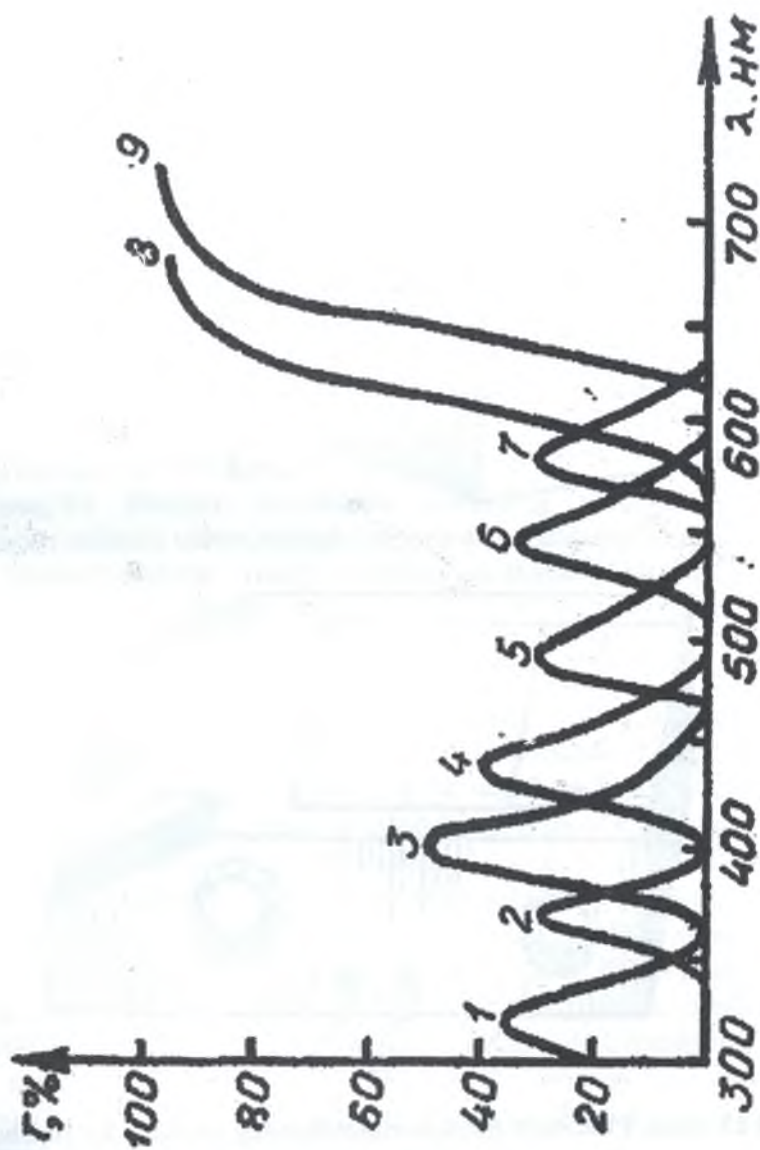
Foto-kolorimetrlar. Ishlatilishi, texnik ma'lumotlar. KFK, FEK-56M, FEK-56 tipidagi fotoelektro kolotimetrlar 315-630 nm. oralig'ida yorug'likni o'tkazish yoki optik zichligini o'lchashga va eritmadagi modda konsentratsiyasini fotometrik usullarda aniqlashga mo'ljallangan. Bu asboblarda emulsiyalar, suspenziyalar va kolloid eritmalarining o'tuvchi yorug'likni tarqatish intensivligini nisbiy o'lchash imkonini ham beradi.

Barcha fotometrik asboblarda nurning 100% dan 5% gacha o'tkazilishini ($A = 0 \div 1,3$) o'lchash mumkin. O'tkazish shkalasining 5 dan 0, 1% gacha ($A = 1,3 \div 3$) bo'lgan qismi taxminiy aniqlashlar uchun xizmat qiladi. Yorug'lik o'tkazishni o'lchashdagi asbobning mutlaq xatoligi $T = 1\%$ dan oshmaydi.

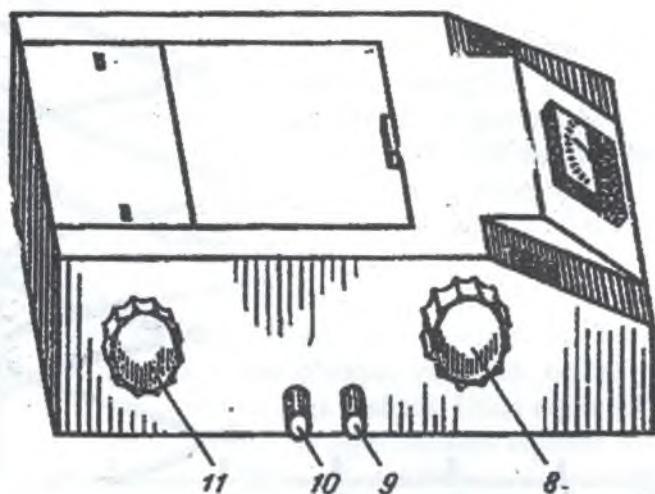
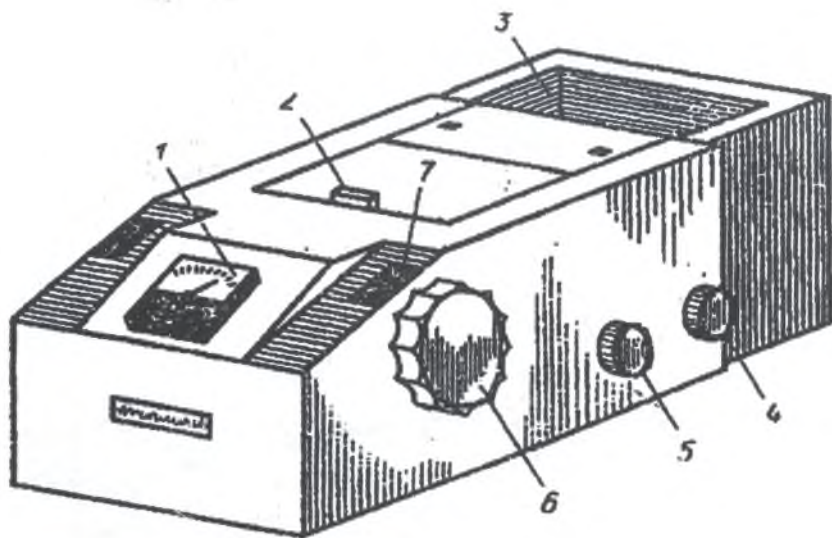
FEK-56M, FEK-56 asboblarda yorug'lik manbai sifatida cho'g'lanish lampasi rN-35 (8B, -35Bt) va quvvati 120 Bt li o'ta yuqori bosimli simob-kvars lampasi DPK-120 dan foydalaniladi, ular 315-630 nm. Oralig'ida ishlashga imkon beradi. Barcha asboblarda tor polosali yorug'lik filtrlari bilan ta'minlangan, bu filtrlarning spektral tavsifi jadvalda keltirilgan (4.12-rasm).

KFK, FEK-56 va FEK-56M turidagi fotokolorimetrlarning umumiy va optik sxemasi 4.13 hamda 4.14-rasmlarda keltirilgan.

Yorug'lik manbai 1 dan chiqqan yorug'lik oqimi yorug'lik filtrlari 2 dan o'tib, prizma 3 ga tushadi. Unda oqim ikkita-chap va o'ng tarmoqqa bo'linadi. So'ngra parallel oqimlar kyuvetalar 4-4, diafragmalar 5-6 dan o'tib, differensial sxema bo'yicha doimiy tok kuchaytirgichi orqali mikro ampermetrga ulangan fotoelement 7 ga tushadi.



4.12-rasm. Yorug'lik filtrlarining tavsifi



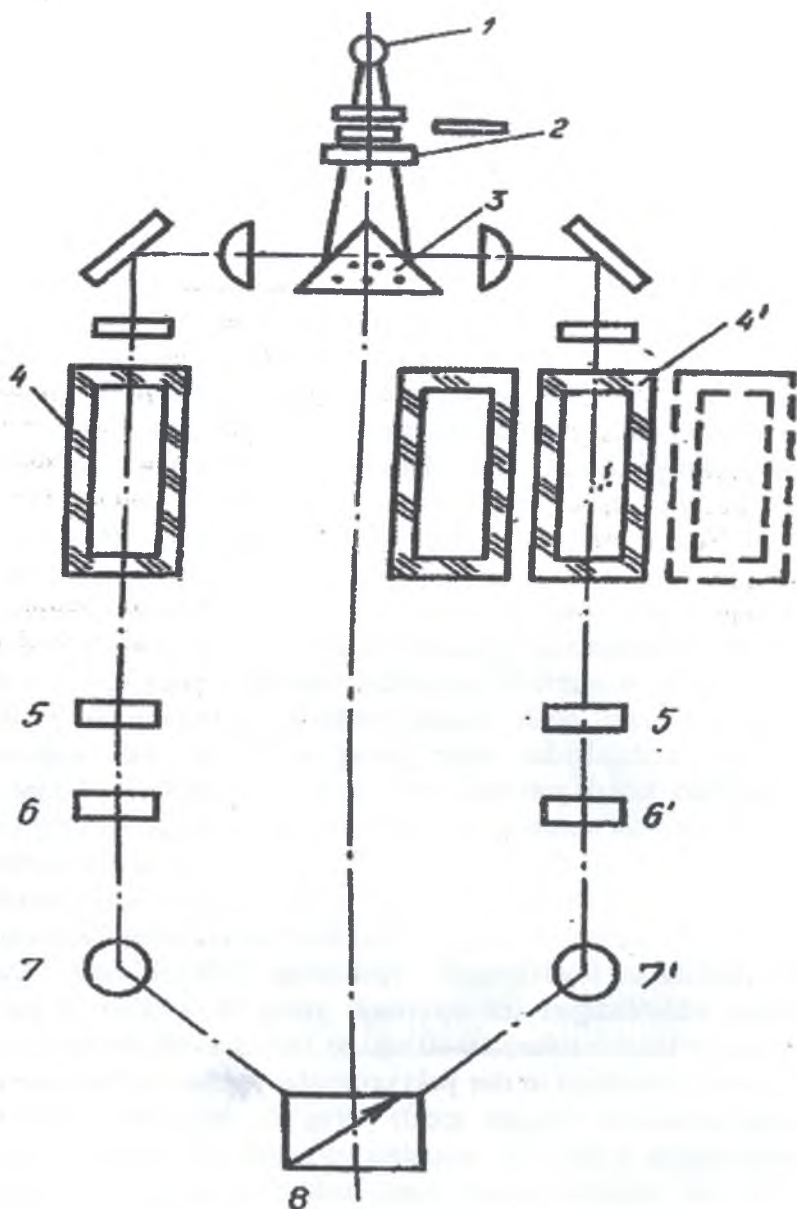
4.13-rasm. FEK-56M fotokalometrnlarning umumiy ko'rinishi va optik sxemasi:

1 – yorug'lik manbai; 2 – yorug'lik filtri; 3 – prizma; 4 – erituvchi yoki taqqoslash erituvchisi solingan klyuveta; 5 – harakatlanuvchi diafragma; 6 – kompensatsiyalash diafragmasi; 7 – fotoelementlar.

O'ngdagi yorug'lik oqimiga ketma-ket erituvchi (yoki taq-qoslash eritmasi) solingan kyuveta 4 ni yoki tekshiriluvchi eritmali kyuveta 4 ni kiritish mumkin. Yorug'likning o'ng oqimida joylashgan surilma diafragma 5 o'zi bilan biriktirilgan baraban aylanganida o'ng foto elementga tushuvchi yorug'lik oqimining qiymatini o'zgartiradi. O'ng tomondagi baraban o'lchovchi, chap tomondagisi esa kompensatsiyalovchi hisoblanadi.

Foto elementlar. Foto-kolorimetriya va spektro-fotometriyada rangli eritmaning yorug'likni yutish darajasi foto elementlar vositasida aniqlanadi. Foto element kolorimetrlanuvchi eritma orqali o'tuvchi yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirib beradi. Foto effekt qonunlariga binoan hosil bo'luvchi foto tokning kuchi foto elementga tushuvchi yorug'likning intensivligiga to'g'ri mutanosibdir: $i = kl$.

Yorug'lik filtrlari. Fotometrik analizning aniqligini va sezgirligini oshirish uchun aralash (oq) nurning yutilishidan emas, balki fotometrlanuvchi rangli eritmaga maksimal yutiluvchi nurlarning yutilishidan foydalanish ayni muddao bo'ladi. Spektrning barcha ko'rinuvchi sohasidan ma'lum to'lqim uzunligidagi nurlarni ajratib olish uchun yorug'lik oqimlarining yo'liga yutuvchi eritmalaridan oldin yorug'lik filtrlari deb ataluvchi yorug'likni tanlab yutuvchi moslamalar joylashtiriladi. Yorug'lik filtrlari kyuveta tomon yo'nalgan yorug'lik oqimi yo'liga joylashtirilgach, asosan rangli eritmaga yutiladigan nurlardan tashqari barcha nurlarni yutadi. Yorug'lik filtrlari sifatida rangli shaffof plyonkalar, shishalar, rangli suyuqliklar va interferensiyon yorug'lik filtrlaridan foydalaniladi. Spektrning 350-750 nm. sohasi uchun ishlatiladigan interferensiyon yorug'lik filtrlari to'plamlarining o'tkazish sohasi 10-40 nm. bo'ladi. Spektro-fotometrlarda nurlanish difraksion to'rlar yoki prizmalar yordamida komponentlariga ajratiladi. Olingan spektr yorug'lik nurlarining faqat tor dastasinigina o'tkazuvchi tirqishga yo'naltiriladi. Prizmani aylantirish yoki tirqishni siljitish orqali spektrning barcha kengligidagi monoxromatik nurlarni ketma-ket o'tkazishga erishiladi.



4.14-rasm. FEK-56M fotokalorimetrlarning optik sxemasi

4.20. FEK-56M asbobida ishlash tartibi

1. Asbobda ta'minlash blogi va cho'g'lanish lampasi ulanidan 15 – 20 minut o'tgach, asbob barqaror ishlash rejimiga o'tgandan keyin o'lchashni boshlash mumkin. Simob lampasi o'lchash boshlanishidan 10 – 15 minut oldin zanjirga ulanadi.

2. Simob lampasini zarurat bo'linaganida ish holatida qoldirish yaramaydi, chunki bunda uning xizmat qilish muddati qisqaradi.

3. Eritmaning yorug'lik o'tkazishi yoki optik zichligi o'lchanadi. O'lchashda kyuvetaning qopqog'i berk bo'ladi. Avvalo asbobning "elektr nol" holati o'rnatiladi. Buning uchun datsa 3 ni burab (4.14-rasm.), parda yordamida yorug'lik oqimining yo'li to'siladi. Tutqich 10 orqali mikro ampermetr ko'rsatkichi "nol-0" holatiga keltiriladi va parda ochiladi. Tutqich 11 vositasida yorug'lik oqimiga tanlangan yorug'lik filtri kiritiladi. Barcha o'lchashlar elektro sxemaning sezgirligi mikro ampermetrning 1 – 3 bo'lmasiga teng keladigan holatda olib boriladi, bunda o'lchov diafragmasi tutqich 6 orqali 1% yorug'lik o'tkazishga moslab ochiladi. (Asbobning sezgirligini o'lchov diafragmasi 1% o'tkazishga moslab ochilganida mikro ampermetr shkalasida ko'rsatgich necha darajada siljishi orqali aniqlanadi). Asbobning ko'rsatilgan sezgirligi tutqichi 9 ni burab o'rnatiladi.

Chapgi yorug'lik oqimiga o'lchashning boshidan oxirigacha erituvchili (yoki taqqoslash eritmasi solingan) kyuveta o'rnatiladi. Agar erituvchi rangsiz bo'lsa, chapdagi foto element yorug'lik oqimining issig'i ta'sirida isishining oldini olish uchun chap yorug'lik oqiniga distillangan suvli kyuveta o'rnatish tavsiya etiladi. O'ng yorug'lik oqimiga tekshirilayotgan eritmali kyuveta o'rnatiladi. O'ng baraban 7 tutqichi 6 ni burab yorug'lik o'tkazish shkalasini 100 bo'limiga qo'yiladi. Chap barabanni (tutqich 8 ni) aylantirib, mikro ampermetr ko'rsatkichi "0"gakeltiriladi. Agarchapbarabanyordamida "0"ga qo'yishning iloji bo'lmasa, unda o'ng yorug'lik oqimiga (yorug'lik darchasiga) asbob komplektidagi susaytirgich "1" yoki "2"ni o'rnatish kerak. So'ngra tutqich 5 ni burab o'ng oqimdagi eritmali kyuveta

erituvchili (yoki taqqoslash eritmali) kyuveta bilan almashtiriladi. Bunda mikro ampermetrning "0"ga o'rnatilgan strelkasi siljiydi. O'ng o'lchov barabanni aylantirish yo'li bilan strelka boshlang'ich "nol" holatga keltiriladi va tekshiriluvchi eritmaning yorug'lik o'tkazishi (optik zichligi) o'ng baraban 7 shkalasi bo'yicha hisoblanadi.

O'lchash jarayonida ro'y berishi mumkin bo'lgan tasodifiy xatolarning oldini olish uchun bittagina o'lchash bilan chegaralanmaslik kerak.

4.21. Eritmadagi modda konsentratsiyasini aniqlash

Quyidagilarga rioya qilish tavsiya etiladi:

1. Yorug'lik filtrini tanlash. Agar tekshirilayotgan eritmaning yutish spektri noina'lum bo'lsa, uning taxminiy ko'rinishi quyidagicha aniqlanadi: Kyuvetani tekshirilayotgan eritma bilan to'ldirib, uning optik zichligi barcha yorug'lik filtrlaridan ketma-ket foydalanib o'lchanadi. Olingan ma'lumotlar asosida $A = f(\lambda)$ bog'lanish grafigi tuziladi. Spektrning optik zichlik uzunligi o'zgarganida kam o'zgaruvchi sohasi tanlanadi.

Maksimal o'tkazish sohasi tekshiriluvchi eritma yutilish spektrining ko'rsatilgan qismiga mos keluvchi yorug'lik filtri tanlab olinadi. Agar bu shartga bir necha yorug'lik filtri mos kelsa ulardan foto elementning sezgirliги yuqoriroq bo'ladigani tanlanadi. Yorug'lik filtrini eritmaning o'lchangan optik zichligining eng katta qiymatiga qarab ham tanlash mumkin.

2. Kyuveta tanlash o'lchanuvchi optik zichliklarning optimal diapazoniga bog'liq. FEK-56M asbobida quyidagi kyuvetalar to'plami bo'ladi:

Mikro kyuvetaning ishchi uzunligi, 50.30.20.10. 5.3.1. mm

Kyuvetaning hajmi, 20.14. 9. 5.2, 3.1, 4. 0, 5. ml

KONSENTRATSIYANI ANIQLASH USULINI TANLASH

4.22. Fotometrik o'lchashlar bo'yicha miqdoriy analiz

Fotometrik titrlashda ham yuqorida qarab chiqilgan reaksiyalarga o'xshash reaksiyalar ishlatiladi. Bu usul nur yutadigan moddalarni aniqlash davomida titrlashning oxirgi nuqtasini topishga asoslangan. Fotometrik titrlashda boshqa fotometrik aniqlashlarda qo'llaniladigan barcha reaksiyalarni ham ishlatib bo'lmaydi. Bu eng avvalo, nur yutadigan moddaning barqarorligi bilan bog'liq. Masalan, komplekslanish reaksiyalaridan foydalanilayotgan bo'lsa, temirni natriy salitsilatokikselenol sarig'i bilan titrlash mumkin bo'lgani holda, rodanid yoki xlorid bilan titrlab bo'lmaydi, chunki rodanidli va xloridli komplekslar beqarordir.

Fotometrik titrlash

- 1) tekshiriladigan birikma rangli bo'lganda;
- 2) reaksiya davomida rangli birikma hosil bo'lganda;
- 3) indikatorning rangi sekin o'zgarganda amalga oshirilishi mumkin.

Fotometrik titrlashi indikator ishtirokida yoki indicatorsiz amalga oshirilishi mumkin. Rangsiz eritmalarini aniqlashda rangli yoki rang hosil qiluvchi indikatoridan foydalaniladi. Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha optik zichlik o'zgarmaydi, undan keyin yo ortadi, yo kamayadi. Indicatorsiz titrlashni amalga oshirish uchun tekshiriladigan modda yoki reaksiya mahsuloti o'z xarakteristik yo'lagiga ega bo'lishi kerak.

4.23. Fotometrik titrlash

Fotometrik titrlash usulida ekvivalentlik nuqtasi fotometrik o'lchashlar yordamida aniqlanadi. Bunday titrlash davomida reaksiya komponentlaridan birining – aniqlanuvchi modda, titrant yoki reaksiya mahsulotining yorug'lik yutishi o'lchanadi. Titrlash vaqtida aniqlanuvchi modda titrant yoki reaksiya mahsulotining

konsentratsiyalari o'zgargani sababli titrlanuvchi eritmada yorug'lik yutishining o'zgarishi kuzatiladi. Ekvivalentlik nuqtasi grafik usulda topiladi. Buning uchun titrlab bo'linmagan eritmani tavsiflovchi bir necha nuqta va o'ta titrlangan eritma uchun bir necha nuqtaga ega bo'lish kifoyadir.

Yorug'lik yutilishining titrant hajmiga bog'liqlik grafigini tuzib, titrlash egri chizig'idagi egilish nuqtasi, ya'ni ekvivalentlik nuqtasi aniqlanadi. Optik zichlikning o'zgarishi reaksiyaning yutuvchi komponentiga bog'liq ravishda turlicha bo'ladi. Fotometrik titrlash egri chiziqlarining eng ko'p uchraydiganlarini ko'rib chiqamiz.

1. Tekshirilayotgan moddaning yutishi bo'yicha (4.15-rasm, a)

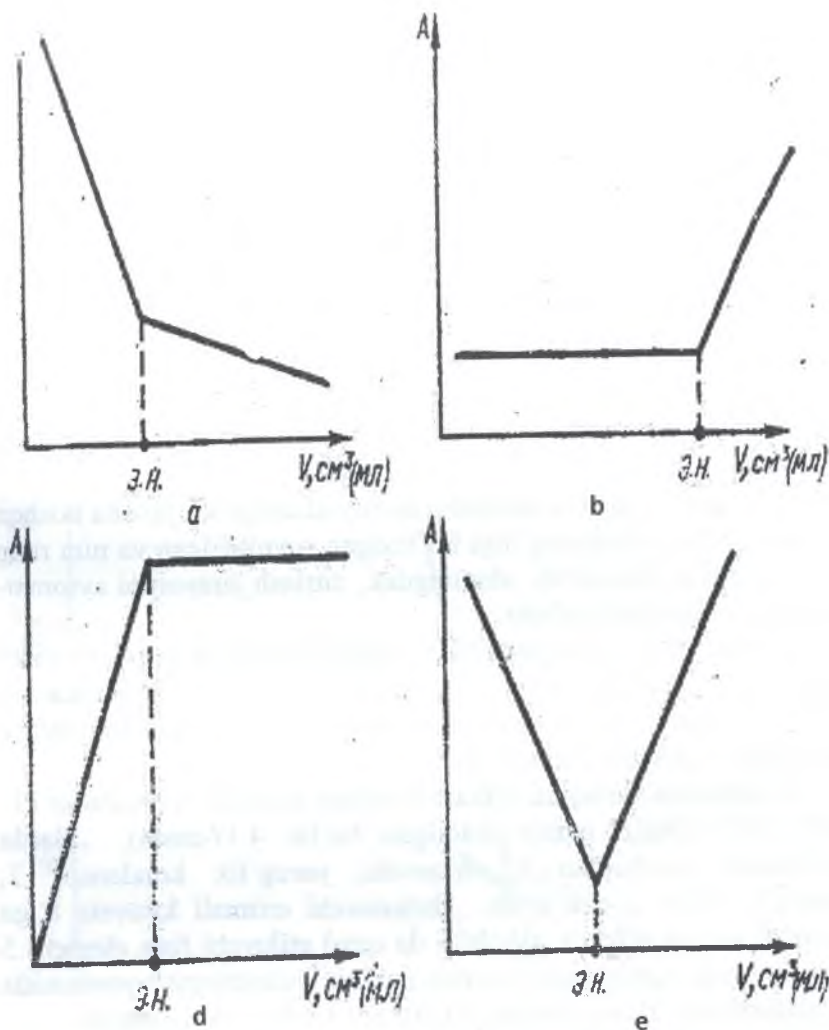
Titrlash davom etgan sari modda konsentratsiyasi kamayib boradi va ekvivalentlik nuqtasida minimumiga yetadi. Eritmaning yorug'lik yutishi ham kamayib borib, ekvivalentlik nuqtasida minimumiga yetadi, so'ngra o'zgarmay qoladi (yoki suyulish natijasida ozgina kamayadi). Titrlash egri chizig'ining egilish nuqtasi ekvivalentlik nuqtasidir. Egilishda eritmaning yutishi bir tekisda o'zgarishi mumkinligi sababli titrlash egri chizig'ining to'g'ri qismlarini kesishguncha davom ettirib ekvivalentlik nuqtasi topiladi.

2. Titrantning yutishi bo'yicha (4.15-rasm, b).

Titrant modda reaksiyaga kirishayotganida u eritmada ortiqcha bo'lmaydi va eritmaning yorug'lik yutishi o'zgarmaydi. Ekvivalentlik nuqtasiga yetgandan keyin eritmada titrantning ortiqchasi paydo bo'ladi, titrlash davom ettirilgani sari uning konsentratsiyasi ortib boradi, tegishlicha yorug'lik yutilishi ham ortib boradi.

3. Reaksiya mahsulotining yutishi bo'yicha (4.15-rasm, d).

Titrlash davom etgan sari reaksiya mahsulotining konsentratsiyasi va, demak, eritmaning nur yutishi ham ortib boradi. Ekvivalentlik nuqtasiga yetgandan keyin reaksiya mahsuloti hosil bo'lishi to'xtatilganligi sababli eritmaning nur yutishi o'zgarmay qoladi.



4.15-rasm. Fotometrik titrlash egri chiziqlari

4. Tekshirilayotgan moddaning va titrantning nur yutishi bo'yicha (4.15-rasm, e).

Ekvivalentlik nuqtasiga yetguncha modda konsentratsiyasi kamayganligi sababli eritmaning nur yutishi ham kamayib boradi.

Ekvivalentlik nuqtasiga yetgandan keyin esa titrantning konsentratsiyasi ortib borishi tufayli eritmaning nur yutishi ham ortadi. Fotometrik titrlashda ekvivalentlik nuqtasida titrantning hajmi grafik usulda (4.16-rasm) titrlash egri chizig'i to'g'ri chiziqlarining kesishish nuqtasi (titrant hajmi V_7 -ga mos keluvchi) bo'yicha yoki titrlash egri chizig'ining ekvivalentlik nuqtasidan oldingi va keyingi to'g'ri qismlarini ifodalaydigan ikkita tenglamalar sistemasi yordamida aniqlanadi.

Suyultirilgan yoki nim rang eritmalarni titrlashda titrlash egri chizig'i keskin minimumga ega bo'lmaydi. Bunday sistemalarda ekvivalentlik nuqtasini topish uchun murakkabroq tuzilishdagi grafiklardan foydalanishga yoki maxsus matematik yo'l bilan ishlab chiqishga to'g'ri keladi.

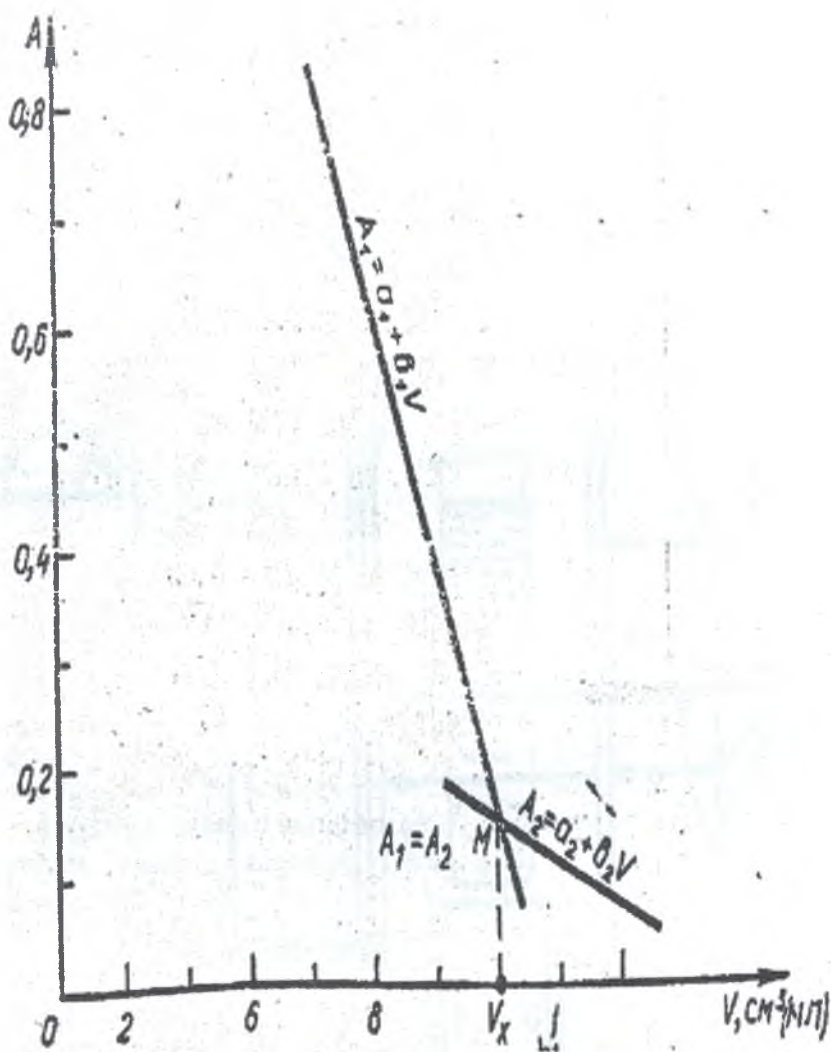
Fotometrik titrlash usulining asosiy afzalligi ko'pincha boshqa usullar bilan titrlashning iloji bo'lmagan suyultirilgan va nim rang eritmalarni analiz qilish, shuningdek, titrlash jarayonini avtomatlashtirish mumkinligidadir.

Titrant hajmini bilgan holda eritma konsentratsiyasi hisoblab topiladi. Ishlatilgan asbobning turiga qarab titrlash fotometrik titrlash (foto elektro-kolorimetrd) bilan spektro-fotometrik titrlashga (spektro-fotometrd) ajratiladi.

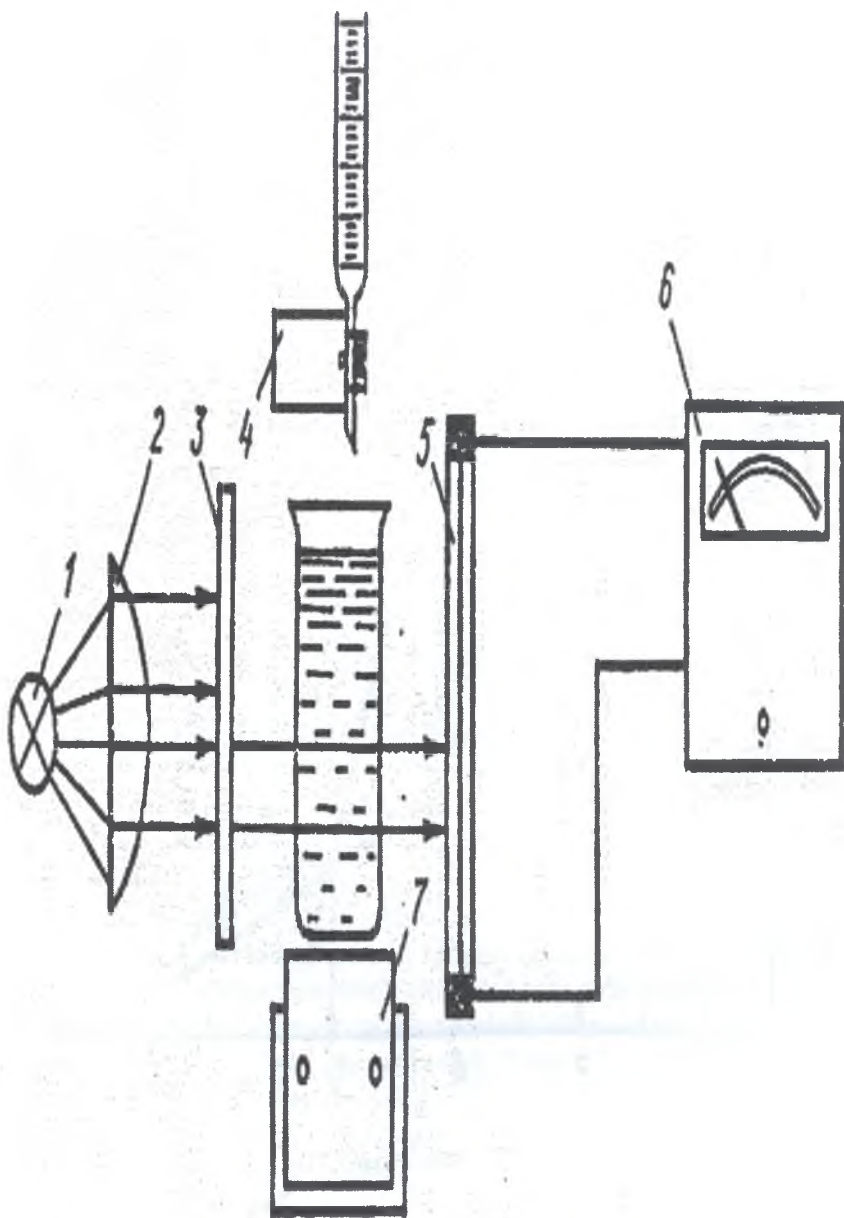
Fotometrik titrlashni o'tkazish uchun maxsus titrlovchilar (T-107, FET-UNIIZ ishlab chiqilgan bo'lib 4.17-rasm), ularda nurlanish manbaidan 1 chiquvchi yorug'lik kondensor 2, yorug'lik filtri 3 dan o'tib, titrlanuvchi eritmali kyuveta 8 ga tushadi va tok o'lchov asbobi 6 da qayd etiluvchi foto element 5 da to'xtaydi. Kyuvetadagi eritma magnit aralashtirgich yordamida aralashtiriladi. Eritma avtomatik titrlash bloki 4 da titrlanadi.

Fotometrik usul eritmada kompleks birikmalarning tarkibi va barqarorligini tekshirishga imkon beradi. Fotometrik o'lchashlarning soddaligi va yetarli darajada aniqligi tufayli fotometrik usullardan eritmada sodir bo'luvchi reaksiyalarni, ayniqsa rangli reaksiyalarni tadqiq qilishda keng foydalaniladi.

Kompleks birikmalarning tarkibini aniqlashning juda ko'p usullari ishlab chiqilgan. Ko'p ishlatiluvchi tarkibiy izomolyar seriyalar usulini ko'rib chiqaylik.



4.16-rasm



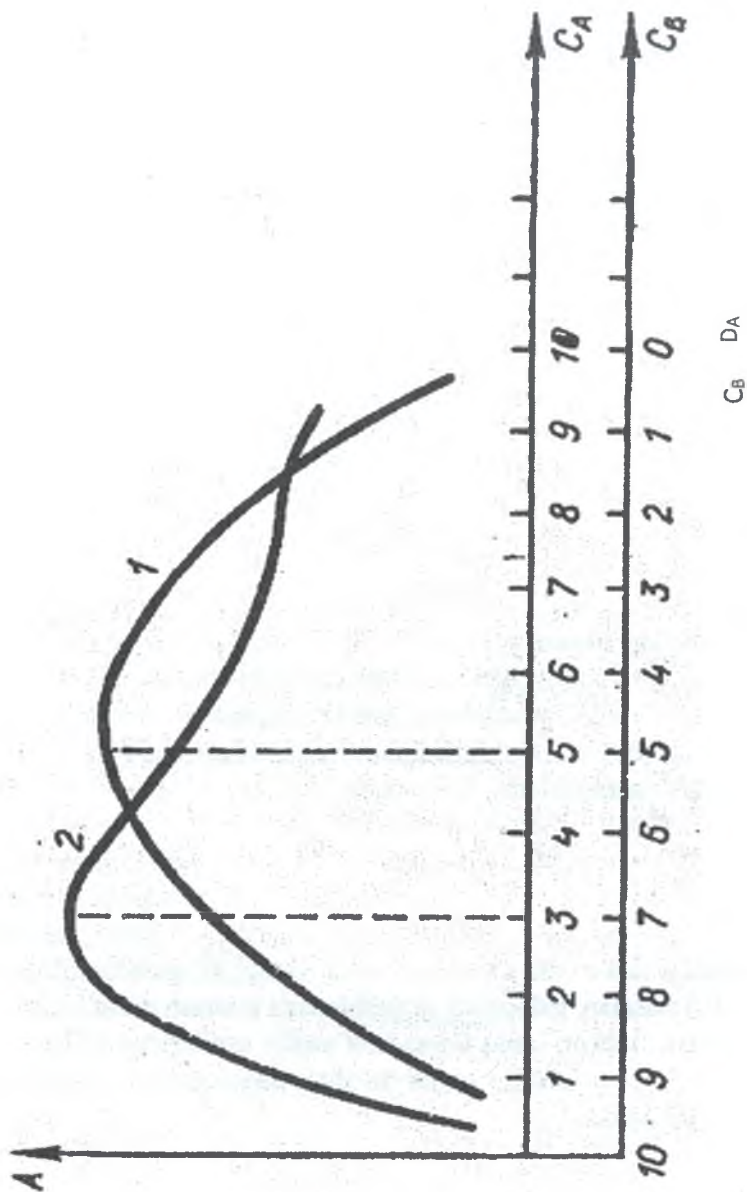
4.17-rasm. Fotometrik titrlash sxemasi

Bu usuldan foydalanilganda eritmalar seriyasi tayyorlanadi. Ularda markaziy atom konsentratsiyasining ligand konsentratsiyasiga nisbati ($C_n:C_1$) 9:1 dan 1:9 gacha o'zgaradi, yig'indi konsentratsiya ($C_A + C_1$) esa barcha eritmalarda bir xil bo'lib qoladi (izomolyar seriyalar). So'ngra eritmalarining optik zichligi o'lchanadi va optik zichlikning konsentratsiyalar nisbati ($C_n:C_1$) ga bog'liqlik grafigi tuziladi. Bu grafikdagi maksimum kompleks tarkibini ifodalaydi (4.18-rasm). Yutish maksimumi nisbat 5:5=1:1 bo'lganida (1-egri chiziq) va nisbat 3:7 bo'lganida (2-egri chiziq) kuzatiladi.

Amalda ishlatilishi. Analizning fotometrik va spektrofotometrik usullari D. I. Mendeleyevning davriy jadvalidagi 50 dan ortiq elementni, asosan metallarni aniqlashda ishlatiladi. Absorbsion spektroskopiya usullarida rudalar minerallar va boshqa tabiiy obyektlar boyituvchi va gidro metallurgiya, elektronika, kimyo va boshqa tarmoqlarida, tibbiyotda, biologiyada juda samarali foydalaniladi. Ular atrof-muhitning ifloslanganlik darajasini nazorat qilishda ham katta ahamiyatga ega.

Usulning umumiy tavsifi. Absorbsion spektroskopiya usullari yuqori sezgir, tanlovchan va yetarli darajada aniqligi tufayti ko'p va kam miqdordagi moddalarni analiz qilishda, ayniqsa 10^{-5} — 10^{-6} %miqdordagi qo'shimchalarni aniqlashda ahamiyati kattadir. Murakkab namunalarni kimyoviy yo'l bilan tarkibiy qismlarga oldindan ajratmay turib elementlarni aniqlashga imkon beruvchi ko'pchilik fotometrik usullar tanlovchanligi tufayli ham muhim ahamiyatga ega. Bunda bitta elementni 15-20 ta begona elementlar ishtirokida aniqlash mumkin. Shuningdek, bitta aralashma tarkibidagi uch-to'rtta elementni bitta reaktiv ta'sirida aniqlasa ham bo'ladi. (masalan, galogenlar aralashmasini kumush nitrat ta'sirida).

Oddiy, tezkor, aniq fotometrik analiz usullaridan ishlab chiqarishni nazorat qilishda, zavod va ilmiy-tadqiqot laboratoriyalarida keng foydalaniladi.



4.18-rasm. Optik zichlikning konsentratsiyalar nisbatiga bog'liqligi

4.24. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Absorbsion spektroskopiya analiz usuli: kolorimetriya, foto-kolorimetriya va spektro-fotometriya nimaga asoslangan?
2. Nur yutilishining asosiy qonunini ta'riflab bering. U qanday tenglama bilan ifodalanadi?
3. Yutilish spektri deb nimaga aytiladi va uni qanday koordinatalarda ifodalash mumkin?
4. Yutilish spektri balandligining maksimumi nima bilan xarakterlanadi?
5. O'tkazuvchanlik koeffitsiyenti va optik zichlik deb nimaga aytiladi?
6. Molyar yutilish koeffitsiyentiga qanday omillar ta'sir qiladi?
7. Spektro-fotometriya qanday xususiyatlarga ega?
8. To'liq uzunligi va yorug'lik filtri qanday tanlanadi?
9. Foto elementlarning asosiy xarakteristikasini aytib bering.
10. Stoletov qonunini ta'riflab bering.
11. Berkutiladigan qavatli fotoelementning ishlash prinsipi qanday?
12. Qanday spektr oralig'ida nur manbai sifatida nikol prizmasi, vodorod lampasi, simob lampasidan foydalaniladi?
14. Quyidagi monoxromatlarning afzalliklari va kamchiliklarini bir-biriga solishtiring: yorug'lik filtri, prizma, difraksion panjara.
15. Absorbsion spektroskopiya asboblarning optik detallari qanday materialdan tayyorlanadi?
16. Nol eritma yoki taqqoslash eritmasi deganda nimani tushunasiz?
17. Fotometrik analizda moddalarning konsentratsiyasini qanday usullar bilan aniqlash mumkin?
18. Fotometrik usulda bitta standart eritma yordamida moddaning konsentratsiyasi qanday aniqlanadi?
19. Darajalangan grafik usulining mohiyati va xususiyati qanday?
20. Qo'shish usulining mohiyati qanday? Bu usul bilan moddalarning konsentratsiyasini aniqlashda foydalaniladigan xisoblash formulasini keltirib chiqaring.

21. Differensial spektroskopiya usulidan qanday hollarda foydalaniladi va u qanday xususiyatga ega?
22. Rangdor aralashma moddalarni ajratmasdan fotometrik aniqlash nimaga asoslangan?
23. Fotometrik analiz uchun rangdor eritmalar olishda qanday tipdagi kimyoviy reaksiyalardan foydalaniladi?
24. Foto elektro-kolorimetr va spektro-fotometrning ishlash prinsipi nimaga asoslangan?
25. Ko'zga ko'rinadigan, ultrabinafsha va infraqizil sohadagi spektrlar uchun fotometrik asboblarni aytib bering.
26. Foto elektro-kolorimetr FEK-56M ning prinsipial sxemasini chizing.
27. Foto elektro-kolorimetr FEK-56M asbobni ishga tayyorlash nimadan iborat va qanday tartibda ishlatiladi?
28. Fotometrik analiz usullari qayerlarda qo'llaniladi?

4.25. Fotokolorimetriya

Analiz usulidan test savollari.

1. Fotokolorimetriya qanday eritmalarini o'rganadi?
 - A) Loyqa
 - B) Emulsiya va suspenziya
 - V) Rangli
 - G) Rangli va shaffof
2. Fotokolorimetriya qanday nur intensivligini o'rganadi?
 - A) Tushayotgan nur intensivligini
 - B) Taralgan nur intensivligini
 - V) Yutilgan nur intensivligini
 - G) O'tgan nur intensivligini
3. Nur yutilish asosiy qonuni kim tomonidan ochilgan?
 - A) Buger
 - B) Buger-Lambert
 - V) Ber
 - G) Buger-Lambert-Ber
4. O'tgan nur intensivligini qanday faktorlarga bog'liqligi Buger va Lambert tomonidan o'rganilgan?
 - A) Eritma konsentratsiyasiga
 - B) Idish qalinligiga
 - V) Tushayotgan nur to'liq uzunligiga
 - G) Modda tabiatiga
5. Fotokolorimetriya usulida nur yutilishi asosiy qonuni qanday matematik ko'rinishga ega?
 - A) $J_t = J_o * L^{-KL}$
 - B) $J_t = J_o * 10L^{-ECL}$
 - V) $J_t = J_o * LK^{CL}$
 - G) $J_t = J_o * L^{-KC}$

6. Optik zichlik tenglamasi qanday ko'rinishga ega?

A) $D=KC$

B) $D=YEKC$

V) $YE=D/CL$

G) $D=CL$

7. Fotokolorimetrik analizda qanday reaksiya qo'llaniladi?

A) Neytrallanish

B) Kompleks hosil qilish

V) Cho'ktirish

G) Oksidlash-qaytarilish

8. Qanday kompleks hosil qiluvchilar fotokolorimetriyada qo'llaniladi?

A) Organik

B) Noorganik

V) Organik va noorganik

G) Sintetik

9. Organik kompleks hosil qiluvchini yutug'i?

A) Tezligi yuqori

B) Aniqligi yuqori

V) Sezgirligi yuqori

G) Sezgirligi va tanlovchanligi yuqori

10. Organik kompleks hosil qiluvchilarning kamchiligi?

A) Sezgirligi past

B) Kamyob va qimmatbaho

V) Sezgirligi o'rta

G) Aniqligi past

11. Fotokolorimetriyada qanday kerakli svetofiltrlar tanlanadi?

A) Sveto-filtrnomeriga qarab

B) Nur yutishining maksimumiga qarab

V) Nur yutishning minimumiga qarab

G) Sveto-filtr rangiga qarab

12. Fotokolorimetriyada qanday usullar bilan konsentratsiya aniqlanadi?

- A) Standart usuli
- B) Darajali grafik usuli
- V) Qo‘shimchalar usuli
- G) Yuqorida keltirilgan hamma usullar

13. Modda konsentratsiyasini aniqlashda keltirilgan usullardan qaysi birining aniqligi yuqori?

- A) Darajali grafik usuli
- B) Standart seriyalar usuli
- V) Qo‘shimchalar usuli
- G) Standart usuli

14. Molyar yutilish koeffitsiyentining, fizik mohiyati nimadan iborat?

- A) 1 Hz eritmaning 1 mm idish qalinligidagi optik zichligi
- B) 1 % eritmaning 1sm idish qalinligidagi optik zichligi
- V) 1 M eritmaning 1 sm idish qalinligidagi optik zichligi
- G) 1 molyar eritmaning optik zichligi

15. Molyar yutilish koeffitsiyenti nimani bildiradi?

- A) Usulning aniqligini
- B) Sezgirligini
- V) Usulni tanlovchanligini
- G) Usulni tezligini

16. Spektrofotometriyani fotokolorimetriyadan afzalligi nimadan iborat?

- A) Aniqligi yuqori
- B) Tanlovchanligi yuqori
- V) Sezgirligi va tanlovchanligi yuqori
- G) Sezgirligi yuqori

17. Darajali grafik usulini kamchiligi nimadan iborat?

- A) Hisoblash murakkab

- B) Ko'p vaqt talab qiladi
- V) Sezgirligi past
- G) Aniqligi past

18. Fotokolorimetriyada svetofiltr vazifasi nimadan iborat?

- A) Aniq bitta to'liq uzunligidagi nurni o'tkazadi
- B) Ma'lum diapazon to'liq uzunligidagi nurlarni o'tkazadi
- V) Monoxromatik nurlarni o'tkazadi
- G) Hamma nurlarni o'tkazadi

19. Foto elementlarni vazifasi nimadan iborat?

- A) Fototokni o'lchaydi
- B) Optik zichlikni o'lchaydi
- V) Yorug'lik energiyasini elektr energiyasiga aylantirib beradi

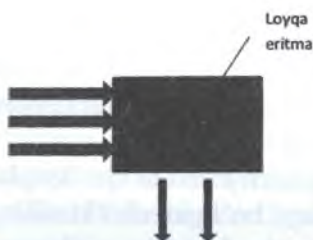
20. Fotometriyada standart usulining kamchiligi nimadan iborat?

- A) Tasodifiy xatolar bo'lishi mumkin
- B) Sistematik xatolar bo'lishi mumkin
- V) Qo'pol xatolar bo'lishi mumkin
- G) Keltirilgan hamma xatolar bo'lishi mumkin

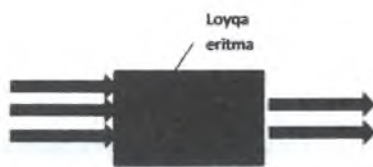
BOSHQA FIZIK VA FIZIK KIMYOVIY ANALIZ USULLARI

5. Nefelometriya va turbidimetriya

Nefelometrik va turbidimetrik analiz usullari suspenziyalar, emulsiyalar, turli muallaq zarrachali suyuqliklar (osmalar) va boshqa, loyqa muhitlarni analiz qilishda ishlatiladi. Bunday muhitdan o'tgan yorug'lik dastasining intensivligi nurning muallaq holdagi zarrachalar bilan to'qnashuvi natijasida sochilishi va boshqa jarayonlar evaziga kamayadi.



*5-rasm Nefelometrik
aniqlashda nur
dastasining o'tishi*



*5.1-rasm Turbidimetrik
aniqlashda nur dastasining
o'tishi*

Nefelometrik va turbidimetrik analiz usullarini amalga oshirish uchun tekshiriladigan modda muallaq holdagi kam eriydigan birikmaga aylantiriladi. Shu muallaq zarrachalardan sochilgan nur intensivligini o'lchashga asoslangan usulga *nefelometriya*, muallaq zarrachalardan o'tgan nur dastasi intensivligining kamayishini o'lchashga asoslangan usul *turbidimetriya* deb yuritiladi. Bu usullarda nur dastasining intensivligi o'zgarib, uning spektral xarakteristikalarini o'zgarishsiz qoladi.

Bu usullar cho'kmaydigan muallaq zarrachalar hosil qiladigan moddalarning kam miqdorlarini aniqlash uchun qo'llaniladi (5.1 – rasmga qarang).

Analizning nefelometrik usuli suspenziyalarning eritmadagi zarrachalari tarqatgan yorug'lik intensivligini o'lchashga asoslangan. Turbidimetrik analiz usuli esa shu muhitdan o'tgan yorug'lik intensivligini o'lchashga asoslangan.

Turbidimetrik va nefelometrik analiz usullarini amalga oshirish uchun aniqlanuvchi element yoki aniqlanuvchi modda ionlari kam eriydigan birikma holiga o'tkaziladi, bu birikma cho'kma hosil bo'lishining boshlang'ich davrida nisbiy barqaror dispers sistema hosil qilishi kerak. Bu shartlarga SO_4^{2-} bilan V^{2+} , SI^- bilan Ag^+ , $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ bilan S^{2+} orasidagi va boshqa reaksiyalar javob beradi. Boshlang'ich eritma yangi qattiq fazaga nisbatan o'ta to'yingan bo'lib qolganida, ya'ni quyidagi tenglamadagi shart bajarilganda cho'kma hosil bo'ladi:

$$[\text{M}^+][\text{A}^-] > E_{\text{KMA}}$$

Bu yerda $[\text{M}^+]$ va $[\text{A}^-]$ eritmadagi ionlar konsentratsiyasi E_{Kma} birikmaning eruvchanlik ko'paytmasi.

Analitik maqsadlar uchun suvda eng kam eruvchi cho'kmalar qulaydir. Miqdoriy aniqlash uchun qulay bo'lgan cho'kmaning hosil bo'lishi ko'p jihatdan uni cho'ktirish sharoitiga — temperaturaga, reaksiyaga kirishuvchi moddalarning konsentratsiyalariga, rN ga, reaktivni qo'shish tezligiga va boshqalarga bog'liq bo'ladi.

Kristallanish jarayonlarida induksion davr bo'ladi — bu reagentlar aralashtirilishidan to ko'zga ko'rinuvchi cho'kma hosil bo'lishigacha o'tgan vaqtdir. Induksion davrni reagentlarning boshlang'ich konsentratsiyalari bilan bog'lovchi empirik (tajriba yo'li bilan topilgan) tenglama bor:

$$t_i C^n_0 = K$$

Bu yerda: t_i induksion davr; S^p_{σ} — aralashtirib bo'lingan paytdagi boshlang'ich konsentratsiya; n va K — empirik konstantalar.

Induksion davrning davomiyligi reagentlarni aralashtirish usuliga, ularning tozaligiga, eritmaning o'ta to'yinish darajasiga bog'liq bo'lib, kuzatish usuliga bog'liq emas. O'ta to'yinishning kritik darajasi quyidagi nisbat orqali aniqlanadi:

$$\eta = a_{A^-} - a_{m+1} EK_{MA} \approx [A^-] \cdot [M^+] / EK_{MA}$$

Bu yerda EK_{MA} — aktivliklar ko'paytmasi.

Ma'lumki, kristallanishda sistemada avval yangi qattiq fazaning juda mayda zarrachalari kurtaklari paydo bo'ladi, so'ngra kristallar o'sa boradi. Kristall kurtaklari hosil bo'lishining hozirgi zamon termodinamikasi nazariyasiga binoan atrofdan ajratilgan sistema holatining har qanday pirovard o'zgarishi (energiyasi o'zgarmaganida) uning entropiyasini o'zgartirmasa (yoki kamaytirs) bo'nday sistema mutlaq barqaror bo'ladi. Agar holatning ba'zi pirovard o'zgarishlari natijasida entropiya ortsa sistema nisbiy barqaror (metastabil) bo'ladi. Metastabil sistemaga o'ta to'yingan eritma misol bo'la oladi, chunki kristallanishda uning entropiyasi pirovard qiymatga oshadi.

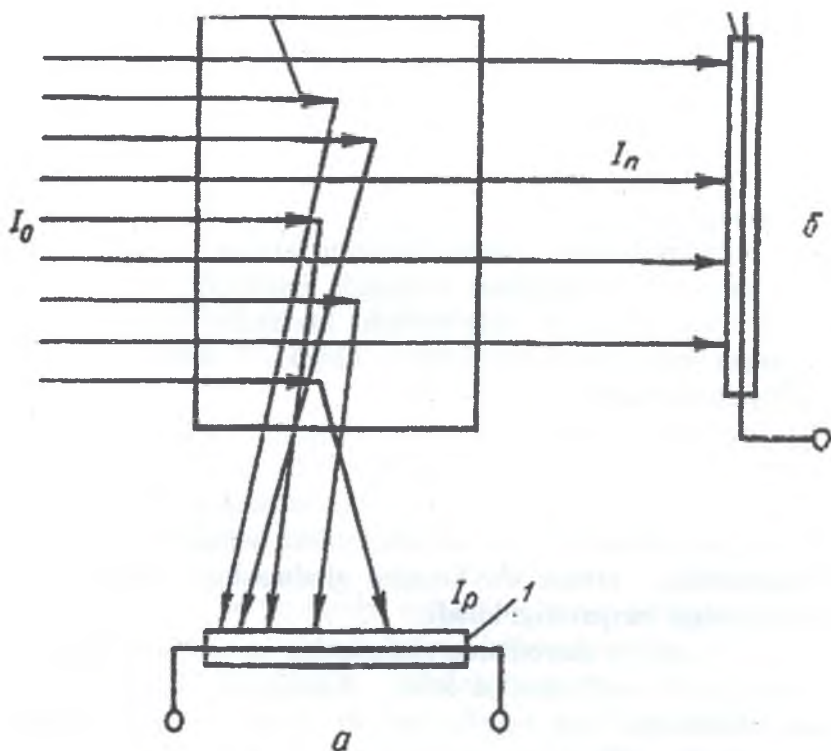
Turbidimetriyada dispers sistema agregativ barqaror bo'lishi zarur. Dispers sistemaning barqarorligi deyilganda uning xossalariining vaqd o'tishi bilano'zgarmasligi tushuniladi, bunga birinchi navbatda dispersligi va zarrachalarning hajmda taqsimlanishi o'zgarmasligi, eritma cho'kmadan ajralmasligi, zarrachalararo ta'sirlanishga barqarorligi kiradi.

Real (amaliy) sharoitlarda sistemaning agregativ barqarorligi termodinamik omillargagina emas, shuningdek, kinetik xususiyatli sabablarga ham bog'liq bo'ladi. Bularga zarrachalarning to'qnashishi, diffuziya, elektrostatik o'zaro ta'sir, fazalar chegarasida qo'sh elektr qavati hosil bo'lishi va boshqalar kiradi. Amaliyotda fazalararo ta'sirni boshlang'ich eritmaga kuchli elektrolitlar qo'shish orqali bartaraf etiladi, koagulyatsiya tezligi esa muhit qovushqoqligini oshirish evaziga pasaytiriladi.

Kam eruvchan moddaning hosil bo'lish paytidagi muallaq zarrachali eritmasidan iborat bo'lgan geterogen dispers sistemadan yorug'lik o'tganida uning dispers faza zarrachalari tomonidan yoyilishi va yutilishi natijasida yorug'lik oqimining intensivligi pasayadi:

$$I_0 = I_{yu} + I_{yo} + I$$

bu yerda: I_0 , I_{yu} , I_{yo} , I – tegishli tushuvchi, yutiluvchi, yoyiluvchi va o'tuvchi yorug'lik oqimlarining intensivligi.



5.2-rasm. Nefelometrik va turbidimetrik analiz asboblari sxemasi:

a – nefelometrik o'lchashlar; b – turbidimetrik o'lchashlar;

1 va 2 – fotoelementlar; 3 – kyuveta.

Yoyilgan nur intensivligi I_{y0} zarrachalarning o'lchamlariga va soniga yoki modda miqdoriga mutanosib bo'ladi:

$$I_{y0} = k \cdot S$$

bunda S – konsentratsiya: k – empirik konstanta. Nefelometriya yordamida suvda erimaydigan, lekin barqaror suspenziyalar hosil qiluvchi moddalarning konsentratsiyalari o'lchanadi. Bu usullar faqat kam eriydigan muallaq zarrachalar (cho'kma emas) hosil bo'lgandagina quyidagicha ta'svirlanish mumkin:

$$\frac{I_s}{I_0} = \frac{n_1^2 - n^2}{n^2} - \frac{NV^2}{\lambda^2 r^2 (1 + \cos^2 \beta)}$$

Bu yerda I_s – sochilgan nur dastasi intensivligi, I_0 – loyqa eritmaga tushgan nur dastasining intensivligi, n_1 – muallaq zarrachalarning sindirish koeffitsiyenti; n – muhitning sindirish koeffitsiyenti, n – berilgan hajmdagi zarrachal soni, V – yorug'lik sochayotgan sharsimon zarrachaning hajmi, λ – to'lqin uzunligi, r – kuzatuvchigacha yoki fotoelementgacha bo'lgan masofa, β – tushayotgan va sochilgan nur dastalari orasidagi burchak.

Tenglamadan ko'rinishicha, nurni sochadigan zarrachalarning hajmi katta ahamiyatga ega. Shunig uchun ham aniqlanadigan modda va standartning muallaq zarracharini hosil qilish sharoiti bir xil bo'lishi kerak.

Demak yozish mumkin:

Bu asosida

$$I_s = I_0 \left[\frac{n_1^2 - n_2^2}{n_2^2} - \frac{NV^2}{\lambda^2 \cdot r^2} (1 + \cos^2 \beta) \right]$$

bunda n_1 va n_2 tegishlicha zarrachalar va muhitning nurni sindirish ko'rsatkichi, N – nurni yoyuvchi zarrachalarning umumiy soni; v – ayni zarrachaning hajmi, tushuvchi yorug'lik to'lqin

uzunligi, λ — yoyilgan nurni qabul qiluvchi moslamagacha bo'lgan masofa; β — tushuvchi va tarqaluvchi nurlar orasidagi burchak.

Diametrlari o'nlab nanometrlarda o'lchanuvchi yirik zarrachalar ishtirokida Reley qonuniga bo'ysunish buziladi. Ammo bu zarrachalar ishlashda qiyinchilik tug'dirmaydi, chunki intensivlikning konsentratsiyaga bog'liqligi darajalash grafigi yordamida aniqlanadi. Berilgan sistemani tekshirishda sindirish ko'rsatkichlari η_1 va η_2 o'zgarmas kattalik bo'lib qolaveradi, r va β qiymatlari esa asbobning tuzilishiga bog'liq bo'ladi va ular ham o'zgarmaydi. Bu holda Reley tenglamasi quyidagicha o'zgaradi:

$$I_{\varepsilon} = K I_0 \frac{\lambda_0^2}{\lambda^4}$$

K — mutanosiblik koeffitsiyenti.

Ushbu tenglamadan yoyilgan nur oqimining intensivligi dispers zarrachalar miqdoriga, ya'ni aniqlanuvchi inodda konsentratsiyasiga mutanosib, degan xulosa kelib chiqadi. Yoyilgan nur oqimining intensivligiga zarrachalarning miqdoridan tashqari ularning o'lchamlari ham ta'sir ko'rsatadi. $1/\lambda^4$ yoyilgan yorug'lik intensivligi to'liq uzunligining qisqarishi natijasida tez ortib borishini ko'rsatadi. Agar tekshirilayotgan suspenziyaga oq nur tushirilsa qisqa to'liqlar ancha ko'proq tarqalishi natijasida tarqalgan yorug'lik zangori bo'lib ko'rinadi, o'tuvchi yorug'lik esa qizg'ish tusga ega bo'ladi.

Turbidimetriya dispers sistemadan o'tgan yorug'lik oqimining intensivligi I ni o'lchashga asoslangan. Turbidimetrik aniqlashlarda o'tuvchi yorug'lik oqimining intensivligini quyidagi tenglama yordamida topish mumkin:

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

bunda: I_0 , I — tegishli suspenziyaga tushuvchi va undan o'tuvchi yorug'lik oqimining intensivliklari.

Agar suspenziyadagi yutuvchi zarrachalar konsentratsiyasini S , zarrachalarning o'rtacha diametrini d , suspenziyaning tabiatiga va o'lchash usuliga bog'liq, konstantalarni K hamda α , to'liq uzunligini λ , bilan belgilasak, d , λ , K , va α kattaliklar o'zgarmas bo'lganda quyidagini olamiz:

$$\lg \frac{I_0}{I} = K l \cdot C$$

Shunday qilib, turbidimetriya asosiy tenglamasining ko'rinishi Buger-Lambert-Ber tenglamasiga o'xshash bo'ladi:

$$I = I_0 \cdot 10^{-K l C}$$

K — molyar loyqalik koeffitsiyenti.

Tushuvchi yorug'liq intensivligining tarqalgan yorug'lik intensivligiga nisbati muallaq zarrachalarning konsentratsiyasiga mutanosib bo'ladi: $I/I_0 = K' C$ ni logarifmlagandan keyin

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

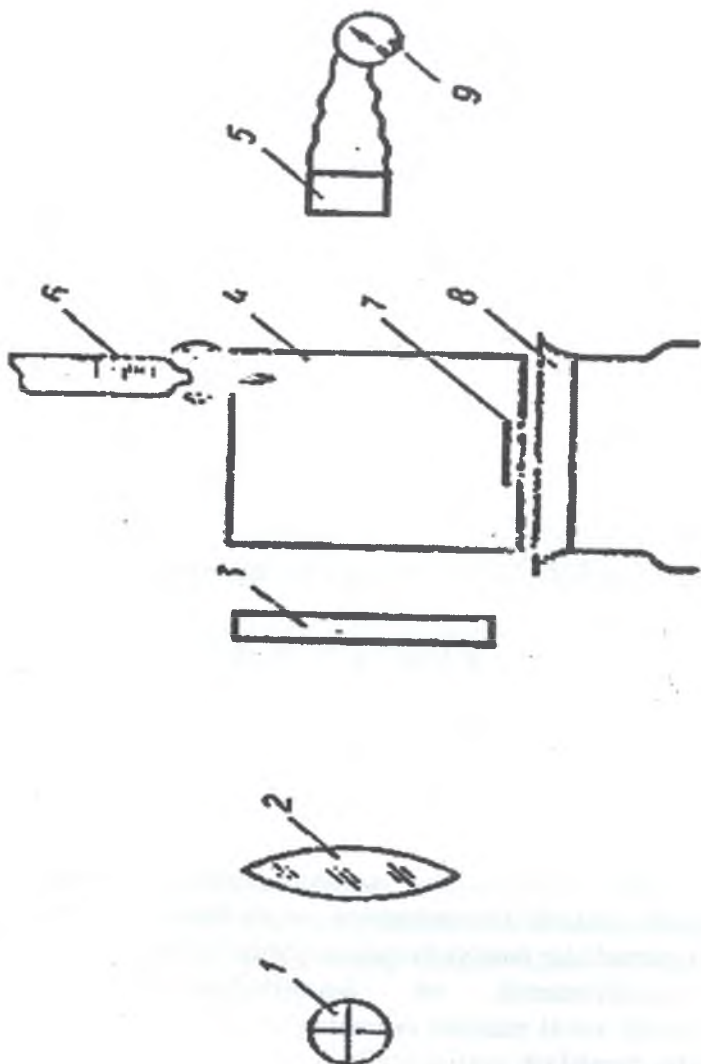
$$A_{\kappa p} = -\lg C - \lg K'$$

I/I_0 — S ning funksiyasi koordinatalaridagi darajalash grafigi to'g'ri chiziqli bo'ladi.

Ko'rinma optik zichlik $A_{\kappa p}$ konsentratsiya ortishi bilan kamayadi, chunki konsentratsiya ortishi bilan yorug'likni tarqatuvchi zarrachalar soni va tarqalgan yorug'lik intensivligi ortadi.

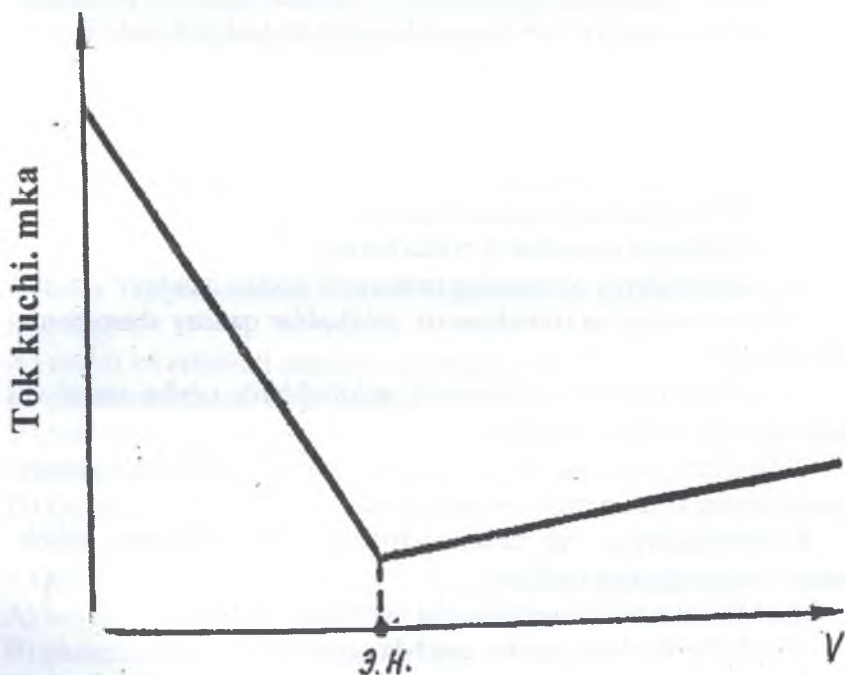
Fotonefelometrik va fototurbidimetrik aniqlashlarni o'tkazishda avval standart eritmalar seriyasida aniqlash natijalari bo'yicha darajalash grafigi tuziladi, so'ngra tekshiriluvchi eritma analiz qilinadi va grafik bo'yicha analiz qilinayotgan modda konsentratsiyasi topiladi. Olinuvchi suspenziyalarni barqarorlashtirish uchun himoyalovchi kolloid — kraxmal, jelatina va boshqalarning eritmaları qo'shiladi.

5.1. Fototurbidimetrik va fotonefelometrik titrlash



5.3-rasm. Fotometrik titrlash qurilmasining sxemasi:
 1 – yorug‘lik manbai; 2 – linza; 3 – yorug‘lik filtri; 4 – kyuveta;
 5 – fotoelement; 6 – byuretka; 7 – magnit; 8 – magnitli aralashtirgich;
 9 – galvanometr.

Bu usullardan titrlanuvchi modda titrlovchi modda bilan loyqa hosil foydalaniladigan hillarda foydalaniladi. Titrlovchi moddaning (cho'ktiruvchi) yangi ulushini qo'shish ma'lum miqdordagi cho'kma hosil bo'lishiga olib keladi. Bunda eritmaning loyqaligi ortadi va eritma yorug'likni yutishi ekvivalent nuqtaga yetguncha ortib boradi. Ekvivalentlik nuqtasidan keyin titrlovchi moddadan qo'shilganda loyqa yana hosil bo'lmaydi. Eritma suyulishi tufayli loyqalik darajasi pasayadi va eritmaning yorug'likni yutishi ham kamayadi. Maksimal loyqalik va yorug'lik nurlarini maksimal yutish ekvivalentlik nuqtasiga mos keladi. Loyqalik darajasi o'zgarishi maxsus asboblarda — vizual yoki fotoelektrik turbidimetrlar vositasida kuzatiladi. Fototurbidimetrik titrlash qurilmasining sxemasi 5.3 rasmda keltirilgan fotometrik titrlash qurilmasini eslatadi.



5. 4-rasm. Fototurbidimetrik titrlash egri chiziqlari

Titrlanuvchi eritmani yorug'lik manbai 1 bilan fotoelement 5 oralig'iga qo'yiladi. Loyqa hosil bo'lgan sari fotoelementning yoritilishi va tegishlicha fototok kuchi ham susayib boradi, galvanometrlarning strelkasi og'adi. Ekvivalentlik nuqtasida fototok kuchining o'zgarishi kuzatilmaydi.

Turbidimetrik titrlash egri chizig'I 5.4-rasmda ko'rsatilgan shaklga ega bo'ladi.

Agar fotoelement kyuveta tepasiga yorug'lik manbaidan tushuvchi yorug'lik nuriga tik qilib o'rnatilsa, titrlash boshlanguniga qadar galvanometrlarning strelkasi qimirlamaydi, bu esa fototok yo'qligidan dalolat beradi. Loyqa hosil bo'lgan sari cho'kmaning zarrachalari foto-elementga tushuvchi nurni tarqata boshlaydi va galvanometr strelkasi fotoelektrik tok ta'sirida siljiy boshlaydi. Ekvivalentlik nuqtasida galvanometr strelkasi eng ko'p og'adi. Bunday titrlash usuli ba'zan *fotonefelometrik titrlash* deb ataladi.

5.2. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Nefelometriya usuli qanday prinsipga asoslangan?
2. Reley tenglamasi nimani ifodalaydi?
3. Turbidimetriya usulini ta'riflab bering.
4. Turbidimetriya qonunining matematik ifodasi qanday?
5. Nefelometrik va turbidimetrik aniqlashlar qanday sharoitlarda olib boriladi?
6. Turbidimetrik va nefelometrik aniqlashlarda tajriba xatosi va aniqlashning sezgirligi qanaqa?
7. Nefelometriya va turbidimetriya usullari yordamida qanday moddalarning konsentratsiyasi aniqlanadi?
8. Nefelometriya va turbidimetriyada qo'llaniladigan asbob qanday elementlardan tuzilgan?
9. LMF-69 asbobining prinsipial sxemasini chizing.
10. LMF-69 asbobi qanday tartibda ishlatiladi?
11. Nefelometriya va turbidimetriya usullarida moddalarning miqdori qanday aniqlanadi?

12. Nefelometriya va turbidimetriya usullarining qanday afzalliklari va kamchiliklari bor?

13. Fotonefelometrik va fototurbidimetrik titrlash usulining mohiyati nimada?

14. Nefelometrik va turbidimetrik titrlash egri chiziqlari qanday ko'inishda bo'ladi?

15. Nefelometriya va turbidimetriya usulining asosiy shartlari.

16. Fotonefelometrik va turbidimetrik titrlash usullarining bir-biriga nisbatan qanday afzallik va kamchiliklari bor?

5.3. Nefelometriya analiz usulidan test savollari

1. Qanday eritmalar, nefelometriya usulida aniqlanadi?

- A) kolloid eritmalar B) loyqa eritmalar
- V) shaffor eritmalar G) rangli eritmalar
- D) A va B javoblariga tegishli eritmalar

2. Qanday nurlar, nefelometriya usulida aniqlanadi?

- A) Kyuvetaga tushgan nurlar B) Qaytarilgan nurlar
- V) O'tgan nurlar G) Yutilgan nurlar
- D) V va B javoblariga tegishli nurlar

3. Reley tenglamasidagi, qaysi faktorlarga, qaytarilgan nurlar bog'liq?

- A) muhit va eritmani sindirish ko'rsatkichlariga
- B) eritmaning konsentratsiyasiga
- V) zarrachalar hajmiga
- G) tushgan nurning to'liq uzunligiga
- D) Qayd etilgan hamma faktorlarga

4. Qanday eritmalar, nefelometriya usulida aniqlanadi?

- A) neytrallanish reaksiyasi
- B) oksidlanish-qaytarilish reaksiyasi
- V) cho'kma hosil qilish reaksiyasi
- G) kompleks hosil qilish reaksiyasi
- D) gidrolizlanish reaksiyasi

5.Nefelometriya usuli qaysi olimning tenglamasiga asoslangan?

- A) Nyuton
- B) Faradey
- V) Ilkovich
- G) Reley
- D) Nernst

6.Qanday moddalar muallaq holdagi zarrachalarni saqlab turadi?

- A) Katalizatorlar
- B) Stabilizatorlar
- V) Kaogulyatorlar
- G) Plastifikatorlar

7. Nefelometriya usuli fotometriyaga nisbatan qanday yutuqqa ega?

- A) Yuqori sezgirligi
- B) Tanlovchanligi
- V) Aniqligi
- G)Asbobning soddaligi
- D)Aniqlash tezligi

8. Nefelometrik usuli, fotometriyaga nisbatan kamchiligi?

- A) Sezgirligi past
- B) Tanlovchanligi past
- B)Aniqligi past
- G) Aniqlash tezligi past
- D) Qo‘llanilishi chegaralangan

9. Elektrolit kaogulyator,muallakholdagi zarrachalarga qanday ta’sir etadi?

- A)Aniqlash vaqtini tezlashtiradi
- B) Aniqlash vaqtini uzaytiradi
- V) Aniqlash vaqtini oshiradi
- G) Cho‘kma hosil qilishga olib boradi
- D) Zarrachalarni stabillashtiradi

10. Nefelometriyada konsentratsiyani hisoblash uchun qaysi usul aniq hisoblanadi?

- A) Reley tenglamasidan foydalanib hisoblash
- B) standart usuli
- V) darajali grafik usuli
- G) qo‘shish usuli
- D) standart seriya usuli

11. Turbodimetriya usulida qanday nur o‘rganiladi?

- A) Kyuvetadan qaytgan nur
- B) Yutilgan nur

- V) Kyuветaga tushgan nur G) Kyuветadan chiqqan (o'tgan) nur
D) Infraqizil nur

12. Turbodimetriya usulida qanday reaksiyalardan foydalaniladi?

- A) cho'kma hosil qilish reaksiyasi B) neytrallanish
V) oksidlanish-qaytarilish G) kompleks xosil qilish
D) polimerlanish reaksiyasi

13. Turbodimetriyadan nur yutish asosiy qonuni formulasida K-koeffitsiyenti bilan nima belgilanadi?

- A) muvozanat konstantasi
B) reaksiya tezligi konstantasi
V) gidrolizlanish konstantasi
G) molyar yutish konstantasi
D) molyar loyqalanish konstantasi

14. Turbodimetriya usulida qanday asboblari qo'llaniladi?

- A) fotokolorimetrlar B) nefelometrlar
B) alangali G) refraktometrlar.
D) fotometrlar

15. Turbodimetriya aniqlash usullarini fotokolorimetriya usullaridan afzalligi?

- A) yuqori aniqligi B) tanlovchanligi
B) qo'llanish imkoniyati G) sezgirligi

5. 4. Refraktometrik analiz usullari

Nur shaffof bir jinsli moddalarning ajralish chegarasidan o'tganida yorug'lik nurining sinishini o'rganish refraktometriya eng eski optik usulardan hisoblanib, ular I.Nyuton, L.Eyler, M.V.Lomonosov va boshqalarning ishlarida bayon qilingan edi.

XIX asrning 80-yillarida refraktometrlardan zavod laboratoriyalaridagi amaliy ishlarda foydalanila boshlandi va refraktometrik usullarning ahamiyati juda tez ortib ketdi. Refraktometrik usul murakkab aralashmalarni analiz qilish, moddalarning xossalarini tekshirish va kimyoviy sistemalardagi o'zaro ta'sirini o'rganish usuli sifatida hozirgi vaqtda ham o'z ahamiyatini saqlab qolgan.

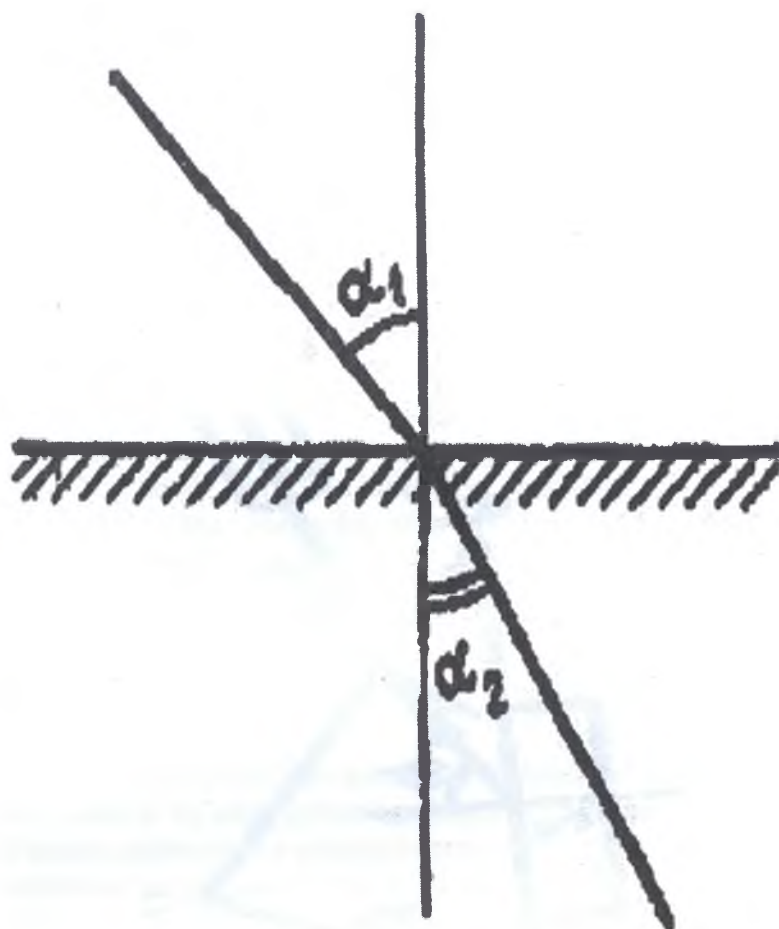
Sindirish ko'rsatkichi va to'liq ichki aks etish qaytishi

Yorug'lik nuri ikkita shaffof muhitning ajralish chegarasiga tushganida yorug'lik ajralish sirtidan qisman qaytadi va qisman boshqa muhitda tarqaladi 5. 5-rasm. Nurning yo'nalishi ikkinchi muhitda sinish qonuniga muvofiq o'zgaradi:

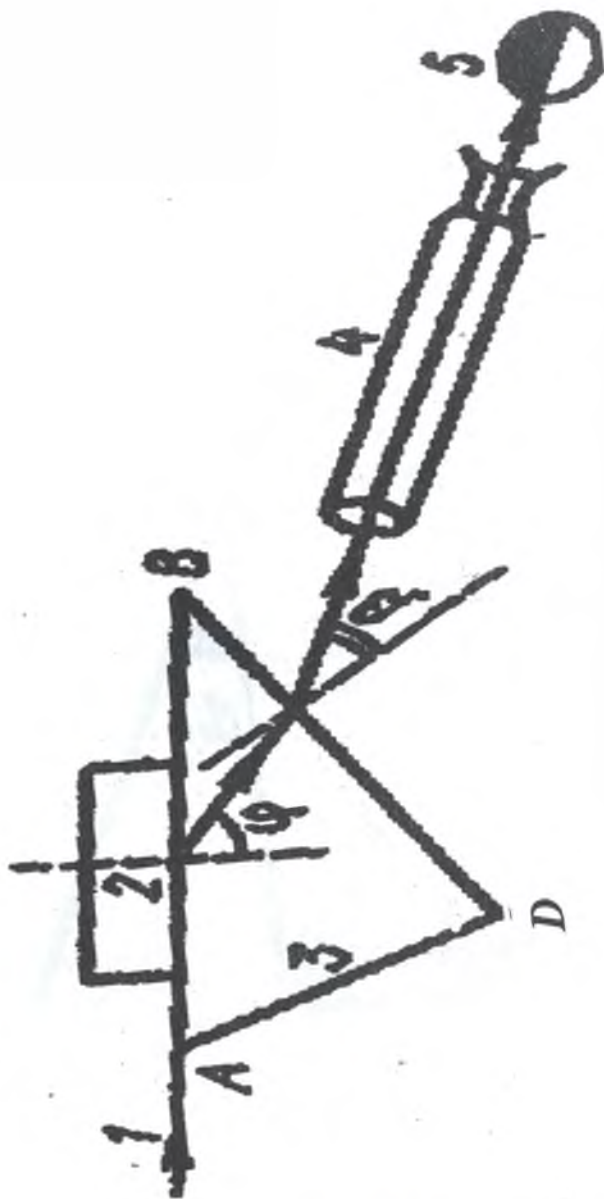
$$n_2 \text{ (nuc)} = \frac{\sin \alpha_1}{\sin \alpha_2}$$

n_2 (nisb) kattalik ikkinchi muhitning birinchi muhitga nisbatan sindirishi nisbiy ko'rsatkichi ko'effitsiyenti deyiladi. Vakuumga nisbatan sindirish ko'rsatkichi mutloq sindirish ko'rsatkichi deyiladi:

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



5.5-rasm



5.6-refraktometrning prinsipial sxemasi

Sindirish ko'rsatkichiga moddaning fizik-kimyoviy xossalari bilan bir qatorda ko'pgina boshqa sharoitlar ham ta'sir etadi. Yorug'likning nazariyasi to'lqin nazariyasi sindirish ko'rsatkichini yorug'likning vakuumdagi tezligi s hamda berilgan muhitdagi tezligi bilan V_2 bog'laydi:

$$n_2 = c/V_2$$

Sindirish ko'rsatkichi tushayotgan yorug'likning to'lqin uzunligiga, haroratga va boshqa ba'zi tashqi sharoitlarga bog'liq bo'ladi. O'lchash olib boriladigan harorat va yorug'likning to'lqin uzunligi simvol (n) yonida ko'rsatiladi.

Ma'lumki, qutblanuvchalik molekullarning elektr maydon ta'sirida deformatsiyalanish ko'rsatkichi hisoblanadi.

Sindirish ko'rsatkichining tushayotgan yorug'lik to'lqini uzunligiga bog'liqligi difraksion dispersiya yoki to'g'ridan-to'g'ridan *dispersiya* deyiladi. Odatda ikki xil to'lqin uzunlikdagi sindirish ko'rsatkichlarining farqi *dispersiya o'lchovi* deb xisoblanadi. Dispersiyaning masalan gomologik birikmalar qatorida nisbiy o'zgarishi odatda singdirish ko'rsatkichining o'zgarishidan yuqori bo'ladi.

5. 5. Sindirish ko'rsatkichini aniqlash asboblari

Eng ko'p ishlatiladigan asboblarda sindirish ko'rsatkichini aniqlash uchun to'liq ichki qaytish burchagini o'lchashdan foydalaniladi. O'lchash qurilmasining prinsipial sxemasi 5. 6-rasmda ko'rsatilgan. Asbobning asosiy qismi sindirish ko'rsatkichi aniq ma'lum bo'lgan optik shishalardan yasalgan o'lchov prizmasi 3 dir. Yorug'lik manbai sifatida natriyli lampa yoki chiziqsimon spektr hosil qiladigan gaz zaryadsizlantirish nayi vodorodli, geliyli yoki simobli xizmat qiladi. Abbe refraktometrida oq monoxromatik emas yorug'likda yoritiladi, lekin sariq nurlarni o'zgarishsiz o'tkazadigan Amichi prizmasi tufayli bu asboblarda sindirish ko'rsatkichi natriyning chizig'iga tegishli bo'ladi, 5. 6-rasm. Yorug'lik nuri 1 o'lchov prizmasi 3 ning kirish chegarasi AV da bo'ladigan kyuveta 2 ga tushadi. Kirish qirrasi tekshirilayotgan suyuqlik bilan optik kontaktda bo'ladi va ajralish

chegarasi bo'lib xizmat qiladi, nur ana shu chegarada sinadi va to'liq ichki qaytarilishi sodir bo'ladi. Eng katta burchakka $\sim \varphi$ to'g'ri keladigan nur *eng katta nur* deyiladi. Prizmaning chiqish qirrası VS – havo chegarasida singandan keyin u VS qirraga normal bilan β burchak hosil qiladi. Agar burchak $-\varphi$ eng katta burchakka yaqin bo'lsa nay 4 ning ko'rish maydoni 5 ochiq yoritilgan va yopiq yoritilmagan qismlarga bo'linib qoladi. Bu holatda o'lchash asbobining hisoblash qurilmasi burchakning aniq gradusning undan bir ulushlaricha qiymatini ko'rsatadi. Tekshirilayotgan suyuqlikning ko'rsatkichi n ushbu formuladan hisoblab topiladi:

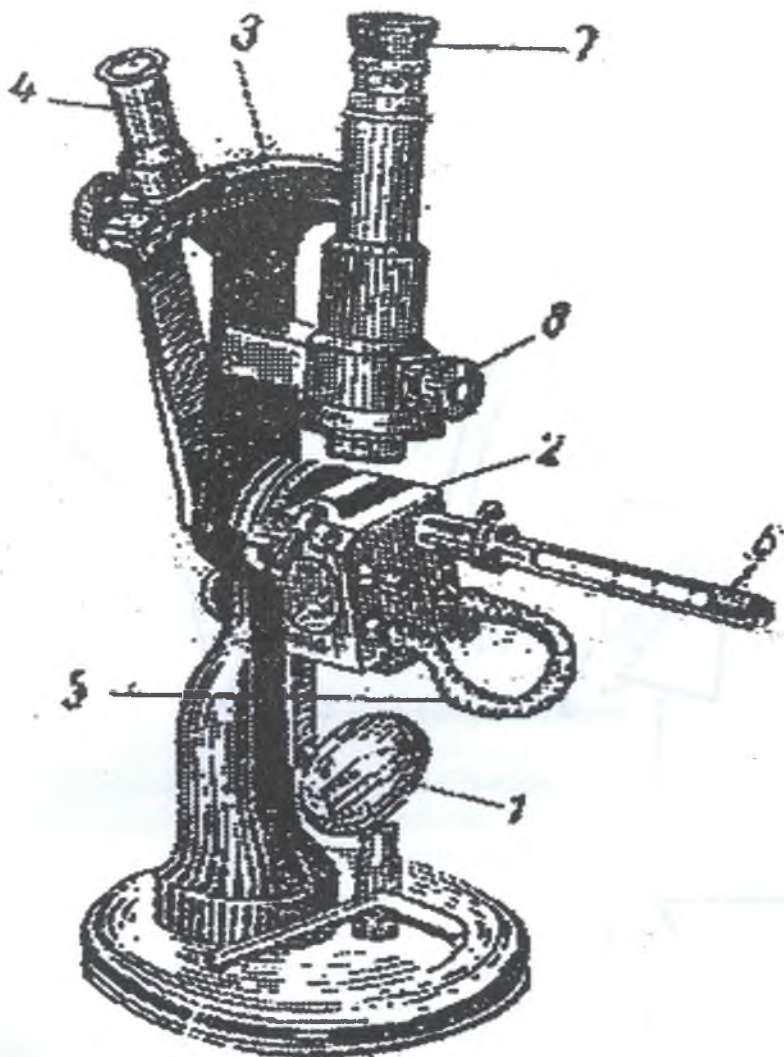
$$n = \sin \alpha \sqrt{N^2 - \sin^2 \beta}$$

Bunda α – o'lchash prizmaning sindiruvchi burchagi, N – uning sindirish ko'rsatkichi.

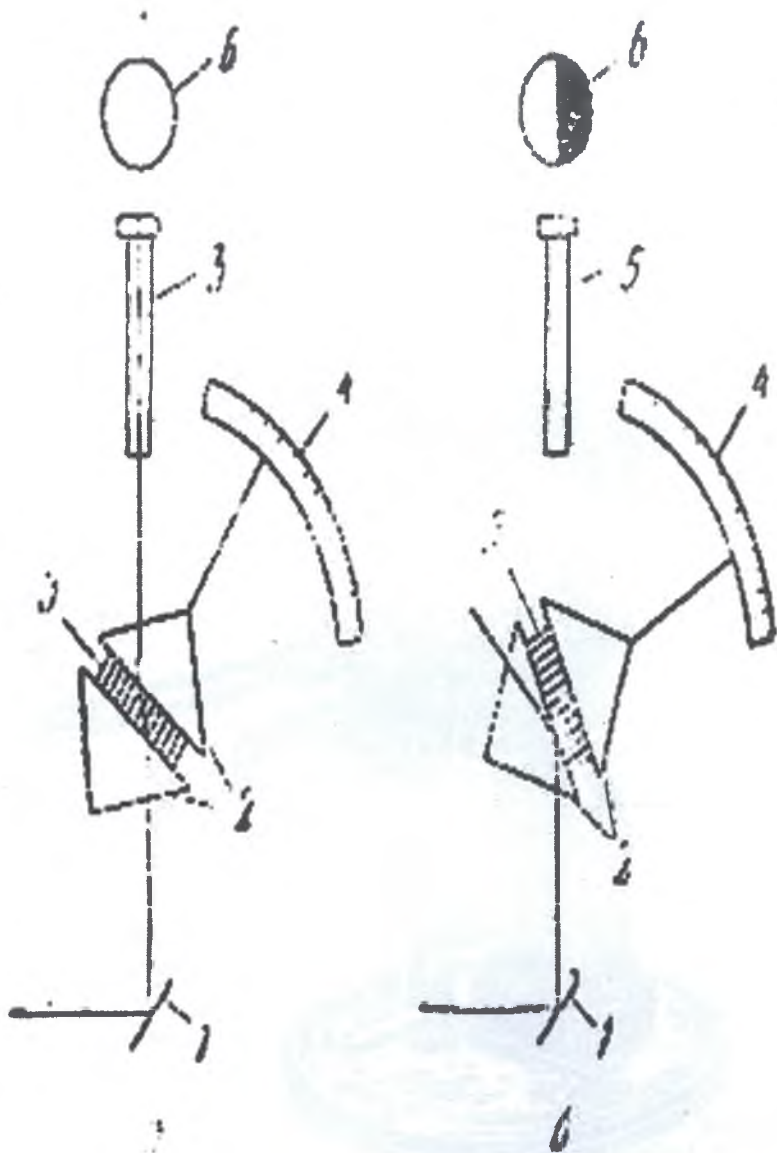
5. 7-rasmda tasvirlangan sxema bo'yicha o'lchashlarda $n < N$ shart bajarilishi lozimligi o'z-o'zidan tushunarlidir, chunki tekshirilayotgan moddaning sindirish ko'rsatkichi o'lchash prizmasining sindirish ko'rsatkichidan kam bo'lishi kerak. Tabiiyki, bu hol ayni prizma bilan tekshirish mumkin bo'lgan n qiymatlari oraliq'ini cheklab qo'yadi. Shu sababli refraktometr komplektiga, odatda, sindirish ko'rsatkichi qiymatlarining turli xil diapazonida ishlashga imkon beradigan bir necha prizma kiradi. Pul'frix va Abbe refraktometrlariga o'xshash konsruksiyali refraktometrlar eng ko'p ishlatiladi Abbe refraktometri.

Abbe refraktometrining umumiy ko'rinishi 5.7-rasmda ko'rsatilgan, yorug'lik nuri ko'zgu 1 dan prizma 2 ga tushadi, bu prizmaning ikkita yarmi bo'lib, ular orasiga tekshirilidigan - modda qatlami joylashtiriladi. Prizmani borish yo'li bilan yorug'likning analiz qilinayotgan modda sirtidan to'liq ichki aks etishiga qaytishiga erishiladi, bu okulyar 7da kuzatiladi. Prizmaning burilish burchagi shkala 3 dan aniqlanadi. Shkala ko'rsatishi lupa 4 yordamida hisoblanadi. Haroratni o'zgarmas holda saqlab turish uchun

prizmaning metall g'illoflari 2 ichiga nay dan suv yuboriladi, uning harorati termometr 6 bilan nazorat qilinadi.



5. 7-rasm. Abbe refraktometrining umumiy ko'rinishi:
1 – ko'zgu; 2 – prizma; 3 – shkala; 4 – lupa; 5 – suv yuborish nayi;
6 – termometr; 7 – okulyar; 8 – kompensator.



5.8-rasm. Abbe refraktometrida yorug'lik nurining o'tish sxemasi: 1 – ko'zgu; 2 – prizma; 3 – tekshirilayotgan modda qatlami; 4 – hisoblash shkalasi; 5 – okulyar; 6 – okulyar maydoni.

Pulfrix refraktometriyadan farq qilib, Abbe refraktometrini monoxromatik emas, balki oq nur bilan yoritish mumkin. Bunda okulyar 7 da bo'yalgan maydon chegarasi hosil bo'ladi. Chegara aniq bilinib tursin uchun nayning pastki qismida turli tomonga aylanadigan ikkita prizmadan tarkib topgan kompensator 8 bo'ladi. Prizmaning burilish burchagi turlicha bo'lganda Abbe refraktometrida yorug'lik nurining o'tish sxemasi 5. 8-rasmda ko'rsatilgan. Bu prizmalarni burish yo'li bilan maydonning zaruriy ravshanligi ta'minlanadi, bu hol yorug'lik dispersiyasi tekshirilayotgan modda bilan prizmalarda o'zaro teng va ishorasi qarama-qarshi bo'lgan paytga to'g'ri keladi. Dispersiya qiymati dispers soni

$$\gamma = \frac{n_d - 1}{n_F - n_C}$$

Kompensatorning burilishidan maxsus jadvallar yordamida aniqlanadi. Tekshirilayotgan moddaning Abbe refraktometridagi sindirish ko'rsatkichi, odatda, bevosita shakldan xisoblab topiladi yoki maxsus jadvallar yordamida aniqlanadi.

5. 6. Refraktomeriya amaliyoti

Refraktometrik analiz tajriba o'tkazish jihatdan juda sodda va teshirilayotgan moddaning sindirishi ko'rsatkichi muhitinikidan keskin farq qiladigan hollarda qo'llaniladi.

Bevosita refraktometrik analizdan qandolatchilik sanoati mahsulotlari, sabzavot va mevalarning sharbatlaridagi quruq moddalarni, shuningdek, klinik tibbiy tekshirishlarda qon zardobidagi oqsiliarning miqdorini aniqlashda va ba'zi boshqa hollarda keng ko'lamda foydalaniladi. Spirt sanoatida suvdagi spirtning miqdorini aniqlashda, piknometrik analiz zichligi bilan birgalikda esa suvdagi turli spirtlarning miqdorini aniqlashda ishlatiladi.

Qandolatchilik sanoati mahsulotlaridagi va o'simliklardagi yog' miqdori, toshko'mir smolasida va uning mahsulotlaridagi

fenollar hamda asoslar miqdori ham shu yo'l bilan aniqlanadi. Masalan, *yog'ni* aniqlash uchun qandolatchilik sanoati mahsulotlariga d. . . monobromi tali bilan ishlov beriladi. Sindirish ko'rsatkichining o'zgarishiga sabab *yog'ning* foiz hisobidagi miqdori $/x/$ ushbu formuladan hisoblab topiladi:

$$\chi = \frac{V_{pde}(n_3 - n)}{m(n - n_i)} * 100$$

V — ishlov berish uchun olingan erituvchining hajmi ml;

d — *yog'ning* zichligi *yog'ning* muayyan navi uchun o'zgarmas miqdor g/cm^3

n — erituvchining sindirish ko'rsatkichi o'zgarmas miqdor

n_i — *yog'ning* sindirish ko'rsatkichi muayyan navi uchun o'zgarmas miqdor;

m — eritmaning *yog'* ajratib olingandan keyingi sindirish ko'rsatkichi;

m — aniqlanayotgan modda tortimi, g.

Pivo pishlirishni nazorat qilishda arpadaqi namlik ham shu usul bilan aniqlanadi. Arpa tortimi glitserin bilan birga eziladi va namlik miqdori sindirish ko'rsatkichining o'zgarishiga qarab aniqlanadi ko'rsatkich arpadan ajralib chiqqan suvning glitserinni suyultirish natijasida o'zgaradi.

Namlik miqdori maxsus jadvallarga qarab hisoblab topiladi.

Ko'p hollarda sindirish ko'rsatkichini aniqlashdan organik moddalarni o'zaro taqqoslash uchun foydalaniladi. Masalan, bu ko'rsatkich *yog'lar*, efir moylari va boshqa organik moddalarning tabiatini tavsiflovchi mumkin ko'rsatkich hisoblanadi. Bunda sindirish ko'rsatkichidan boshqa fizik-kimyoviy xususiyatlar, masalan suyuqlanish harorati, zichligi bilan birgalikda ko'pincha, turli moddalar aralashmalarini analiz qilish uchun foydalanadi.

Asosiy refraktometrik analiz usullari

Ikki komponentli refraktometrik analiz usullari komponentli eritmalarda spirtlarning, shakar, glitserin kislotalar, tuzlar va b.

suvdagi eritmalarida tarkibiy qismlarni aniqlashning juda ko'p refraktometrik usullari ishlab chiqilgan. Komponentlarning sindirish ko'rsatkichlari ayirmasi ancha katta bo'lsa, analiz aniqligi shuncha yuqori bo'ladi. Texnika jihatdan muhim ko'pgina aralashmalarning sindirish ko'rsatkichlari maxsus jadvallarga to'plangan bo'lib, ular refraktometrik analiz o'tkazishni osonlashtiradi. Eritmaning konsentratsiyasini aniqlash uchun, odatda darajalangan grafigi qurilish usulidan foydalaniladi, bunda grafik koordinatalariga sindirilgan ko'rsatkichi - eritmaning konsentratsiyasi qo'yiladi.

Kimyoviy o'zaro ta'sirlarni tekshirishga refraktometriyani tatbiq etishga doir ishlar shuni ko'rsatadiki, sindirish ko'rsatkichi o'lchashlar asosida faqat yetarli darajada kuchli o'zaro ta'sirlarinigina aniqlash mumkin, shu sababli kimyoviy jarayonlarni tekshirishning refraktometrik usuli keng tarqalmagan.

Refraktometriyaning XX asr boshlarida jadal rivojlanishini ko'p darajada uning kimyoviy birikmalarining struktura va xossalarini tekshirishga tatbiq etilganligi bilan bog'liq.

5.7. Polyarimetriya

Qutblanish tekisligining aylanish kristall holdagi kvartsni tekshirishda D. Arago (1811) va eritmalarini tekshirishda J. Bio (1815) tomonidan kashf etilgan edi. Aylanish burchagini aniqlashga asoslangan polyarimetrik o'lchashlar muhim tomonida e'tirof etilgan, sanoatning turli tarmoqlarida, ayniqsa shakar sanoatida analiz usullari bilan rasmiy tasdiqlangan usullardir.

Yorug'lik qutblanish tekisligining aylanishi

Odatdagi tabiiy nurda yorug'lik yo'nalalishiga tik bo'lgan barcha tekisliklarda yorug'lik to'lqinlari tebranadi. Faqat bitta tekislikdagina tebranadigan nur qutblangan nur, shu tebranish sodir bo'ladigan tekislik esa *tebranishlar tekisligi* deyiladi. Shunga tik bo'lgan tekislik qutblanish tekisligi deyiladi. Ba'zi kristalar faqat bitta muayyan tebranishli nurga o'tkaza oladi.

Bunda kristalldan o'tgan yorug'lik nuri qutblangan bo'lib qoladi. Qutblanish tekisligini o'zgartira oladigan moddalar optik faol moddalar, o'zgartira olmaydiganlari — optik nafaol moddalar deyiladi. Qutblangan yorug'lik optik faol moddadan o'tganida qutblanish tekisligi ma'lum burchakka buriladi, bu *burchak qutblanish tekisligining aylanish burchagi* deyiladi.

Polyarimetrik o'lchashlar uchun asboblari

Polyarimetrik analiz uchun mo'ljallangan har qanday asborda polyarimetrda polarizator va analizator bo'lib, ular orasida analiz, qilinadigan eritmali nay turadi. Agar polarizator bilan analizator ularning qutblanish tekisligi o'zaro parallel bo'ladigan qilib o'rnatilgan bo'lsa, u holda analiz qilinadigan modda yo'qligida yorug'lik ikkala qurilmadan qarshiliksiz o'tib ketadi va ko'rish payida kuzatiladi. Agar analiz qilmadigan modda yo'qligida analizator 90° ga burilsa, ya'ni uning qutblanish tekisligi polarizator tekisligiga tik bo'ladigan qilib joylashtirilsa, ravshanki, qutblangan yorug'lik analizator orqali o'tmaydi. Bu qorong'ulik holatidir. Polarizator bilan analizator orasiga analiz qilinadigan optik faol eritma quyilsa ko'rish paytida yorug'lik paydo bo'ladi. Yana qorong'ulikka erishish uchun analizatorni analiz qilinadigan modda qutblanish tekisligining aylanish burchagiga teng burchakka burish zarur. Aylanish burchagining qiymatini ko'rish paytining hisoblash burilmasidan bevosita o'qish mumkin.

Polarizator va analizator sifatida, odatda, island shtatidan SaSO_3 tayyorlanadigan Nikol' prizmasidan yoki to'g'ridan - to'g'ri Nikoldan foydalaniladi. Yoritgich sifatida ko'pincha natrilyli lampa xizmat qiladi. Polyarimetrning optik sistemasida "qorongulikka" o'rnatish aniqligini oshiradigan qurilma ham bo'ladi. Bu qurilma qo'shimcha Nikol prizmalari yoki bikvars plastinka deyiladigan plastinkalardan iborat bo'lishi mumkin. Bikvars plastinkasi chapga va o'ngga aylantiruvchi kvarsdan iborat bo'lib, polarizatoridan keyin analiz qilinadigan eritmali naydan oldin joylashtiriladi. Nikollar o'zaro parallel bo'lganda

oldindan qorong'ulikka o'rnatishda anaiiz qilinadigan eritma yo'qligida bikvars plastinkasi ko'rish nayi maydonini yaxlit kulrang – binafsha tusga kiritadi. Analiz qilinadigan eritmaning kiritilishi keskin rang effekti hosil qiladi: maydonniig yarmi qizil, ikkinchi yarmi esa — ko'k bo'lib qoladi. Analizatorni burish yo'li bilan barcha maydonning dastlabki kulrang-binafsha tusi tiklanadi va analizatorning burilish burchagiga qarab analiz qilinadigan eritma qutblanish tekisligini qancha burchakka aylantirganligi topiladi.

Polyarimetrlning yana bir ajoyib shaklo'zgarishi shakar eritmalarini analiz qilish uchun maxsus ishlatiladigan saxarimetr hisoblanadi. Yorituvchi sifatida natriyli lampa yoki boshqa monoxromatik yorug'lik manbai ishlatiladigan odatdagi pol-yarimetrdan farq qilib, saxarimetrda shu maqsadda monoxromatik bo'lmagan oq yorug'likdan foydalaniladi. Bunday yorituvchi ishlatish kvarts va shakar eritmalarining aylantiruvchi dispersiyalari tasodifan mos tushishi natijasida mumkin bo'ldi. Shakar eritmasi qutblanish tekisligini o'ngga aylantiradi. Saxarimetrlarda bunday aylanish yorug'lik nurini chapga aylantiradigan kvarts masni kiritish yo'li bilan kompensatsiyalanadi. Kvarts bilan shakar eritmasi optik aylantirish dispersiyalarining tengligi tufayli kompensatsiya barcha to'liq uzunliklarida sodir bo'ladi, bu esa saxarimetrlarda yoritish uchun oq yorug'likdan foydalanishga imkon beradi. Saxarimetrda aniqlashda natija juda aniq bo'ladi, chunki ponaning qalinligini juda aniq o'lchash mumkin. Chapga aylantiruvchi ponasimon ikkita plastinka bilan o'nga aylantiruvchi yassi plastinkadan tarkib topgan qurilma *pona* deyiladi. Ponaning holati, qancha, konsentratsiya birliklarida yoki xalqaro shakar graduslarida S darajalanadi. Yuz shakar gradusining 100s qiymatiga nay uzunligi 2dm bo'lganda 200°C, da 100ml eritma tarkibida 26g bo'ladigan shakar eritmasi muvofiq keladi.

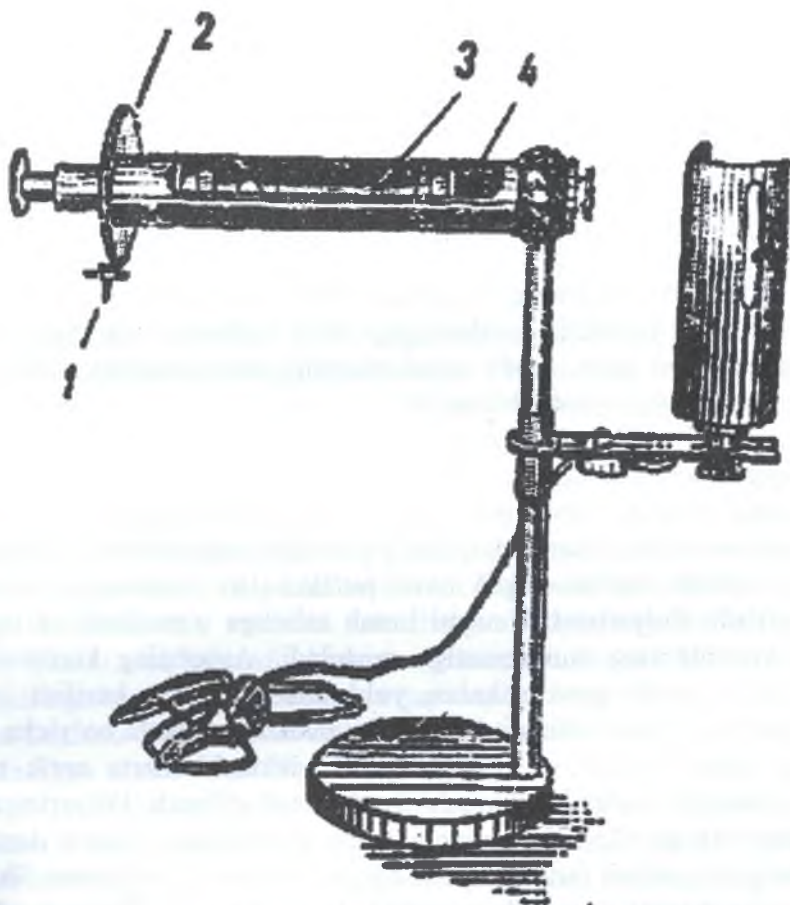
Turli to'liq uzunliklarida qutblanish tekisligining aylanishi optik aylanish dispersiyasi spektropolyarimetr yordamida tekshiriladi, uning yoritgichi, odatda, dispersiyalovchi kvarts prizma yordamida berilgan tutin uzunlikdagi monoxromatik yorug'lik nurini hosil qiladi.

Polyarimetrlar va spektropolyarimetrlarning eng yangi konstruksiyalarida yorug'lik intensivligini o'lchash uchun fotoelementlar va fotoko'paytirgichlar ishlatiladi, ular ko'pincha elektronli yozuvchi potensiometr bilan ulangan bo'ladi. Bu asboblarning spektrining ko'z bilan ko'rib tekshirib bo'lmaydigan ultrabinafsha qismida tekshirishlar o'tkazish uchun ayniqsa qimmatlidir. Sanoatda chiqarilgan oddiy saxarimetr spektropolyarimetriya prinsipi da tuzilgan. Uning umumiy ko'rinishini 5. 9-rasmda ko'rsatilgan. Bu polyarimetrda qimmat nikollar o'rniga gearpatitdan (yodning organik birikmasi) yasalgan va maxsus yorug'lik filtri bilan ta'minlangan polyaroidlar bo'ladi. Yoritg'ich sifatida elektr lampadan, aylanish burchagi katta (10° dan katta) bo'lganda esa natriy oksidli gorenkadan foydalaniladi. Bu asbob bilan ishlashda dastlab nolinchi nuqta tekshiriladi, buning uchun lampa o't oldiriladi va vint 1 ni burash yo'li bilan maydonning bir tekis yoritilishiga erishiladi; limba va Verner (rasmda ko'rinadi) bilan $0,05^\circ$ aniqlikkacha hisoblash nolinchi nuqtaning qiymatini beradi. Nay 3 ga tekshiriladigan eritma to'ldiriladi va unda havo pufakchalari qolmaganligini kuzatib, nov 4 ga joylashtiriladi, parda to'siq bilan bekitiladi va analizatorni burib, maydonning bir meyorda yoritilishiga erishiladi. Limba hamda Vernyer bo'yicha hisob qilinadi va nolinchi nuqtani hisobga olgan holda qutblanish tekisligining aylanish burchagi aniqlanadi. Istalgan turdagi polyarimetr bilan ishlashda optik muvozanatda dastlab bir tomondan, so'ngra ikkinchi tomondan kelish va bir necha hisoblashning o'rtachasini olish tavsiya yetiladi.

Sanoatda chiqariladigan polyarimetrlar shkalasi, ko'pincha, bevosita tekshiriladigan moddalarning: shakar, yog', oqsil va boshqa foiz miqdorlarida darajalanadi; bunda polyarimetrik nayning uzunligi, moddaning tortimi va erituvchining hajmi qat'iy standartlangan bo'lishi lozim. Polyarimetrik analiz uchun obyektlar ko'pchilik qo'llarda maxsus tayyorgarlikni talab etmaydi va ular bevosita olingandan keyin foydalanilishi mumkin.

Agar modda uchun qutblash tekisligining solishtirma aylanishi o'zgarmas miqdorda bo'lsa u holda qutblanish tekisligining aylanish burchagi β aniqlanadi va quyidagi formuladan foydalanib,

konsentratsiya S hisoblab topiladi. Agar ilgari $S = \frac{\beta}{l\alpha}$ ko'rsatilgandek, konsentratsiyaga bog'liq bo'lsa u holda qutblanish tekisligining aylanish burchagini aniqlab, darajalash egri chiziqlari yoki maxsus jadvallardan konsentratsiya topiladi.



5. 9-rasm. Polyarimetr, saxarimetrning umumiy ko'rinishi:
1 – vint; 2 – limb; 3 – polyarimetrik nay; 4 – nov.

AMALIY ISHLAR

Eritmadagi shakar konsentratsiyasini aniqlash

Asbob-jihozlar.

Yoritgichli har qanday polyarimetr, 100 ml sigʻimli oʻlchov kolbasi.

Aniqlashga tayorlanish

Darajalangan egri chizigʻini yasash. Shakarning 10, 20 va 30 ga tortimlari 100ml li oʻlchov kolbalarida distillangan suvda eritiladi. Polrimetrning yoritgʻichi ishga tushiriladi, u obyektning maksimal yoritilishi ravshanligiga mos keltiriladi va pona yoki analizatorni surib, optik maydonlarning muvozanatiga erishiladi, nolinchi nuqta hisoblab topiladi.

Agar optik muvozanatga erishi qiyin boʻlsa yoki nolinchi nuqta anchagina siljigan boʻlsa, u holda rahbarga murojaat qilish kerak. Shundan keyin polyarimetrik nay shakarning 10% li ozroq eritmasi bilan 2 marta chayiladi va soʻngra unga eritma toʻldiriladi. Toʻldirish vaqtida nayda havo pufakchalari qolmasligi kuzatib turiladi. Polyarimetrik nayni burab asbobga oʻrnatiladi va optik maydonlarning muvozanatiga erishiladi. Asbobning konstruksiyasiga qarab pona shkalasi yoki analizatorning burilish burchagidan hisob qilinadi. Pona yoki analizator shkala boʻyicha bir oz ilgari suriladi va opqaga qaytib, ikkinchi marta optik muvozanatga erishiladi. Ikkinchi marta hisob qilinadi. Polyarimetrik nay olib qoʻyiladi va nolinchi nuqta tekshiriladi. Agar u dastlab belgilanganidan farq qilsa, rahbarga murojaat qilish lozim. Shundan keyin polyarimetrik nay vertikal oʻqi atrofida 180° ga buriladi va aniqlash takrorlanadi. Boshqacha konsentratsiyali eritmalar ham xuddi shunday analiz qilinadi. Ish tugagandan keyin har qaysi eritma uchun β ning oʻrtacha qiymati, analizlash xatosi foʻrtacha kvadratik xato hisoblab topiladi va koeffitsiyent aniqlanadi:

$$K = \frac{s}{\beta_{\text{urt}}}$$

Olingan ma'lumotlar jadvalga yoziladi va so'ngra darajalash egri chizig'i yasaladi, buning uchun bir o'qqa foiz hisobidagi konsentratsiya, ikkinchi o'qqa β qiymatlari qo'yiladi.

Aniqlashning horishi

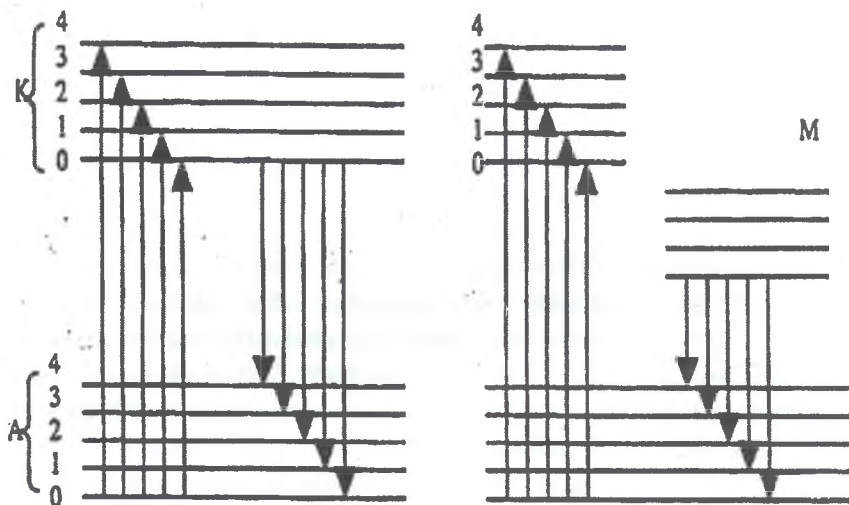
Rahbardan noma'lum konsentratsiyali eritma olinadi va yuqorida bayon qilinganidek, uning uchun polyarimetr shkalasidagi ko'rsatkich topiladi. Bir necha hisoblashlardan o'rtachasi olinadi va darajalash egri chizig'idan eritmaning konsentratsiyasi topiladi.

5.8. Lyuminetsent analiz

Moddalar, atomlar, molekulyar yoki ionlanish turli xil kuza-tuvchi omillar ta'siridan shu'lalanish xossasiga lyuminetsent deyiladi. Bunday shu'lalanish 10^{-10} sek va undan ziyod bo'lishi kerak. Lyuminetsentsiyaning ikki turi: diskret (ayrim) zarrachalarning shu'lalanishi rekombinatsion shu'lalanishi mavjud. Diskret zarrachalarning shu'lalanishida nurlanish inarkazmi tashkil etadigan faqat bitta zarracha qatnashadi. Shu zarracha energiya yutuvchi va shu'lalanuvchi vazifasini bajaradi. Rekombinatsion shu'lalanishda nur yutuvchi zarrachalar shu'lalanmasdan boshqa zarrachalar shu'lalanadi. Lyuminetsentsiyani yuzaga keltiruvchi omillarga ko'ra lyuminetsentsiya quyidagi turlarga bo'linadi. Agar shu'lalanish ultrabinafsha va ko'rinadigan spektr sohalariga to'g'ri keladigan nurlar ta'siridan yuzaga kelsa, bunday lyuminetsensiyaga fotolyuminesensiya yoki fluoretsensiya deyiladi. Shu'lalanish katod nurlari ta'siridan yuzaga kelsa, bunday lyuminetsensiyaga *katodolyuminetsensiya* deyiladi. Rentgen nurlari ta'siridan shu'lalanishga rentgenolyuminestensiya, isitish natijasida yuzaga keladigan shu'lalanishga *kaidolyuminestensiya*, kimyoviy reaksiya energiya tufayli yuzaga keladigan shu'lalanishga ximioyuminestensiya deyiladi. Lyuminetsensiyaning bulardan tashqari boshqa turlari ham mavjud. Jumladan, shu'lalanish davomiyligiga (davom etish vaqtiga) ko'ra *fosforitsensiya* va

fluoretsensiyalar farqlanadi. Fosforiensiya kuzatish manbai olingandan keyin ham moddaning muayyan vaqt shu'lalanib turishi bilan, fluoretsensiya kuzatish manbai olingandan so'ng modda shu'lalanishning to'xtashi bilan bog'liq. Lyuminetsensiyaning yuzaga kelishi soddalashtirilgan holda chizinada tasvirlangan.

5.10 – rasmdagi A – qo'zg'atilmagan asosiy (0, 1, 2, 3, 4 tebranish pog'onachlari bilan) holat; Q – qo'zg'atilgan (0, 1, 2, 3, 4 tebranish pog'onachlari bilan) holat; M – barqarorligi kamroq (metastabil) holat.



5.10-rasm. Lyuminetsent shulalanish yuzaga kelishining soddalashtirilgan sxemasi

Vertikal strelkalar tashqaridan nur yutgandagi (yuqoriga qaragan) va shu'langandagi (pastga qaragan) elektron o'tishlar; strelkalarning uzunligi nur chastotasiga mutanosib, Apog'onadan K_0, K_1, K_2, K_3, K_4 pog'onachalarga o'tishdan nurni yutish bilan bog'liq. Nur energiyasi yutilgandan so'ng $10^{-8} - 10^{-5}$ sek davomida elektronlar tebranish pog'onachalarida qayta taqsimlanadi va K_0, K_1, K_2, K_3, K_4 pog'onachalarning eng ehtimolligidan $A_0, A_1, A_2,$

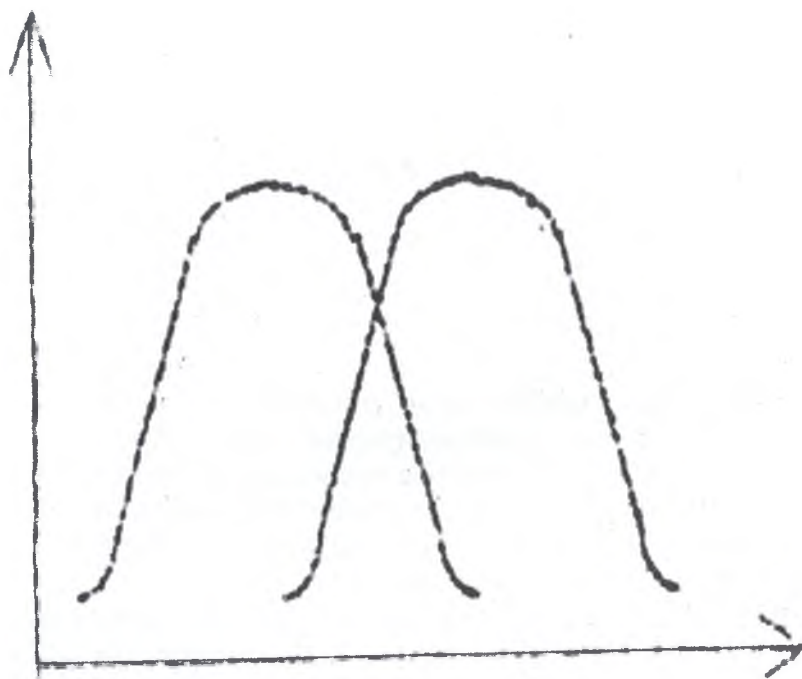
A₃, A₄ pog'onalarga o'tishda nur chiqaradi (a) chizmada (b) diskret zarrachalarning mustaqil ravishda uzoq shu'lanlash mexanizmi tasvirlangan. Bu elektronning metastabil holatdan qo'zg'atilgan Q holatga o'tishi mumkin bo'lmagan hollarda sodir bo'ladi. Bu holda spektrning to'liq uzunligi uzunroq sohaga siljiydi, chunki hosil bo'luvchi shu'lanlashning kvantlari chizmadagidan (a) kamdir... (5.10-rasm).

Analitik kimyoda ko'pincha fotolyuminetsensiya va xemilyuminetsensiya qo'llaniladi. Biz quyida, asosan, shu usullarni qarab chiqamiz.

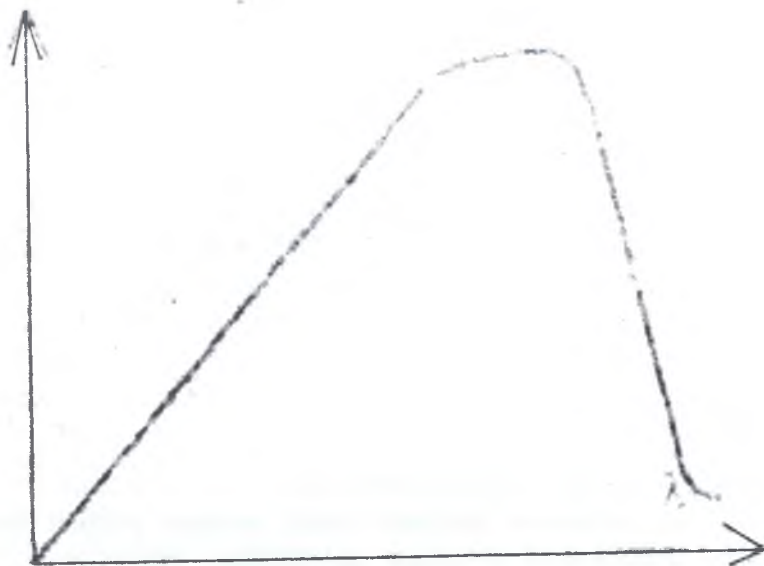
Fotolyuminetsensiyada moddaning bevosita shu'lanishi va uni shu'lanadigan holatga o'tkazish bilan bog'liq bo'lgan ikki usul qo'llaniladi. Lyuminetsensiyaning ikkinchi guruh usullari fotometruk analizga ancha yaqin. Bitta elementni aniqlash uchun bir reaksiyaning o'zi fotometriyada ham, lyuminetsentda ham qo'llanilishi mumkin. Har ikkala holda ham hosil bo'ladigan birikma nurni ko'p yutadigan bo'lishi kerak. Agar fotometrik usullarda, biz yuqorida ko'rib o'tganimizday, o'tgan nur intensivligi kamaysa, lyuminetsensiyada shu yutilgan nurning talaygina qismi yorug'lik shaklida ajralishi kerak. Bunday hollar ancha kam uchraydi, shu bois lyuminetsent reaksiyalar fotometrik reaksiyalardan kam sonlidir. Lyuminetsent usullarning sezuvchanligi fotometrik usullarnikidan yuqori bo'lganligi uchun bu usullarni qo'llash keng rivojlanib bormoqda. Lyuminetsensiyada qo'zg'atish energiyasining bir qismi issiqlik shaklida yo'qoladi. Shuning uchun ham uning kvantlari energiyasi yutilgan qo'zg'atuvchi energiyadan kam bo'ladi. Demak, yutilgan nurning to'liq uzunligidan chiqarilayotgan nurning to'liq uzunligi hamisha katta bo'ladi.

5.11-rasmda tasvirlangan bog'liqlik Stoks Lommel qoidasi bilan quyidagicha tasvirlanadi: lyuminesensiya spektri doimo yutilish spektrlardan o'ngroqqa siljigan bo'lib, ko'pchilik moddalar uchun bu spektrlar ko'zgu simetriyasi shaklida bo'ladi (Levshin qoidasi). Yutilish va shu'lanlash spektrlari maksimumlari orasidagi masofa stoks siljishi deyiladi. *Stoks siljishi* qancha katta bo'lsa, qo'zg'atish spektrini ajratish va binobarin, lyuminetsent

shu'lananishga uning ta'sirini ("fon") yo'qotish shuncha oson bo'ladi. Lyuminesensiya qo'zg'atuvchi nur suyuqlikning sirti, kyuvetaning devorlari va eritmadagi turli zarrachalar tomonidan sochib yuboriladi.



5.11-rasm. Yutilish (1) va lyuminetssensiya unumining qo'zg'atuvchi to'lqin (2)spektrlarning qo'zgatuvchi nur uzunligiga bog'liqligi.



5.12-rasm. Lyuminetsensiya energetik to'liqin uzunliklari

5.9. Lyuminetsensiyaning kvant va energetik usullari

Lyuminetsensiyaning eng muhim qonuniyati qo'zg'atuvchi elektromagnit nurlar intensivligi bilan lyuminetsent shu'lalanish intensivligining bog'liqligidir. Lyuminetsent nur, energiyasining (YE_l) yutilgan nur energiyasiga (YE_k) nisbati lyuminetsensiyaning energetik unumini:

$$\eta_e = \frac{YE_l}{YE_k}$$

Shu'lalanuvchi kvantlar sonining (N_l) yutilgan kvantlar (N_k) soniga nisbati lyuminetsensiyaning kvant unumi:

$$V_{kv} = \frac{N_l}{N_k}$$

tashkil etadi. Lyuminetsensiyaning energetik va kvant unumlari yutilgan nurning qancha qismi lyuminetsent energiya aylan-ganligini ko'rsatadi. Bu qiymatlar o'zaro quyidagicha bog'langan:

$$B_e = \frac{E_l}{E_k} = \frac{h\nu_l N_l}{h\nu_k N_k} = \frac{\nu_l}{\nu_k} B_{kv} = \frac{\lambda_k}{\lambda_l}$$

S.I.Vavilov lyuminetsensiya energetik unumi bilan uni hosil qiluvchi qo'zg'atuvchi nurning to'liq uzunliklari orasidagi bog'lanishni o'rganib, quyidagi qonunni ta'rifladi: «Yutilish spektrining qisqa to'liq qismi ta'siridan lyuminetsensiya qo'z-g'atganda, uning energetik unumi qo'zg'atuvchi nurning to'liq uzunligiga mutanosib ravishda o'sadi, so'ngra yutilish spektri to'liq uzunligining o'sishiga qaramasdan, muayyan spektral oraliqda lyuminetsensiya unumi o'zgarmaydi, keyin yutilish va chiqarish spektrlarining ustma-ust tushish sohasida keskin kamayadi» 5.12-rasm. Shunday qilib, spektrning muayyan soha-sida lyuminetsensiyaning kvant unumi to'liq uzunligiga bog'liq emas. Boshqacha qilib aytganda, lyuminetsensiya molekulaning energetik pog'onalari to'plamiga bog'liq bo'lib, molekulani qo'zg'a tishda aynan qaysi yorug'lik kvantlari qatnashganiga bog'liq emas. Shuning uchun ham, ko'pincha, spektrning katta energiyaga ega bo'lgan ultrabinafsha sohasi ishlatiladi. Bu tabiiyki, energiyaning yorug'likka emas, issiqlikka aylanadigan ulushini ko'paytiradi. Analitik maqsadlarda bu ahamiyatga ega emasligi uchun analizga amalda tayyor ko'rsatmaydi. Lyuminetsensiyaning kvant unumi usulning sezuvchanligini ifodalaydi. Kvant unum qancha katta bo'lsa, usulning sezuvchanligi shuncha yuqori bo'ladi.

Lyuminetsensiyaning intensivligi shu'lalanuvchi zarrachalar soniga mutanosibdir:

$$J = X \cdot N_l = X B_l N_0$$

bu yerda x - mutanosiblik koeffitsiyenti. Yutilgan kvantlar soni yutilgan nur intensivligiga mutanosib:

$$N_k = X^I (J_0 - J)$$

bu yerda, x^n – mutanosiblik koeffitsiyenti. Ushbu tenglamaga intensivlikning Buger-Lambert-Ber qonunidagi ifodasini qo'yib: tenglamani olish mumkin. Bu tenglamadagi qiymatni yuqoridagi tenglamaga qo'ysak:

$$N_k = X^I J_0 (1 - 10^{-K I})$$

hosil bo'ladi. Tegishli o'zgartirishlardan keyin esa < 102 bo'lganda: tenglamani olish mumkin. Bu tenglamadagi barcha o'zgarmas qiymatlarni K bilan belgilasak:

$$I_1 = X B_1 N_k ; J_1 = K \cdot C$$

hosil bo'ladi. Bundan, lyuminetsensiyaning kvant unumi, qo'zgatuvchiurning intensivligi, yutish qatlami va boshqalar doimiy bo'lganda, lyuminetsensiyaning intensivligi moddaning konsentratsiyasiga mutanosib bo'lishi ravshan. Bu tenglama kichik konsentratsiyalar uchun haqlidir.

Lyuminetsensiyaning so'nishi. Turli omillar ta'siridan modda chiqaradigan shu'alanish intensivligi kamayadi. Bunday hodisaga lyuminesensiyaning so'nishi deyiladi. Eritmalar konsentratsiyalari oshganda lyuminetsensiya oldin oshadi, muayyan qiymatdan so'ng to'g'ri chiziqli oshish kuzatilmaydi, katta konsentratsiyalarda esa u keskin kamayadi. Bunday hol lyuminetsensiyaning konsentratsiyasini sunishi deyiladi. S. I. Vavilov lyuminetsensiyaning so'nishini ikki turga ajratdi. Lyuminessensiya so'mishining birinchi turiga hatto molekulalar qo'zg'atilmagan holatda bo'lganda ham uning ichki qayta guruhlanishi kiradi. Bunday holda lyuminetsensiyaning so'nishi shulalanishning davomiyligi bilan bog'liq bo'lmasdan, u kimyoviy reaksiyalar natijasida

shulalanuvchi moddaning shulalanmaydigan moddaga aylanishi bilan bog'liq. Bunda yutilish va lyuminessensiya spektrlarining o'zgarishini ko'ramiz Lyuminetsensiyaning ikkinchi tur so'nishida yutilish va lyuminetsensiya spektrlari o'zgarmaydi. Ikkinchi tur so'nish tashqi ta'sirlar oqibatida yangi modda hosil bo'lishi bilan yuzaga keladi. Ko'pchilik hollarda, lyuminetsensiya so'nishining sabablari ma'lum emas. Lyuminetsensiyaning so'nishiga konsentratsiyadan tashqari, harorat, rN va boshqalar ta'sir qilishi mumkin.

5.10. Sifatliy va miqdoriy lyuminetsent analiz

Ayrim organik (samariy, yevropiy, gadoliniy, terbiy, disproziy, talliy (I), qalay (II), surma(III) qo'rg'oshin (II), vismut (III), indiy (III) va organik (vazelin moyi, parafin, kanifol, tozalangan asfalt va boshqa) moddalar shu'lalanish xossasigaga ega. Bunday moddalarni o'z lyuminetsensiyasi asosida topish mumkin. Shulalanmaydigan moddalarni turli xil reaksiyalar yordamida shulalanadigan birikmalarga aylantirib aniqlaydilar. Sifatliy lyuminetsent analiz uchun lyuminetsensiyaning so'nishidan foydalanish ham mumkin. Masalan aniqlanadigan modda biror moddaning lyuminetsensnyasini so'ndirsa, bu sifatliy ko'rsatkich sifatida ishlatilishi mumkin. Shulalanmaydigan moddalarni shulalantirish uchun ularga aktivatorlar (kristallofosforlar) qo'shiladi. Kristallofosforlar shulasining intensivligi bo'yicha kirishmalarni topish mumkin. Ko'pchilik hollarda moddalarni topish uchun ularni shu'lasini vizual kuzatish yetarli. Agar aralashmalar tekshirila yot gan bo'lsa, shu'la svetofil'trdan o'tkaziladi.

Miqdoriy lyuminetsent analizda

$$I_1=K_c$$

bog'lanishdan foydalaniladi. Tekshiriladigan moddani shulalanuvchi moddaga aylantirganda, uning to'lig'icha shu shaklga

o'tkazilishiga e'tibor berilishi kerak. Lyuminetsiyensiyaning intensivligi vizual fluorimetrlar yordamida o'lchash mumkin.

5.11. Ximiyuminetsensiya.

Kimyoviy reaksiya energiyasi natijasida molekula va atomlarning shu'lalanish hodisasiga ximoya uminesensiya deyiladi. Ko'pgina ekzotermik reaksiyalarda issiqlik energiyasi bilan bir qatorda yorug'lik energiyasi ham ajraladi. Bu hodisa ximiyalyuminesent aniqlashlarning negiziga qo'yilgan. Ajraladigan energiya 170 kJ/mol dan ziyod bo'lganda ximiyalyuminetsensiya kuzatiladi. Ximiyalyutssent reaksiyani sxematik tarzda quyidagicha tasvirlash mumkin:



Ushbu reaksiya bilan bir vaqtda nurlanishsiz $S^* \rightarrow S$ jarayon ham kuzatiladi. Ximiyalyutssentiyaning intensivligi ximiyalyuminesent reaksiyaning tezligiga (v) bog'liq:

$$I = \eta v \epsilon_{\Sigma} \frac{d\Sigma(h\nu)}{d\tau} = 6,02 \cdot 10^{23} \eta \frac{dc}{d\tau}.$$

Bu tenglamadagi mutanosiblik koeffitsiyenti η ximiyayuminetsentiyaning kvant unumini tashkil etadi:

$$\eta = \frac{N_l}{N_0},$$

bu yerda, N_0 shu'lalanuvchining umumiy molekullari soni, η ning maksimal qiymati ayrim biokimyoviy reaksiyalar uchun 1 ga yaqinlashsa-da, ko'pchilik boshqa hollarda, u bir necha o'n foizdan oshmaydi. Ximiyayuminesent reaksiyalarning mexanizmi juda murakkab, ulara komplekslanish, katalitik va radikal re-

aksiyalarning ahamiyati katta. Ximiyayuminessent reaksiyalardan oksidlanishqaytarilish, komplekslanish reaksiyalari va qo'zg'atilgan molekulalarni o'rganishda foydalaniladi. Bu usul 10^{-10} - 10^{-4} g/ml miqdordagi moddalarni 5 ml eritmada aniqlash imkonini beradi. Bu usulning aniqligi yuqori, u tezkor va sodda usuldir.

5.12. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Nefelometriya usulining mohiyati, analitik imkoniyatlari qanday?

2. Turbnaimetriya usulining mohiyati, analitik imkoniyatlari qanday?

3. Lyuminesent analiz nimaga asoslanadi?

4. Fosforolyumitsensiya va fluoritsensiya nima?

5. Lyuminesensiyaning qanday turlarini bilasiz?

6. Fotolyuminesensiya nimaga asoslanadi? Lyuminesent shulalanish hosil bo'lishini tushuntiring?

7. Lyuminesensiyaning energetik va kvant unumlari nima va ular orasida qanday bog'lanish mavjud?

8. Stoks-Lommel va Levshin qoidalarining mohiyati nima?

9. Vavilov qonunining ahamiyatini tushuntiring?

10. Sifatiy va miqdoriy lyuminesent analizni o'tkazish nimalarga asoslangan?

11. Fluorimetriya usuli qanday usul?

12. Ximiyalyuminesensiyaning mohiyati nimada, u qayerlarda qo'llaniladi?

13. Ximiyayuminesent shulalanish qanday paydo bo'ladi?

14. Hajmlari 100 ml bo'lgan ikkita o'lchov kolbasiga tarkibida chis bo'lgan V ml oqova suv solindi. Ularga zarur miqdorni ammiak, vodorod rubeanid kislota qo'shil Kolbalardan barsha mis sulfatning standart ($T_{CuSO_4}=0,0012$) eritmasidan 10 ml solindi va kolbalardagi eritmalar hajmi 100 ml gacha yetlazildi. Eritmalarni filtrlagandan so'ng ularni optik zichliklari o'lchandi. Oqova suvdagi mis ning konsentratsiyasini quyidagi qiymatlar asosida aniqlang:

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI
V, ml	110	220	330	440	445	550
A,	00, 24	00, 27	00, 3	00, 42	00, 47	00, 56
A,	00, 38	00, 43	00, 47	00, 56	00, 6	00, 68

15. 0, 2134 g massali po'lat namunasi sulfat va nitrat kislotalarda eritildi. Eritmaning hajmi 100 ml. ga yetkaziladi. Shu eritmadan 25 ml olinib, unga vodorod peroksid va fosfat kislota qo'shildi. So'ngra eritmaning hajmi 50 ml ga yetkazildi va optik eichlik o'lchanganda u 0, 24 ga teng bo'ldi. Shu eritmaning ikkinchi 25 ml ulushiga tarkibida 0, 1932 mg titan bo'lgan eritma, vodorod peroksid va fosfat kislotalar yetarli miqdorlarda qo'shildi Eritmaning hajmini 50 ml yetkazgandan uning optik zichligi o'lchanganda, u 0, 52 ekanligi ma'lum bo'ldi. Pulatdagi titanning massa ulushini toping.

16. Temir (III) ni Na-EDTA ning 0.1 N eritmasi bilan $rH=2, 4$ bo'lganda fotometrik titrlash natijasida quyidagilar olingan bo'lsa, eritmadagi temirni aniqlang.

V, ml	0	2	4	6	8
A,	0, 71	0, 45	0, 19	0	0

5.13. Mass-spektrometriya

Mass-spektrometriya usulida tekshiriladigan modda bug' holiga o'tkaziladi va undan ionlar hosil qilinadi. Hosil bo'ladigan ionlar ko'pincha musbat zaryadli bo'ladi. Ionlarni ular massasining (t) zaryadiga (g) nisbati bo'yicha bir-biridan ajratish mumkin. Ionning zaryadi birga teng bo'lsa, m/z qiymati uning massasiga teng bo'ladi. Ushbu qiymat massaning uglerod birligidagi massa soni deb yuritiladi. Ajratilgan ionlar m/z qiymatlariga ko'ra ion qabul etgich yordamida qayd qilinadi, natijada tegishli spektr hosil bo'ladi. Spektrdagi signallarning o'rni m/z

qiymatga, ularning intensivligi esa ionning chastotasiga to'g'ri keladi. Bu signallar *cho'qqilar* deb ataladi.

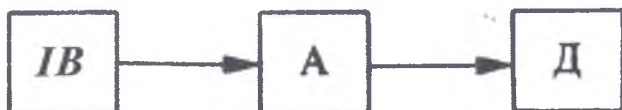
Mass-spektrometriya usuli bug'simon holatga o'tadigan barcha element va moddalarni analiz qilish uchun ishlatiladi. Anorganik birikmalar va elementlar analizi, ko'pincha, moddalar tarkibidagi izotoplarni aniqlashga, organik moddalar analizi esa moddalarni identifikatsiyalash va ularning strukturasi aniqlashga qaratiladi.

Mass-spektrometriya usuli va nning moddalar tahlili-tadqiqida tutgan o'rni

Nisbatan murakkab birikmalarning tarkibiy qismlari, har xil tuzilmalarini hamla ularning bir qator fizik-kimyoviy xossalarini aniqlashda masspektrometriya usulining ahamiyati beqiyos. Uning vositasida o'rganiladigan moddani muayyan fizik omil ta'sirida, dastavval, ionlarga ajratib, sungra ularning massasi, aniqrog'i, zaryadli zarracha massasining zaryadiga nisbati qiymatlari topiladi. Shu bilan birga, yana o'rganilayotganlar qanday yangi sintez qilingan yoki tabiatan noma'lum modda tarkib-tuzilmasi. uning ionlanish potentsiali va bir qator boshqa fizik-kimyoviy ko'rsatgichlari ham iikdaniladi.

O'tkazilgan ko'plab tadqiqot natijalariga ko'ra, masspektrometriya usulini har xil kimyoviy reaksiya va fizikkimyoviy jarayonlarni tahlil etish uchun ham qo'llansa bo'lar ekan. Aynan shu usul bilan moddalarning kimyoviy o'zgarishlardagi issiqdik effektlari, xususan, ularning bug'lanish va sublimatsiya issiqliklari, ionlarga ajralish (dissotsiatsiyalanish) darajasi hamda reaksiya va jarayonlar muvozanat konstantalarini ham kagga aniqlikda topiladi.

Mazkur usulning asl mohiyatini juda qisqa qilib ta'riflansa, «ionlar massasi spektrlarini olish usuli» deyish mumkin. Mass-spektrometr asbobi asosan 3 qismdan iborat bo'lib, uni sxematik tarzda, 5.13-rasmda ko'rsatilgandek, tasvirlash mumkin:



5.13-rasm. Mass-spektrometrning sxematik tarkib-tuzilmasi:
IB-ionlanish bo'limi, A-analizator va D-detektor.

Xullas, mass-spektrometr usulining asosiy vazifasi modda ionlari massasi va zaryadi qiymatlari bo'yicha spektdogramma olishdan iborat ekan.

Hozirgi paytda amalda ko'p qo'llanadigan masspektrometrlarning eng birinchi nusxasini amerikalik olim-mutaxassis A. Dempstr kashf etgan. Uning analizator qismida ko'ndalang magnit maydoni qo'llanilib, undagi ion toklari elektrik usul bilan o'lchanadi. Eng zamonaviy mukammal ishlangan mass-spektrometr asboblari ham elektr, ham qo'zg'almas (statik) magnit maydonlaridan foydalaniladi. Ularning analizator qismida esa, 2 xil zarrachalar tutamini fokuslash jarayoni bajariladi.

Mass-spektrometri analiz asoslari. Tekshiriladigan modda molekulalari (yoki atomlari) tezlashtirilgan elektronlar dastasi bilan bombardimon qilinganda, ulardan bitta yoki ikkita elektron urib chiqariladi:



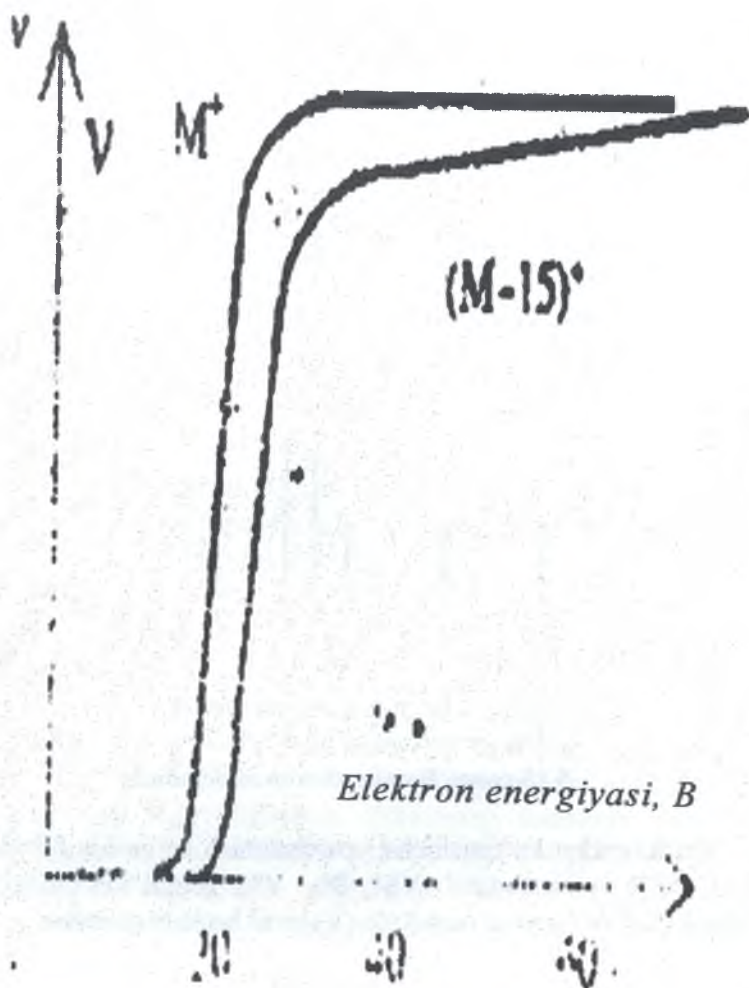
yoki ularga elektron birikadi:



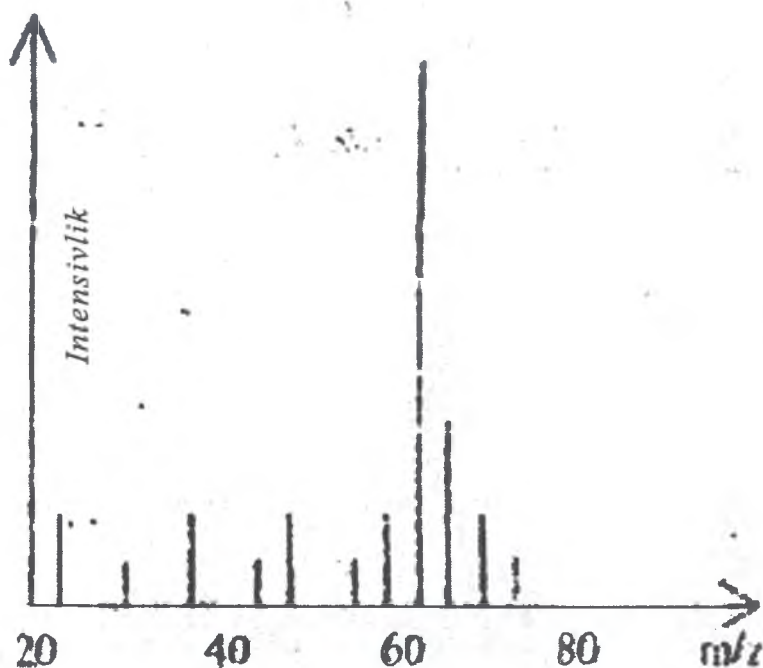
Buning natijasida molekulyar ionlar deb ataladigan ionlar hosil bo'ladi. Ko'pincha, bombardimon natijasida bitta elektron urib chiqariladi. Ikkita elektronning urib chiqarilish qollari ham, oz bo'lsa-da, uchraydi, lekin manfiy zaryadlangan ionlarning hosil bo'lishi juda kam (~0, 1 %) kuzatiladi. Keyingi yillarda manfiy zaryadlangan ionlarni aniqlash uchun elektronni ushlab mass-spektrometriya usuli yaratildi.

Shuni ham aytish kerakki, analiz qilinadigan modda molekulasidan elektron urib chiqarishga mo'ljallangan elektronning kinetik energiyasi hech bo'lmaganda tegishli molekulaning ionizatsiya potentsialiga teng bo'lishi kerak. Bu qiymat ko'pincha 8-15 eV ni tashkil etadi. Ammo aromatik birikmalarni ionlashtirish uchun ulardagi p elektronlarni kamroq energiyali elektron yordamida ham urib chiqarish mumkin. Biroq, alifatik birikmalarladagi o bog'larning elektronlarning urib chiqarish uchun katta energiya talab qiladi. To'qnashadigan elektronlarning energiyasi qancha katta bo'lsa, malekul ionlar hosil bo'lish unumi shuncha yuqori bo'ladi. Biroq juda katta energiyali elektronlar bilam bombardimon qilshning xavfli jihatlar ham bor. To'qnashadigan elektronlarning energiyasi juda katta bo'lsa, ular molekulani ko'plab parchalarga bo'lib yuborishi mumkin. Molekulyar va parchalangan ionlar hosil bo'lishi uchun sarflangan energiyaning eng kam miqdoriga paydo bo'lish potentsiali deyiladi. Bu potentsial ionizatsiya potentsialidan uzilayotgan bog'lanishning dissotsiatsiya energiyasi qimmatiga teng. miqdor katta bo'lishi kerak (5.14 – rasm). Rasm atseton molekulasi va parchalangan ionlar hosil bo'lish chastotasining elektronlar energiyasiga bog'liqligi keltirilgan. Rasmdan ko'rinishicha, atsetonning molekulyar ionlari o'zining eng katta chastotasi qiymatiga 30 eV energiyada erishadi. Atseton molekulasi kuchli bombardimon natijasida $\text{SH}_3\text{-SO-}$ va -SH_3 parchalarita bo'linadi Agar ionizatsiya potentsial»10 eV bo'lsa, metil radikali (M=15)⁺o'tib chiqarilgandan keyin parchalangan ionning (M-15)⁺ paydo bo'lish potentsial»* ioni zachiya potentsialidan taxminan 2 eV katta bo'ladi.

Bombardimon natijasida molekulyar ionning bir necha parchalari yoki ularning turli xil ko'rinishlari hosil bo'lishi shu jumladan, parchalardan biri radikal bo'lishi ham mumkin. Agar BD molekulyar ionning parchalanishini qarab chiqsak. Parchalanish natijasida quyidagi mahsulotlar hosil bo'lishi mumkin:

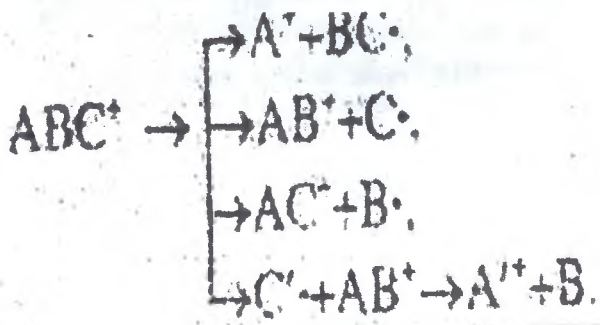


5.14 – rasm. Atseton molekullari



5.15-rasm. Bombardimon molekularlar

Bu misoldan ko'rinishicha, parchalanish natijasida bir ion (A^+ , AV^+ , AS^+) va bir radikal (VS^* , S^* , V^*), yengil ion (A_4^+), yengil radikal (S_4^*) va neytral molekula (V) hosil bo'lishi mumkin.



Mass-spektrlar, odatda, to'g'ri chiziqli spektrlardan iborat bo'lib, spektrdagi cho'kkalarning intensivligi hosil bo'luvchi ionlarning chastotasiga, o'z navbatida, bu chastota tekshiriladigan moddalar-ning parsial bosimiga mutanosibdir. Chastota ionlarning hosil bo'lishi va parchalanishi natijasidagi energetik nisbatlar bilan belgilanadi. Shuning uchun ham cho'kkilarning intensivligi struktur analizni o'tkazishda muhim kattalik bo'lib hisoblanadi. Ion hosil bo'lishi uchun talab qilingan energiya qancha kichik bo'lsa, uning nisbiy chastotasi va mass-spektrdagi cho'qkdning intensivligi shuncha katta bo'ladi. Ikkinchi tomondan, ion qanchalik barqaror bo'lsa, ya'ni uni parchalash uchun qancha ko'p energiya talab etilsa, cho'kkining intensivligi shuncha katta bo'ladi. Mass-spektrning ko'rinishi 5.14-rasmda keltirilgan. 5.15- rasmdan ko'rinishicha, massa soni 78 bo'lgan benzol molekulyar ionining intensivligi eng katta bo'lib, uning hosil bo'lishi uchun kam miqdor energiya talab etiladi. Benzolning parchalanishi natijasida hosil bo'ladigan parchalarning hissasi juda kam bo'ladi, chunki ularni hosil qilish uchun katta energiya talab etiladi. Spektrdagi eng katta cho'kki benzolning molekulyar massasiga teng bo'lgan qiymatga mos keladi. Spektrdagi eng katta cho'kki tekshiriladigan modda yoki modda parchasining molekulyar massasini aniqlash uchun xizmat qilishi mumkin.

Ma'lum shart - sharoitlarda kimyoviy moddalar ionlanish jarayoniga uchrab turli xil tarkib va tuzilmadagi ionlarni sodir etishadi. Misol sifegida, to'rtxlorkarbon (SS_{14})ning ionlanish jarayonini ko'rish mumkin. Bunda SS_{12}^+ , SS_{12}^+ , SS_1^+ , S_1^+ va S^+ musbat ionlar majmui hosil bo'lishi aniqlangan. Mass-spektrometriya usuli bilan ana shunday ionlar. ularga tegishli barcha sifat-miqdor ko'rsatkichlari bo'yicha aniq ma'lumotlar olinadi.

Hozirgi zamonda har tomonlama takomillashgan masspektrometr vositalaridan turli soha laboratoriyalarida keng foydalanilmoqda. Ularda tajriba natijalarini diagramma yoki spektrogramma ko'rinishida o'zi yozadigan moslamalar bo'lib, shu bilan birgalikda, maxsus fotoplyonka (yoki plastinka)da tahlil natijalari aks ettirilish imkoniyatlari ham nazarda tutilgan. Shunday mass-spektrometr asboblari ham mavjudki, ularda mukammal ishlangan avtomatika tizimi, EHM va kompyuter vositasida o'tkaziladigan tahlil va tadqiq

ishlarini yuqori darajada aniqlikda amalga oshirilishini ta'minlab beradi. Maxsus ilmiy manbalardan bu haqida yanada ko'proq ma'lumotlarni bilib olish mumkin.

Spektral chiziqlarning massa sonlariga to'g'ri kelishini aniqlash uchun tegishli standart moddalarning spektrlaridan foydalaniladi. Mass-spektrometriya usuli izotoplarni, uglevodorodlar gomologlarini, moddalarning molekulyar massalarini, ularning struktur formulalarini aniqlash uchun ishlatiladi.

5.14. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Atom tuzilishi haqida nima bilasiz?
2. Atom yadrosi «elektron qavat», elektron o'tishlari kabi tushunchalarga izoh bering.
3. S va R elektronlar bir-biridan qanday farqlanadi?
4. Molekula simmetriyasi nima ?
5. Molekula ichki aylanma va tebranma harakatlari to'g'risida nima bilasiz?
6. Molekula qutbliligini ilmiy izohlang. Qaysi olim mazkur sohada muhim tadqiqotlar o'tkazgan?
7. Modda ionlanishi, ionlarning sifat-miqdor ko'rsatkichlarini tahlil qiladigan amaliy usul haqida ma'lumot bering.

5.15. Magnitli rezonans (EPR, YAMR) spektroskopiya usullari. Turli xil moddalarni tahlil va tadqiq etishda paramagnit, ya'ni juft magnitli rezonans spektroskopiya usullari

Radiospektroskopik usullarga radiochastotali sohada modda ta'sirlashadigan nurlarni o'rganishga asoslangan yadro magnit rezonansi (YAMR) va elektron paramagnit rezonansi (EPR) usullari kiradi. Elektron paramagnit hodisasi yadro magnit rezonansi usullarining (YAMR) negiziga qo'yilgan. EPR va YAMR usullari juda o'xshash usullar bo'lib, EPR usuli elektronning, YAMR usuli esa yadroning magnit jumladan elektron-paramagnit va yadrovii paramagnit usullardan keng foydalaniladi. Mazkur usullar xususida ma'lumotlarni bayon qilishdan avval, yana bir bor modda molekulasini,

ayniqsa, uni tashkil qiladigan eng kichik kimyoviy zarracha atomning tarkibi va tuzilmasi to'g'risida bir qator qo'shimcha ilmiy tushuncha va ma'lumotlarni quyida bayon qilamiz.

Yuqorida ta'rif berilganidek, har bir modda kimyoviy bo'linmaydigan eng kichik zarracha atomlardan tashkil topgan. Atomlar birlashib molekulani hosil qiladi. Molekululalar esa, har xil omillar ta'siri natijasida «ion», «radikal» va boshqa zarrachalarni ham hosil qilishi mumkin.

"Atom", "ion", "radikal" va "molekula" kabi zarralar "proton" va "elektron"lardan tuzilgan bo'ladi. Bu haqda yuqorida atom tarkib-tuzilmasi to'g'risida ma'lumot berilganda batafsil gapirilgan edi: atom markazida musbat zaryadli protonlar, uning atrofida esa, manfiy zaryadli elektronlar joylashib, ma'lum orbitallarda uzluksiz harakatda bo'ladi.

Atom, xuddi shuningdek, ion, radikal va molekula ham, o'zida juftlanmagan elektronlarni tutishi mumkin. Aynan shunday tuzilmaga ega bo'lgan modda zarrasiga xos fizik-kimyoviy ko'rsatkichlar to'g'risida quyida fikr-mulohaza yuritamiz.

Olib borilgan tadqiqot natijalariga ko'ra, ta'kidlash mumkinki, musbat zaryadga ega bo'lgan proton zarrachasi hamda manfiy zaryadli juftlanmagan elektron, har ikkala zarracha spinli burchak-magnit momentiga egadirlar. O'zgarmas kuchlanishli magnit maydoni bilan ta'sir qilinganda, mazkur zarralar qisqa to'liqlik energiyani rezonanslangan holda yutib, o'ziga xos nurlanish spektrini hosil qilishadi. Agar shunday tajribada elektronlar qatnashsa, «Elektron paramagnit rezonans» (EPR) spektrlari kuzatiladi, yadro protonlari ishtirokida esa, «Yadroviy paramagnit rezonans» (YAMR) sodir bo'ladi.

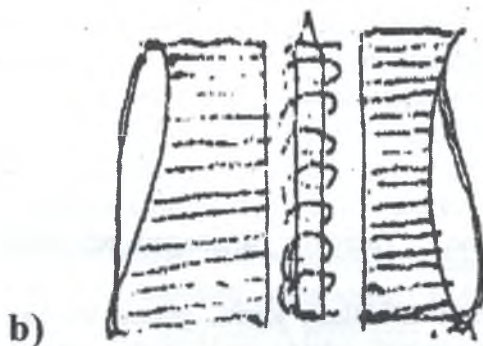
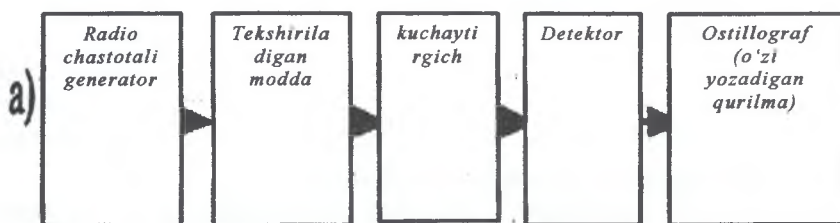
Shuni ham ta'kidlash joizki, proton va toq spinli elektronni tutgan modda zarrasi, odatda, xuddi kichik magnitga o'xshab kvantlangan energiyaga ega bo'lib, tashqi maydon; ta'sirida rezonanslanib, o'zidan ma'lum to'liqlik uzunligidagi nur chiqara boshlaydi. Aynan shu paramagnitizm hodisasi hisoblanadi.

Toq spinli (juftlanmagan) elektronlarni tutuvchi modda atom (ion, erkin radikal va molekula)lariga ma'lum kuchlanishli magnit maydoni ta'sir etganda o'zgaruvchan kuchlanishli maydon hosil

bo'lib, natijada, elektron qo'zg'alishi (yoki elektron o'tishi) hodisasi kuzatiladi va EPR spektri olinadi. Odatda, erkin elektronlarga ega bo'lgan metall va yarim o'tkazgich moddalar uchun EPR spektrlari juda aniq namoyon bo'ladi.

Xulosa qilish mumkinki, EPR spektrini hosil qilish uchun eng muhim shart, bu tekshirilayotgan modda zarrachalarida juftlanmagan (toq spinli) elektronlar bo'lishi. Chunki toq holatdagi elektron spinli magnit momentiga ega bo'lib, tashqi magnit maydoni ta'sirida, albatta, rezonanslanib, «elektron qo'zg'alishi» (yoki «elektron o'tishi») spektrlarini sodir etadi.

EPR spektrini olish uchun sxematik ko'rinishda rasmda ko'rsatilganidek, qurilmalar tizimidan foydalaniladi.



5.16-rasm. EPR qurilmalari tizimi (a) va modda namunasi joylashtiriladigan qism (b) ko'rinishi (sxema).

Amalda radiochastotali generator vositasida magnit maydoni hosil qilinadi va unda maxsus kyuvetada tekshiriladigan modda

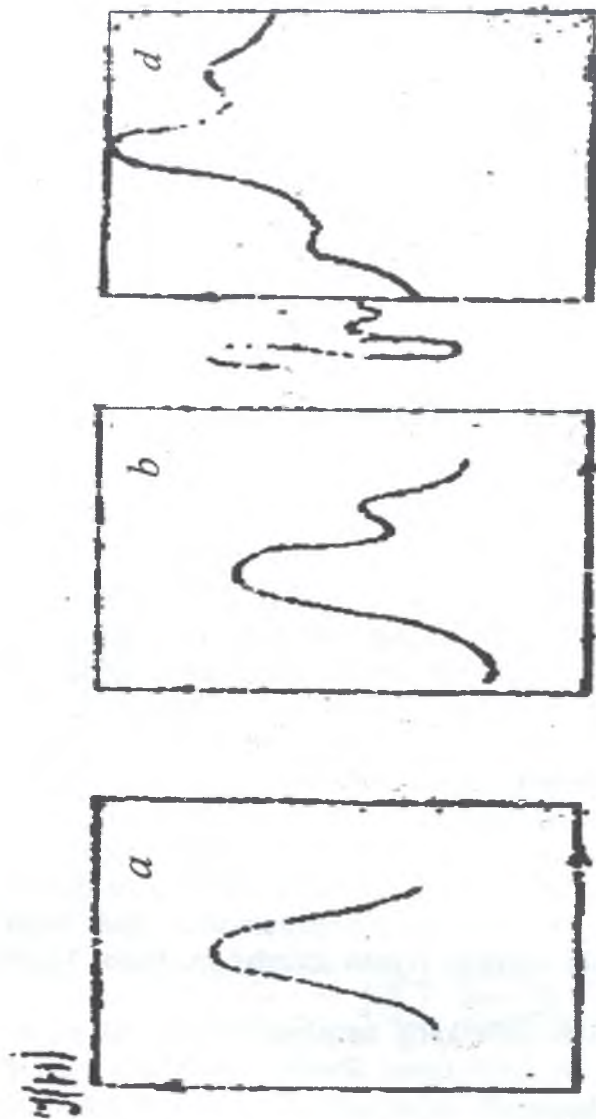
namunasi joylashtirilgan bo'ladi. Mazkur modda, albatta, o'z atomi (molekula)larida toq spinli elektronlarni tutishi shart. Magnit maydoni ta'sirida toq spinli magnit momentiga ega bo'lgan elektron rezonanslangan holatda qo'zg'alib, EPR yutilish spektrini sodir etadi.

Magnit momentiga ega bo'lgan zarrachaning tashqi magnit maydoni ta'siriga uchrashi, asosan, $X=x_4+lx''$ tenglamasi bilan ifodalanadi. Bunda x -tekshirilayotgan moddaga xos bo'lgan yuqori (dinamik) "magnitli qabul qilish"; lx'' yutilish' koeffitsiyenti. Aynan shunday holatlar: m haqiqatdan ham yutilish spektri rezonansli ko'rsatkichga» ega bo'ladi. O'z navbatida, bu mavjud magnit maydonning kuchlanish chastotasi (ν) ni o'zgartiradi va spektrda namoyon bo'ladi 5.17-rasmda EPR-spektrlarining 3 xil ko'rinishi tasvirlangan.

Endi, YAMR spektroskopiya usuliga oid ma'lumotlarni bayon qilamiz. Har qanday kimyoviy element atomini markazi, ya'ni yadrosi o'ziga xos magnit momentiga ega bo'lgan proton (musbat zaryadli zarracha)lardan tashkil topgan bo'ladi. Ma'lum sharoitda ular tashqi magnit maydoni ta'sirida rezonanslanib spektr hosil qiladi. YAMR spektroskopiya usuli vositasida, odatda, molekulasida vodorod atomlarini tutuvchi, (masalan, gidridlar)ayrim polimer birikmalari, karbon vodorod va shunga o'xshash moddalar tahlil qilinadilar. Buning uchun kyuvetaga joylashtirilgan modda namunasi magnit maydoni ta'siriga uchratiladi.

Toq spinli (yadroviy) zarrachalarni tutuvchi kimyoviy element atomlari va ularning izotoplarimazkur usul bilan samarali o'rganilishi mumkin. Aynan shunday ma'lumot 7-jadvalda keltirilgan.

Tabiatda juda keng tarqalgan ^{12}S va ^{16}O elemenglar ning yalrolari toq spinli emas. Shuning uchun ular magnitmaydonida rezonanslanmaydi, ya'ni yadroviy rezonans kuzatilmaydi.



5.17-rasm. EPR-spektrlarining 3 xil koʻrinishi:
a, b, d – yutilish chiziqlari, e, f, g – yutilish spektr chiziqlarining
kub. aksial va romb simetriyalarga uygʻun hosilalari.

Odatda, spinli yadroga ega bo'lgan kimyoviy elementlar (yoki ularning birikmalari) muayyan magnit maydoni . bilan rezonanslanib, ma'lum energiya (YE) ni o'ziga yutadi Bu, asosan, radioto'lqinlarga xos chastotada sodir bo'lib, YAMR spektrini paydo qiladi. Demak, YAMR spektroskopiya usulida muayyan element yadrodari tashqi magnit maydoni bilan o'zaro ta'sirlashuvi natijasida, ularning magnit momentlari o'zgarishi kuzatilib, ma'lum chastotada energiya yutilishi bo'ladi. Uni. ilk bor, Pereyel va Blox 1945-yili amalda aliqlaganlar.

5-jadval

Toq spinli element yadrolari

Element Yadrolari	Kimyoviy element	Element yadrosi-ning spinli kvant soni	Yadro(proton) ning d-faktori	VM-Gidromagnit nisbat qiymati
^1N	Vodorod	1/2	5, 585	26753
^2D	Deyteriy-vodorod izotopi	1	0, 857	4107
^7Li	Litiy	3/2	2, 171	10398
^{13}S	Karbon izotopi	1/2	1, 405	6728
^{14}N	Azot	1	0, 403	1934
^{15}JSJ	Azot izotopi	1/2	-0, 567	-2712
^{17}O	Kislород izotopi	5/2	-0, 757	-3628

Ilmiy manbalarga asoslanib, qayd qilish mumkinki, yadrosi magnit momentiga ega bo'lgan atom, shuningdek. Bunday atomlarni o'zida tutuvchi molekula, xullas, $1/2$ spinga ega bo'lgan kimyoviy element (^1N , ^{13}C , ^{15}N , ^{19}F va b.) lar tashqi magnit maydonida 2 xil energetik holatlarda bo'ladi: birinchisi, bunda yadroning spinlik va sh soni magnit maydoni kuchlanishi (N_0) yo'nalishiga uyg'un-parallel holat ($1=+1/2$) va, ikkinchisi, N_0 ga teskari bo'lgan ($J=1/2$) holatlar. Ana shu 2 xil energetik holatlar farqi (ΔE) o'rganilayotgan element atomi yadrosining magnit momenti (μ), tashqi magnit maydoni kuchlanishi (N_0) hamda nurlanish chastotasi (ν) qiymatlariga bog'liq. Quyida ana shu bog'liqlik va boshqa ko'rsatkichlarni ifodalovchi, YAMR spektroskopiya amaliyotida keng qo'llanadigan tenglamalar keltirilgan:

$$\Delta E = 2\mu \cdot H_0 ; \Delta E = h\nu;$$

Bunda: h -Plank doimiyligi, ν -ekranlash doimiyligi va μ -atom yadrosini xarakterlaydigan giro magnitli nisbat.

5.18-rasmda YAMR-spektrining muayyan bir ko'rinishi aks ettirilgan.

spektrlarni identifikatsiyalash, etalon modda spektrlariga solishtirilgan holda, 3 turdagi: «keng chiziqlar», «yuqori darajali ajratish» va «relaksatsiyali» deb nomlanadigan tahlil usullari bilan amalga oshiriladi.

Umuman, xulosa sifatida ta'kidlash mumkinki, yuqorida bayon qilingan barcha spektroskopiya usullarini bajarish amaliyotida tahlil yoki tadqiq qilinayotgan modda uchun tegishli (UB-elektronli, atom-absorbsion, KN va IQ. nihoyat, EPR va YAMR) spektrlar olingach, ularni tegishli etalon modda spektrlariga solishtirilib, har biri alohida identifikatsiyalanadi va izohlanadi.



5.18-rasm. YAMR spektrogrammasi ko‘rinishi

Spektrogramma tahlilida, odatda, «Kimyoviy siljish» va protonlarning <spin-spinli> ta'sir konstantalari (doimiy kattaliklar)dan keng foydalaniladi. Shu bilan birgalikda, YAMR-

5.16. Radiometrik analiz usullari

Radioaktiv moddalarning izotoplari analitik kimyoda keng qo'llaniladi. Radioaktiv reagentlar yordamida radioaktiv izotoplarni va radioaktiv bo'lmagan moddalarni aniqlash mumkin. Bu usullar ko'p sonli va ko'p qirrali bo'lib, ularni, asosan, to'rt guruhga ajratish mumkin: radioaktivatsion analiz; izotop suyultirish va boshqa radioaktiv indikatorlar ishlatiladigan usullar; radioaktiv nurlarni yutish va sochishga asoslangan usullar; radiometrik usullar. Bular orasida radioaktivatsion analiz eng ko'p qo'llaniladi. Biz quyida shu usullarning ayrimlarini qisqacha qarab chiqamiz.

Radioaktivatsion analiz. Moddalar tarkibidagi aralashmalarning eng kam miqdorlarini aniqlash uchun radioaktivatsion (aktivatsion) analizni qo'llash yaxshi natijalar beradi. Aktivatsion analiz aniqlanadigan aralashmalarni yadro reaksiyalari yordamida radioaktiv nuklidlarga aylantirish va ularning aktivligini o'lchashga asoslangan.

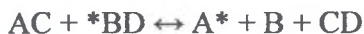
Izotop suyultirish usulini xossalari yaqin bo'lgan, qiyin ajratiladigan moddalarni tekshirish uchun qo'llash maqsadga muvofiqdir. Bu usul yordamida analizni bajarish tekshiriladigan moddalarning turi va tarkibiga bog'liq. Tekshiriladigan modda radioaktiv bo'lishi yoki bo'lmasligi mumkin. Agar tekshiriladigan modda radioaktiv bo'lmasa, u oldin radioaktiv izotop bilan suyultiriladi, so'ngra moddaning miqdori quyidagicha aniqlanadi:

$$m_x = \left(\frac{A_e}{A_x} - 1 \right) m_e,$$

bu yerda m_x va m_e aniqlanadigan va qo'shilgan radioaktiv modda massalari (g); A_x va A_e , aniqlanadigan modda va qo'shilgan radioaktiv moddaning solishtirma aktivliklari. Agar tekshiriladigan modda tarkibidagi radioaktiv moddani aniqlash zarur bo'lsa, yuqoridagiga teskari bo'lgan amal bajariladi, ya'ni radioaktiv aralashmaga shu elementning radioaktiv bo'lmagan izotopi qo'shiladi.

Radiometrik titrlash. Radiometrik titrlashda radioaktiv modda titrlash indikatori vazifasini bajaradi. Radiometrik titrlashning uch ko'rinishi mavjud.

Radioaktiv bo'lmagan moddani radioaktiv (*) izotop (titrant) eritmasi bilan titrlash:



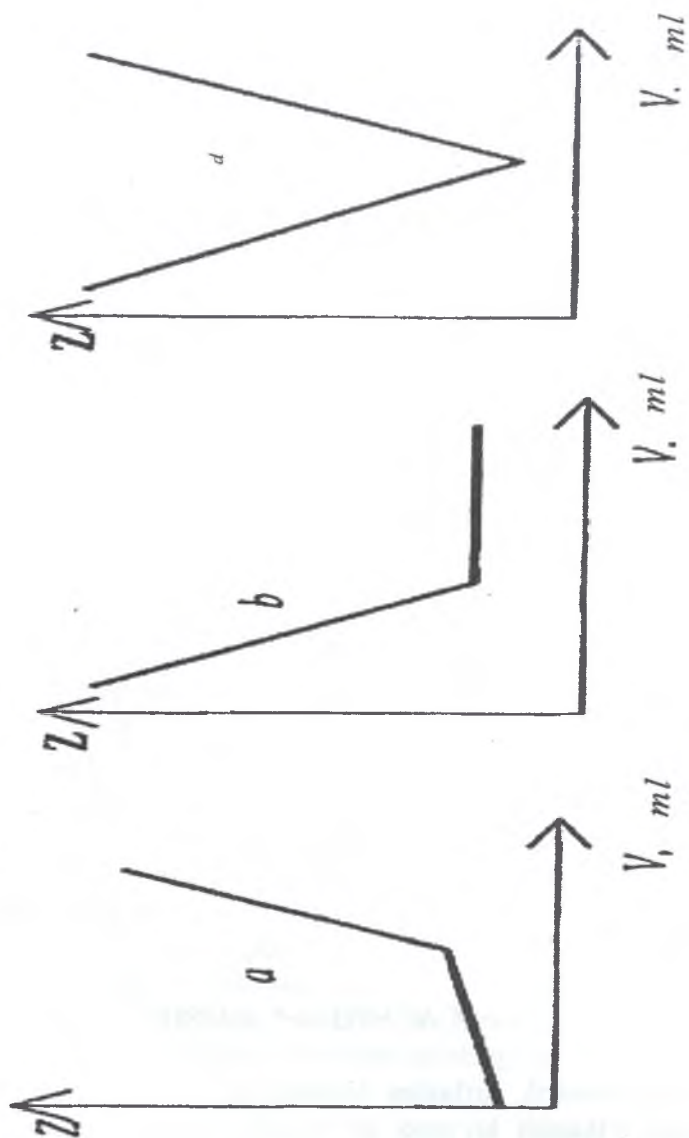
Bunda ekvivalentlik nuqtasigacha titrlanadigan eritmaning radioaktivligi juda kam o'zgaradi, undan keyin esa radioaktivlik keskin ortadi (5.19-rasm).

Radioaktiv modda eritmasini radioaktiv bo'lmagan modda eritmasi bilan titrlash:

Agar titrlash davomida ekvivalentlik nuqtasigacha cho'kma tushsa, radioaktivlik kamayadi. Ekvivalentlik nuqtasidan keyin esa radioaktivlik o'zgarmaydi (5.19-chizma, b). Radioaktiv izotop eritmasini radioaktiv izotop eritmasi bilan $*AC + *VD \leftrightarrow *A*V + CD$ titrlaganda, ekvivalentlik nuqtasigacha radioaktivlik kamayadi, so'ngra ortadi 5.19-chizma, s).



Radiometrik titrlashni ekstraksion ajratish bilan bog'lagan hodda o'tkazish ko'proq qo'llaniladi. Bunda fazalarni ajratish zarurati bo'lmaydi, chunki titrlash davomida suvli fazaning solishtirma aktivligini o'lchab borish yetarlidir.



5.19-rasm. Radiometrik titrlash egri chiziqlari:

- a – radioaktiv bo‘lmagan moddani radioaktiv izotopli titrant bilan;
 b – radioaktiv moddani radioaktiv bo‘lmagan modda bilan; s –
 radioaktiv izotopli moddani radioaktiv izotopli modda bilan titrlash.

5.17. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar

1. Mass spektrometrik analiz usulining mohiitini tushuntirib bering?
2. Mass spektrometriya usuli analitik kimyoning qanday sohalarida ishlatiladi?
3. Atom va molekulalarni ionlashtirishning qanday usullari bor?
4. Molekular ionlarning qanday turlari bor? Ular qanday olinadi?
5. Mass spektrlar yordamida qanday kattaliklar aniqlanishi mumkin?
6. Mass spektrlarning qanday analitik ahamiyati bor?
7. Mass spektrometr qanday tuzilgan?
8. Mass analizator qanday vazifani bajaradi?
9. Ionlashtirgichda qanday jarayon sodir bo'ladi? Uning mohiyati nimada?
10. Mass spektrometriyaning analitik qo'llanilishlini tushuntiring Bir xil qiymatga ega bo'lgan ionlarni ajratish mumkinmi?
11. Yadro magnit rezonansi usuli nimaga asoslangan? EPR, YAMR va PMP usullari orasida qanday o'xshashlik va farqlar bor?
12. Kimyoviy siljish nima? Uning qanday ahamiyati bor?
13. YAMR usulini analitik kimyoning qanday masalalarini yechish uchun qo'llash istikbolli yo'nalish hisoblanadi?
14. YAMR usulida qanday standartlar va erituvchilar ishlatiladi?
15. Nima uchun YAMR usullari murakkab aralashmalarni aniqlash uchun eng qulay usullardan hisoblaiadi?
16. Radiometrik analiz usullari negiziga qanday jarayonlar qo'yilgan?
17. Radioaktiv yemirilishdan analizda qanday foydalanish mumkin?
18. Radioaktivatsion analizning mohiyati nimada?
19. Radioaktivatsion analizda moddaning nurlantirish uchun qanday mayda zarrachlar ishlatiladi?

20. Nurlantirish uchun neytronlarni ishlatishning qanday afzalliklari bor?

21. Neytronlar manbalari sifatida qanday moddalar ishlatiladi?

22. Izotop suyultirish usuliniig mohiyati nimada?

23. Izotop suyultirish usulida radioaktiv moddalar qanday aniqlanadi?

24. Izotop suyultirish usulida radioaktiv bo'lmagan moddalar qanday aniqlanadi?

25. Radiometrik titrlashning qanday ko'rinishlari bor? Ularning egri chiziqlarini tahlil qiling.

26. Radiometrik titrlash nimaga asoslangan? Uning qanday ko'rinishlari bor?

27. Radioaktiv bo'lmagan moddani radiometrik titrlash usuli yordamida qanday aniqlash mumkin?

28. Radioaktiv modda radiometrik titrlash usuli yordamida qanday aniqlash mumkin?

29. Radiometrik titrlashda titrlashning oxirgi nuqtasi qanday topiladi

30. Hajmi 1l bo'lgan tekshiriladigan eritmaga tarkibida radioaktiv qo'rg'oshin bo'lgan, aktivligi 432 imp/min-mg massali qo'rg'oshin (II) nitrat qushiladi So'ngra eritmadan nisbiy aktivligi A_1 bo'lgan qo'rg'oshin (II) sulfat ajratildi. Quyidagilar bo'yicha qo'rg'oshinning eritmadagi miqdorini (mg/l) aniqlang.

Variantlar	I	II	III	IV	V	VI
a, mg	10	20	30	40	50	60
A, imp/min	14	27	37	49	58	66

MUNDARIJA

SO‘Z BOSHI.....	3
-----------------	---

I BOB. KIRISH

1.1. Fizik-kimyoviy analiz usullarining umumiy tavsifi (sinflanishi).....	9
1.2. Spektroskopik analiz usullarini sinflanishi.....	13
1.3. Spektroskopik analiz usullarini umumiy ma'lumoti.....	17
1.4. Nurlanishning diskret xossalari.....	19
1.5. Elektromagnit nurlanishning paydo bo'lishi.....	20
1.6. Yorug'likni qabul qiluvchi moslamalar.....	22
1.7. Fotoelementlar.....	26
1.8. Tashqi fotoeffektli fotoelement.....	28
1.9. Ichki fotoeffektli fotoelementlar.....	30
1.10. Fotoko'paytirgichlarda.....	32
1.11. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar.....	34

II BOB. SPEKTRASKOPIK ASBOBLAR

2.1. Spektraskopik asboblarning tuzilishi.....	36
2.2. Spektrograflar.....	38
2.3. Spektrlarni qo'zg'atish manbalari.....	40
2.4. Zichlangan uchqun.....	44
2.5. Gazni uchqunlatuvchi kovak katodli lampalar.....	46

2.6. Disperslovchi (nurni yoyuvchi) element.....	50
2.7. Spektral sifat analizi.....	53
2.8. Miqdoriy spektral analiz.....	58
2.9. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar.....	61

III BOB. EMISSION SPEKTRALANALIZ

3.1. Emission spektral analizning turlari.....	64
3.1.1. Atomning tuzilishi.....	65
3.1.2. Emission spektrlarning paydo bo'lishi.....	66
3.1.3. Spektr chiziqlarning intensivligi.....	68
3.1.4. Spektr chiziqlarining kengligi.....	71
3.1.5. Vizual atom –emission spektral analiz.....	74
3.1.6. Atomspektroskopik analizning asoslari.....	77
3.1.7. 3Atom – emission spektroskopiya usuli.....	78
3.1.8. Atomlash va qo'zg'atishmanbalari.....	83
3.1.9. Atom emission sifat analizini amalga oshirish.....	87
3.1.10. Atom emission miqdoriy analiz spektral chiziqlar.....	88
3.2. Atom absorbsion spektrografninxemasi.....	88
3.2.1. Atom absorbsion analiz.....	91
3.2.2. Atom absorbsion analizda atomizatorlar.....	92
3.2.3. Amalda ishlatilishi.....	95
3.2.4. Atom-fluorescent spektroskopii usuli (AFS).....	97
3.2.5. Rentgenospektral asboblarning asosiy qismi.....	99

3.2.7. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar.....	103
--	-----

IV BOB. KOLOROMETRIYA USULLARI

4.1. Kolorimetriyaning vizual metodlari.....	106
4.2. Kolorimetrik titrlash metodi.....	109
4.3. Suvdagi temir miqdorini kolorimetrik metod (tenglashtirish metodi) bilan aniqlash.....	109
4.4. Molekulyar spektroskopiya usullari.....	111
4.5. Aylanish spektrlari.....	113
4.6. Tebranish spektrlar.....	115
4.7. Molekulalarning spektrlari.....	116
4.8. Elektronspektrlar.....	121
4.9. Fotometrik analiz.....	124
4.10. Elektromagnit nurlarniig yutilish qonuniyatlari.....	126
4.11. Absorbsion spektroskopiya asboblarning asosiy qismlari.....	132
4.12. Monoxromatorlar (moyoxromatizatoplar).....	134
4.13. Nurlanishni qabul qiluvchi moslamalar (retseptorlar)	135
4.14. Spektro fotometriksifatliy analiz.....	136
4.15. Spektro-fotometrik miqdoriy analiz.....	139
4.16. Orotometrik reaksiyalarga qo'yiladigan talablar.....	142
4.17. To'liqm uzunligi.....	143
4.18. Moddalarni fotometrik aniqlash usullari.....	147
4.19. Fotometrik o'lchash texnikasi va asboblari.....	152

4.20. FEK-56M asbobida ishlash tartibi.....	158
4.21. Eritmadagi modda konsentratsiyasini aniqlash.....	159
4.22. Konsentratsiyani aniqlash usulini tanlash. Fotometrik o'lchash lar bo'yicha miqdoriy analiz.....	160
4.23. Fotometrik titrlash.....	160
4.24. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar.....	168
4.25. Foto-kolorimetriya. Analiz usulidan test savollari.....	170

VBOB. BOSHQA FIZIK VA FIZIK KIMYOVIY ANALIZ USULLARI

5. Nefelometriya va turbidimetriya.....	174
5.1. Fototurbidimetrik va fotonefelometrik titrlash.....	181
5.2. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar.....	183
5.3. Nefelometriya analiz usulidan test savollari.....	184
5.4. Refraktometrik analiz usullari.....	187
5.5. Sindirish ko'rsatkichini aniqlash asboblari.....	190
5.6. Refraktometriya amaliyoti.....	194
5.7. Polyarimetriya.....	196
5.8. Lyuminetsent analiz.....	202
5.9. Lyuminetsenssiyaning kvant va energetik usullari.....	206
5.10. Sifatiiy va miqdoriy lyuminessent analiz.....	209
5.11. XemilyuminessensiY.....	210
5.12. Mavzuni mustaxkamlash uchun savollar.....	211

5.13. Mass-spektrometriya.....	212
5.14. Mavzuni mustaxkamlash uchun savollar.....	219
5.15. Magnitli rezonans (EPR, YAMR) spektroskopiya usullari.....	219
5.16. Radiometrik analiz usullari.....	227
5.17. Mavzuni mustahkamlash uchun savollar.....	230

[illegible]

M.S. MIRKOMILOVA

ANALITIK, FIZIKAVIY KOLLOID KIMYO

(Analitik kimyo. Optik analiz usullari)

Toshkent – «Fan va texnologiya» – 2019

Muharrir:	F.Ismoilova
Tex. muharrir:	A.Moydinov
Musavvir:	A.Shushunov
Musahhih:	Sh.Mirqosimova
Kompyuterda sahifalovchi:	N.Raxmatullayeva

**E-mail: tipografiyacent@mail.ru Tel: 71-245-57-63, 71-245-61-61.
Nashr.lits. AI №149, 14.08.09. Bosishga ruxsat etildi 27.12.2019.
Bichimi 60x84 1/16. «Times Uz» garniturası. Ofset usulida bosildi.
Shartli bosma tabog'i 14,575. Nashr bosma tabog'i 15,0 .
Tiraji 200. Buyurtma № 297.**

**«Fan va texnologiyalar Markazining bosmaxonasi» da chop etildi.
100066, Toshkent shahri, Olinazor ko'chasi, 171-uy.**



379.

