

ОСНОВЫ АНАЛИТИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В двух книгах

Под редакцией
академика Ю.А.Золотов

1

Общие вопросы.
Методы разделения

*Издание второе, переработанное
и дополненное*

Москва
«Высшая школа» 1999

ANALİTİK KİMYANIN ƏSASLARI

1

Ümumi suallar.
Ayırma metodları

*Yenidən işlənmiş və əlavələr
daxil edilmiş, ikinci nəşr*

Tərcümə edənlər: k.e.d., prof. **R.Ə.Əliyeva**
k.e.d., prof. **F.M.Çıraqov**
S.Z.Həmidov

*BDU-nun kimya fakültəsinin Elmi
Şurasının tövsiyyəsi ilə nəşr olunur
(05.07.2005-ci il tarixli 05 sayılı iclas
protokolu).*

Bakı-2005

UOT 543
BKT 24.4
O 75

543
A69

Rusiya Federasiyasının ümumi və peşəkar təhsil Nazirliyi tərəfindən ali məktəblərin kimya istiqamətli tələbələri və kimiyaçı mütəxəssislər üçün dərs vəsaiti kimi məsləhət görülmür

R ə y ç i l ə r: Kazan dövlət universitetinin analitik kimya kafedrası (kafedra müd. prof. Q. K. Budnikov) və prof. R. K. Çernova (Saratov dövlət universiteti)

Analitik kimyanın əsasları. 2 kitab. Kitab 1. **Ümumi suallar. Ayırma metodları:** Ali məktəb üçün dərslik/Yu.A.Zolotov, E.N.Doroxova, V.İ.Fadeyeva və b. Yu.A.Zolotovun redaktorluğu ilə. – yenidən işlənmiş və əlavələr daxil edilmiş 2-ci nəşr. – M.: – 436 s: şək.

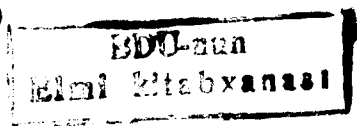
ISBN 5-06-003558-1

Birinci kitabda analitik kimyanın metodoloji sualları işıqlandırılmışdır. Kimyəvi analizin metrologiyası, o cümlədən analitik signal haqqında anlayışlar, kimyəvi analizin nəticələrinin düzgünlük və təkrarlılığının statistik kriteriyaları nəzərdən keçirilmişdir. Nümunəgötürmə və nümunənin analize hazırlanmasının üsulları və nəzəri əsasları göstərilmişdir. Kimyəvi analiz metodlarının əsasında duran mühüm kinetiki və termodinamiki anlayışlar izah edilmişdir. Turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya, kompleks-əmələgəlmə və çökmə reaksiyalarının gedişi və tarazlıqların əsas qanunauyğunluqları nəzərdən keçirilmişdir. maddələrin ayrılma qatılaşdırılmasının əsas prinsipləri izah edilmişdir; ayırma və qatılaşdırmanın əsas kimyəvi və fiziki metodları göstərilmişdir. Xromatoqrafiyaya ayrıca fəsil həsr edilmişdir. dərslikdə tipik məsələlər və onların həlləri araşdırılmışdır. Fəsilərin sonunda suallar verilmişdir.

Universitetlərin, kimya-texnologiyası, pedaqoji və tibbi ali məktəblərin tələbələri üçün.

ISBN 5-06-003558-1 (kitab 1)

ISBN 5-06-003560-3



Ön soz

Son dövrlərdə analitik xidmətə olan tələbatın artması ilə əlaqədar olaraq analitik kimya əhəmiyyətli dərəcədə inkişaf etmişdir. Belə ki, yeni təyinat metodikaları təklif edilmiş, mövcud metodlar isə nəzəri və praktiki nöqteyi-nəzərdən təkmilləşdirilmişdir.

Moskva Dövlət Universitetinin «Analitik kimya» kafedrasının təcrübəli müəllimləri tərəfindən yazılmış və görkəmli alim, akademik Yu. A. Zolotovun redaktorluğu ilə nəşr olunmuş «Analitik kimyanın əsasları» kitabında nəzəri və praktiki analitik kimyanın ən son nailiyyətləri, onun müasir problemləri və inkişaf istiqamətləri ətraflı şərh edilmişdir. Kitab elmi və metodiki cəhətdən yüksək səviyyədə yazılmışdır.

Kitabın oxucular arasında geniş rəğbət qazandığını, həmçinin kimyaçı alimlər, müəllimlər, tədqiqatçılar və kimya ixtisaslı tələbələr üçün dəyərli vəsait olduğunu nəzərə alaraq, kitabın ana dilimizə tərcümə edilməsini vacib bildik.

Kitabı tərcümə edərkən kitabdakı məlumatların oxucular tərəfindən rahat mənimsənilməsi üçün bəzi mürəkkəb cümlələri nisbətən sadələşdirmişik və çalışmışıq ki, kitabın elmi mahiyyətinə xələl gəlməsin.

Kitabın tərcüməsinə öz irad və təkliflərini bildirən diqqətli oxuculara əvvəlcədən təşəkkürümüzü bildiririk.

Tərcüməçilər

Ön söz

Kimyəvi analiz xalq təsərrüfatının bir çox sahələrində – kimya, neft emalı və əzəçilik sənayələrində, metallurgiya və dağ-mədən sənayesində istehsala və məhsulun keyfiyyətinə nəzarət vasitəsidir. Faydalı qazıntıların axtarışı əhəmiyyətli dərəcədə analizin nəticələrinə əsaslanır. Analiz ətraf mühitin çirklənməsinə nəzarətin əsas vasitəsidir. Torpağın, gübrələrin, yemlərin və kənd təsərrüfatı məhsullarının kimyəvi tərkibinin aşkarlanması aqrosənaye kompleksinin normal funksiyalaşdırılması üçün vacibdir. Kimyəvi analiz tibbi diaqnostikada, biotexnologiyada əvəzolunmazdır. Bir çox elmlərin inkişafı kimyəvi analizin səviyyəsindən, laboratoriyaların metodlarla, cihazlarla və reaktivlərlə təchiz olunmasından asılıdır.

Kimyəvi analizin elmi əsası olan analitik kimya yüz illərlə kimyanın bir hissəsi, bəzən isə əsas hissəsi olmuşdur. Son zamanlar bu elm əhəmiyyətli dərəcədə dəyişmiş, onun imkanları artmış, əhatə etdiyi sahələr genişlənməmişdir.

Dərslərin hazırlanması zamanı müəlliflər elmi analitik kimyanın müasir səviyyəsinə yaxınlaşmağa cəhd etmişlər və praktiki kimyəvi analiz üçün ayrı-ayrı istiqamətlərin və metodların nisbi əhəmiyyətinə diqqət yetirmişlər. Müəlliflər tələbənin ümumi kimyəvi hazırlanması tələbinə bu prosesdə xüsusi əhəmiyyətə malik olan analitik kimya kursunda ən mühüm analiz metodlarının (hətta bu metodlar təbiətinə görə kimyəvi olmasa belə) tədrisi ilə nail olmağa çalışmışlar. Bu çətin və ziddiyətli məsələdir, onu axıra qədər həll etmək mümkün deyil.

Müəlliflər Moskva universitetinin analitik kimya kafedrasının müəllimlərindən ibarətdir.

İkinci nəşrdə fəsil 5 və 6 əhəmiyyətli dərəcədə yenidən işlənmiş, həmçinin digər fəsillərə də yeni dəyişmələr və düzəlişlər daxil edilmişdir.

Ön söz və fəsil 1-i – Yu. A. Zolotov; fəsil 2-ni – İ. F. Dolmanova, bölmə 2.1-i – E. N. Doroxova; fəsil 3-ü – İ. F. Dolmanova; fəsil 4-ü – E. N. Doroxova, A. V. Qarmaş və İ. F. Dolmanova; fəsil 5-i – E. N. Doroxova, A. V. Qarmaş və V. İ. Fadeyeva; fəsil 6-nı – E. N. Doroxova, V. İ. Fadeyeva və A. V. Qarmaş, bölmə 6.4-ü – V. İ. Fadeyeva və V. M. İvanov; fəsil 7-ni – V. İ. Fadeyeva; fəsil 8-i – T. A. Bolşova, Q. D. Brkina və O. A. Şpiqun yazmışdır.

Müəlliflər fəsil 7-nin hazırlanmasında göstərdiyi köməyə görə dosent S. Q. Dmitriyenkoya minnətdarlığını bildirir. Biz həmçinin, əsil nəşrin üzərində işləyərkən öz iradları ilə kömək edən bir çox həmkarlarımıza da minnətdarıq.

Müəlliflər

Fəsil 1. Giriş

1.1. Ümumi mülahizə

Oxucuların tanış olduğu bu kitab həcminə görə genişdir və çoxlu müxtəlif məlumatlardan ibarətdir. Fikirləşəndə ki, bu məlumatlarla tanış olmaq, bundan başqa praktikada istifadə olunan məlumatlara yiyələnmək lazımdır, oxucu həyəcanlanır. Belə ki, bu dərsləyin hər olunduğu elm yüksək diqqətə layiqdir.

Analitik kimya sadəcə yığcam və sistemləşdirilmiş bilik, elm sahəsi deyil; bu elm cəmiyyətin həyatında böyük praktiki əhəmiyyət kəsb edir, o kimyəvi analiz üçün şərait yaradır və onun həyata keçirilməsini təmin edir – bu onun əsas üstünlüyüdür. Effektiv kimyəvi analiz olmadan xalq təsərrüfatının aparıcı sahələri, təbiəti mühafizə sistemi və sağlam sakinlər, müdafiə kompleksi fəaliyyət göstərə bilməz, elmin bir çox əlaqədar sahələri inkişaf edə bilməz.

Analitik kimya elmi kəşfiyyatın çox maraqlı sferası olub, yaradıcılıq axtarışı üçün çox maraqlı sahədir. Təsədüfi deyil ki, bir çox analiz metodlarının yaradılması Nobel mükafatına layiq görülmüşdür: bu üzvi mikroanaliz, polyaroqrafiya, xromatoqrafik analizin müxtəlif növləri, fotoelektron spektroskopiyası və başqa metodlardır.

Analitik nə etməyi bacarmalıdır? İlk baxışdan cavab çox sadə görünür: kimyəvi analizlə məşğul olmalıdır. Lakin, cavab verməyə tələsməyək. «Analitik» anlayışının əsl mənasını aydınlaşdırmaq lazımdır.

Analitik kimyanı bir elm kimi inkişaf etdirmək qabiliyyətinə malik olan, tədqiqatçı–analitik. Onun vəzifəsi – hər şeydən öncə analiz metodlarını yaratmaq, təkmilləşdirmək, nəzəri əsaslandırmaq, kimyəvi analiz vasitələrini, xüsusilə analitik cihazları icad etmək, quraşdırmaq; analitik reaktivlər və standart nümunələr yaratmaq, onları sınaqdan keçirtmək, onların rəasional tətbiqini tapmaqdır. Tədqiqatçı–analitik analizin ümumi metodologiyası və onun nəzəriyyəsi ilə məşğul ola bilər, analitik kimyanın avto-

matlaşdırılması və riyaziləşdirilməsi sferasında çalışa bilər, metodikaların unifikasiya və standartlaşdırma prinsiplərini işləyib hazırlaya bilər. Nəhayət – bu ən əsası deyil – o, müxtəlif obyektlərin analizi metodikalarını yaradır.

Bəzən müxtəlif, hər dəfə yeni maraqlı, bəzən isə eyni tipli analizlə məşğul olan – praktikaçı-analitik.

Mütəxəssislərin geniş yayılmış daha bir kateqoriyası var ki, onlar kimyəvi analizlə həmişə deyil, hər hansı bir fəaliyyətin gedişi zamanı məşğul olurlar. Bu üzvi kimyaçı və ya kimyəvi kinetika üzrə mütəxəssis, həkim-klinisist və ya aqrokimyaçı, geoloq, torpaşünas ola bilər.

Deyilənlər ümumiləşmə aparmağa imkan verir: analitik kimya və analitik xidməti fərqləndirmək lazımdır.

Analitik kimya – maddələrin kimyəvi tərkibinin təyini və qismən kimyəvi quruluşu haqqında elmdir. Analitik kimyanın metodları maddə nədən ibarətdir, onun tərkibinə hansı komponentlər daxildir suallarına cavab verməyə imkan verir. Bu metodlar çox vaxt verilmiş komponentin maddədə hansı formada iştirak etdiyini müəyyən etməyə imkan verir, məsələn, elementin oksidləşmə dərəcəsini müəyyən etmək. Bəzən biz komponentlərin fəza vəziyyətini qiymətləndirməyi də bacarıyıq.

Metodların işlənməsi zamanı çox vaxt elmin bir-birinə yaxın olan sahələrindəki ideyaları ümumiləşdirmək və onları öz məqsədlərimizə uyğunlaşdırmaq lazım olur. Analitik kimyanın vəzifəsinə metodların nəzəri əsasının işlənməsi, onların tətbiq olunma sərhədlərinin müəyyən edilməsi, metroloji və digər xarakteristikaların qiymətləndirilməsi, müxtəlif obyektlərin analiz metodikalarının yaradılması daxildir.

Analitik xidmət – bu analitik kimyada göstərilən metodlardan istifadə edərək, təyin olunmuş obyektin konkret analizini təmin edən servis sistemidir. Analitik xidmət sferası metodiki işlə, kimyəvi analitik metodların yaradılması və hətta onların təkmilləşdirilməsi kimi məsələlərlə əlaqədar olmaya da bilər.

Metodikalar hazırlayan tədqiqatçı-analitik real, konkret analiz etməyi bacarmalıdır, əks halda o istifadə üçün yararsız olan

metodikalar hazırlayacaq. Digər tərəfdən, analizlər seriyası aparılan analitik əgər yaxşı mütəxəssis olmaq istəyirsə, metodiki təkmilləşdirmə ilə məşğul olmaya bilməz, elmi analitik kimyadan kənar qala bilməz və müasir elmi nöqteyi-nəzərdən ən uyğun metod və vasitələrlə yaradıcı analiz etməyi bacarmalıdır.

1.2. Analitik kimya bir elm kimi

Analitik kimya haqqında deyirlər ki, bu elm kimyəvi analiz metodu və vasitələri və müəyyən ölçüdə kimyəvi quruluşun müəyyən edilməsi haqqındadır. Həqiqətən də analiz metod və vasitələrinin yaradılması və təkmilləşdirilməsi bu elm sahəsinin əsas tərkib hissəsidir. Vasitələr dedikdə cihazlar, reaktivlər, standart nümunələr, kompüterlər üçün proqramlar və s. nəzərdə tutulur.

Analiz metodları və vasitələri müntəzəm olaraq dəyişir: çox vaxt elmin uzaq sahələrindən olan yeni prinsiplərdən istifadə edilir, yeni yanaşmalar həyata keçirilir. Məsələn, kimyəvi analizə aparılması zamanı hazırda fiziki metodlar – spektrofotometrik və nüvə-fiziki vacib rol oynayır. Beləliklə, analitik kimya fənlərarası xüsusiyyətlərə malikdir.

Analitik kimyanın nəzəri əsası nədir, elmin bu sahəsində hansı nəzəri suallar araşdırılır? Bu suallardan: əsas nümunənin götürülməsi, analiz metodlarının avtomatlaşdırılması və riyaziləşdirilməsinin metodologiyası, axında və ya nümunəni dağıtmadan kimyəvi analizə giriş, analiz metodları qrupunun və ya ayrıca metodun nəzəri əsasları – axıncı xüsusilə vacibdir. Bu siyahı hələ tam deyil.

Dərslərdə biz kimyəvi analiz terminindən istifadə edəcəyik. Kimyəvi analiz dedikdə biz obyektin kimyəvi tərkibi haqqında məlumat verən təsirlərin cəmini başa düşürük. Verilən tapşırıqdan asılı olaraq element, molekulyar, faza tərkibi və s. təyin olunur. Tez-tez qarşılaşdığımız analiz metodu və analiz metodikası anlayışlarını fərqləndirmək lazımdır. Analiz metodu dedikdə təyin

olunan komponentdən və (adətən) analiz olunan obyektədən asılı olmayaraq kifayət qədər universal və nəzəri əsaslandırılmış tərkib təyini üsulu nəzərdə tutulur. Analiz metodu dedikdə hər hansı bir ölçülən xassə ilə tərkib arasında əlaqənin miqdarı ifadəsinə əsaslanan prinsip başa düşülür; maneənin aşkar edilməsi və kənarlaşdırılması da daxil olmaqla işlənmiş həyata keçirmə üsulları; praktikanı reallaşdırmaq üçün qurğu və ölçmənin nəticələrinin işlənməsi üsulları. Analiz metodikası seçilmiş metoddan istifadə edərək verilmiş obyektin analizinin ətraflı təsviridir. Metodikalarda həmişə təyin olunan və ya müəyyən edilən komponentlər, analiz obyekti və tətbiq olunan metod göstərilir, məsələn, istiyə davamlı poladlarda kadmiumun polyarqrafik təyini metodikası, çay sularında fenolun xromatoqrafik təyini metodikası.

1.2.1. Müasir analitik kimyanın quruluşu

Bir elm kimi analitik kimyanın üç funksiyasını ayırd etmək olar: 1) analiz ümumi suallarının həlli (məsələn, onun metrologiyasının inkişafı); 2) analitik metodların işlənməsi; 3) analiz konkret məsələsinin həlli (məsələn, pestisidlərin analitik kimyasının yaradılması).

Bu elmin daxili quruluşunu nəzərdən keçirək. *Vəşfi və miqdarı analizi* fərqləndirmək olar. Birinci analiz olunan obyekt hansı komponentlərdən ibarətdir sualına cavab verir, ikinci isə komponentlərin və ya hansısa bir komponentin miqdarı haqqında məlumat verir. Mikroqarışıqların təyini zamanı analiz bu formaları arasındakı sərhəd bəzən itir.

Analiz növlərinin başqa təsnifatlarını da vermək olar: *ümumi – lokal; destruktiv – qeyri-destruktiv; əlaqəli – distansion; diskret – fasiləsiz*. Təsnifat işin miqyasına, nümunənin kütləsinə və ya həcminə əsaslanma bilər: makro-, yarımmikro-, mikro-, ultramikro- və submikroanalizlər.

Analiz növlərinin təsnifatı müəyyən edilən və ya təyin olunan hissəciyin təbiətinə əsaslanma bilər; bu halda təbii ki, izotop, ele-

ment (atom-ion), quruluş-qrup (funksional), molekulyar, maddə, faza analizindən danışılır.

✦ «Kimyəvi analiz aparın» dedikdə, çox vaxt nümunənin element tərkibinin təyini nəzərdə tutulur. Analizin bu növü *element analizi* adlanır. Element analizi apararkən verilən obyekt hansı elementlərdən ibarətdir, onların qatılığı və ya miqdarı nə qədərdir suallarına cavab tapırıq. Belə ki, analitik kimyanın məsələsi bununla məhdudlaşmır.

✦ *İzotop analizilə* profesional analitiklər az məşğul olurlar; belə analizləri çox vaxt fiziklər, geoloqlar və bioloqlar aparırlar. Məsələn, adi suda deyteriumlu suyun, həmçinin geniş yayılmış oksigen-16 izotopu qarışığında «ağır» oksigenin (oksigen-18 izotopu) təyini. İzotop analizi süni elementlərin, məsələn, transuran elementlərinin tədqiqi zamanı vacibdir.

✦ *Maddə analizi* analiz olunan obyektə bizi maraqlandıran elementin hansı formada iştirak etdiyini və bu formaların hansı miqdarda olduğunu təyin edir. Məsələn, element hansı oksidləşmə dərəcəsidir (arsen(III) və ya (VI)), element hansı kimyəvi vəziyyətdədir (məsələn, mis minerallarda oksid və ya sulfid, ya da bu iki birləşmənin qarışığı şəklində ola bilər). Maddə analizi molekulyar və faza analizi ilə bir çox ümumi cəhətlərə malikdir.

✦ *Molekulyar analiz* – kimyəvi birləşmələrin müəyyən edilməsi və təyin edilməsidir. Tipik nümunə qaz qarışığının analizidir. Məsələn, havanın əsas komponentlərinin (azot, oksigen, karbon dioksid, inert qazlar, ozon) və azot və ya kükürd oksidləri kimi qarışıqların təyini. Molekulyar analiz metodları arasında ən başlıca yeri xromatoqrafik analiz metodu tutur.

Üzvi kimyaçı üçün element və molekulyar analiz arasında aralıq mövqe tutan daha bir analiz növü – *quruluş-qrup* analizi mövcuddur. Bu hər şeydən öncə funksional qrupların, yəni üzvi birləşmələrin ayrıca qruplarının – karboksil, hidroksil, amin və s. təyiniyədir.

✦ *Faza analizi* – qeyri-bircins obyektlərin, məsələn, mineralların analizi ilə əlaqədardır. Belə ki, misin sulfid və oksidi mineralda homogen paylanmır, ayrıca faza əmələ gətirir.]&

1.2.2. Analitik kimyanın metodları

Analitik kimyanın mövcud olan bütün metodlarını nümunə-götürmə, nümunənin parçalanması, komponentlərin ayrılması, müəyyən edilməsi (identifikasiyası) və təyin edilməsi metodlarına ayırmaq olar. Ayırma və təyinat əsaslanan hibrid metodlar da mövcuddur. Müəyyənətmə və təyinətmə metodları çoxlu ümumi cəhətlərə malikdir.

Təyinat metodları daha çox əhəmiyyətə malikdir. Analitik kimyada müxtəlif prinsiplərə əsaslanan effektiv təyinat metodları mövcuddur. Prinsiplər müxtəlif olsa da, praktiki olaraq bütün metodlar maddənin tərkibi və onun xassələri arasındakı asılılığa əsaslanır. Adətən xassələr (rəngin intensivliyi, radioaktivlik və ya elektrik keçiriciliyi) ölçülür və alınan siqnala əsasən maddənin tərkibi, daha dəqiq desək bizi maraqlandıran komponentin miqdarı müzakirə edilir.

Təyinat metodlarını ölçülən xassənin xarakterinə və ya uyğun siqnalın qeyd olunma üsuluna görə təsnif etmək olar. Təyinat metodları *fiziki, kimyəvi və bioloji* metodlara ayrılır. Kimyəvi metodlar kimyəvi (eyni zamanda elektrokimyəvi) reaksiyalara əsaslanır. Bura fiziki-kimyəvi metodları da daxil etmək olar. Fiziki metodlar fiziki təzahür formalarına və proseslərə (maddələrin enerji axını ilə qarşılıqlı təsirinə), bioloji metodlar – həyatın təzahür formalarına əsaslanır. Bu təsnifat şərtidir. Belə ki, fotometrik metodlar həm kimyəvi (əksər hallarda), həm də sırf fiziki ola bilər. Bu lüminisent analiz metoduna da aiddir. Nüvə-fiziki metodlarda bəzən kimyəvi əməliyyatlar vacib rol oynayır; bu xüsusilə radio-kimyəvi metodlara aiddir.

Təyinat metodlarını analiz növlərinə görə təsnif etmək olar. İzotop, element, molekulyar və s. analiz metodlarından danışmaq olar. Belə ki, bu təsnifat əvvəlkilərə nisbətən daha dolğun olsa da çatışmazlıqlara malikdir. Əslində, element analizinin əksər metodları (radioaktivləşmədən başqa) quruluş-qrup və ya molekulyar analiz üçün tətbiq olunur. İzotop analizinin əsas metodu kütlə-spektrometriyası hesab olunur, ancaq onu element, quru-

luş-qrup və molekulyar analizdə də istifadə edirlər. Molekulyar analizin tipik metodu – qaz xromatoqrafiyası – CHN analizatorlarında üzvi maddələrin element analizi üçün tətbiq olunur.

Analitik kimyanın metodlarına olan əsas tələbatlar: nəticələrin düzgünlüyü və yaxşı təkrarlılığı, lazımı komponentlərin aşağı təyin olunma sərhəddi, seçicilik, ekspresslik, analizin sadəliyi, onun avtomatlaşdırılmasının mümkünlüyü. Xüsusi hallarda təyinatın lokallığı vacibdir, məsafədən analiz (analiz olunan obyektə bilavasitə əlaqə olmadan), nümunəni dağıtmadan analiz. Kütlə analizi üçün təyinatın iqtisadi səmərəlilik amili böyük əhəmiyyət kəsb edir. Bütün bu tələblər analitik kimyanın inkişafının əsas tendensiyasını ifadə edir. Bu tələblərin həyata keçirilməsi kimyəvi analizin geniş «instrumentallaşdırılması» əsasında mümkündür. Analizin instrumental metodlarının rolunun artması tendensiyası şübhəsizdir, lakin ənənəvi metodların da böyük rolu var. Hazırda elmi inkişafın vacib xüsusiyyətlərindən biri riyaziləşdirmədir. Analitik kimya da bu cəhətdən istisna deyil.

Analitik kimya metodları çox vaxt onunla sıx əlaqədar olmayan elm sahələrinin müxtəlif prinsiplərinə əsaslanır. Belə ki, kimyəvi analizin müxtəlif metodları və istiqamətləri ümumi məqsəddə birləşir, nəticədə bütün metodlar və istiqamətlər vahid əsasa gətirilir. Belə ki, göstərilən metod və istiqamətlərin ümumiləşdirilməsinin əsası maddələrin miqdarının ölçülməsi ilə əlaqədardır. Kimyəvi analizin metroloji aspektləri xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. }

1.3. Analitik xidmət.

Kimyəvi analizin əhəmiyyəti və istifadə sahələri

Bizim ölkəmizdə analitik xidmət özünü ayrı-ayrı müəssisələrin analitik xidmətlərinin cəmi kimi göstərir, məsələn, sənaye sahələrində, geologiya, kənd təsərrüfatı, təbiəti mühafizə müəssisələri, sağlamlığın qorunması və s. ABŞ-da dövlət analitik xidməti

mövcuddür, məsələn, ətraf-mühitin qorunması haqqında, aeronavtika və kosmik məkanın tədqiqi haqqında agentliklərdə; sonra sistem korporasiyalara xidmət edən şöbələrə ayrılır; bəzən analitik xidmət mərkəzləri ali məktəblərdə təşkil edilir.

Sənayedə texnoloji proseslərə və xammal və hazır məhsula nəzarəti fərqləndirirlər. Birinci bir qayda olaraq operativ, çox vaxt fasiləsiz, məqsədəuyğun avtomatlaşdırılmış olmalıdır. İkinci bəzən fasiləsiz (xammalın transportyor lentində analizi, məsələn, dağıdıcı olmayan nüvə-fiziki metodla), adətən diskret, səthi aparılır. Lakin, bir çox hallarda dəqiqlik və bəzi komponentlərin təyini tələb olunur və çox vaxt laboratoriyada yerinə yetirilir.

Müəssisələrin analitik laboratoriyalarının fəaliyyəti bütövlükdə dövlət üçün son dərəcə vacib əhəmiyyət kəsb edir.

Sənaye laboratoriyalarının əsas vəzifəsi istehsala gündəlik xidmətdən ibarətdir. Əksər laboratoriyalar metodik işlə də məşğul olurlar. Effektiv iş üçün nəzarətdə analitik laboratoriyalar müntəzəm olaraq yeni metodlar, reaktivlər, cihazlar əldə etməlidirlər.

Bir çox ixtisaslaşdırılmış kadrlarla və müasir təchizatla təmin olunmuş təbii laboratoriyalar elmi işdə iştirak edirlər. Böyük laboratoriyalarda əsas məqsədi emal, axtarış, analiz metod və üsullarını zavodun tələbinə uyğun təkmilləşdirmək olan xüsusi metodiki qruplar təşkil edilir. Analitik kimya sahəsində zavod laboratoriyalarını tədqiqat mərkəzinə çevirmək, müəssisələrdə belə elmi bazaları möhkəmləndirmək çox vacibdir. Zavod laboratoriyalarında elmi tədqiqatın inkişafına hər şeydən öncə ixtisaslaşdırılmış elmi tədqiqat institutlarının uyğun laboratoriyaları, eyni zamanda ali və akademik elmi təşkilatlar kömək etməlidirlər. Laboratoriyalar arasında təcrübələrin mübadiləsi göstərilən sahədə xüsusilə vacibdir. Unutmaq olmaz ki, tədqiqatın təşkili və aparılması laboratoriya işçilərinin ixtisasının artırılmasında ən yaxşı vasitədir.

Sənayedə bütün kimyəvi analizləri müəyyənədicə və operativ və ya ekspress analizə ayırmaq olar. Müəyyənədicə analizin nəticələrini texnoloji proseslərin korrektə edilməsi üçün bilavasitə

istifadə etmək olmaz, lakin belə analizlərin nəticələrinin toplanması texnologiyanın «xroniki» defektlərini aşkar etməyə imkan verir. Müəyyənədicinin analizinin nəticələrini analiz olunan nümunə kimi saxlamaq, emal etmək, yenidən yoxlamaq olar. Ekspres analiz müəyyənədicinin analizindən fərqlənir. Bu analizi təkrar etmək adətən mümkün olmur, başlıcası isə nəticələr elə tezliklə alınmalıdır ki, lazım olduqda onlardan texnoloji prosesin dəyişilməsi üçün istifadə etmək mümkün olsun. Sənaye nəzarətinin, xüsusilə ekspres nəzarətin ən başlıca vəzifəsi onun avtomatlaşdırılmasıdır.

Sənayedə analitik nəzarətin əsas aspektlərindən biri onun iqtisadi səmərəliliyidir. Analitik nəzarətin dəyəri adətən çox olmur. Belə ki, o metallurgiyada məhsulun dəyərinin 1%-indən çox olmur, çox vaxt isə 0,3 – 0,7% təşkil edir. Kimyəvi nəzarətə sərf olunan əlavə xərc məhsulun keyfiyyətinin, texnoloji proseslərin stabilliyinin artırılması ilə ödənilir.

Analitik nəzarətin təşkil edilməsində çatışmayan cəhətlərdən biri analizinin nəticələrinə görə qəbul edilməli olan məsələnin müəyyən edilməsidir, bununla əlaqədar olaraq harada və nə vaxt analiz aparmaq vacibdir suallarına da aydınlıq gətirmək olmur. Analitik nəzarət yeni istehsalın buraxılması və mənimsənilməsi zamanı daha vacibdir. Texnoloji proseslərin mənimsənilməsindən və stabilləşdirilməsindən asılı olaraq nümunənin götürülmə nöqtələrinin sayı və analizinin tezliyi azaldılmalıdır. Mahiyyətə nəzarət bu və ya digər səbəbdən maddələrin tərkibində dəyişikliyin baş verdiyi nöqtələrdə saxlanılmalıdır.

1.4. Analitik kimyanın metodoloji aspektləri

İnkişaf stimulu. A. Puankare yazırdı: «Alim təbiəti faydalı olduğu üçün deyil, bu işdən zövq aldığı üçün öyrənir...». Dahi fransız yazıçısı həm düzdür, həm də səhvdir... Axı başqa bir fikir də var. «Əgər Sizin təsdiq etdiyiniz kimi texnika əhəmiyyətli dərəcədə elmin inkişaf səviyyəsindən asılı olsa da, elmin inkişafı texnikanın vəziyyətindən və ona olan tələbatından

daha çox asılıdır. Əgər cəmiyyətdə texniki tələbat yaranarsa, onda o elmi daha çox inkişaf etdirər, nəinki onlarla universitet» (F. Engels, Q. Ştarkenburqa məktubundan).

Analitik kimyanın inkişafı tətbiqi məsələdən asılı olmayaraq analitik alimləri daha dəqiq və həssas metodların hazırlanmasına, dağıdıcı olmayan və ya fasiləsiz analiz üsullarının işlənilməsinə, tərkib haqqında məlumat alınması prosesinin sadələşdirilməsinə və s. təhrik edir. Lakin bütün bunlar ya bu gün, ya da gələcəkdə praktika üçün lazım olacaq.

Həqiqətən də göstərilən hər iki stimül analitik kimyanın eyni bir istiqamətdə inkişafını şərtləndirir.

Digər elmlərlə əlaqə. Hal-hazırda analitik kimya yalnız kimyanın bir sahəsi deyil. O fizika, texnika ilə sıx bağlıdır və artıq dediyimiz kimi fənlərarası xüsusiyyətlərə malikdir. Bu qətiyyəni o demək deyil ki, analitik kimya kimya ilə əlaqəni kəsir, ondan uzaqlaşır; sadəcə analitik yalnız kimyəvi biliklərlə məhdudlaşmır. Yeni fənlərarası elm olan kibernetika riyaziyyatla əlaqəni kəsmədiyi kimi, analitik kimya da heç vaxt kimya ilə əlaqəni kəsməyəcək.

Analitik kimyanın digər elmlərlə əlaqəsi son dərəcə çoxşəkilidir. Analitik kimya analiz metodlarını, həmçinin texniki üsulları, analitik siqnalın qeyd olunma üsullarını, nəticələrin işlənməsi metodlarını yaratmaq üçün elmin müxtəlif sahələrindən prinsiplər və qanunauyğunluqlar əldə edir. Digər tərəfdən analitik kimya bəzi hallarda bir çox elmlərin nəliyyətlərindən əvvəlcədən əhəmiyyətli dərəcədə istifadə edərək onları metod və cihazlarla təmin edir. Bəzi hallarda əlaqə daha sıx olur: elmlər qarşılıqlı olaraq bir-birini tamamlayır. Belə ki, analitiklər nüvə materiallarının analiz metodlarını işləyərək nüvə reaktorlarının yaradılmasına kömək etdilər. Sonralar bu reaktorlar radioaktiv analizi həyata keçirmək üçün analitiklərin cihazlarından biri oldu. Eyni bir aktivləşdirilmiş analizin imkanlarını artıran yarımkeçirici detektorlar yarımkeçirici materialların analiz metodları işlənilməmişdən əvvəl yaradıla bilməzdi.

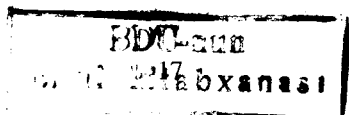
Analizin kimyəvi metodlarında kimyanın kimyəvi tarazlıq,

elektrokimya, kimyəvi kinetika, qeyri-üzvi, üzvi, kolloid kimya kimi bölmələrinin nəaliyyətlərindən istifadə olunur. Üzvi kimyanın verdiyi məlumatlardan istifadə etmədən üzvi analitik reagentlər sahəsində uğurla işləmək olmaz. Elektrokimyadan kənarında elektroanalitik kimyanın qənaətbəxş inkişafı mümkün deyil. Deyilənlərdən belə bir nəticəyə gəlmək olmaz ki, kimyəvi analiz metodları kimyanın uyğun bölmələrinə daxil edilməlidir. Fizikanı tamamilə riyaziyyata, biologiyanı kimyaya və s. daxil etmək düzgün olmadığı kimi, yuxarıdakı fikri də təsdiq etmək düzgün deyil. Əgər qeyri-üzvi kimyaçını element və birləşmələrin oxşar, bəzən isə ümumi xassələri maraqlandırırsa, analitik kimyaçını bunun tam əksi maraqlandırır. Analitik kimyaçıya hər şeydən öncə element və birləşmələri bir-birindən fərqləndirən individual xassələr lazımdır. Bu nöqteyi-nəzərdən bəzi hallarda qeyri-üzvi kimyaçıya lazım olan məlumatlardan istifadə etmək tələb olunur. Analitik ölçü və dəqiqlik anlayışlarına başqa cür yanaşır. Kimya mahiyyətcə analizin həyata keçirilməsində qazanılan uğurların sayəsində miqdarı elmə çevrilmişdir.

Analitik kimya fizika ilə sıx bağlıdır. Kimyəvi analiz əhəmiyyətli dərəcədə fizikanın spektroskopiya (optiki, rentgen, radiotezlikli), nüvə-fiziki və başqa bölmələrinin uğurlarına əsaslanır. Bir çox analiz metodları əsasən fizikanın uyğun bölmələrinin müntəzəm inkişafının və cihazqayırmada olan nəaliyyətlərin təsiri ilə təkmilləşir.

Nümunəgötürmə nəzəriyyəsi, kimyəvi analizin metrologiyası, metodların müqayisəsi və konkret məsələnin həlli zamanı onların seçilmə metodikası bütün analitiklər üçün ümumi cəhətlərdir. Mütəxəssislər – analitiklər (kimyaçılar və fizikaçılar) bir qrup halında sifarişçilərin tələblərini yerinə yetirirlər. Son nəticədə məlumatların hansı üsullarla əldə edildiyi sifarişçi üçün əhəmiyyət kəsb etmir.

Fundamental və tətbiqi aspektlər. Elm sahələri dəqiq ayrılma kriteriyalarına malik olsalar da, zaman keçdikcə biz fundamental və tətbiqi elmlər arasındakı sərhədlərin tədricən iticəyini müşahidə edəcəyik. Göründüyü kimi elmin birmənalı şəkildə fundamen-



tal və tətbiqi sahələrə ayrılması üçün ümumi qəbul edilmiş kriteriyalar mövcud deyil. Kriteriyalardan biri – fundamental elmlər «öyrənir» (təbiətdə və cəmiyyətdə mövcud olan obyektiv varlıqları), tətbiqi elmlər – «yaradır» (metodlar, vasitələr, qurğular). Əgər analitik kimya maddələrin kimyəvi tərkibinin təyini metodları haqqında elmdirsə, onda onu göstərilən kriteriyalara əsaslanaraq tətbiqi elmlər sırasına daxil etmək lazım olardı.

Belə ki, əksər elmlər kimi analitik kimyanın da fundamental və tətbiqi aspektləri olduğunu göstərmək daha dəqiq olardı. Belə yanaşma zamanı analitik kimyanın fundamental və ya tətbiqi elm olması haqqında olan mübahisə əhəmiyyətini itirir. Analitik kimya və analitik xidmət arasındakı fərqi nəzərə almadan analitik kimyaya tətbiqi elm kimi baxmaq cəhdi bir elm kimi analitik kimyaya və analitik xidmətə ziyan gətirər. Belə ki, bu cəhd analitik kimyanı fundamental işlərdən, yeni kəşflərdən məhrum edə bilər. Analitik xidmətin təkmilləşdirilməsi yalnız tədqiqat nəticəsində mümkündür. «Hərçənd ki, praktiki nəticələrin elmin geniş inkişafında böyük rolu var, lakin məlumdur ki, yalnız bir praktiki məqsəd uğurunda aparılan tədqiqat son nəticədə nəailiyyətin əldə olunmasını çətinləşdirir» (Ya. Q. Vant-Hoff).

1.5. Qısa tarixi məlumat

Belə bir fikir mövcuddur ki, elmin tarixinə maraq onun durğunluq dövrünü keçdikdən sonra inkişaf mərhələsində yaranır. Yeni kəşflərin bir-birini əvəz etdiyi, yeni-yeni metodların yaranma imkanını yoxlamağa və reallaşdırmağa tələsildiyi bir dövrdə, «durğunluq və sürətli inkişaf» dövründə elmin tarixinə maraq göstərilir.

Belə deyilişin məntiqi mahiyyəti var, belə ki, inkişafın durğunluq dövründə də elmin tarixini öyrənmək lazımdır; mütəxəssis elmin tarixi ilə ətraflı tanış olmalıdır. Elmin tarixi məlumatları alimin metodologiyasını zənginləşdirir. Öz fənninin tarixini bil-

mək insanı bu elmə bağlayır, ona olan məhəbbəti daha da möhkəmləndirir. Bir çox alimlər hesab edirlər ki, tarixin öyrənilməsi bu günkü elmin inkişafında hətta bir vasitə kimi xidmət edir. Məsələn, V. İ. Vernadski yazmışdır ki, «elmin tarixinin öyrənilməsi yeni nəailiyyətlərin əldə olunmasına təkan verir».

Analitik kimyanın keçmişinin öyrənilməsi onun xüsusiliyini başa düşmək, inkişaf mexanizmlərini, metodlarının mənbəyini, bizi gözləyən hadisələri qiymətləndirmək üçün son dərəcə vacibdir. Analitik kimyanın tarixi ilə tanışlıq çox maraqlı məşğuliyyətdir. Keçmiş alimlərin fəaliyyətini çox vaxt nümunəvi, bəzən isə ideal hesab etmək olar.

«Dahi tədqiqatçıların həyatı ilə maraqlanarkən elm bizi daha çox cəlb edir. Bu zaman biz onların kəşflərinin tarixini izləməyə başlayırıq» (D. K. Maksvell).

Kimya elminə aid tarixi məlumatlarda belə bir fikirlə qarşılaşırıq ki, analitik kimya müəyyən mənada bütün kimyaların əsasını təşkil edir. Məsələn, yeni elementlərin kəşfi – axı bu analitik məsələdir. Son zamanlara qədər bütün hallarda nüvə fizikaçıları analitik kimyanın metodologiyalarından istifadə etmədən yeni elementlər «kəşf» edə bilməzdilər.

Analitik kimya böyük tarixi yol keçmişdir. Onun tarixini aşağıdakı dövrlərə bölmək olar: qədim elm; əlkimya (IV-XVI əsrlər), iatrokimya (XVI-XVII əsrlər), flagiston dövrü (XVII-XVIII əsrlər), elmi kimya dövrü (XIX-XX əsrlər); müasir dövr.

Q ə d i m d ə a n a l i z. Kimyəvi analiz qədim zamanlardan aparılır. İlk analitik cihaz olan tərəzi qədim dövrlərdən məlumdur. Filizləri, ərintiləri, qiymətli metal məmulatlarını analiz edirdilər. Roma tarixçisi Pliniya tərəfindən qızılın analizi metodikasını yazılmışdır, bundan əvvəl imperator Vavibona qızılın tərkibinin qiymətləndirilməsi haqqında məlumat vermişdir. Pliniya palıd ağacı qozalarının ekstraktından reaktiv kimi istifadə olunması haqqında yazmışdır. Ekstraktla hopdurulmuş papirusun köməyi ilə misi dəmirdən fərqləndirirlər (dəmir sulfat məhlulunda papirus bənövşəyi rəngə boyanırdı). Qədimdə xüsusi çəkiyə görə qatılığı təyin edə bilirdilər; «xüsusi çəki» anlayışı isə Arximedın dövründə

məlum olmuşdur. Göründüyü kimi analitik cihazların yarandığı bir dövrdə aerometr kimi bir cihaz olmuşdur. Bu cihaz haqqında qədim yunan alimlərinin işlərində məlumat verilmişdir. Teofrastın «Daşlar haqqında» əsərində məhəg daşının köməyi ilə qızılın təyini haqqında danışılır; bu üsul hazırda da istifadə olunur, məsələn, əyar vurma (qızıla, gümüşə) sahəsində.

Ə l k i m y a dövründə maddələrin xassələri haqqında konkret məlumatları ətraflı izah edən və kimyəvi əməliyyatlar texnikasının inkişafını təmin edən geniş həcmli eksperimental işlər həyata keçirildi. Maddələri fərqləndirməyin çoxlu sayda üsulları tapıldı. Qızıl və gümüşün «sınaq şüşəsində əridilmə»-yə (reduksiyaedicilərin və metal-daşıyıcıların (adətən qurğuşun) iştirakı ilə əridilmə. Bu ərintilərdə qiymətli metallar yaxşı həll olur) əsaslanan təyini metodu işlənib hazırlandı. XVI əsrdə Fransada VI Flippin (1343) verdiyi qərarla bu üsul haqqında ətraflı məlumat verilib və hər kəsin bu metoddan istifadə etməli olduğu göstərilmişdir.

Nümunə daşı metodu sonrakı inkişaf mərhələsinə keçdi; bunun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, qızıl məmulatları nümunə daşının səthində sıyrıntılar əmələ gətirir. Onların rəngi tutqun, qalınlığı isə qızılın miqdarından asılıdır. Orta əsrlərdə qızılın müxtəlif miqdarlarını müəyyən etmək üçün 24 mildən ibarət şkaladan istifadə etməyə başladılar.

Sonralar analiz üçün məhlullardan istifadə etməyə başladılar. Sink, sürmə və vismut kəşf olundu.

İ a t r o k i m y a dövründə maddələrin məhlula keçirilməsinə əsaslanan yeni təyinat üsulları yaradıldı. Məsələn, gümüşün xlorid ionları ilə reaksiyası kəşf olundu. «Analitik kimyanın tarixi» kitabının müəllifləri F. Sabadvari və A. Robinsonun yazdığı kimi vəsfi analizin klassik sxemlərinin işlənməsi zamanı istifadə olunan reaksiyaların əksəriyyəti bu dövrdə kəşf edilmişdir. Rəhib Vasiliy Valentin «çökmə», «çöküntü» anlayışlarını daxil etdi.

Analitik kimyanın tarixində «kimyəvi analiz» terminini daxil edən ingilis alimi Robert Boylun (XVII əsr) xüsusi yeri var. R. Boylun dövründə və XIX əsrin I yarısına qədər analitik kimya

kimyanın əsas hissəsi idi.

Güman edilir ki, «kimyəvi analiz» termini ilk dəfə R. Boyl tərəfindən 1654-cü ildə İrlandiyada yerləşən malikanəsində olarkən F. Klodiyuya yazdığı məktubunda xatırlanıb. Boyl yazır: «Mən burada vəhşi bir ölkədə yaşayıram. Burada kimyəvi ruh düzgün başa düşülmür və kimyəvi təchizatla təmin olunmaq çox çətindir. Burada əlkimya haqqında düşünmək və nə isə həyata keçirmək mümkün deyil. Mənə gəldikdə isə mən faydalı bir işlə məşğul olmadan yaşaya bilmərəm və ya təbiətin öyrənilməsinə biganə qala bilmərəm. Belə ki, mən kolba və sobaların olmadığına görə cansız obyektə kimyəvi analiz apara bilmərəm, buna görə heyvan cəmdəkləri üzərində məşq edirik».

R. Boyl turşu və qələvi məhlullarını təyin etmək üçün bitki ekstraktlarından (lakmus, bənövşə və s.) heyvan toxumalarından sistematik istifadə etmişdir; məsələn, o müəyyən etmişdir ki, qələvi məhlulunda bənövşə ekstraktı yaşıl rəngə boyanır. Qədimdən məlumdur ki, palıd qozası ekstraktı mis və dəmir iştirakında rənglənmə xassəsinə malikdir. Əlavə olaraq müəyyən edildi ki, bu zaman əmələ gələn rəngin intensivliyi məhluldakı metalların miqdarından asılıdır. Məlumdur ki, Boyl əmələ gələn kristalların formasına görə çöküntünün tərkibi haqqında fikir yürüdü; o, fraksiyalı kristallaşdırmanı həyata keçirmişdir. Boyl kimyanı tibbdən ayırdı və bu iatrokimya dövrünün sonu oldu.

F l o g i s t o n nəzəriyyəsi dövrü. XVIII əsrdə qazların öyrənilməsi sahəsində bir çox işlər görüldü. Qaz analizinin yaradıcıları Q. Kavendiş (göstərmişdir ki, su mürəkkəb maddədir), C. Pristli, K. Şeyele, C. Blek təxminən eyni dövrdə yaşayıb yaradıblar. Oksigen və hidrogenin kəşfi, eyni zamanda bir çox digər kəşflər onların adı ilə bağlıdır. Məsələn, isveç alimi K. Şeyele turşəng turşusunu almış və ilk dəfə olaraq onu kalsiumun reagenti kimi təklif etmişdir. XVIII yüzilliyin aparıcı analitiklərindən biri olan A. Marqqraf kimyəvi analizdə mikroskopdan istifadə etməyə başladı. O, yeni metodlar daxil etmiş, o cümlədən, xloridin köməyi ilə gümüşün təyini üsulunu işləyib hazırlamışdır.

Maraq üçün qeyd edək ki, macar alimi Ya. Vinterl flogistonun təy-

ini üsulunu nəşr etdirmişdir.

XVIII əsrin dahi analitiklərindən biri isveç alimi P. Berqman (1735-1784) olmuşdur. O, ilk dəfə olaraq vəsfi və miqdarı analiz arasındakı fərqi göstərmiş, həmin dövrdə lehimləyici borunun analizə tətbiqi haqqında olan materialları ümumiləşdirmişdir. Həmin dövrdə lehimləyici boru analitik tədqiqatda ən əsas vasitələrdən biri idi; məsələn, onun köməyi ilə bir çox mineralların keyfiyyət tərkibi öyrənilmiş, bir çox elementlər kəşf edilmişdir. Berqmanın ən əsas xidmətlərindən biri karbon və fosforun dəmirin xassəsinə təsirini öyrənmək olmuşdur. Daş kömürdən istifadə edərək alınan müxtəlif dəmir nümunələrində karbonun miqdarının dəqiq təyin edilməsi müasir metallurgiyaya yol açdı. İndi hamı polad və çuqunun bir-birindən nə ilə fərqləndiyini bilir. Kimyəvi analiz Berqmandan iki min il əvvəl məlum olsa da bu isveç alimi elmin xüsusi istiqamətinə – analitik kimyaya status verdi, vəsfi kimyəvi analizin sxemini yaratdı.

E l m i k i m y a dövrü. XVIII əsrin sonu XIX əsrin əvvəlləri A. L. Lavuazyenin (yanmanın oksigen nəzəriyyəsi, materiyanın saxlanması qanunu, elementlər və birləşmələr arasındakı fərqlər) flogiston nəzəriyyəsini məhv edən kəşfləri ilə xarakterizə olunur. Bu dövrdə analitik kimyanın fundamental bazası olan stexiometrik qanunlar kəşf edilməyə başlandı. Bu tədqiqatların əsasında alman alimi İ. V. Rixter dururdu. Tələbəlik illərində fəlsəfə müəllimi E. Kantın sözləri Rixterdə böyük təəssüratlar yaratmışdır. Kantın fikrincə təbiət elmlərinin ayrı-ayrı istiqamətlərinin dəqiqliyi onda riyaziyyatın payı artdıqca çoxalır. Rixter öz dissertasiya işini riyaziyyatın kimyada istifadəsinə həsr etmişdir. Rixter ilk dəfə olaraq kimyəvi reaksiyanın miqdarı tənliyini daxil etmiş, «stexiometriya» terminindən istifadə etmiş, atom çəkisini təyin etməyə başlamışdır.

Kimyəvi birləşmələrin müəyyən dəqiq tərkibə malik olması fikrini (bu fikir sonralar J. L. Prust, xüsusilə C. Dalton tərəfindən inkişaf etdirilmişdir) fransız kimyaçısı K. L. Bertolle inkar etmişdir. O, iki elementdən ibarət olan kimyəvi birləşmənin tərkibinin istənilən sərbəhd və nisbətdə dəyişə bilməsi haqqında nəzəriyyə

nəşr etdirmişdir. Kimyanın tarixini araşdıranlar yazır: «Bu nəzəriyyə düz olsaydı həmin dövrün miqdarı analizinin bütün nəzəri əsaslarını dağıdardı».

Həqiqətən də tam nisbətler qanunu (Dalton), atom çəkiliəri şkalası – bütün bunlar miqdarı kimyəvi analizin əsasını təşkil edir.

Məşhur İsveç kimyaçısı Ya. Berselius (1779 – 1848) İ. Rixterin yolunu davam etdirdi. O, oksidlərin analizi əsasında demək olar ki, həmin dövrdə məlum olan bütün elementlərin atom çəkisini müəyyən etdi, elementlərin işarələrini və kimyəvi formulları elmə daxil etdi, stexiometrik qanunlardan istifadə edərək analitik hesablamaları təkmilləşdirdi. Berselius analizin metrologiyasına xüsusi diqqət yetirirdi. O, təyinatın səhvlərini qiymətləndirirdi, dəqiq çəkmə metodları işləyib hazırlamışdı, platin ailəsi metallarının təyini metodikası onun adı ilə bağlıdır. İsveç alimi vəsfi analizin yeni sxemini yaratmağa cəhd etmişdir. Berselius silikatların analizi zamanı indi də istifadə olunan HF-i tətbiq etmişdir; metalların ayrılması üçün xloridlərin qovulmasından istifadə etmişdir.

Kimyəvi analiz üzrə ilk kitablar hələ əlkimya dövründən yaranmışdır. XVII əsrdə onların sayı artmağa başladı. 1790-cı ildə İ. Qetlinqin «Tam kimyəvi sınaq palatası» kitabı nəşr olunmuşdur, 1799-cu ildə Fransada L. N. Voklenin əməyi sayəsində «Tədqiqatçının vəsaiti» yazılmışdır, 1801-ci ildə V. A. Lapadius «Mineral maddələrin kimyəvi analizinə dair kitab» əsərini nəşr etdirmişdir. Bu əsərdə «Analitik kimya» terminindən istifadə edilmişdir, bu termin bir çox kitablarda, məsələn, K. Praffanın «Kimyaçılar, dövlət həkimləri, aptek işçiləri, kənd təsərrüfatçıları və filiz tanıyanlar üçün analitik kimyadan vəsait» (1821) kitabında bu termindən istifadə edilmişdir. Son dövrlərə qədər analitik kimyada sisteməlik vəsfi analiz böyük əhəmiyyət kəsb edirdi. Əgər miqdarı kimyəvi analiz tarixinə bir daha nəzər salsaq, onda onun bəzi dönüş nöqtələrini qeyd etmək olar. R. Boyl ilk dəfə olaraq qurğuşun və qalayın təyini üçün kimyəvi reagent kimi hidrogen sulfiddən istifadə etmişdir. Berqman bir çox metallarla çöküntülərin alınmasında hidrogen sulfiddən istifadə edərək onu

əsas reaktivlərdən birinə çevirmişdir. Eyni zamanda J.L. Gey-Lüssak və XIX əsrin digər kimyaçıları bu istiqamətdə böyük işlər görmüşdülər. Hələ orta əsrlərdə xüsusi vəsfi reaksiyaları aydınlaşdırmağa başlamışdılar. Nisbətən yeni spesifik reaksiyalar sırasına yodun nişasta ilə (F. Ştromayer, 1815), fosforun molibdatla (L. F. Svanberq, 1848) reaksiyalarını aid etmək olar. Hidrogen sulfidin alınması üçün Kipp aparatından (1864) istifadə etməyə başladılar. Vəsfi analizin «müasir» hidrogen sulfid sxemi Q. Roze, K. R. Frezenius və başqalarının əməyi sayəsində tərtib edildi. Sonralar, xüsusilə keçən əsrdə digər sxemlər də təklif edildi.

XIX əsrin ortalarında mövcud olan miqdari analiz metodları sırasına titrimetrik, qravimetrik metodlar, element üzvi analizin üsulları, qaz analizi metodları daxil edildi.

Titrimetrik metodun əsasları hələ XVIII yüz illiyin ortalarında qoyulmuşdur. Bu metod sənayenin tələbatı əsasında yaranmışdır. Bu praktiki tapşırıqların təsiri ilə inkişaf edən metoda misaldır. Sənayenin ilk və əsas xüsusi kimyəvi məhsulları sulfat və xlorid turşuları, soda və xlorlu su olmuşdur; məsələn, onlardan parçaların ağardılmasında istifadə olunurdu. Kimyəvi maddələrin istehsalına və tətbiqinə nəzarət tələb olunurdu. Hələ 1726-cı ildə K. J. Joffrua analitik məqsədlər üçün turşuların neytrallaşdırılmasını həyata keçirdi. Sirkə turşusunu kalium karbonatla neytrallaşdırırlar; bu titrləmənin sonunun müəyyən edilməsində qazayırma prosesinin dayanması indikator rolunu oynayır.

1750-ci ildə titrant kimi məlum qatılıqlı məhluldan, indikator kimi isə bənövşə ekstraktından istifadə etməyə başladılar. Fransada (F. Dekruazil və b.) parçaların ağardılması prosesində titrimetriyadan istifadə olunması böyük praktiki əhəmiyyət kəsb etdi; 1975-ci ildə hipoxloritin təyini metodu təklif edildi. Burada titrləməni həyata keçirmək üçün ləvazimatlar – pipetlər, büretlər, ölçü kolbaları hazırlandı. Sonralar J. L. Gey-Lüssak indiqonu oksidləşmə-reduksiya titrləməsi üçün indikator kimi təklif etdi. O, həmçinin «titrləmə» terminini elmə daxil etdi.

Qravimetrik (çəki) analiz haqqında K. R. Frezeniusun dərslində (1846, rusçaya tərcümə 1848) ətraflı məlumat verilmişdir.

Metod lazımı maddələrin çöküntüdə miqdarı ayrılmasına, qurudulmasına, közərdilməsinə və çəkilməsinə əsaslanır. Sonralar (1883) zolaqsız filtrlər, F. Quçanın (1878) filtrləyici putaları, üzvi çökdürücülər təklif olundu. Artıq XX əsrdə «homogen məhluldan» çökdürmə, termoqramimetriya meydana gəldi.

Qravimetrik analizlə yanaşı üzvi maddələrin element analizi də mövcud idi. Belə analizləri ilk dəfə A. L. Lavuazye aparmışdır; məsələn, o, müəyyən etmişdir ki, spirtdə C:H nisbəti 3,6:1 (dəqiq 4:1) kimidir. XIX əsrin I yarısında alman kimyaçısı Yu. Libix karbon və hidrogen analizinin əsas sxemini işləyib hazırlamışdır. Fransız alimi J. B. Düma azotun təyini metodunu təklif etmişdir (1831). Lakin, hazırda İ. Keldalya metodu (1883) daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Daha sonra avstriya alimi F. Preql mikroanaliz üsulları işləyib hazırladı və bu işlərə görə Nobel mükafatına layiq görüldü (1923).

XIX əsrdə məlum olan kitablardan Q. Rozenin «Analitik kimyadan dərslik» (1829), K. R. Frezeniusun «Vəsfı kimyəvi analizdən dərslik» (1841) kitablarını qeyd edək. XIX əsrin sonlarında Rusiyada N. A. Menşutkinin «Analitik kimya» dərsliyi geniş yayılmışdır.

Ənənəvi olaraq analitik reagentlər üzvi və qeyri-üzvi mənşəli olurlar (pəlid qozası və ya bənövşə ekstraktı, turşəng turşusu). XIX əsrin II yarısından etibarən analiz üçün istifadə olunan üzvi birləşmələrin sayı artır. Nitrit ionu üçün 1879-cu ildə Qriss reaktivı təklif olundu (α -naftilamin və sulfanil turşusu qarışığı nitritlə qırmızı rəng verir). M. A. İlinski 1-nitrozo-2-naftoldan kobaltın reagenti kimi istifadə etmişdir (1885). Nikelin müəyyən edilməsi və təyini üçün dimetilqlioksimdən istifadə edən L. A. Çuqayevin işləri böyük əhəmiyyətə malik idi.

Əgər tərəzini analitik cihaz hesab etsək, analizin instrumental metodları da qədimdən məlumdur. Elektroqrametriyadan istifadəyə ilk cəhdlər keçən yüz illiyin əvvəllərinə təsadüf edir, bu metodla miqdarı təyinat (misin, nikelin, gümüşün) 1864-cü ildən aparılır.

Atom-emission spektral analizin yaradılması elmdə əhə-

miyyətli dönüş oldu (Almaniya, XIX əsrin 60-cı illəri, fizik Q. Kirxhof və kimyaçı R. Bunzen). Kulonometrik, fotometrik metodlar Boylun rəngin intensivliyinin metalın miqdarından asılılığı haqqında müşahidələrində əsaslandırılmışdır. İşıqudma qanununun müəyyən edilməsi böyük əhəmiyyət kəsb edirdi (P. Buqer, İ. Lambert, A. Ber, XVIII – XIX əsrlər). Hazırda bizim kalorimetriya adlandırdığımız analiz metodunu rus mineroloqu V. M. Severqin XVIII və XIX yüzilliklərin qovşağında əsasını qoymuşdur. 1846-cı ildə misin ammoniyakla əmələ gətirdiyi kompleksin mavi rənginə görə onun təyini üsulu, 1852-ci ildə isə rodanid kompleksinin rənginə görə dəmirin təyini metodu işlənilib hazırlanmışdır. 1870-ci ildə ilk dəfə Dyubosk kalorimetri yaradılmışdır.

XIX əsrin sonlarında analitik kimyada istifadə olunan kimyəvi qarşılıqlı təsir nəzəriyyəsi mürəkkəbləşdi. Bu 1894-cü ildə analitik kimyanın nəzəri əsasları haqqında məşhur kitabını nəşr etdirən alman fiziki-kimyaçısı V. Ostvaldın xidmətidir. Bu kitabın əsasını elektrolitik dissosiasiya nəzəriyyəsi və ionların iştirakı ilə məhlulda kimyəvi tarazlıq haqqında biliklər təşkil edirdi. Nəzəriyyənin belə aspekti onunla əlaqədar idi ki, həmin dövrdə maddələri ion halına saldıqdan sonra sulu məhlullarda analiz metodları analitik kimyada əsas yer tuturdu. Artıq Ostvaldın dövründə olduğu kimi hakim mövqə tutmayan analizin kimyəvi metodları ilə sərhədlənsə də bu nəzəriyyə öz əhəmiyyətini itirməyib.

Keçən əsr analitik kimyanın tarixində bir çox kəşflərlə zəngin olan yeni bir dövrdür. Xromatoqrafiyanın kəşfi böyük əhəmiyyət kəsb edirdi (rus botaniki və biokimyaçısı M. S. Çvet, 1903). Xromatoqrafik metodun müxtəlif variantlarının hazırlanması prosesi indi də davam etməkdədir. A. Martin və R. Sinc paylayıcı xromatoqrafiya üzrə, A. Tizelius isə elektroforez və «adsorbsion analiz» üzrə tədqiqatlarına görə Nobel mükafatı almışlar. Polyaroqrafiya metodunu təklif və inkişaf etdirdiyinə görə çexoslovakiya alimi Ya. Heyrovski də mükafata layiq görülmüşdür.

Titrimetrik metoda əhəmiyyətli əlavələrin edilməsi kompleksometrik titrləmə metodunun inkişafına səbəb oldu. Bu metod «kompleksonlar» adlanan poliaminopolikarbon turşularının istifadəsinə (titrant kimi) əsaslanır. Qeyd edək ki, demək olar ki, bütün metodların əsasını bir turşunun – etilendiamintetraasetat turşusunun tətbiqi təşkil edir. Bu istiqamətdə dəyərli məlumatları hər şeydən öncə İsveç alimi Q. Şvarsenbax, həmçinin Çexoslovakiya alimi R. Prişibil və b. (30 – 50-ci illər) vermişdir.

Yeni fiziki və kimyəvi analiz metodları – kütlə spektrometriyası, rentgen, nüvə-fiziki, elektrokimyəvi metodların yeni variantları yaranır, fotometrik metodlar (xüsusilə üzvi reagentlərin istifadəsi ilə) intensiv inkişaf edirdi. Atom-absorbsion metodun yaranması və geniş yayıldığını qeyd etmək lazımdır (A. Uolş, K. Alkemade, B. V. Lvov, 50-ci illər).

Rusiyada analitik kimyanın inkişafı haqqında əvvəldə qeyd etmişik. Əlavə etmək lazımdır ki, Peterburq elmələr akademiyasının bir neçə üzvü – M. V. Lomonosov (1711-1765), T. E. Loviç (1757-1804), V. M. Severgin (1765-1826), Q. İ. Hess (1802-1850), F. F. Beylşteyn (1838-1906) kimyəvi analizlə aktiv məşğul olurdular. Sovet dövründə analitik kimya bir çox dövlət səviyyəli elmi-texniki problemlərin (atom enerjisindən, yarımqeçiricilərdən və s.) həllinə kömək etdi. Geniş elmi nəailiyyətlər də məlumdur. N. A. Tananayev vəsfi analizin damcı metodunu işləyib hazırladı (avstraliya, sonralar braziliya analitiki olan F. Fayqla eyni zamanda). Kompleksəmələgəlmənin öyrənilməsində və onun tətbiqi sahəsində (İ. P. Alimarin, A. K. Babko, N. P. Komar və b.), üzvi analitik reagentlərin yaradılmasında və onların öyrənilməsində, analizin elektrokimyəvi metodlarının inkişafında sovet alimlərinin böyük xidmətləri olmuşdur. B. V. Lvov bütün dünya tərəfindən qəbul edilən atom-absorbsion metodun elektrotermiki variantını təklif etdi. Xromatoqrafiya, ekstraksiya və digər ayırma metodlarının inkişafı üçün bir çox işlər görüldü. Metalların, geoloji obyektlərin, yüksək təmizlikli maddələrin analizi sahəsində, analizin avtomatlaşdırılması sahəsində

böyük nəailiyyətlər qazanıldı.

Hazırda analitik kimya çoxlu sayda dəyişikliklərlə xarakterizə olunur: analiz metodlarının sayı artır, xüsusilə, fizika və biologiya sahəsində; analizin avtomatlaşdırılması və riyaziləşdirilməsi; lokal, dağıdıcı olmayan, distansion, fasiləsiz analiz üsul və vasitələrinin yaradılması; analiz olunan nümunələrdə komponentlərin mövcud olma formaları haqqında olan tapşırıqların həllinə yanaşma; analizin həssaslığı, dəqiqliyi və ekspressliyinin artırılması üçün yeni imkanların yaranması; analiz olunan obyektlərin sayı artmışdır. Hazırda kompüterlərdən geniş istifadə olunur, lazerlər çoxlu işlər görür, laboratoriya işləri meydana gəlir; xüsusilə bizi əhatə edən ətraf mühit obyektlərində analitik nəzarətin rolu əhəmiyyətli dərəcədə artmışdır.

Analitik kimyanın metodoloji problemlərinə maraq artmışdır. Bu elmin predmetini dəqiq necə təyin etmək olar, elmi biliklər sistemində o hansı yeri tutur, bu elm fundamental, yoxsa tətbiqidir, onun inkişafına təkan verən nədir – bu və buna oxşar suallar bir çox diskusiyaların predmeti olmuşdur.

Hətta analitik kimyanın ənənəvi sahələrinə belə yeni vacib məlumatlar daxil edilmişdir. Belə məlumatlar bu və ya digər analitik metodların əsasını təşkil edən kimyəvi reaksiyaların mexanizmi haqqında olan təsəvvürlərin bəzən dəyişməsinə səbəb olur.

Fəsil 2. Analitik kimyanın metroloji əsasları

Kimyəvi analiz mürəkkəb, çoxmərhələli prosesdir. İstənilən obyektin analizini aşağıdakı mərhələlərə ayırmaq olar: məsələnin qoyuluşu, metodun seçilməsi və analizin sxemi, nümunənin götürülməsi, nümunənin analizə hazırlanması, ölçmənin aparılması, ölçmənin nəticələrinin işlənməsi. Bu bölgü şərtidir: hər bir mərhələ nisbətən mürəkkəb və çoxlu sayda ayrı-ayrı mərhələlərdən ibarət ola bilər. Bu fəsildə kimyəvi analiz metodunun seçilməsinə və ölçmənin nəticələrinin işlənməsinə, həmçinin «ölçmə» mərhələsinin bir neçə ümumi məsələlərinə baxacağıq.

Kimyəvi analizin əsas məqsədi maddənin miqdarının təyin edilməsidir. Buna görə də analiz mərhələlərinin izahına keçməzdən əvvəl maddə miqdarının vahidləri və qatılığın ifadə olunma üsulları haqqında danışaq.

2.1. Maddə miqdarının vahidi və qatılığın ifadə olunma üsulları

Maddə miqdarının vahidləri. *Mol.* Maddə miqdarının vahidi kimi bir mol qəbul edilmişdir. Bu, 0,12 kq ^{12}C izotopunda olan, yəni $6,02045 \cdot 10^{23}$ sayda, *şərti hissəcikləri* olan maddə miqdarıdır. Şərti hissəciklər molekul, ion, elektron, hissəciklər qrupu (məsələn, funksional qrup, assosiat, radikal və s.) ola bilər. Bir sözlə şərti hissəcik anlayışı istənilən diskret maddilik ölçüsüdür (o cümlədən makroobyektlər də, məsələn, stol, stul, stolun ayağı və s.). Şərti hissəciklərdən biri real mövcuddur (H_2 molekulu, JO_3^- ionu, stol, stul), digərinin isə mövcudluğu tam şərtidir (məhlulda NaCl molekulu, molekulların yarısı, məhlulda proton). Makroobyektlər asanlıqla tək-tək sayıla bilər. Makroobyektdə mikroobyektləri (atomlar, molekullar və s.) saymaq mümkün deyil.

Buna görə də şərti hissəciklərin «mol» vahidindən istifadə edilməsi əlverişlidir və adətən mikroobyektlərin miqdarının ifadəsi üçün istifadə olunur, makroobyektlərin miqdarının ifadəsi üçün mol vahidindən istifadə edilməsi məqsədəuyğun deyil.

Maddə miqdarını mollarla ifadə etmək üçün n – işarəsindən istifadə olunur. $n(\text{H}^+) = 1,0 \cdot 10^{-6}$ mol yazılışı $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 10^{-6}$ protonu; $n(1/5 \text{KMnO}_4) = 0,05$ mol yazılışı - $6,02 \cdot 10^{23} \cdot 0,05$ $1/5 \text{KMnO}_4$ şərti hissəciyi; $n(e) = 1$ mol yazılışı $6,02 \cdot 10^{23}$ elektronu ifadə edir. Kimyəvi analiz praktikasında belə məlumatlar nadir hallarda lazım olur.

Molyar kütlə (M) – 1 mol maddənin kütləsidir. Əgər maddənin kütləsi m -dirsə, onda $M = m/n$. Molyar kütlənin vahidi $g \cdot \text{mol}^{-1}$ -dir. Molyar kütlə qiymətəcə nisbi molekul kütləsinə bərabərdir. Nisbi molekul kütləsi ölçüsüz kəmiyyətdir, onu elementlərin atom kütləsi cədvəlindən istifadə edərək asanlıqla hesablamaq olar.

1 mol maddənin normal şəraitdəki həcmi *molyar həcm* (V_0) adlanır. Adətən bu kəmiyyət qazlar üçün istifadə olunur, bu halda $V_0 = 22,4 \text{ mol}^{-1}$.

1 mol maddənin ümumi yükü *molyar yük* (Q) adlanır. Biryüklü hissəciklər üçün $Q=96485 \text{ Kl mol}^{-1}$ (Faradey ədədi, F), z -yüklü hissəciklər üçün $Q = zF$.

Qatılığın ifadə üsulları. Analitik kimyada müəyyən həcmdə maddənin miqdarından, yəni qatılıqdan tez-tez istifadə olunur. Bu məhlulda olan maddələr üçün xüsusilə vacibdir. Həcmnin vahidi kubmetr (m^3) və ya kubdesimetrdir (dm^3) ($1 \text{ dm}^3=1 \text{ l}$).

Məhlulda olan maddənin mollar sayının məhlulun həcminə olan nisbəti *molyar qatılıq* (c) adlanır. Bu termin şərti hissəciklərin istənilən növünə aid edilir (atomlar, ionlar, molekullar və s.). Beləliklə, molyar qatılıq mol dm^{-3} və ya mol l^{-1} -lə (məhlulun 1 litrində həll olmuş maddənin mol sayı), qısaca olaraq M -lə ifadə olunur. Məsələn, $c(\text{HCl})=0,1 \text{ mol l}^{-1}$ və ya $c(\text{HCl})=0,1 \text{ M}$; $c(1/5 \text{KMnO}_4)=0,05 \text{ mol l}^{-1}$ və ya $0,05 \text{ M}$ ($1/5 \text{KMnO}_4$).

Qatılığın digər ifadə üsullarını nəzərdən keçirək.

Kütlə qatılığı – həll olmuş maddənin kütləsinin m_s məhlulun həcminə V olan nisbətidir. Kütlə qatılığının vahidi $kq\ dm^{-3}$ və ya $kq\ l^{-1}$, həmçinin vahidin hissələri ilə*.

Həcmi qatılıq – həll olmuş maddənin həcmnin məhlulun həcminə olan nisbətidir.

Çox vaxt məhlul və ya başqa obyektlərin tərkibi maddənin ümumi miqdarında komponentin payı ilə ifadə olunur. Tərkibin bu üsulla ifadə olunmasının üstün cəhəti obyektin aqreqat halından asılı olmamasıdır. «Pay» komponentin hissəciklərinin sayının obyektin ümumi hissəciklərinin sayına nisbəti ilə ifadə olunur. Seçilmiş vahiddən asılı olaraq molyar (α), kütlə (ω), həcm (φ) paylarını fərqləndirirlər:

$$\alpha = \frac{n_i}{\sum n}, \quad \omega = \frac{m_i}{\sum m}, \quad \varphi = \frac{v_i}{\sum v}.$$

Payı faizlə ifadə edirlər (faizlə ifadə olunmuş kütlə payı *faizli qatılıq* adlanır), milyonlarla (ppm), milyardlarla (ppb), trilyonlarla (ppt). ppm, ppb və ppt vahidləri maddənin kiçik miqdarlarının qiymətləndirilməsi üçün əlverişlidir. Bu zaman uyğun tam ədədi və ya ona yaxın ədədi almaq üçün payları (α , ω və ya φ) 10^6 , 10^9 və ya 10^{12} -yə vurmaq lazımdır.

Nümunə 1. İtburnu şirəsində askorbin turşusunun miqdarı $1\ \lambda$ -də $5,5\ mq$ təşkil edir. Askorbin turşusunun miqdarını mol payı ilə ifadə edin.

Askorbin turşusunun məhlulda kütlə payını tapaq (nəzərə alaq ki, $1\ \lambda\ 10^3\ q$ -a bərabərdir):

$$\alpha = \frac{5,5 \cdot 10^{-3}}{10^3} = 5,5 \cdot 10^{-6}.$$

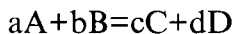
Maddənin bir millilitrdə ifadə olunan kütlə qatılığı *titr* adlanır. Bu vahid klassik analiz metoduna *titrimetriya* adını verdi.

Bu ədəd hesablamalar üçün əlverişli deyil. Onu ppm (mln⁻¹) vahidinə keçirək:

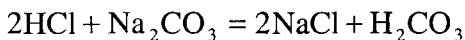
$$5,5 \cdot 10^{-6} \cdot 10^6 = 5,5 \text{ mln}^{-1}.$$

Molyallıq – həlledicinin vahid kütləsində (1 kq) olan maddənin miqdarıdır. Molyallığın üstünlüyü temperaturdan asılı olmamasıdır. Lakin bu kəmiyyət analitik kimyada nadir hallarda istifadə olunur.

Ekvivalent. Birləşmədə şərti hissəciklər arasında müəyyən stexiometrik nisbət mövcuddur. Məsələn, NaCl molekulunda bir natrium atomu bir xlor atomu ilə birləşir, H₂CO₃ molekulunda iki proton bir CO₃²⁻ hissəciyi ilə əlaqələnmişdir. Həmçinin reaksiyaya daxil olan hissəciklər arasında da stexiometrik nisbət mövcuddur. Məsələn,



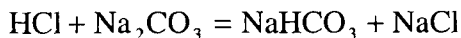
reaksiyasında A maddəsinin a sayda şərti hissəciyi B maddəsinin b sayda şərti hissəciyi ilə reaksiyaya daxil olur. Beləliklə, bir A hissəciyi B maddəsinin b/a hissəciyi ilə ekvivalentdir. b/a nisbəti B maddəsinin *ekvivalentlik faktoru* adlanır və $f_{\text{ekv.}}(B)$ ilə ifadə olunur. Məsələn,



reaksiyasında $f_{\text{ekv.}}(\text{Na}_2\text{CO}_3) = 1/2$, $1/2\text{Na}_2\text{CO}_3$ şərti hissəciyi ekvivalent hesab olunur.

Maddələr bir-biri ilə ekvivalent miqdarda reaksiyaya daxil olurlar – Daltonun bu t a m n i s b ə t l ər q a n u n u analitik kimyada, xüsusilə analizin titrimetrik metodlarında bütün miqdari hesablamaların əsasını təşkil edir.

Ekvivalentin molyar kütləsi onun tərkibinə daxil olan bütün atomların atom kütlələrinin cəminə bərabərdir. Eyni bir maddənin ekvivalenti reaksiyadan asılı olaraq müxtəlif ola bilər. Məsələn,



reaksiyasında natrium karbonatın ekvivalenti – şərti hissəcik Na_2CO_3 ($f_{\text{ekv.}}=1$), yuxarıda göstərilən reaksiyada isə $1/2 \text{Na}_2\text{CO}_3$ -dür ($f_{\text{ekv.}}=1/2$).

Praktikada söhbət ayrıca ekvivalentdən və ya vahid kimyəvi aktdan deyil, hissəciklərin böyük külliyyatından gedir. Bu halda maddələr arasında stexiometrik nisbət mol nisbəti ilə ifadə olunur:

$$n(\text{A}) : n(\text{B}) = a : b .$$

2.2. Analiz metodunun seçilməsi

Analiz metodunu seçərkən analizin məqsədini, bu zaman həll edilməli olan məsələni dəqiq bilmək, əldə olunan analiz metodlarının üstün və çatışmayan cəhətlərini qiymətləndirmək lazımdır.

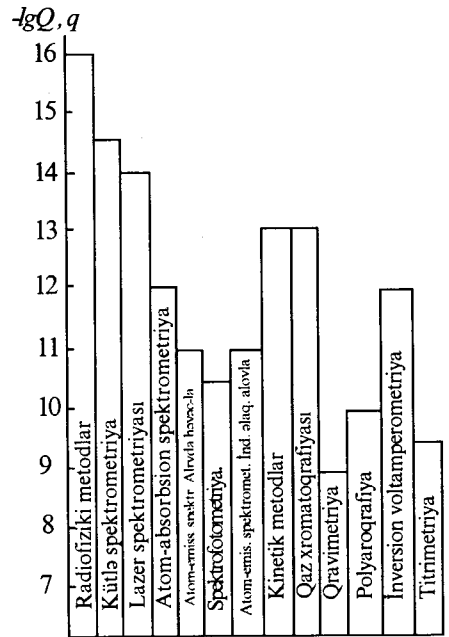
Bu və ya digər analiz metodunu seçərkən lazım olan amillərə baxmadan əvvəl, metod və metodika anlayışlarını müzakirə edək. *Metod* – təyin olunan maddədən və konkret obyektədən asılı olmayaraq, analizin əsasını təşkil edən prinsiplər məcmusudur; *metodika* – konkret obyektə aparılan analizin bütün şərt və əməliyyatlarının ətraflı yazılışdır. Məsələn, qravimetrik analiz metodunun əsasını tərkibində təyin olunan komponent (qismən itirilmiş) saxlayan birləşmənin kütləsinin təyini təşkil edir. Komponentin qravimetrik təyini metodikasına aiddir: bu az həll olan birləşmənin çökmə şəraitinin izahı, çöküntünün məhluldan ayrılması üsulu, çökdürülmüş maddənin çəki üçün uyğun formaya keçirilməsi və s. Konkret obyektə komponentin təyini zamanı metodikaya nümunənin götürülməsi və onun analizə hazırlanması əməliyyatları da daxil edilir (məsələn, nümunənin uyğun həlledicidə həll edilməsi və təyinatə mane olan maddələrin təsirinin kənarlaşdırılması). Metod və metodikanı seçərkən diqqət yetirilməli olan əsas amilləri nəzərdən keçirək.

Komponentin miqdarı. Analiz metodunu seçərkən müəyyən edilən və ya təyin edilən komponentin gözlənilən miqdarını nəzərə almaq lazımdır. Bu zaman yalnız nümunədə komponentin %-lə

miqdarını, analiz olunan məhlulda onun qatılığını qiymətləndirmək yox, həm də analiz üçün götürülən maddənin miqdarını bilmək vacibdir. Beləliklə, analiz metodunun seçilməsi komponentin mütləq miqdarı ilə şərtlənir.

Analizə təqdim olunan təyin olunan komponentin qatılığı və nümunənin miqdarı geniş intervalda dəyişə bilər. Belə ki, mis, nikel, xromun miqdarı öz ərintilərində onlarla faiz, minerallarda, filizlərdə, başqa metalların ərintilərində isə ondəbir, yüzdəbir faiz ola bilər. Hazırda bu metalların miqdarını bitkilərdə, canlı orqanizmlərdə, qida məhsullarında $n \cdot 10^{-7} - n \cdot 10^{-5}\%$ intervalında, xüsusi təmiz maddələrdə isə $n \cdot 10^{-8} - n \cdot 10^{-6}\%$ intervalda təyin etmək lazımdır. Analiz üçün götürülən nümunənin miqdarına bir halda hədd qoyulmur, digər halda isə (minerallarda izlərin təyini, qanın, biokütlənin, kosmik obyektlərin və s. analizi) onun miqdarı çox kiçik olur (milliqramlar və ya milliqramın hissələri qəddər).

Metod və ya metodikanın *həssaslığı* verilən metod və metodika ilə maddənin müəyyən və ya təyin edilə bilən minimum miqdarı ilə xarakterizə olunur (bu anlayış haqqında ətraflı məlumat və onun miqdarı ifadəsi bu fəslin sonunda verilmişdir). Şəkil 2.1-də bəzi metodların həssaslığının müqayisəsi göstərilmişdir. Təyin oluna bilən miqdarın aşağı sərhəddi maddələr sırasının təyini zamanı əldə olunan ən yaxşı nəticələri və me-



Şəkil 2.1. Bəzi analiz metodları üçün komponentlərin təyin oluna bilən miqdarının ($-\lg Q, q$) aşağı sərhəddi

todun imkanlarını göstərir.

Kimyaçı müxtəlif metodların həssaslığını müqayisə edərək və nümunədə komponentin təxmini miqdarını qiymətləndirərək bu və ya digər analiz metodunu seçir. Məsələn, silikat süxurlarında natriumun miqdarını təyin etmək üçün natriumun milliqramlarla və ya daha çox miqdarını təyin etməyə imkan verən qravimetrik metoddan istifadə olunur; bu elementin bitkilərdə və heyvani mənşəli bioloji nümunələrdə mikroqramlarla miqdarını təyin etmək üçün alovlu fotometriya metodundan istifadə edilir; xüsusi təmizlikli suda natriumun təyini üçün (nano- və pikoqramlarla) lazerli spektroskopiya metodundan istifadə edilir.

Metodun seçiciliyi. Hazırda ən müxtəlif obyektlərdə – sənaye və kənd təsərrüfatı məhsullarında, ətraf mühit obyektlərində, kosmik obyektlərdə, süni məhsullarda və s. analiz aparılır. Təbii- dir ki, analiz metod və metodikasını seçərkən tək-cə analizin tapşırığı deyil, həm də nümunənin xassə və xüsusiyyətlərini də nəzərə almaq lazımdır. Analiz olunan obyektin fiziki xassələrini nəzərə almaq lazımdır: aqreqat halı, uçuculuğu, hiqroskopikliyi, mexaniki möhkəmliyi və s. Nümunənin kimyəvi xassəsi analiz metodunun seçilməsində əsas amildir. Bu zaman aşağıdakıları bilmək və nəzərə almaq vacibdir: çox vaxt matrisa adlandırılan nümunənin əsasının kimyəvi xassəsi; nümunənin vəsfi kimyəvi tərkibi; təyin olunan komponentin və ona mane olan qarışıqların kimyəvi xassəsi.

Analiz olunan obyektin əsas və digər komponentlərinin xassələrini bilərək, mümkün xətaları qiymətləndirərək daha *seçici metod* seçilir. Bu metodun köməyi ilə verilmiş şəraitdə lazımi komponentləri digər iştirak edən komponentlərin maneçiliyi olmadan müəyyən etmək və ya təyin etmək olar. Kimyəvi ədəbiyyatda «seçicilik» termini ilə yanaşı «spesifiklik» termini də istifadə olunur. Əgər metod və ya metodika yalnız bir komponenti müəyyən etməyə və ya təyin etməyə imkan verirsə, onda onları *spesifik* adlandırırlar.

Metodun, metodikanın və komponentin müəyyən edilməsi və təyininin əsasını təşkil edən ayrıca reaksiyanın seçiciliyindən da-

nişmaq olar. Belə ki, ionometriya, atom-absorbsion və fermentativ kimi metodlar yüksək seçiciliklə xarakterizə olunurlar. Metodikaların əsasını təşkil edən bir çox reaksiyalar da yüksək seçiciliyə malikdirlər. Məsələn, üzvi reagentlərlə bəzi kompleks birləşmələrin əmələ gəlməsi, fermentativ və elektrokimyəvi reaksiyalar. Həmçinin yodun nişasta ilə reaksiyası və ammonium ionunu təyin etmək üçün istifadə olunan tərkibində ammonium ionu saxlayan maddələrin qələvilərlə qarşılıqlı təsir reaksiyası spesifikdir.

Analizin aparılma şəraitini dəyişməklə (mühitin pH-ı, reagentlərin qatılıqları) mane olan komponentləri reaksiya qabiliyyəti olmayan formaya keçirmək (pərdələmə) və ya onları əsas komponentdən ayırmaqla (çökdürmə, ekstraksiya, xromatoqrafiya) kimyəvi analiz metodikasını daha seçici etmək olar. Yüksək seçici metodikalara poladlarda nikelin dimetilqlioksimlə az həllolan kompleks birləşməsinin çökdürülməsi reaksiyasına əsaslanan qravimetrik təyini metodunu nümunə göstərmək olar. Çökmə zəif ammoniyak mühitində aparılır, dəmiri çaxır və ya limon turşusu ilə pərdələyirlər.

Metod və metodikaları nəzərdən keçirərkən onların *universallığından* – çoxlu komponentlərin müəyyən edilməsinin və təyininin mümkünüyündən danışmaq lazımdır. Bir nümunədə eyni zamanda bir çox komponentin müəyyən edilməsi və ya təyini, çoxkomponentli sistemlərin analizinin aparılması xüsusi əhəmiyyət kəsb edir. Metodun yüksək seçiciliyi və universallığı bir-birini inkar etmir: analizin bir çox universal metodları ayrıca komponentlərin təyində yüksək seçiciliklə fərqlənirlər. Belə metodlara xromatoqrafiya, voltamperometriyanın bəzi növləri, atom-emission spektroskopiyaya kimi metodları nümunə göstərmək olar. İnduktiv əlaqəli plazma və kvantometr tətbiq etməklə atom-emission spektroskopiyaya metodunun köməyi ilə eyni bir nümunədə 25 – 30 müxtəlif elementi (ayırmadan) təyin etmək olar.

∧ ∅ [**Analizin dəqiqliyi** – metod və ya metodikanın düzgünlüyü və təkrarlılığı ilə əlaqədar olan ümumi xarakteristikadır. Yüksək dəqiqlikdən danışdıqda hesab edirlər ki, analizin nəticələri düz-

gündür. Dəqiqlik çox vaxt təyinatın nisbi xətası ilə (%-lə) xarakterizə olunur.

Analizin dəqiqliyinə tələbat adətən analizin məqsədi və tapşırığı, obyektin təbiəti ilə təyin olunur. Həmişə yüksək dəqiqliyə can atmaq vacib deyil. Məsələn, hazırda bir çox metallurgiya və kimya istehsalatına nəzarət edərkən komponentləri 10 – 15% xəta ilə təyin etmək olar. Bu halda həm əsas komponentin, həm də zərərli qarışıqların miqdarını dəqiq bilmək lazım olduqda (məsələn, ərzaçılıq və qida sənayelərində) xəta 0,1 – 1%-dən çox olmamalıdır. Yarımkəçiricilər üçün əsas komponentin təyini zamanı xəta 0,1%-dən az, lazım gəldikdə isə 0,01% olmalıdır. Belə ki, bu birləşmələrin fiziki xassələri onların stexiometrik tərkibinin sabitliyindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır.

Qravimetrik və titrimetrik metodlar kifayət qədər dəqiq metodlardır. Burada xəta uyğun olaraq 0,05 – 0,2 və 0,1 – 0,5% təşkil edir. Müasir metodlardan kulonometrik metod daha dəqiqdir. Bu metodla komponenti 0,001 – 0,01% xəta ilə təyin etmək olar.

Bir qayda olaraq kimyəvi analizin dəqiqliyinə tələbatı texnoloqlar, geoloqlar, tibb işçiləri, fiziklər və b. diktə edirlər. Lakin, analitik kimyaçılar həmişə analizin aparılması zamanı bu və ya digər dəqiqliyin əldə olunması haqqında xüsusi təsəvvürlərə malik olmalıdırlar. Yüksək dəqiqliyin əsassız olaraq artırılması adətən kimyəvi analizi uzunmüddətli və bahalı edir. Belə ki, komponentlər sırasının təyini zamanı dəqiqliyin 2%-dən 0,2%-ə qədər artırılması analiz müddətinin 20 dəfədən çox artmasına səbəb olur. Dəqiqliyə olan tələbatın artması çox vaxt mürəkkəb və bahalı cihazlardan istifadəyə gətirib çıxarır. Beləliklə, tədqiqatçı xüsusilə kütləvi kimyəvi analizlər apararkən az və ya çox dəqiq metodun seçilməsinə sağlam düşüncə ilə yanaşmalıdır.]10

11 [**Metodun ekspressliyi.** *Ekspresslik* tələbi, yəni analizin tez yerinə yetirilməsi çox vaxt analiz metodu və ya metodikasının seçilməsi zamanı əsas tələblərdən biri hesab edilir. Analizin tapşırığı bəzən ekspress metodun seçilməsini zəruri edir. Məsələn, poladın konvertorda əridilməsi zamanı 15 – 30 dəq ərzində elementlərin miqdarı dəfələrlə təyin edilir, yəni hər bir analiz yalnız bir neçə

dəqiqəyə başa çatmalıdır. Cərrahi əməliyyatların aparılması zamanı ekspressliyə olan tələbat bəzən daha da artır. Belə ki, bir neçə dəqiqə ərzində xəstənin qanında və ya toxumalarında bioloji aktiv birləşmələrin (karbamid, qlükoza, dərman preparatları və s.) qatılığını təyin etmək lazım gəlir. Analizi daha tez aparmağa imkan verən metodlar da var. Belə ki, atom-emission spektrometriyaya kvantometrlərin tətbiqi bir neçə saniyə ərzində 15-20 elementi təyin etməyə imkan verir; ionometriya metodunda komponentlərin miqdarını hiss etmə müddəti 0,5 – 1 dəq olan ion-selektiv, ferment elektrodlardan istifadə olunur.

Qeyd etmək lazımdır ki, miqdarla əlaqədar olan siqnalın ölçülməsi bir qayda olaraq metodikaların əksəriyyətində kifayət qədər tez başa çatan mərhələdir. Kimyəvi analiz apararkən əsas vaxt nümunənin hazırlanmasına sərf olunur. Buna görə eyni bir şəraitdə analiz müddətini azaltmaq üçün ən seçici, xüsusi nümunə hazırlanması tələb olunmayan metodikalar seçilməlidir.

Analizin dəyəri. Analiz metodunun seçilməsi zamanı, xüsusilə seriyalarla və kütləvi analizlər apararkən *kimyəvi analizin dəyəri* böyük rol oynayır.

Cihaz təchizatının dəyərinə görə metodlar müxtəlifdir. Titrimetrik, qravimetrik, potensiometrik metodlar ən ucuz metodlardır. Bahalı cihazlardan voltamperometriyada, spektrofotometriyada, lüminisensiyada, atom-absorbsiyada istifadə olunur. Ən bahalı cihazlardan neytron-aktivləşmə analiz metodunda, kütləspektrometriyada, NMR- və EPR-spektroskopiyada, induktiv əlaqələnmiş plazmalı atom-emission spektroskopiyada istifadə olunur.

Analizin dəyəri qiymətləndirilərkən reaktivin əldə olunması və dəyəri; bir komponentin müəyyən edilməsinə və ya təyininə sərf olunan vaxt; analiz olunan nümunənin kütləsi, xüsusilə analiz olunan obyekt bahalı olduğu halda (platin ailəsi metallarının ərintiləri və külçələri, qızıl və s.) nəzərə alınır.

Analizin avtomatlaşdırılması. Kütləvi bircins analizlər apararkən aşağıdakı tələbləri ödəyən metoddan istifadə etmək lazımdır: analitikin işini asanlaşdırmağa imkan verən analizin avto-

matlaşdırılması, bir çox əl ilə görülən çətin əməliyyatların avtomatlaşdırılması, ayrı-ayrı əməliyyatların xətasının azaldılması, analizin aparılma sürətinin artırılması, onun dəyərinin azaldılması, məsafədən analizin aparılması və s.

Analizin müasir metodlarında avtomatlaşdırmaya meyl artır. Lakin çox vaxt analizin avtomatlaşdırılması böyük xərc tələb edir. Onun tətbiqi bütövlükdə istehsalatın avtomatlaşdırılması prosesi və məhsulun keyfiyyətinə nəzarətin günbəgün artması tələbi ilə şərtlənir. Avtomatlaşdırma haqqında ətraflı məlumat fəsil 16-da verilmişdir.] //

Analiz metoduna olan digər tələblər. Yuxarıda göstərilən amillərlə yanaşı metod və metodikaların seçilməsi zamanı analizin tapşırığından asılı olaraq metoda digər spesifik tələblər də yarana bilər. Məsələn, süni məhsulların, arxeoloji obyektlərin, məhkəmə ekspertizası predmetlərinin və s. analizi zamanı *nümunəni dağıtmadan* analizin aparılması (qeyri-destruktiv analiz) lazımdır. Bu halda analiz çox vaxt rentgen flüoresent və nüvə-fiziki metodların tətbiqi ilə aparılır.

Metallik külçələrin mikrofazalarının, geoloji və arxeoloji nümunələrin səpələnməsinin kimyəvi analizi zamanı; təbəqələrin laylarla analizi zamanı; məhkəmə ekspertizası obyektlərində, əlyazmalarda ştrixlərin ləkələrinin tərkibinin aydınlaşdırılması və s. zamanı *lokal analiz* aparmaq tələb olunur. Belə analizlər zamanı metodun yeni xarakteristikası – *fəza aşkarlanması*, yəni nümunənin bir-birinə yaxın olan hissələrini fərqləndirmək qabiliyyəti tələb olunur. Fəza aşkarlanması analiz zamanı dağıdılan (parçalanan) sahənin diametri və dərinliyi ilə təyin olunur. Müasir lokal analiz metodları ilə nail olunan ən yüksək fəza aşkarlanması səthə görə 1 mkm və dərinliyə görə 1 nm (yəni, bir neçə monoatom təbəqəsi) təşkil edir. Lokal analizdə rentgen spektral metodlardan (elektron-zondlu mikroanalizator), lazerlə həyəcanlandırılan atom-emission spektral metodlarından, kütlə-spektrometriyasından istifadə edilir.

Müasir analitik kimyanın əsas məsələlərindən biri *məsafədən* kimyəvi analizin (distansion analiz) aparılmasıdır. Belə problem-

lər Kosmik obyektlərin, radioaktiv və ya sağlamlıq üçün zərərli olan digər maddələrin analizi, Dünya okeanının dibinin tədqiqi zamanı meydana çıxır. Məsafədən analizin problemlərini çox vaxt nüvə-fiziki, kütlə spektroskopiyası və digər metodların tətbiqi ilə həll edirlər.

Beləliklə, analiz metodunun və komponentlərin müəyyən edilməsi və təyininin optimal metodikalarının seçilməsi zamanı qiymətləndirilməsi və nəzərə alınması vacib olan amillərin sayının çox olması kimyəvi analizin bu mərhələsini kifayət qədər mürəkkəbləşdirir. Bu məsələnin həll edilməsində EHM-də modelləşdirmənin tətbiqi analitikə müəyyən kömək edə bilər.

2.3. Analitik signal. Ölçmə

Nümunənin götürülməsi və hazırlanmasından sonra komponentin müəyyən edilməsi və ya onun miqdarının təyin edilməsi mərhələsi başlayır. Bu məqsədlə *analitik signal* ölçülür. Xüsusi hallarda miqdarın bilavasitə təyini mümkündür. Məsələn, bəzən qravimetrik metodda təyin olunan komponentin kütləsi (məsələn, elementar kükürd və ya karbon) birbaşa ölçülür. Metodların əksəriyyətində analitik signal dedikdə analizin uyğun mərhələsində təyin olunan komponentin miqdarı ilə funksional asılı olan hər hansı fiziki kəmiyyətin ölçülməsi başa düşülür. Bu cərəyan şiddəti, sistemin EQ-si, optiki sıxlıq, şüalanma intensivliyi və s. ola bilər.

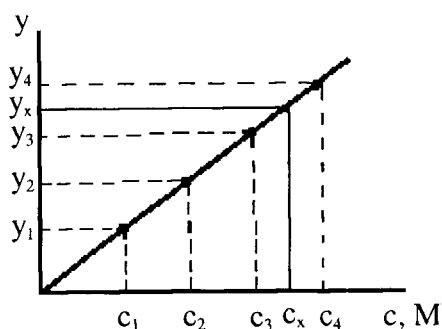
Hər hansı bir komponenti müəyyən edərkən adətən çöküntünün, rəngin, spektrdə xətlərin və s. *əmələ gəlməsini* analitik signal kimi qeyd edirlər. Analitik signalın əmələ gəlməsi dəqiq fiksə olunmalıdır. Komponentin miqdarının təyini zamanı analitik signal *kəmiyyətini* ölçürlər: çöküntünün kütləsi, cərəyan şiddəti, spektrin xətlərinin intensivliyi və s. Sonra miqdar – analitik signal funksional asılılığından ($y = f(c)$) istifadə edərək komponentin miqdarı hesablanır. Bu asılılıq hesablama və ya təcrübə yolla qurula bilər və formullar, cədvəllər və ya qrafiklər şəklində

göstərilə bilər. Bu zaman təyin olunan komponentin mütləq miqdarı mollarla, kütlə vahidlərilə və ya uyğun qatılıqla ifadə oluna bilər.

Analitik siqnalın ölçülməsi zamanı təyin olunan komponentin miqdarının funksiyası olan uyğun analitik siqnalın mövcudluğunu nəzərə almaq lazımdır. Eyni zamanda məhlulda təyin olunan komponent və mane olan komponentlərin qarışığı, həlledicilər və nümunənin matrisası, həmçinin ölçü cihazlarında və digər aparaturalarda əmələ gələn «şumlarla» şərtlənən *fonun analitik siqnalı* da nəzərə alınmalıdır. Bu şumların təyin olunan komponentlə əlaqəsi yoxdur, lakin onun analitik siqnalı ilə cəmlənir. Analitikin vəzifəsi fonun analitik siqnalının qiymətini maksimum dərəcədə azaltmaq, başlıcası isə onun titrəyişini minimuma endirməkdir. Adətən tərkibində təyin olunan komponent saxlamayan nümunənin bütün mərhələlərdə kimyəvi analizinin aparılması ilə *nəzarət təcrübəsi (kor təcrübə)* qoyularaq fonun analitik siqnalı nəzərə alınır. Bu zaman düzgün siqnal ölçülmüş analitik siqnalla fonun analitik siqnalı arasındakı fərqə bərabər olan analitik siqnal olacaq.

Analitik siqnal və miqdar arasında mövcud olan asılılığa əsasən təyin olunan komponentin qatılığı tapılır. Adətən bu zaman dərəcəli qrafik, standartlar və ya əlavətmə metodundan istifadə olunur. Ədəbiyyatda göstərilən komponentin miqdarının digər təyini üsulları bu üç əsas metodun modifikasiyalarıdır.

Dərəcəli qrafik metodu daha geniş yayılmışdır. Bu zaman təyin olunan komponentin dəqiq məlum olan müxtəlif qatılıqlı müqayisə nümunələrindən istifadə edərək analitik siqnal – komponentin miqdarı koordinatlarında qrafik qurulur. Sonra analitik siqnalın qiyməti ölçülərək dərəcəli qrafikə əsa-



Şəkil 2.2. Dərəcəli qrafik metodu

sən (şəkil 2.2) analiz olunan nümunədə təyin olunan komponentin miqdarı tapılır.

Standartlar metodunda komponentin məlum miqdarına malik müqayisə nümunəsində (etalon nümunə) və analiz olunan nümunədə analitik siqnalı ölçürlər: $y_{et.} = Sc_{et.}$ və $y_x = Sc_x$, burada, S-mütənəsiblik əmsəlidir. Əgər eyni bir şəraitdə S-in qiyməti əvvəlcədən məlum olarsa, onda $c_x = y_x/S$ formuluna görə hesablama aparmaq olar. Adətən $y_{et.}/y_x = c_{et.}/c_x$ münasibətindən istifadə olunur. Buradan,

$$c_x = \frac{y_x \cdot c_{et.}}{y_{et.}}$$

Bəzən iki etalon nümunədən istifadə olunur. Bu zaman etalon nümunənin birində komponentin miqdarı analiz olunan nümunədə komponentin ehtimal olunan miqdarından az, digərində isə çox olur. Bəzən standartlar metodunun bu variantını *məhdudlaşdırıcı məhlullar metodu* adlandırırlar. Təyin olunan komponentin miqdarını aşağıdakı formula əsasən hesablayırlar

$$c_x = c_{et,1} + \frac{(c_{et,2} - c_{et,1})(y_x - y_{et,1})}{y_{et,2} - y_{et,1}}$$

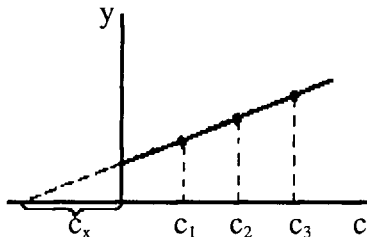
Komponentin kiçik miqdarının təyini zamanı nümunə matrisasının analitik siqnalın qiymətinə təsirini nəzərə almaq üçün çox vaxt hesabi və qrafiki *əlavə etmə metodundan* istifadə edirlər.

Hesabi metodla miqdarın təyini zamanı analiz olunan nümunənin iki alikvot məhlulu götürülür. Onlardan birinə təyin olunan komponentin məlum miqdarını əlavə edirlər. Hər iki nümunədə analitik siqnalı ölçürlər – y_x və $y_{x+\text{əlavə}}$. Təyin olunan komponentin naməlum qatılığı aşağıdakı ifadə ilə hesablanılır

$$c_x = \frac{y_x V_{\text{əlavə}} c_{\text{əlavə}}}{y_{x+\text{əlavə}} V_{\text{əlavə}} + (y_{x+\text{əlavə}} - y_x) V},$$

burada, $V_{\text{əlavə}}$ və $C_{\text{əlavə}}$ – təyin olunan komponent əlavə olunan məhlulun həcm və qatılığı; V – analiz olunan nümunənin alikvotudur.

Komponentin miqdarının *qrafiki metodla* təyini zamanı analiz olunan nümunədən n -sayda alikvot götürülür: 1, 2, 3, ..., n alikvotlarına eyni artımla təyin olunan komponentin məlum miqdarı əlavə edilir. Bütün alikvotlarda analitik siqnal ölçülür və analitik siqnal – təyin olunan komponentin miqdarı koordinatlarında qrafik qurulur. Bu zaman əlavə olunmamış alikvotda (aliquot 1) təyin olunan komponentin miqdarı şərti sıfır qəbul edilir. Alınmış düz xəttin absis oxuna qədər ekstrapolyasiya edilməsi zamanı alınmış şərti sıfır koordinatından solda yerləşən parça seçilmiş miqyas və vahidlə təyin olunan komponentin axtarılan miqdarına (c_x) uyğun gəlir (şəkil 2.3).



Şəkil 2.3. Əlavə etmə metodu

Standartlar metodu və əlavə etmə metodu xətti dərəcələnməmiş funksiyalar üçün tətbiq olunur. Dərəcəli qrafik metodu analitik siqnal – miqdar asılılığının həm xətti, həm də qeyri-xətti funksiyalarından istifadə etməyə imkan verir. Axırını halda çoxlu sayda təcrübi nəticələr tələb olunur və bir qayda olaraq komponentin miqdarının təyini nəticələrinin dəqiqliyi az olur.

Dərəcəli qrafik qurarkən təcrübi nəticələrin etibarlılığını təmin etmək üçün adətən *ən kiçik kvadratlar metodundan* (ƏKKM) istifadə edirlər. ƏKKM-nun əsas müddəaları təsdiq edir ki, əgər m - təcrübi nöqtələrin hər birini ordinat oxuna paralel olaraq optimal düz xəttə gətirsək, onda optimal (nəzəri) əyri üçün əyridən kənara çıxan nöqtələrin (δ_i) kvadratlarının cəmi minimum olmaqdır, yəni

$$\sum_{i=1}^m \delta_i^2 = \min.$$

Kimyəvi analizdə hər şeydən öncə seçilmiş metodun əhəmiyyətli (qiymətlər) sahəsində, yəni müəyyən *təyin oluna bilən miqdar diapazonu* üçün qurulmuş xətti dərəcəli qrafiklərdən istifadə olunur. Xətti tənliyi $y = a + bx$ şəklində yazmaq olar. Əgər m-təcrübi nöqtə məlumdursa $(x_1 y_1, x_2 y_2, \dots, x_m y_m)$, onda təcrübi nəticələrin etibarlılığını təmin etmək üçün ƏKKM-nun postulatından istifadə edərək a və b parametrlərini birbaşa tapmaq olar

$$a = \frac{\sum_{i=1}^m y_i \sum_{i=1}^m x_i^2 - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m x_i y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2},$$

$$b = \frac{m \sum_{i=1}^m x_i y_i - \sum_{i=1}^m x_i \sum_{i=1}^m y_i}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2}.$$

Koordinat başlanğıcından keçən dərəcəli xətt üçün

$$y = b^I x, \quad b^I = \frac{\sum_{i=1}^m x_i y_i}{\sum_{i=1}^m x_i^2}.$$

Qeyd edək ki, a və b parametrləri nə qədər dəqiq olarsa, qurulmuş dərəcəli qrafik bir o qədər nəzəriyyəyə yaxın olar. Eyni zamanda dərəcəli qrafik nə qədər geniş təyin oluna bilən miqdar diapazonunda qurularsa, onun qurulması üçün müqayisə nümunələrinin (etalonların) sayını m bir o qədər çox götürmək lazımdır.

Komponentin naməlum miqdarını təyin edən bütün metodlarda $y = Sx$ funksional asılılığından istifadə olunur. *Həssaslıq əmsalı* S (bəzən onu sadəcə olaraq həssaslıq adlandırırlar) komponentin miqdarına analitik siqnalın reaksiyasını xarakterizə edir. *Həssaslıq əmsalı* müəyyən verilmiş miqdarlarda dərəcəli

funksiyaların birinci tərtib törəməsidir. Düz xəttli dərəcəli qrafiklər üçün bu düz xəttin meyl bucağının tangensinə bərabərdir (bax şəkil 2.2):

$$S = \frac{\Delta y}{\Delta x} = \frac{y_2 - y_1}{c_2 - c_1} = \frac{y_3 - y_2}{c_3 - c_2}.$$

Həssaslıq əmsalı nə qədər böyük olarsa, eyni bir analitik siq-nala əsasən komponentin bir o qədər kiçik miqdarını müəyyən və təyin etmək olar. S nə qədər böyük olarsa, maddənin eyni bir miq-darını bir o qədər dəqiq təyin etmək olar. Buna görə də tədqiqatçı kimyəvi analizin yeni metod və ya metodikalarını işləyərkən müxtəlif üsullardan – qatılaştırma, apparaturanın təkmilləşdiril-məsi, yeni reagentlərin yaradılması və s. istifadə edərək həssaslıq əmsalını artırmağa çalışır.

Baxılan bütün üsullarda müqayisə nümunələrindən, yəni komponentin miqdarı dəqiq məlum olan məhlul və nümunələr-dən istifadə edilir. Müqayisə nümunələrindən istifadə olunan me-todlar kimyəvi analizin *nisbi metodları* adlandırılır. Analitik kimyada *mütləq metodlar (etalonsuz)* azdır – məsələn, qravimet-rik metodlar, birbaşa kulonometriya, radiokimyəvi metodların bəzi variantları.

Analizin nisbi metodları üçün müqayisə nümunələri məlum tərkibli davamlı, kimyəvi təmiz maddələrdən (standart maddələr-dən) hazırlana bilər. Bu halda təyin olunan komponentin miqda-rını standart maddənin kimyəvi formuluna əsasən hesablayırlar. Komponentin miqdarı bir çox analitiklər tərəfindən müxtəlif ci-hazlarda müxtəlif metodlarla müəyyən edildiyi halda müqayisə nümunələrini xüsusi laboratoriyalarda, müəssisələrdə, sahələrdə hazırlamaq olar. Müqayisə nümunəsi kimi *standart nümunələrdən* (SN) istifadə edildikdə daha etibarlı nəticələr əldə edilir. Standart nümunələr tərkib və xassələri dəqiq müəyyən edilmiş və xüsusi dövlət metroloji müəssisələri tərəfindən rəsmi attestasiya olunmuş materiallardan hazırlanır.

Kimyəvi analizin aparılması zamanı adətən *bir təyinatla* ki-fayətlənmirlər, eyni şəraitdə, eyni bir nümunə üçün bir neçə *para-*

lel təyinat aparılır (bir qayda olaraq 3 – 5). Paralel təyinatların orta qiymətini *analizin nəticəsi* adlandırırlar və \bar{c} və ya \bar{x} ilə ifadə edirlər. Təyin olunan komponentin həqiqi qiymətindən ($x_{\text{həq.}}$, $x_{\text{həq.}}$) analizin nəticələrinin kənara çıxması təyinatın *xətası* (və ya *səhvi*) adlandırılır.

Komponentin miqdarının müəyyən edilməsi və ya təyini ilə yanaşı alınmış nəticələrin düzgünlüyünü, ölçmənin xətarını da qiymətləndirmək vacibdir.

2.4. Kimyəvi analizin səhvləri. Ölçmənin nəticələrinin işlənməsi

Səhvlərin təsnifatına bir neçə əsas yanaşmaları nəzərdən keçirək. Hesablama üsuluna görə səhvləri mütləq və nisbi səhvlərə ayırmaq olar.

Mütləq xəta ölçmənin orta qiyməti \bar{x} ilə həqiqi qiymət arasındakı fərqə bərabərdir:

$$D = \bar{x} - x_{\text{həq.}}$$

Xüsusi hallarda lazım gələrsə bir təyinatın xətasını hesablayırlar:

$$D = x_i - x_{\text{həq.}}$$

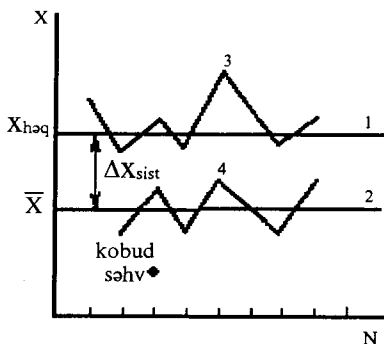
Qeyd edək ki, kimyəvi analizdə ölçülən kəmiyyət həm komponentin miqdarı, həm də analitik siqnal ola bilər. Analizin nəticəsinin səhvinin artması və ya azalmasından asılı olaraq səhvlər *müsbət* və *mənfi* ola bilər.

Nisbi xəta hissələrlə və ya faizlə ifadə oluna bilər və adətən işarəyə malik olmur:

$$D = \frac{|D|}{\mu} \quad \text{və ya} \quad D, \% = \frac{|D|}{\mu} \cdot 100.$$

Səhvləri onların əmələ gəlmə mənbələri görə də təsnif etmək olar. Belə ki, xəta mənbələri kifayət qədər çoxdur, bu

haldə onların təsnifatı birmənalı ola bilməz. Xətə mənbələrinə görə təsnifatın bəzi nümunələri aşağıda göstəriləcək.



Şəkil 2.4. Kimyəvi analizə sistematik və təsadüfi səhvləri

Sistematik səhvləri aşkar etmək və kənarlaşdırmaq olur. Əmələ gəlmə səbəbləri məlum olmayan səhvlər *təsadüfi* səhvlərdir. Bu səhvləri riyazi statistik metodlarla qiymətləndirmək olar. *Kobud* səhvlər analitikin laqeydliyi və ya səriştəsizliyi ilə əlaqədar olaraq yaranır, analiz nəticələrini təhrif edir və asanlıqla aşkar olunur. Şəkil 2.4-də sistematik, təsadüfi və kobud səhv anlayışlarını izah edən sxem göstərilmişdir. 1 – düz xətti aparılan bütün N sayda təyinatlarda heç bir sistematik və təsadüfi səhvlərin olmadığı ideal hala uyğundur. 2 və 3 xəttləri də ideallaşdırılmış kimyəvi analizə nümunədir. Bir halda (2 düz xətti) tamamilə təsadüfi səhvlər yoxdur, lakin bütün N təyinatda sabit mənfi sistematik səhvlər olur Δx ; digər halda isə (3-xətti) sistematik səhvlər yoxdur. Real halı 4 – xətti əks etdirir: həm sistematik, həm də təsadüfi səhvlər var.

Səhvlərin sistematik və təsadüfi səhvlərə ayrılması müəyyən dərəcədə şərtidir.

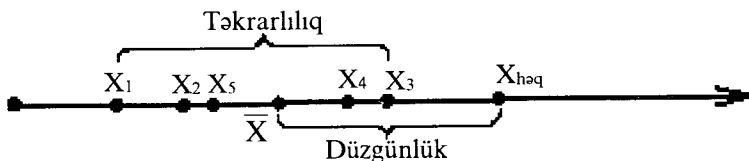
Sistematik səhvlər təsadüfi səhvlərə keçə bilər. Məsələn, müxtəlif laboratoriyalarda müxtəlif cihazlarda analitik siqnalın ölçülməsi zamanı cihazın səhv göstərişi ilə şərtlənən sistematik səhv təsadüfi səhvə keçir. Sistematik və təsadüfi səhvləri daha ət-

Hər şeydən öncə səhvləri onların əmələ gəlmə səbəblərinin xarakterinə görə təsnif edirlər. Bu zaman xətalara sistematik və təsadüfi, həmçinin diqqətsizlik nəticəsində yaranan və ya kobud səhvlərə ayırırlar.

Bütün ölçmələrdə sabit qalan və ya konkret qanunun təsiri altında dəyişən, həmişə təsir göstərən səbəblərlə əlaqədar olan səhvlər *sistematik* səhvlərdir.

raflı müzakirə etməzdən əvvəl *təkrarlılıq* və *düzgünlük* anlayışları ilə tanış olaq.

Təkrarlılıq eyni bir təyinatın nəticələrinin bir-biri ilə yaxınlıq dərəcəsini, bu nəticələrin orta qiymətə nəzərən paylanması xarakterizə edir (şəkil 2.5).



Şəkil 2.5. Kimyəvi analizin təkrarlılığı və düzgünlüyü

Xüsusi hallarda «təkrarlılıq» termini ilə yanaşı «oxşarlıq» terminindən də istifadə edirlər. Bu zaman oxşarlıq anlayışı altında paralel təyinatın nəticələrinin paylanması başa düşülür. Təkrarlılıq dedikdə isə müxtəlif metodlarla, müxtəlif laboratoriyalarda, müxtəlif vaxtda və s. alınmış nəticələrin paylanması başa düşülür.

Düzgünlük kimyəvi analizin keyfiyyət göstəricisidir. Sistemətik səhv sifra nə qədər çox yaxın olarsa, kimyəvi analizin keyfiyyəti bir o qədər yüksək olar. Düzgünlük analizin nəticəsinin ölçülən kəmiyyətin həqiqi qiymətindən kənara çıxmasını xarakterizə edir (bax. şəkil 2.5).

2.4.1. Sistemətik səhvlər

Sistemətik səhvlərin əsas əlamətlərindən biri onun *d a i m i* *t ə s i r g ö s t ə r ə n s ə b ə b l ə r l ə ə l a q ə d a r o l m a s ı d ı r.*

Çox vaxt sistemətik və təsadüfi səhvlərin yaranma mənbələri eyni olur. Onlardan bəzilərini sistemətik səhvlərə nümunə kimi nəzərdən keçirək.

Metodun səhvi və ya *instrumental səhvlər* metodla və hər şeydən öncə analitik siqnalı ölçmək üçün istifadə olunan vasitələrlə

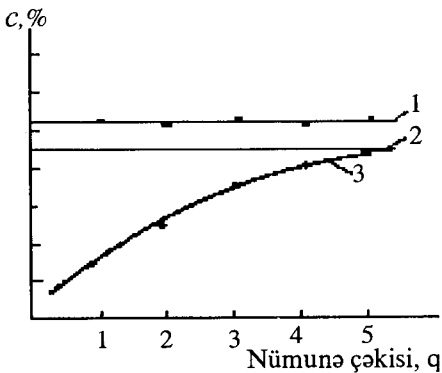
əlaqədardır. Bu tip səhvlərə ən sadə nümunə kimi qravimetrik analiz metodunun sistematik səhvini şərtləndirən analitik tərəzilərdə çəkmə əməliyyatının səhvini göstərmək olar. Əgər çəkmə əməliyyatının səhvi $\pm 0,2$ mq olarsa, onda qravimetrik analizin minimum nisbi xətası $0,02\%$ (1 q çəki üçün) olar. Analitik cihazların (spektrofotometrler, ionomerler, polyaroqraflar, xromatoqraflar və s.) dövrü olaraq yoxlanılması sistematik hesab olunan instrumental xətalərin minimuma enməsinə səbəb olur. Belə ki, analiz metodlarının əksəriyyətində müqayisə nümunələrindən istifadə olunur ki, bu zaman metodun səhvlərinə çox vaxt müqayisə nümunələrinin, bəzən isə standart nümunələrin səhvləri daxil olur. Bu səhvlər onlardakı komponentlərin dəqiq və nominal miqdara uyğun olmaması, analiz olunan nümunə və müqayisə nümunəsinin ümumi kimyəvi tərkibi və quruluşu arasında fərqlərin olması ilə şərtlənir. Adətən instrumental səhv kimyəvi analizin nəticəsinin ümumi səhvlərinin az bir qismini təşkil edir.

Ümumi səhvlərin əsas hissəsini təyinat metodikası ilə şərtlənən *metodiki səhvlər* təşkil edir.

Metodiki səhvlərə daxildir: nümunə götürmənin səhvləri, nümunənin analiz üçün yararlı hala (həllətmə, əritmə, əridib yarıqdırma, piroliz) salınması, komponentlərin qatılaşdırılması və ayrılması əməliyyatlarının səhvi.

Komponentin müəyyən edilməsi və ya təyini metodikalarının əsasını təşkil edən kimyəvi reaksiyaların təbiəti ilə əlaqədar olan səhvləri xüsusilə ayırmaq olar.

Belə ki, qravimetriyada belə səhvlər az da olsa var. Bu səhvlər çəkmə formasının əhəmiyyətli dərəcədə həll olması, qoşaçəkmə prosesi, qravimetrik formaların ciddi stexiometrik tərkibdən kənara çıxması və s. ilə əlaqədardır. Titrimetriyada tipik metodiki səhv indiqator səhvidir. Bu səhv titrləmə üçün seçilmiş indiqatorun ekvivalent nöqtəsindən əvvəl və ya sonra titrantla qarşılıqlı təsir reaksiyasına daxil olması ilə əlaqədardır.



Şəkil 2.6. Nümunənin miqdarının dəyişməsi üsulu:
1 – xətti dəyişən səhv; 2 – həqiqi qiymət; 3 – sabit xəta

Bütün tətbiq olunan reaktivlər, o cümlədən su və digər həlledicilər mütləq təmiz ola bilməz. Onlar tərkibində müəyyən miqdar təyinatə mane olan qarışıqlar saxlayır. Həmçinin təyin olunan komponentlərin qarışıqlarının olması da müstəsna hal deyil. Bu səhv *reaktiv səhvi* adlandırılır. Bu tip səhvlərə xarici təsirlər, həmçinin atmosferin çirklənməsi, iş otağının havası və s. ilə əlaqədar olan səhvlər də da-

xildir.

Sistematik səhvlərin əsas əlamətlərindən biri onun bütün ölçmələrdə sabit qalması və ya sabit təsir göstərən qanunun təsiri ilə dəyişməsidir. Qeyd etmək lazımdır ki, mütləq sistematik səhvlər sabit (additiv) və mütənasib (multiplikativ), yəni təyin olunan komponentin miqdarından asılı olan və asılı olmayan səhvlərə ayrılır. Sabit səhvlərə məsələn, titrimetriyada indikator səhvlərinin damcı və digər növlərini, qravimetriyada çəkmənin səhvini aid etmək olar. Mütənasib səhvlərə isə təyin olunan komponentin analitik siqnalına mane olan qarışıqların təsiri ilə şərtlənən bəzi səhvlər daxildir. Şəkil 2.6-da sabit və xətti dəyişən səhvlərin iştirakı olmadan analiz olunan nümunənin çəkisinin artması ilə komponentin miqdarının təyini zamanı düzgünlüyün dəyişməsi göstərilmişdir. Analiz olunan maddə nümunəsinin kütləsi artdıqca sabit sistematik səhvlər olmadıqda nisbi səhvin qiyməti azalır (3 əyrisi), xətti dəyişən sistematik səhvlər olmadıqda isə nisbi səhvin qiyməti sabit qalır (1 – əyrisi).

Kimyəvi analizin nəticələrinin işlənməsi zamanı sistematik səhvlər aşkar edilməli və kənarlaşdırılmalı və ya ən azından qiymətləndirilməlidir. Sistematik səhvlərin aşkar edilməsi üsulların-

dan biri *nümunənin miqdarının dəyişilməsidir* (düzgünlüyün yoxlanılması). Nümunənin ölçüsünü iki (ikiqat artırma üsulu) və ya bir neçə dəfə artırmaqla təyin olunan komponentin tapılan miqdarının dəyişməsinə əsasən (bax. şəkil 2.6) sabit sistemə səhvi müəyyən etmək olar.

Həmçinin analiz olunan nümunəyə təyin olunan komponentin dəqiq məlum miqdarının əlavə edilməsi – «*daxil edilmişdir-tapılmışdır*» üsulu da mövcuddur. Komponent analiz olunan obyektə mövcud olduğu formada əlavə edilməlidir və analizin bütün mərhələlərindən keçirilməlidir. Bu zaman komponent tərkibində təyin olunan komponent saxlamayan matrisə nümunəsinə daxil edilə bilər və ya tərkibində komponentin dəqiq müəyyən edilmiş miqdarını saxlayan nümunəyə əlavə edilə bilər. Əgər analizin sonuncu mərhələsində komponentin əlavə olunmuş miqdarı kifayət qədər dəqiqliklə təyin olunarsa, onda analizin nəticəsi düzgün hesab edilir.

Düzgünlüyün yoxlanılması üsullarından biri də analizin nəticəsinin başqa bir *müstəqil (asılı olmayan)* metodla alınmış nəticə ilə müqayisə edilməsi üsuludur. Bu zaman kimyaçı əmin olmalıdır ki, müqayisə üçün seçilmiş metod (metodikalar) düzgün nəticə verir və həqiqətən də müstəqil hesab olunur, yəni komponentin təyininin əsasını müxtəlif prinsiplər təşkil edir. Məsələn, spektrofotometrik metodla komponentin təyininin düzgünlüyünün yoxlanılması zamanı müqayisə üçün digər reagentlər tətbiq edərək spektrofotometrik metoddan deyil, xromatoqrafik, polyaroqrafik və ya potensiomətrik metodlardan istifadə olunur.

Düzgünlüyün yoxlanılmasının ümumi qəbul edilmiş üsulu *standart nümunənin analizidir*. Bu analiz metodunun düzgünlüyünün, analitik metodikaların, analitik siqnalın ölçülməsi üçün vasitələrin attestasiyası, sistemə səhvlərin aşkar edilməsi üçün ən etibarlı üsuldür. Standart nümunələri tərkib və xassələri dəqiq müəyyən edilmiş və rəsmi təsdiq edilmiş materiallardan hazırlayırlar. Adətən standart nümunələri (bir və ya bir neçə komponentli) bir neçə müxtəlif laboratoriyalarda çoxlu metodlarla analiz edirlər. Buna görə də nümunənin tərkibi haqqında pasport göstəricisində

(şəhadət vəsiqəsində) göstərilən komponentlərin miqdarını həqiqi qiymət kimi qəbul etmək olar. Standart nümunələrin kimyəvi analizdə tətbiqinin zəruri şərti analiz olunan nümunələrin və standart nümunənin tərkib və xassələrinin maksimum yaxın olmasıdır. Metod və ya metodikaların düzgünlüyünün qiymətləndirilməsi üçün standart nümunədən istifadə zamanı nümunənin çoxqat kimyəvi analizi aparılır və alınan nəticə ilə təyin olunan komponentin həqiqi (pasport göstəricisi) miqdarı müqayisə edilir. Metod və ya metodikaların düzgünlüyünün qiymətləndirilməsi təyin olunan komponentin bir neçə müxtəlif miqdarı üçün aparılmalıdır, yəni iki və ya daha çox standart nümunədən istifadə edilməlidir. Standart nümunələr yalnız komponentin təyininin son nəticəsinin düzgünlüyünün yoxlanılması üçün deyil, həm də kimyəvi analizin ayrı-ayrı mərhələlərində sisteməlik səhvlərin aşkar edilməsi məqsədilə tətbiq olunur. Məsələn, çox vaxt standart nümunələrdən nümunənin götürülməsi və nümunənin analizə hazırlanmasının səhvlərini, analitik siqnalın ölçülməsi mərhələsində sisteməlik instrumental səhvlərin aşkar edilməsi üçün istifadə olunur.

Hazırda metallar, ərintilər, kimya sənayesinin məhsulları və yarım məhsulları, dərman preparatları və s. üçün dövlət standart nümunələri (1-ci dərəcəli nümunələr) hazırlayırlar. Mürəkkəb (çoxkomponentli, çoxfazlı, zamandan asılı olaraq davamsız) maddələrin standart nümunələrini hazırlamaq xüsusilə çətindir: filiz, dağ süxurları, qida məhsulları, biokütlələr, ətraf-mühit obyektləri. Bu halda standart nümunələri müxtəlif müəssisə, sahələr və hətta ölkələrin (beynəlxalq standart nümunələrin yaradılması) müştərək işi ilə real obyektlərin çoxqat, mürəkkəb kimyəvi analizi əsasında hazırlayırlar.

Bir sıra problemlərin həlli, o cümlədən düzgünlüyün yoxlanılması üçün xalq təsərrüfatının ayrı-ayrı sahələrində, elm və sənaye təşkilatlarında, xüsusi laboratoriyada hazırlanan II dərəcəli standart nümunələrdən istifadə edilir. Bəzən analitik kimyaçı komponentlərdən düzəldilmiş və ya sintez edilmiş qarışıqlardan,

dəqiq təhlil edilmiş kimyəvi maddələrdən düzgünlüyün yoxlanılması üçün istifadə edir.

Standart nümunələr yalnız sistemativ səhvlərin aşkar edilməsi, düzgünlüyün yoxlanılması üçün deyil, həm də komponentin, naməlum miqdarının müxtəlif üsullarla təyində müqayisə nümunəsi kimi də istifadə olunur.

Analitik kimyada standart nümunələrin rolu artmaqdadır. Bu yeni analiz metodlarının inkişafı, analiz olunan obyektlərin sərhədlərinin genişlənməsi, komponentlərin müəyyən edilməsi və təyini metodikalarının mürəkkəbləşməsi, kimyəvi analizin düzgünlüyünə daha yüksək tələblərin olması ilə əlaqədardır.

Sistemativ səhvlər aşkar olunduqdan sonra qiymətləndirilməli və kənarlaşdırılmalıdır. Qeyd edək ki, sistemativ səhvlərin miqdarı qiymətləndirilməsi yalnız analizin təsadüfi səhvləri ilə limitlənən səhvlərlə birlikdə aparıla bilər. Sistemativ səhvləri qiymətləndirərkən onları şərti olaraq üç tipə ayırmaq olar.

Birinci tipə komponentin təyininə qədər hesablanıla bilən a priori və uyğun düzəliş daxil edilməklə qiymətləndirilə bilən məlum təbiətli səhvlər daxildir. Belə səhvlərə titrimetriyada indikator səhvlərini və həcm ölçülməsi ilə əlaqədar olan səhvləri, qravimetrik analiz metodunda çəki səhvlərini nümunə göstərmək olar.

İkinci tipə kimyəvi analizin gedişi zamanı və ya xüsusi təcrübələrin qoyulması ilə qiymətləndirilə bilən məlum təbiətli səhvləri aid etmək olar. Onlara instrumental, reaktiv səhvləri, kimyəvi analizin ayrı-ayrı mərhələlərinin səhvləri – metodiki səhvlər aiddir. Əgər tədqiqatçı ayrı-ayrı mərhələlərin və əməliyyatların səhvlərini qiymətləndirə bilirsə, onda o, səhvlərin toplanması qanunundan istifadə etməklə analizin nəticəsinin ümumi səhvinə hesablaya bilər. Cədvəl 2.1-də bəzi funksiyaların mütləq və nisbi xətlərinin hesablanması göstərilmişdir.

Sistemativ səhvləri hesablayarkən iki mühüm halı fərqləndirmək lazımdır:

a) əgər ayrı-ayrı səhvlərin qiyməti və işarəsi məlumdursa, onda ümumi səhv cədvəl 2.1-in a sütununda göstərilən ifadəyə əsasən hesablanır. Bu zaman miqdarı səhvin qiyməti müəyyən işarəyə malik olur.

C ə d v ə l 2.1. Səhvlərin toplanması*

Funksiya	Sistematik səhvlər		Təsadüfi səhvlər
	a	b	
$U = x + y$	$\Delta U = \Delta x + \Delta y$	$ \Delta U = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$U = x - y$	$\Delta U = \Delta x - \Delta y$	$ \Delta U = \Delta x + \Delta y $	$s_u = \sqrt{s_x^2 + s_y^2}$
$U = xy$	$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta x}{x} + \frac{\Delta y}{y}$	$\left \frac{\Delta U}{U} \right = \left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{s_y}{y} \right)^2}$
$U = x/y$	$\frac{\Delta U}{U} = \frac{\Delta x}{x} - \frac{\Delta y}{y}$	$\left \frac{\Delta U}{U} \right = \left \frac{\Delta x}{x} \right + \left \frac{\Delta y}{y} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = \sqrt{\left(\frac{s_x}{x} \right)^2 + \left(\frac{s_y}{y} \right)^2}$
$U = x^p$	$\frac{\Delta U}{U} = p \frac{\Delta x}{x}$	$\left \frac{\Delta U}{U} \right = p \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$\left \frac{s_u}{u} \right = p \left \frac{s_x}{x} \right $
$U = \ln x$	$\Delta U = \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta U = \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = \left \frac{s_x}{x} \right $
$U = \lg x$	$\Delta U = 0,434 \frac{\Delta x}{x}$	$ \Delta U = 0,434 \left \frac{\Delta x}{x} \right $	$s_u = 0,434 \left \frac{s_x}{x} \right $

*Lazım gəldikdə nisbi xətdən mütləq xətanı və əksinə hesablayırlar.

b) əgər yalnız ayrı-ayrı mərhələlərin maksimum mümkün olan (bu səhvlərin işarəsinin yox, yalnız mütləq qiymətlərinin məlum olması ilə eyni güclüdür) səhvləri məlumdursa, onda hesablama cədvəl 2.1-in b sütununda göstərilən ifadəyə əsasən aparılır. Bu halda da hesablamanın nəticəsi miqdarı səhvin mütləq qiyməti hesab olunur.

Çox vaxt analitiki sistemativ səhvlərin aşkar edilməsi və qiymətləndirilməsindən daha çox onların azaldılma və kənarlaşdırılma üsulları maraqlandırır. Belə üsullardan biri *relyativləşdirmədir* (ingiliscə *relative-nisbi*). Bu zaman eyni bir şəraitdə ayrı-ayrı analitik əməliyyatlar aparılır və beləliklə sistemativ səhvlərin aradan qaldırılması baş verir. Belə ki, titrimetriyada standart və analiz olunan məhlullardan alikvotu eyni bir pipetlə götürürlər, qravimetriyada boş puta və içərisində çöküntü olan puta eyni bir tərəzidə, eyni çəki daşları ilə çəkilir və s. Səhvlərin relyativləşdirilməsi üsullarından biri nəzarət təcrübəsinin aparılmasıdır (bax. bölmə 2.3). Bu zaman reaktivdən, sudan, istifadə olunan qablar-dan çirklənmə ilə şərtlənən səhvlər; nümunə hazırlanması mərhələlərinin səhvləri və s. aradan qaldırılır.

Ü ç ü n c ü tipə qiyməti məlum olmayan naməlum təbiətli səhvlər aiddir. Bu səhvləri aşkar etmək və kənarlaşdırmaq çətin-dir. Onları yalnız eyni sistemativ səhvlərin kənarlaşdırılmasından və bütün mərhələlərin, əməliyyatların, həmçinin analizin aparılma şəraitinin diqqətlə tədqiq edilməsindən sonra müəyyən etmək olar. Adətən belə hallarda *randomlaşdırmadan* (ingiliscə *random-təsadüf*) – sistemativ səhvlərin təsadüfi səhvlər sırasına daxil edilməsi üsulundan istifadə edirlər. Randomlaşdırma o halda mümkündür ki, vahid reallığı (metod, cihaz, analizi yerinə yetirən şəxs) daha geniş eynitipli reallıqlar sinfində (metodlar qrupu, cihazlar seriyası, analitiklərin kollektivi) nəzərdən keçirdikdə onun sistemativ səhvi dəyişən kəmiyyət olsun. Yəni təsadüfi səhvlərin xüsusiyyətlərinə malik olsun və riyazi statistik metodların tətbiqi ilə qiymətləndirilə bilsin.

2.4.2. Təsadüfi səhvlər

Kimyəvi analizin nəticələrinin riyazi statistik metodla işlənməsinin başlanğıcında sistemativ səhvlər aşkar edilməli və kənarlaşdırılmalı və ya təsadüfi səhvlər sırasına daxil edilməlidir. Bu

haldə analizin nəticələri müəyyən paylanma ehtimalına malik təsadüfi kəmiyyətlərdir. Təsadüfi səhvlərin qiymətləndirilməsini nəzərdən keçirməzdən əvvəl iki anlayışın üzərində dayanmaq: *əsas cəm* – $-\infty$ -dan $+\infty$ -a qədər bütün mümkün olan nəticələrin hipotetik cəmi; *seçici cəm* (seçmə) - tədqiqatçının apardığı real nəticələrin sayı (n).

Kimyəvi analizin nəticələrinin əsas cəmi dedikdə, eyni bir obyektin müxtəlif metodlarla, müxtəlif cihazlarda, müxtəlif analitiklər tərəfindən analizi zamanı alın bilən bütün mümkün olan nəticələr başa düşülür. Adətən eyni bir obyektin analizini apararkən 3 – 7 nəticədən (seçici cəm) istifadə olunur. Seçici cəmin parametrləri ilə əsas cəmin parametrləri arasındakı yaxınlıq seçmənin həcmi və təsadüfi kəmiyyətlərin paylanma funksiyası ilə əlaqədardır. Bir qayda olaraq kimyəvi analizin nəticələri üçün $n > 20 - 30$ olduqda kifayət qədər etibarlılıqla və $n > 50 - 100$ olduqda yaxşı yaxınlaşma ilə seçməni əsas cəm hesab etmək olar.

Kimyəvi analizin təsadüfi səhvlərini qiymətləndirərkən analitikin əsas vəzifələrindən biri təcrübi nəticələrlə izah olunan paylanma funksiyasını tapmaqdır. Riyazi statistikaya görə təsadüfi kəmiyyət onun paylanma funksiyası məlum olduqda verilmiş hesab edilir. Bu funksiya həndəsi asılılıq şəklində qrafiki və ya cədvəllər şəklində verilə bilər. Təsadüfi kəmiyyətlərin inteqral və differensial paylanma funksiyalarından istifadə edilir. İnteqral funksiyası $F(x)$ təsadüfi kəmiyyətin x verilmiş a kəmiyyətlərindən kiçik olan istənilən qiyməti alma ehtimalıdır:

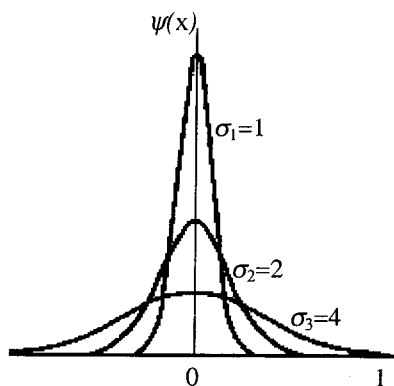
$$F(a) = P(x < a).$$

Təsadüfi kəmiyyətlərin differensial paylanma funksiyası aşağıdakı nisbətlə təyin olunur

$$\varphi(x) = \lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{P(x_a \leq x \leq x_b)}{\Delta x},$$

burada, $\Delta x = x_b - x_a$. Beləliklə, inteqral funksiyasının $F(x)$ törəməsi ehtimal sıxlığıdır.

Çoxsaylı tədqiqatlar göstərir ki, kimyəvi analizin nəticələrinin əsas cəmi olmadıqda əksər analitik təyinatların nəticələri *normal paylanma qanununa* (Qauss paylanması) tabe olur. Normal paylanma qanununun ehtimal sıxlığı aşağıdakı ifadə ilə təyin olunur



Şəkil 2.7. $\mu=0$, $\sigma_1=1$, $\sigma_2=2$, $\sigma_3=4$ parametrlərinə malik normal paylanma əyriləri

$$\varphi(x) = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} e^{-(x-\mu)^2/2\sigma^2}, \quad (2.1)$$

burada, μ və σ^2 – riyazi gözləmə və dispersiyadır (sabit parametrlər).

Kəsilməz təsadüfi kəmiyyətlər üçün riyazi gözləmə (həqiqi) μ inteqralla verilir

$$\mu = \int_{-\infty}^{+\infty} x\varphi(x)dx.$$

Riyazi gözləmə özünü seçmənin həcmnin qeyri-məhdud artması zamanı orta qiymətə \bar{x} yaxınlaşma həddi kimi göstərir.

Beləliklə, riyazi gözləmə bütövlükdə əsas cəm üçün orta qiymət kimi hesab olunur və buna görə də onu bəzən asan orta adlandırırlar. Sistemik səhvlər olmadıqda riyazi gözləmə μ həqiqi qiymətə $x_{həq}$ bərabər olur.

Dispersiya σ^2 μ -yə nisbətən təsadüfi kəmiyyətlərin paylanmasını xarakterizə edir və μ -dən kənarçıxmanın x kvadratının riyazi gözləməsi kimi təyin olunur:

$$\sigma^2 = \int_{-\infty}^{+\infty} (x - \mu)^2 \varphi(x)dx.$$

Dispersiyanın kvadrat kökünün müsbət qiyməti σ standart kənarçıxma adlanır və həmçinin təsadüfi kəmiyyətlərin x əsas cəmdə μ -yə nisbətən paylanmasını xarakterizə etmək üçün istifadə olunur. Təsadüfi kəmiyyətlərin x normal paylanmasının qrafiki ifa-

dəsi şəkil 2.7-də göstərilmişdir. μ -dən keçən şaquli xəttə nəzərən simmetrik olan zəngşəkilli əyrilər dispersiya kəmiyyətindən və beləliklə də standart kənarçıxmada asılıdır. Standart kənarçıxma nə qədər çox olarsa, əyrilər bir o qədər yastı olar.

Kimyəvi analizin nəticələrinin işlənməsi zamanı adətən x kəmiyyətindən $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$ kəmiyyətinə keçid zamanı alınan normallaşdırılmış normal paylanma qanunundan istifadə olunur $u=0$, $\sigma^2=1$ olduqda (2.1) ifadəsi aşağıda şəklə düşür

$$\varphi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} e^{-u^2/2}.$$

Çox vaxt normal paylanmanın integral normallaşdırılmış funksiyasından istifadə olunur

$$\Phi(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_{-\infty}^u e^{-u^2/2} du. \quad (2.2)$$

Çoxsaylı kimyəvi analizin nəticələrinin və təsadüfi səhvlərin işlənməsi zamanı iki statistik parametrdən istifadə etmək qəbul olunmuşdur: ayrı-ayrı analizlərin nəticələrinin daxil ola bildiyi inanılma intervalının eni və nəticələrin bu intervala düşməsinin inanılma ehtimalı. Paylanmanın integral funksiyasının (2.2) qiyməti cədvəllərdə göstərilir. Bu cədvəllərdən istifadə edərək u kəmiyyətinin verilmiş qiyməti aşmaması ehtimalını tapmaq olar. Çox vaxt nəticələrin statistik işlənməsi zamanı Laplasın normallaşdırılmış funksiyası adlanan

$$\Theta(u) = \frac{1}{\sqrt{2\pi}} \int_0^u e^{-u^2/2} du$$

integralının cədvəlləşdirilmiş qiymətlərindən istifadə edilir. Normallaşdırılmış normal paylanma simmetrik olduğu üçün cədvəl 2.2-də yalnız u -nün müsbət qiymətləri üçün inanılma ehtimalları verilmişdir. Təsadüfi kəmiyyətin (təsadüfi səhvin) verilmiş intervala düşməsinin inanılma ehtimalını tapmaq üçün ehtimalın cədvəl

vəl qiymətini iki dəfə artırmaq lazımdır. Çoxsaylı kimyəvi analizlər zamanı (kimyəvi analizin nəticələrinin əsas cəmi!) əgər təsadüfi səhv $\pm\sigma$, $\pm 2\sigma$ və $\pm 3\sigma$ -nı aşmırsa, onda cədvəl 2.2-dən istifadə edərək göstərmək olar ki, inanılma ehtimalları uyğun olaraq 0,6826 (0,3413·2); 0,9544 (0,4772·2) və 0,9973 (0,49865·2)-yə bərabər olacaq. Belə ki, $u = \frac{x - \mu}{\sigma}$, onda baxılan intervallar üçün uyğun olaraq $u = \pm 1$, $u = \pm 2$ və $u = \pm 3$.

C ə d v ə l 2.2. Laplas funksiyasının qiyməti

U	Θ(U)	U	Θ(U)	U	Θ(U)
0,01	0,0040	0,90	0,3159	1,90	0,4713
0,03	0,0120	0,95	0,3289	1,95	0,4744
0,05	0,0199	1,00	0,3413	2,00	0,4772
0,07	0,0279	1,05	0,3531	2,10	0,4821
0,10	0,0398	1,10	0,3643	2,20	0,4861
0,15	0,0596	1,15	0,3749	2,30	0,4893
0,20	0,0793	1,20	0,3849	2,40	0,4918
0,25	0,0987	1,25	0,3944	2,50	0,4938
0,30	0,1179	1,30	0,4032	2,60	0,4953
0,35	0,1368	1,35	0,4115	2,70	0,4965
0,40	0,1554	1,40	0,4192	2,80	0,4974
0,45	0,1736	1,45	0,4265	2,90	0,4981
0,50	0,1915	1,50	0,4332	3,00	0,49865
0,55	0,2088	1,55	0,4394	3,20	0,49931
0,60	0,2257	1,60	0,4452	3,40	0,49966
0,65	0,2422	1,65	0,4505	3,60	0,49984

0,70	0,2580	1,70	0,4554	3,80	0,499928
0,75	0,2734	1,75	0,4599	4,00	0,499968
0,80	0,2881	1,80	0,4641	5,00	0,499997
0,85	0,3023	1,85	0,4678		

Kimyəvi analizin nəticələrinin işlənməsi üçün normal paylanma qanunu yalnız o halda tətbiq oluna bilər ki, təcrübə nəticələrinin sayı çox ($n > 50$) olsun. Kimyəvi analizlərin nəticələri adətən normal paylanma qanununa tabe olur. Lakin radiokimyəvi və ya bioloji metodlar tərəfindən və nisbətən qeyri-bircins nümunələrin analizi zamanı alınan nəticələrə ehtiyatla yanaşmaq lazımdır. Əgər normal paylanma qanununun tətbiqinin düzgünlüyünə şübhə yaranarsa, onda xüsusi ədəbiyyatlarda göstərilmiş müxtəlif üsullardan istifadə edərək müəyyən etmək olar ki, kimyəvi analizlərin nəticələri məhz bu qanunla paylanır. Əks halda isə paylanmanın digər növlərini tətbiq etmək lazımdır.

Seçici cəmin az saylı ölçmələrinin ($n < 20$) işlənməsi üçün normal paylanma qanunu tətbiq edilmir. Kimyəvi analizdə belə cəmlərin işlənməsi üçün *Styudent paylanmasından* (t-paylanma) istifadə olunur. Bu paylanma özündə üç əsas xarakteristikaları birləşdirir: inanılma intervalının eni, ona uyğun olan ehtimal və seçici cəmin həcmi. Styudent paylanmasına və onun kimyəvi analizlərin nəticələrinin işlənməsi üçün tətbiqinə baxmadan əvvəl seçici cəmin bir neçə əsas xarakteristikası üzərində dayanmaq.

n sayda nəticələrdən ibarət seçmə üçün *orta qiymət*

$$\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^n x_i}{n} \quad (2.3)$$

və nəticələrin orta qiymətə nəzərən paylanmasını xarakterizə edən *dispersiya*

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1} \quad (2.4)$$

hesablanılır.

Sərbəstlik dərəcəsi f anlayışı daxil edək. Bu seçici cəmdə onlar arasındakı əlaqələrin sayı hesabına sərbəst dəyişən kəmiyyətdir. (2.4) bərabərliyində $f = n-1$, belə ki, nəticələrin orta qiymətə nəzərən paylanmasına baxılır. Yəni nəticələr arasında yalnız bir əlaqə mövcuddur. Əgər əsas orta μ məlumdursa, onda nəticələrin μ -yə nəzərən paylanmasına baxmaq olar və bu halda dispersiya aşağıdakı ifadə ilə hesablanılır

$$V = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \mu)^2}{n} .$$

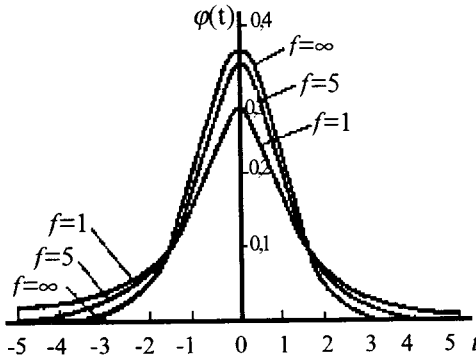
Həmçinin seçici cəmdə nəticələrin paylanmasını xarakterizə etmək üçün *standart kənarə çıxmadan*

$$s = \sqrt{V} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} . \quad (2.5)$$

və *nisbi standart kənarə çıxmadan* istifadə olunur

$$s_r = \frac{s}{\bar{x}} . \quad (2.6)$$

Qeyd etmək lazımdır ki, hər üç kəmiyyət – dispersiya, standart kənarə çıxma və nisbi standart kənarə çıxma – kimyəvi analizin nəticələrinin təkrarlılığını xarakterizə edir. Bəzən seçici cəmin dispersiyasını V (ingiliscə-variance) ilə deyil, s^2 (ingiliscə-standard) ilə ifadə edirlər.



Şəkil 2.8. f 1,5 və ∞ -a bərabər olduqda t -paylanma əyriləri

Göstərilmişdir ki, əgər təsadüfi kəmiyyətləri μ və σ^2 parametrləri ilə normal paylanan əsas cəmin tərkib hissələri olan n sayda nəticələrdən ibarət bir neçə seçici cəm mövcuddursa, onda bu seçmənin orta qiyməti \bar{x} də μ və σ^2/n parametrlərinə malik normal paylanma qanununa tabe olacaq. Burada orta dispersiyani

$$V_{\bar{x}} = \frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}$$

və orta standart kənaraxıxmanı hesablamaq olar

$$s_{\bar{x}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (x_i - \bar{x})^2}{n(n-1)}}$$

Styudent paylanması t normallaşdırılmış təsadüfi kəmiyyətin paylanmasıdır

$$t = \frac{\bar{x} - \mu}{s_{\bar{x}}} = \frac{\bar{x} - \mu}{s/\sqrt{n}} \quad (2.7)$$

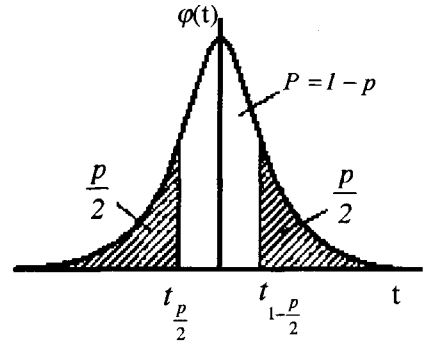
Buna görə də o çox vaxt t -paylanması adlandırılır. t -paylanmanın ehtimal sıxlığı aşağıdakı ifadə ilə tapılır

$$\varphi(t) = \frac{1}{\sqrt{\pi f}} \frac{\Gamma\left(\frac{f+1}{2}\right)}{\Gamma\left(\frac{f}{2}\right)} \left(1 + \frac{t^2}{f}\right)^{-\frac{f+1}{2}},$$

burada $\Gamma(f)$ – Eyer funksiyası; $f = n - 1$ – sərbəstlik dərəcəsinin sayıdır.

Şəkil 2.8-dən görünür ki, sərbəstlik dərəcəsi, yəni seçici cəmin həcmi nə qədər az olarsa, nəticələrin paylanması bir o qədər çox olar.

Nəticələrin işlənməsi zamanı bizi verilmiş ehtimalla kimyəvi analizin nəticələri ilə üst-üstə düşən n sayda nəticədə seçmənin aparıla bildiyi interval maraqlandırır. Şəkil 2.9-da hər üç parametrin qrafiki asılılığı göstərilmişdir (əyri seçici cəmin təyin olunmuş həcmində t -paylanması izah edir). *İnanılma ehtimalı* P təsadüfi kəmiyyətlərin verilmiş intervala düşmə ehtimalını göstərir ($t_{P/2} - t_{1-P/2}$), *əhəmiyyətlik dərəcəsi* p isə verilmiş intervalın sərhədlərindən çıxma ehtimalını göstərir. Aydındır ki, $p = 1 - P$.



Şəkil 2.9. Təsadüfi kəmiyyətin t ($t_{P/2}$, $t_{1-P/2}$) intervalının sərhədləri daxilinə düşmə ehtimalının qrafiki təsviri

Cədvəl 2.3-də bir-biri ilə əlaqəli olan t , P (və ya p), f (və ya n) kəmiyyətlərinin qiymətləri verilmişdir.

C ə d v ə l 2.3. Müxtəlif inanılma ehtimalları üçün t -nin qiyməti

Sərbəstlik dərəcəsinin sayı f	İnanılma ehtimalı P			
	0,90	0,95	0,99	0,999
1	6,31	12,7	63,66	636
2	2,92	4,30	9,93	31,6
3	2,35	3,18	5,84	12,9
4	2,13	2,78	4,60	8,61
5	2,02	2,57	4,03	6,86

Cədvəl 2.3-ün davamı

6	1,94	2,45	3,71	5,96
7	1,90	2,37	3,50	5,41
8	1,86	2,31	3,36	5,04
9	1,83	2,26	3,25	4,78
10	1,81	2,23	3,17	4,59
11	1,80	2,20	3,11	4,44
12	1,78	2,18	3,06	4,32
13	1,77	2,16	3,01	4,22
14	1,76	2,15	2,98	4,14
15	1,75	2,13	2,95	4,07
20	1,73	2,09	2,85	3,85
30	1,70	2,04	2,75	3,65
40	1,68	2,02	2,70	3,55
60	1,67	2,00	2,66	3,46
∞	1,66	1,96	2,58	3,29

Bu məlumatlardan istifadə edərək, seçici cəmin həcmi $n < 20$ olduqda kimyəvi analizin nəticələrini işləmək olar. Qeyd edək ki, riyazi statistik metodların tətbiqi ilə qiymətləndirilə bilən təsadüfi kəmiyyət x kimyəvi analizin nəticəsi, analitik siqnal, təyin olunan kəmiyyətin təsadüfi səhvi və s . ola bilər.

Beləliklə, kimyəvi analizin təsadüfi səhvlərini qiymətləndirmək üçün (2.3) bərabərliyindən orta qiymət hesablanır və dispersiya, standart kənarçıxma və ya nisbi standart kənarçıxma ilə təkrarlılığı xarakterizə edirlər [bax. (2.4) – (2.6) tənliklərinə].

Standart kənarçıxmanın vahidi x -in vahidi ilə eynidir. Təkrarlılığı xarakterizə etmək üçün daha çox təyin olunan kəmiyyətin hissələri ilə ifadə olunan nisbi standart kənarçıxmadan s_r istifadə olunur. Adətən kimyəvi analizin nəticələrinin işlənməsi zamanı verilmiş ehtimalla (və sistematik səhvlərin iştirakı olmadan) həqiqi qiymətin yerləşdiyi intervalı da təyin edirlər. Bu intervalı (2.7) ifadəsinin köməyiylə hesablamaq olar. Bu zaman

$$\bar{x} - \mu = \pm \frac{t_{P,f} s}{\sqrt{n}} \quad (2.8)$$

burada, s – n işlənən kəmiyyətlərdən ($f = n-1$) ibarət olan seçici cəmin standart kənarçıxmasıdır.

Baxılan intervala düşmək ehtimalını P adətən 0,95 götürürlər, lakin həll edilən məsələlərdən asılı olaraq 0,90; 0,99 və hər hansı bir digər qiymət ala bilər. İnanılma ehtimalı [bax. (2.8) tənliyinə] təkrarlılığı və müəyyən dərəcədə kimyəvi analizin nəticələrinin düzgünlüyünü xarakterizə edir.

İzah edilən anlayışlardan istifadə etməklə, ƏKKM-nun tətbiqi ilə qurulmuş dərəcəli qrafikin parametrləri üçün inanılma ehtimalını hesablamaq olar. Bu zaman $Y = a + bX$ xəttinə nəzərən y_i -nin paylanması-
nı xarakterizə edən dispersiya aşağıdakı ifadə ilə təyin edilir

$$V_0 = \frac{\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2}{m - 2},$$

burada,

$$\sum_{i=1}^m (y_i - Y_i)^2 = \sum_{i=1}^m y_i^2 - a \sum_{i=1}^m y_i - b \sum_{i=1}^m x_i y_i,$$

m – dərəcəli qrafikin qurulması üçün götürülən müqayisə nümunələrinin sayı; y_i – analitik siqnalın qeyd olunmuş qiymətidir; Y_i – ən kiçik kvadratlar metodu ilə hesablanmış kəmiyyətdir.

Dərəcəli qrafikin a və b kəmiyyətlərinin dispersiyaları aşağıdakı formullarla hesablanılır

$$V_a = \frac{V_0 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = \frac{V_0 \sum_{i=1}^m x_i^2}{m \sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}$$

$$V_b = \frac{mV_0}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} = \frac{V_0}{\sum_{i=1}^m (x_i - \bar{x})^2}$$

burada, \bar{x} -bütün x_i kəmiyyətlərinin orta qiymətidir: $\bar{x} = \frac{\sum_{i=1}^m x_i}{m}$.

Standart kənaraxıxmanı bilməklə a və b üçün inanılma intervalını hesablayırlar:

$$\Delta a = t_{p,f} s_a;$$

$$\Delta b = t_{p,f} s_b.$$

Sərbəstlik dərəcəsinin sayı $f = m - 2$ -dir. a və b parametrlərinin təyini zamanı qaçılmaz olan səhvlərə görə verilmiş bir x_K üçün Y_K -ya təsadüfi kəmiyyət kimi baxmaq lazımdır. Y_K -nın hesablanmış qiyməti üçün interval:

$$\Delta Y_K = t_{p,t} \sqrt{V_0 \left[\frac{1}{m} + \frac{m(x_K - \bar{x})^2}{m \sum_{i=1}^m x_i^2 - \left(\sum_{i=1}^m x_i \right)^2} \right]}.$$

Qeyd edək ki, bu halda inanılma intervalı $(x_K - \bar{x})$ fərqiindən asılıdır və x_K \bar{x} -dan nə qədər uzaqda yerləşərsə, bu interval bir o qədər böyük olacaq.

Nəticələrin riyazi statistik metodun tətbiqi ilə işlənilməsindən əvvəl kobud səhvləri aşkar etmək və seçici cəmin baxılan nəticələrindən kənarlaşdırmaq lazımdır. Qeyd edək ki, kobud səhvlərin aşkar edilməsinin ən etibarlı yeganə metodu təcrübə şəraitinin ətraflı nəzərdən keçirilməsidir. Bu metod standart ölçmə şəraitinin pozulduğu müşahidələri kənarlaşdırmağa imkan verir. Eyni zamanda kobud səhvlərin qiymətləndirilməsinin bir neçə statistik üsulları da var. Bunlardan ən sadəsi Q kriteriyanın tətbiqinə əsaslanan metoddur. Bu

metodun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, seçici cəmin nəticələrinin ən böyük və ən kiçik qiymətlərinin fərqi bərabər olan $Q_{təc}$ hesablanır. Alınan $Q_{təc}$ -ni inanılma ehtimalı 0,90 olan böhran qiyməti Q_{krit} ilə müqayisə edirlər (cədvəl 2.4). Əgər $Q_{təc} > Q_{krit}$ olarsa, onda alınan nəticə kobud səhv hesab olunur və onu atırlar; əgər $Q_{təc} < Q_{krit}$ olarsa, nəticələri atmaq olmaz, o seçici cəmə daxildir.

**C ə d v ə l 2.4. Q-kriteriyanın qiyməti
(inanılma ehtimalı 0,90)**

n	Q_{krit}	n	Q_{krit}
3	0,94	7	0,51
4	0,76	8	0,47
5	0,64	9	0,44
6	0,56	10	0,41

Nümunə 1. Sirkoniumun arsenazo III reagenti ilə spektrofotometrik metodla təyini zamanı aşağıdakı nəticələr (mkq) alınmışdır: 2,4; 2,7; 2,5; 2,6; 3,2; 2,5. 3,2 qiymətini atmaq lazımdır?

$Q_{təc}$ -ni tapaq:

$$Q_{təc} = \frac{3,2 - 2,7}{3,2 - 2,4} = \frac{0,5}{0,8} = 0,62.$$

Cədvəl 2.4-dən tapırıq ki, $Q_{böhr} = 0,56$. Beləliklə, $Q_{təc} > Q_{krit}$. Deməli 3,2 qiymətini atmaq lazımdır.

Qeyd edək ki, Q-kriteriya kiçik ($n < 5$) seçmələr üçün tətbiq olunmur. Bu halda kobud səhvi aşkar etmək üçün çoxlu sayda təcrübə nəticələri götürmək lazımdır və ya digər statistik üsullardan istifadə edilməlidir. Kobud səhvin kənarlaşdırılmasından sonra, riyazi statistik metodları tətbiq edərək seçici cəmin nəticələrini işləmək olar.

Nümunə 2. Nümunə 1-in nəticələrinə əsasən sirkoniumun təyininin inanılma intervalını tapın.

Nümunə 1-də kobud səhvi atdıqdan sonra alarıq (mkq): 2,4; 2,7; 2,5; 2,6; 2,5. Orta qiyməti hesablayaq

$$x = \frac{2,4 + 2,7 + 2,5 + 2,6 + 2,5}{5} = \frac{12,7}{5} = 2,54.$$

(2.4) tənliyi ilə dispersiyayı hesablayaraq $V = 0,013$, tapırıq ki, $s = 0,11$ mkq və $s_r = 0,045$. Həqiqi qiymətin $P = 0,95$ ehtimalla yerləşdiyi interval

$$2,54 \pm \frac{2,78 \cdot 0,11}{\sqrt{5}} = 2,5 \pm 0,1 \text{ kimidir.}$$

Riyazi statistik metodun tətbiqi ilə yalnız nəticələri və kimyəvi analizin nəticələrinin təkcə bir seriyasının təsadüfi səhvlərini qiymətləndirmək deyil, həm də nəticələrin müqayisəsini aparmaq olar. Belə ki, çox vaxt iki seçici cəmin *dispersiyalarını və orta qiymətlərini* müqayisə etmək lazım gəlir. Bu eyni bir obyektin iki müxtəlif metodla, iki müxtəlif laboratoriyada, müxtəlif analitik kimyaçılar tərəfindən və s. alınan kimyəvi analizinin nəticələri ola bilər.

F-paylanmasının (Fişer paylanması) köməyi ilə iki dispersiyayı müqayisə edək. Əgər V_x və V_z dispersiyalı və sərbəstlik dərəcələrinin sayı uyğun olaraq $f_1 = n_1 - 1$ və $f_2 = n_2 - 1$ olan iki seçici cəm məlumdursa, onda böyük dispersiyanın kiçik dispersiyaya nisbətində bərabər olan $F_{t\alpha c}$ hesablanır

$$F_{t\alpha c} = \frac{V_x}{V_z} \quad (V_x > V_z \text{ olduqda}).$$

Alınmış $F_{t\alpha c}$ -nin qiymətini sərbəstlik dərəcələrinin sayı f_1, f_2 olan cədvəl qiymətləri (cədvəl 2.5) ilə müqayisə edirlər. Qeyd edək ki, cədvəllərdə böyük dispersiyaların sərbəstlik dərəcələrinin sayı üfüqi sırada, kiçik dispersiyaların sərbəstlik dərəcələrinin sayı isə şaquli sütunda göstərilir. Ona görə də $F(f_1, f_2) \neq F(f_2, f_1)$. Əgər seçilmiş əhəmiyyətlik dərəcəsinə (adətən $p = 0,05$ və ya $p = 0,01$) $F_{t\alpha c} > F_{c\alpha d}$ olarsa, onda dispersiyalar arasındakı fərq nəzərə alınandır və baxılan seçici cəmlər bir-birindən təkrarlılıqlarına görə fərqlənilir. Əgər $F_{t\alpha c} < F_{c\alpha d}$ olarsa, onda təkrarlılıqlar arasındakı fərq təsadüfi xarakter daşıyır və hər iki dispersiya V_x

və V_z hər iki seçmə üçün ümumi olan əsas cəmin dispersiyasının σ^2 təqribi qiyməti hesab olunur.

Əgər dispersiyalar arasındakı fərq nəzərə alınmayandırsa, onda iki seçici cəmin orta qiymətlərini \bar{x} və \bar{z} müqayisə etmək olar. Yəni iki müxtəlif metodla, iki müxtəlif cihazda, müxtəlif analitiklər tərəfindən və s. alınan kimyəvi analizin nəticələri arasında statistik fərqi əhəmiyyətli olub olmadığını aydınlaşdırmaq olar. Qoyulmuş məsələləri həll etmək üçün t-paylanması istifadə edilir. Hər iki dispersiyayı xarakterizə edən orta qiymət hesablanır

$$\bar{s}^2 = \frac{(n_1 - 1)V_x + (n_2 - 1)V_z}{n_1 + n_2 - 2}$$

və

$$t_{\text{təc.}} = \frac{\bar{x} - \bar{z}}{\sqrt{\bar{s}^2}} \sqrt{\frac{n_1 n_2}{n_1 + n_2}}. \quad (2.9)$$

$t_{\text{təc.}}$ -ni sərbəstlik dərəcəsinin sayı $f = n_1 + n_2 - 2$ və əhəmiyyətlik dərəcəsi $p = 0,01$ olan $t_{\text{cədv.}}$ -lə (bax. cədvəl 2.3) müqayisə edirlər. Əgər $t_{\text{təc.}} > t_{\text{cədv.}}$ olarsa, onda \bar{x} və \bar{z} arasındakı fərq nəzərə alınandır, seçmələr eyni bir əsas cəmin tərkib hissələri deyil və $\mu_x \neq \mu_z$. Əgər $t_{\text{təc.}} < t_{\text{cədv.}}$ olarsa, onda $\mu_x - \mu_z = 0$ olur və bütün nəticələrə $(n_1 + n_2)$ nəticələrindən ibarət olan yeganə bir seçmə cəm kimi baxmaq olar.

**C ə d v ə l 2.5. $p=0,05$ əhəmiyyətlik dərəcəsi
üçün F-in qiyməti**

$f_1 \backslash f_2$	1	2	3	4	5	6	12	24	∞
1	164,4	199,5	215,7	224,6	230,2	234,0	244,9	249,0	254,3
2	18,5	19,2	19,2	19,3	19,3	19,3	19,4	19,5	19,5
3	10,1	9,6	9,3	9,1	9,0	8,9	8,7	8,6	8,5
4	7,7	6,9	6,6	6,4	6,3	6,2	5,9	5,8	5,6
5	6,6	5,8	5,4	5,2	5,1	5,0	4,7	4,5	4,4
6	6,0	5,1	4,8	4,5	4,4	4,3	4,0	3,8	3,7

7	5,6	4,7	4,4	4,1	4,0	3,9	3,6	3,4	3,2
8	5,3	4,5	4,1	3,8	3,7	3,6	3,3	3,1	2,9
9	5,1	4,3	3,9	3,6	3,5	3,4	3,1	2,9	2,7
10	5,0	4,1	3,7	3,5	3,3	3,2	2,9	2,7	2,5
11	4,8	4,0	3,6	3,4	3,2	3,1	2,8	2,6	2,4
12	4,8	3,9	3,5	3,3	3,1	3,0	2,7	2,5	2,3
13	4,7	3,8	3,4	3,2	3,0	2,9	2,6	2,4	2,2
14	4,6	3,7	3,3	3,1	3,0	2,9	2,5	2,3	2,1
15	4,5	3,7	3,3	3,1	2,9	2,8	2,5	2,3	2,1
16	4,5	3,6	3,2	3,0	2,9	2,7	2,4	2,2	2,0
17	4,5	3,6	3,2	3,0	2,8	2,7	2,4	2,2	2,0
18	4,4	3,6	3,2	2,9	2,8	2,7	2,3	2,1	1,9
19	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,9
20	4,4	3,5	3,1	2,9	2,7	2,6	2,3	2,1	1,8
22	4,3	3,4	3,1	2,8	2,7	2,6	2,2	2,0	1,8
24	4,3	3,4	3,0	2,8	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
26	4,2	3,4	3,0	2,7	2,6	2,5	2,2	2,0	1,7
28	4,2	3,3	3,0	2,7	2,6	2,4	2,1	1,9	1,7
30	4,2	3,3	2,9	2,7	2,5	2,4	2,1	1,9	1,6
40	4,1	3,2	2,9	2,6	2,5	2,3	2,0	1,8	1,5
120	3,9	3,1	2,7	2,5	2,3	2,2	1,8	1,6	1,3
∞	3,8	3,0	2,6	2,4	2,2	2,1	1,8	1,5	1,0

Nümunə 3. Bitki külünün analizi zamanı misin miqdarı üçün alınmışdır (mkq):

Spektrofotometrik

metod..... 0,75 0,72 0,73 0,74 0,72

Polyaroqrafik

metod..... 0,74 0,76 0,75 0,73

$\bar{x} = 0,73$ və $\bar{z} = 0,74$ və dispersiyalar $V_x = 0,000170$ və $V_z = 0,000125$, $F_{tac.} = 1,36$ hesablanır; $f_1 = 4$, $f_2 = 3$; $p = 0,05$ olduqda $F_{cad.} = 9,1$; $F_{tac.} < F_{cad.}$. Beləliklə, spektrofotometrik və polyaroqrafik metodların təkrarlılıqları eynidir.

Orta qiymətləri müqayisə etmək üçün $\bar{s}^2 = 0,00014$ və $t_{t\text{ac.}} = 1,86$ hesablayaq. Belə ki, sərbəstlik dərəcəsinin sayı $f = 7$ və $p = 0,01$ olduqda $t_{t\text{ac.}} < t_{c\text{ad.}}$ ($1,86 < 3,50$), onda orta qiymətlər arasındakı fərq nəzərə alınmayandır və hər iki seçmə cəm eyni bir əsas cəmə aiddir. Misin təyininin spektrofotometrik və polyarografiq metodlarla alınmış nəticələrinə eyni bir seçmənin nəticələri kimi baxmaq olar.

2.5. Təyin olunma sərhəddi. Təyin oluna bilən miqdar diapazonu

Təsadüfi kəmiyyətlərin paylanması parametrlərindən təyin edilə bilən bəzi anlayışları müzakirə edək. Bu hər şeydən öncə metod və ya metodikaların həssaslığını xarakterizə edən təyin olunma sərhəddi və təyin oluna bilən miqdarın aşağı sərhəddidir.

Təyin olunma sərhəddi $c_{\text{min.P}}$ verilmiş metodika və verilmiş inanılma ehtimalı ilə komponentin müəyyən edilə bilən ən kiçik miqdarıdır. Beləliklə, təyin olunma sərhəddi anlayışı vəsfi analiz sahəsinə aiddir və verilmiş yüksək ehtimalla ($P=0,95$ və ya $P=0,99$) müəyyən edilə bilən komponentin minimum miqdarını m_{min} (və ya qatılığını c_{min}) təyin edir. Təyin olunma sərhəddi nəzarət (kor təcrübə) təcrübəsinin siqnalından – y_{fon} yəqinliklə fərqləndirilə bilən minimum analitik siqnala y_{min} da verilə bilər. Minimum analitik siqnal elə seçilməlidir ki, komponentin «yenidən aşkarlanması zamanı və ya aşkarlanmağından əvvəl» səhvlərə yol verilməsin.

Çebişev bərabərsizliyini tətbiq edərək statistik metodla isbat edilmişdir ki, təyin olunma sərhəddini miqdari olaraq aşağıdakı ifadə ilə təyin etmək olar

$$c_{\text{min.P}} = \frac{3s_{\text{fon}}}{S}, \quad (2.10)$$

burada, s_{fon} – fonun analitik siqnalının standart kənaraçıxmasıdır; S – həssaslıq əmsalidir.

Təyin olunma sərhəddinin hesablanması digər üsulları da mövcuddur, lakin (2.10) tənliyi daha çox istifadə olunur.

Qeyd edək ki, minimum təyin oluna bilən analitik siqnal və həmçinin təyin olunma sərhəddi fonun siqnalının orta qiymətə (s_{fon}) nəzərən dəyişmə intervalı ilə təyin olunur. Bu qiymət adətən çoxlu sayda ($n \geq 20$) paralel təyinatlardan tapılır.

Adətən miqdarı kimyəvi *analizdə təyin oluna bilən miqdarlar diapazonu* anlayışından istifadə olunur. Bu təyin oluna bilən miqdarların aşağı və yuxarı sərhədləri ilə məhdudlaşan və verilmiş metodika ilə təyin oluna bilən miqdarların qiymətlər sahəsidir. *Yuxarı sərhəd* (m_y, c_y) verilmiş metodika ilə komponentin təyin oluna bilən ən böyük miqdarı və ya qatılığdır. O bir qayda olaraq öyrənilən intervalda kifayət qədər dəqiqliklə analitik siqnalın ölçülməsinin mümkünüyü ilə məhdudlaşır. Məsələn, fotoplastinkaların qaralmasının intensivliyi və ya prosesin sürəti o qədər böyük ola bilər ki, artıq onların lazımi dəqiqliklə ölçülməsi çətinləşər.

Adətən analitiki daha çox təyin oluna bilən miqdarın (m_a, c_a) *aşağı sərhəddi* – verilmiş metodika ilə komponentin təyin oluna bilən ən kiçik miqdarı maraqlandırır. Ədəbiyyatda c_a -nın bir çox hesablanılma üsulları göstərilmişdir. Təyin oluna bilən miqdarın aşağı sərhəddi kimi adətən $s_r \leq 0,33$ ilə təyin edilə bilən minimum miqdar və ya qatılıq götürülür.

2.6. Mənası olan rəqəmlər və yuvarlaqlaşdırma qaydası

Təcrübi nəticələr və hesablama nəticələrini yalnız *mənası olan rəqəmlərlə* ifadə etmək qəbul edilmişdir. Həqiqi məlum rəqəmlərin hamısı, qeyri-həqiqi rəqəmlərdən birincisi mənası olan rəqəmlər adlanır. Yəni bütün nəticələri birinci qeyri-həqiqi rəqəmlərə qədər yuvarlaqlaşdırmaq lazımdır.

Analitik təyinatlarda nəticələrin həqiqiliyini qiymətləndirmək üçün tətbiq edilən metod və ya metodikaların real imkanlarını nəzərə almaq lazımdır. Bu zaman standart kənar çıxma və ya inanılma intervalı statistik kriteriya ola bilər. Əgər bu məlumatlar yoxdursa, qeyri-həqiqilik axırncı mənası olan rəqəmdə ± 1 qəbul edilir.

Əgər birinci həqiqi olmayan rəqəmdən sonra 5 rəqəmi gəlirsə, yuvarlaqlaşdırma yaxın cüt rəqəmə doğru aparılır (bəzi məlumatlara görə yaxın böyük rəqəmə doğru). Məsələn, 17,465 rəqəmi 17,46-ya qədər, 17,475 isə 17,48-ə qədər yuvarlaqlaşdırılır. Son nəticəni bütün hesab əməllərini yerinə yetirdikdən sonra yuvarlaqlaşdırmaq məsləhət görülür.

Rəqəmlərdə sıfır mənalı və mənasız ola bilər. Sıfır rəqəmin əvvəlində olduqda mənasız olur və yalnız onluq kəsrdə vergülün yerini göstərir. Məsələn, 0,01-də mənası olan yalnız bir rəqəm var. Rəqəmlər arasında olan sıfırların mənası olur. Məsələn, 0,508-də mənası olan üç rəqəm var. Rəqəmin sonundakı sıfır mənalı və mənasız ola bilər. Onluq kəsrdə vergüldən sonrakı sıfır mənalı hesab olunur. Məsələn, 200,0 rəqəmində mənası olan rəqəmlərin sayı dördür. Tam ədədin sonundakı sıfırın mənası ola bilər, yaxud sadəcə olaraq kəmiyyətlərin sırasını göstərə bilər. Məsələn, 200 rəqəmində mənası olan rəqəm bir (2), iki (2 və 0) və üçdür (2, 0 və 0). Belə hallarda qeyri-müəyyənlikdən qaçmaq üçün yalnız mənası olan rəqəmi üstlü rəqəm 10^n şəklində göstərmək lazımdır. Məsələn, 200 rəqəmində mənası olan bir rəqəm varsa, $2 \cdot 10^2$ şəklində, iki rəqəm varsa $2,0 \cdot 10^2$ şəklində, üç rəqəm varsa $2,00 \cdot 10^2$ şəklində göstərmək lazımdır.

Hər hansı hesablamayı apararkən cəbri əməliyyatlardan, hesablama yolu ilə təcrübi olaraq tapılan və cədvəllərdən götürülən rəqəmlərdən mənası olanları təyin etməyi bacarmaq lazımdır.

Toplama və çıxma. Cəmin yaxud fərğin qiyməti onun işarəsinin ən az miqdarının qiyməti ilə müəyyən edilir. Məsələn, 50,1, 2 və 0,55 rəqəmlərini toplayarkən qiymət 2 rəqəminin qeyri-həqiqiliyi ilə təyin olunur və beləliklə, rəqəmlərin 52,65 cəmini 53-ə qədər yuvarlaqlaşdırmaq lazımdır.

Üstlü rəqəmləri topladıqda toplananın qüvvətini ən yüksək olan formasında göstərmək lazımdır. Məsələn, $4 \cdot 10^{-5}$, $3,00 \cdot 10^{-2}$ və $1,5 \cdot 10^{-4}$ rəqəmlərini topladıqda onları $0,004 \cdot 10^{-2}$, $3,00 \cdot 10^{-2}$ və

$0,015 \cdot 10^{-2}$ şəklində yazmaq lazımdır. Cəmin qiymətləndirilməsi qaydasından istifadə edərək $3,02 \cdot 10^{-2}$ alarıq. Belə ki, cəmin qiyməti onluq işarənin ən kiçik rəqəminə malik olan $3,02 \cdot 10^{-2}$ rəqəminin qiyməti ilə təyin olunur.

Vurma və bölmə. Hasilin yaxud qismətin qiymətini müəyyən etmək üçün aşağıdakı qaydadan istifadə edilir: hasilin (və ya qismətin) qiyməti ən az sayda mənalı rəqəmlərə malik vuruğun qiyməti ilə təyin olunur. Məsələn, 1,5 və 2,35-i vurduqda tərkibində iki həqiqi rəqəm saxlayan hasil, yəni 3,5 alınır.

Daha ciddi yanaşma vuruq və hasilin (və ya qismətin) nisbi qeyri-həqiqiliyinin müqayisəsinə əsaslanır. Nisbi qeyri-həqiqilik rəqəmin mütləq qeyri-həqiqiliyinin həmin rəqəmə olan nisbətində bərabərdir. Hasilin (və ya qismətin) nisbi qeyri-həqiqiliyi vuruqların nisbi qeyri-həqiqiliyinin cəminə bərabərdir. Məsələn, $98:87,25$ qismətini təyin etmək lazımdır. Nisbi qeyri-həqiqilik (təqribən): $1:98=1 \cdot 10^{-2}$ və $0,01:87,25=1 \cdot 10^{-4}$. Beləliklə, qismətin nisbi qeyri-həqiqiliyi $0,01+0,0001=1 \cdot 10^{-2}$ -yə bərabərdir. Rəqəmləri kalkulyatorun köməyi ilə böldükdə 1,1232... rəqəmini alarıq. Belə ki, vergüldən sonra ikinci rəqəmin qeyri-həqiqi olması qisməti 1,12-yə qədər yuvarlaqlaşdırmağı tələb edir.

Qüvvətə yüksəltmə. Rəqəmin qüvvətə yüksəldilməsi zamanı nəticənin nisbi qeyri-həqiqiliyi qüvvətə bərabər tərtibdə artır. Məsələn, kvadrata yüksəltmə zamanı o iki dəfə artır.

Kvadrat kökalma. Kökalmanın nəticəsinin nisbi qeyri-həqiqiliyi kökaltı rəqəmin nisbi qeyri-həqiqiliyindən iki dəfə kiçikdir. Buna görə də bəzi hallarda kökalmadan sonra mənalı rəqəmlərin sayı artır. Məsələn, $\sqrt{1,00}=1,000$, belə ki, 1,00 rəqəminin nisbi qeyri-həqiqiliyi $1 \cdot 10^{-2}$, kökalmanın nəticəsi isə 0,005-ə bərabərdir. Yəni qeyri-müəyyənlik vergüldən sonra üçüncü rəqəmdə tamamlanır.

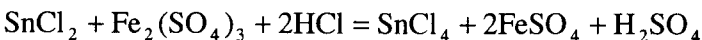
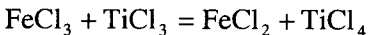
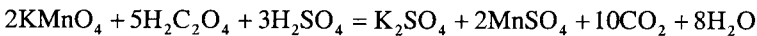
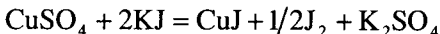
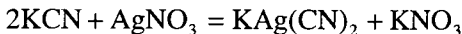
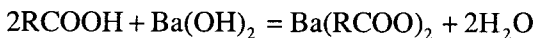
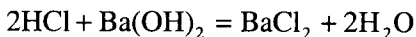
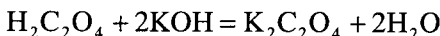
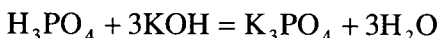
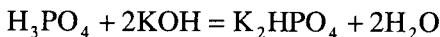
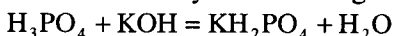
Loqarifmləmə. Loqarifmləmə zamanı mənası olan rəqəmlərin sayı mantisada qüvvətsiz rəqəmlərin sayına bərabərdir. Loqarifmin xarakteristikası mənası olan rəqəmlərin sayına daxil deyil, belə ki, onlar yalnız loqarifmlənən ədədin tərkibini göstərir. Məsələn, $\lg 0,1 \cdot 10^{-2} = -3,0$; $\lg 0,10 \cdot 10^{-2} = -3,00$; $\lg 0,1 = -1,0$. Loqarifmin mütləq qeyri-həqiqiliyi loqarifmaltı rəqəmin nisbi qeyri-həqiqiliyindən təqribən 2,5

dəfə kiçikdir. Məsələn, əgər loqarifm $1 \cdot 10^{-3}$ dəqiqliklə məlumdursa, loqarifmlənən kəmiyyətin nisbi xətası $2,5 \cdot 10^{-3}$ -dən az olmayacaq. Antiloqarifmlərin hesablanması zamanı mənası olan rəqəmlərin sayı azalır. Məsələn, $\text{antlg}10,23=1,7 \cdot 10^{10}$.

Hər bir kimyaçı analizin nəticəsinin alınmasından az vacib olmayan ölçmə və aparılmış hesablamalardan alınan nəticələrin həqiqiliyini qiymətləndirməyi bacarmalıdır. Hərçənd ki, bu çox mürəkkəb məsələdir. Ölçmənin həqiqiliyini qiymətləndirmək və xətanı hesablamaq üçün bu fəsildə qismən göstərilmiş bəzi qayda və qanunlardan istifadə etmək olar.

Suallar

1. Kimyəvi analizin metroloji xarakteristikalarını sadalayın.
2. Aşağıdakı reaksiyalarda ekvivalenti, ekvivalentlilik faktorunu və ekvivalentin molyar kütləsini göstərin:



- 3*. Kimyəvi analiz metodları əsasında ölçülən analitik siqnala 5-7 nümunə göstərin.
4. Analitik siqnalın qiymətinə təsir edən hansı amillər nəzarət təcrübəsinin (kor təcrübə) aparılması zamanı nəzərə alınır?
5. Aşağıdakı hallarda komponentin miqdarını hesablamaq üçün hansı metoddan istifadə etmək lazımdır?

- a) analitik siqnal – miqdar funksiyası qeyri-xəttidir;
b) nümunə matrisası analitik siqnala əhəmiyyətli dərəcədə təsir edir.
6. Analizin düzgünlüyünü hansı üsullarla yoxlamaq olar?
- 7*. Qravimetrik və titrimetrik metodlarda sizə məlum olan sistematik səhv mənbələrini sadalayın.
8. Təsadüfi səhvlər sistematik səhvlərdən nə ilə fərqlənir?
9. Analizin nəticələrinin normal paylanma qanununa tabe olduğu isbat edilmişdir. Əgər təyinatların sayı a) 5; b) 25; c) 17; ç) 50; d) 3 olarsa, siz hansı paylanmalardan və cədvəllərdən istifadə etməlisiniz?
10. Verilmiş kimyəvi analizin seçici cəmini xarakterizə edən kəmiyyətlər hansılardır?
11. Komponentin təyininin həssaslığını artırmaq üçün hansı üsullardan istifadə etmək olar?

Fəsil 3. Nümunənin götürülməsi və analizə hazırlanması

Kimyəvi analiz hər şeydən öncə nümunənin götürülməsi və analizə hazırlanması ilə başlayır. Qeyd etmək lazımdır ki, analizin bütün mərhələləri bir-birilə bağlıdır. Əgər nümunənin götürülməsi və ya analizə hazırlanması düzgün aparılmayıbsa, onda dəqiq ölçülmüş analitik siqnal təyin olunan komponentin miqdarı haqqında düzgün məlumat vermir. Məhz nümunənin götürülməsi və kimyəvi analiz üçün hazırlanması bir çox hallarda etibarlılıq, alınmış nəticələrin keyfiyyəti, analitik tsiklin uzunmüddətliliyi və çətinliyi ilə hədudlanır.

Nümunənin götürülməsi və hazırlanması zamanı yol verilən xəta çox vaxt komponentin təyin olunmasının ümumi səhvini müəyyən edir və yüksək dəqiq metodların mənasız olaraq istifadəsinə səbəb olur. Öz növbəsində nümunənin götürülməsi və hazırlanması təkcə analiz olunan obyektin təbiətindən deyil, həm də analitik siqnalın ölçülmə üsulundan asılıdır. Kimyəvi analizin aparılması zamanı nümunənin götürülməsinin üsul və qaydası, onun hazırlanması o qədər vacibdir ki, adətən onu Dövlət standartlarında qeyd edirlər (DÜST).

3.1. Nümunənin götürülməsi

Analizin aparılması üçün bir qayda olaraq orta (tərkibi tam ifadə edən) adlanan nümunə götürülür. *Bu analiz olunan obyektin kiçik bir hissəsi olub, orta tərkib və xassəsi analiz olunan obyektin orta tərkib və xassəsinə tam uyğun olmalıdır.* Ə s a s , l a b o r a t o r i y a və a n a l i z o l u n a n nümunəni fərqləndirirlər. Əsas (bəzən ilkin, böyük və ya kobud adlanan) nümunə bilavasitə analiz olunan obyektədən götürülür. O kifayət qədər böyük – adətən 1 – 50 kq, müxtəlif obyektlər üçün (məsələn, filizlər) 0,5 – 5 t olur.

Əsas nümunədən onun ixtisarı yolu ilə laboratoriya nümunə-

si götürülür (adətən 25 q-dan 1 kq-a qədər). Laboratoriya nümunəsinin bir hissəsi ilkin tədqiqat üçün istifadə olunur, bir hissəsi gələcəkdə təkrar analiz aparmaq üçün saxlanılır, bir hissəsi isə bilavasitə analiz üçün istifadə olunur (analiz edilən nümunə). Lazım gələrsə nümunə xırdalanır və orta vəziyyətə gətirilir. Analiz olunan nümunə üçün komponentin bir neçə təyini aparılır: ayrı-ayrı *çəkildərdən* (əgər analiz olunan obyekt bərk maddədirsə) və ya *aliquotdan* 10 – 1000 mq (əgər analiz olunan obyekt maye və ya qazdırsa). Analiz olunan nümunədə təyin olunan komponentin tərkibi analiz olunan obyektə bu komponentin orta tərkibini ifadə etməlidir, yəni analiz olunan nümunə tərkibi tam əks etdirməlidir. Bunun nə qədər vacib olduğunu növbəti misallarda göstərmək olar. Belə ki, 1 – 10 q kütləli analiz olunan nümunəyə görə təyin olunan komponentin bir neçə ton kütləli əsas nümunədə və son nəticədə yataqda komponentin ehtiyatının orta miqdarı qiymətləndirilir. Bir və ya bir neçə tabletkadan ibarət analiz olunan nümunədə fizioloji aktiv komponentin tərkibinin təyini bütün dərman preparatlarının effektivliyini qiymətləndirməyə əsas verir. Bu misallar nümunənin düzgün götürülməsinin vacibliyini göstərir. Xatırlayaq ki, nümunənin götürülməsində yol verilən xəta çox vaxt kimyəvi analizin ümumi xətasını müəyyən edir və bu mərhələnin xətasını qiymətləndirməsək analiz olunan obyektə komponentin təyininin düzgünlüyündən danışmaq olmaz.

Nümunə üçün material nə qədər çox götürülsə, o bir o qədər tərkibi düzgün əks etdirir. Lakin, çox böyük nümunə ilə işləmək çətinidir, bu analiz müddətini və itgini artırır. Bu mənada nümunəni elə götürmək lazımdır ki, tərkibi düzgün əks etdirsən və çox böyük olmasın.

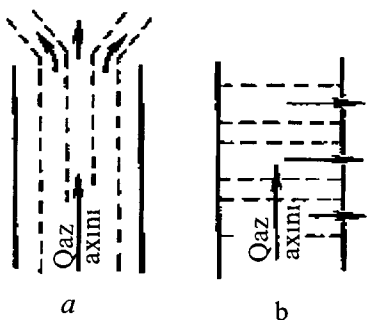
Nümunənin götürülmə üsulu və onun miqdarı hər şeydən öncə analiz olunan obyektin fiziki və kimyəvi xassələri ilə müəyyən edilir. Nümunə götürən zaman aşağıdakıları bilmək lazımdır: 1) analiz olunan obyektin aqrekat halını (qazlar, mayələr və bərk maddələr üçün nümunənin götürülmə üsulları fərqlidir); 2) analiz olunan materialın qeyri-bircinsliliyi və hissəciklərin qeyri-bircinsliliyin başlanmasına səbəb olan ölçüsünü (nümunə nə

qədər bircinsli olarsa, bir o qədər nümunənin götürülməsi asanlaşır); 3) analizin tələbindən və tədqiq olunan obyektin təbiətindən asılı olaraq analiz olunan obyektin bütün kütləsində komponentin miqdarının qiymətləndirilməsinin dəqiqliyinə olan tələbat (belə ki, dərman maddələrində fizioloji aktiv maddələrin miqdarının təyini zamanı böyük dəqiqlik tələb olunur, nəinki yatağın rentabelliğini qiymətləndirmək üçün filizdə komponentin miqdarının təyini zamanı).

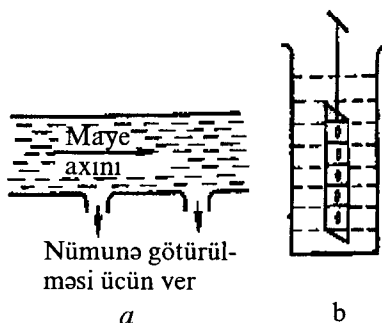
Nümunənin götürülmə üsulunu seçərkən, obyektin tərkibinin və təyin olunan komponentin miqdarının zamandan asılı olaraq dəyişmə imkanının öyrənilməsi iacib amillərdən biridir. Məsələn, çaylarda suyun tərkibinin dəyişməsi, sənaye müəssisələrinin tüstü qazlarının tərkibinin dəyişməsi, qida məhsullarında komponentin qatılığının dəyişməsi və s.

Qaz, maye və bərk maddələrdən nümunənin götürülməsini ətraflı nəzərdən keçirək.

Qaz nümunənin götürülməsi. Qazların və qaz qarışıqlarının bircinslilik dərəcəsinin əhəmiyyəti yoxdur: qeyri-bircinslilik molekulyar səviyyədə müşahidə edilir. Buna görə əsas nümunə nisbə-



Şəkil 3.1. Axından qaz nümunəsinin götürülməsi: a - uzununa axın metodu; b - eninə kəsik metodu (nümunə götürülən yerlər oxla göstərilmişdir)



Şəkil 3.2. Nümunənin götürülməsi: a - maye axınında; b - izolə olunmuş özəkli nümunəgötürücü ilə heterogen mayelərdən

tən kiçik ola bilər və adətən nümunənin götürülməsi çox çətinlik törətmir. Qaz nümunəsi qapayıcı mayeyə malik bürətin və ya vakuum ölçü kolbasının köməyi ilə qazın həcmnin ölçülməsi ilə götürülür. Adətən aşağı temperaturalarda müxtəlif tipli tutucular da qaz kondensləşir. Axından və qapalı həcmdən qaz nümunəsi müxtəlif cür götürülür. Qapalı həcmdə (məsələn, müəssisə sexlərində, iş otağında və s.) qaz nümunəsi müxtəlif nöqtələrdən götürülür, tapşırıqdan asılı olaraq qazın həcmi qarışdırılır və ya hər bir nümunə ayrıca analiz edilir. Qaz axınından nümunənin götürülməsi zamanı adətən *uzununa axın və eninə kəsik* metodlarından istifadə olunur. Uzununa axın metodu axın boyunca qazın tərkibi dəyişmədikdə istifadə olunur. Bu halda qaz axını axın boyunca sıra ilə şırnaqlara bölünür və bir şırnaqdan bir qaz nümunəsi götürülür (şəkil 3.1, a). Əgər axın boyunca qazın tərkibi dəyişirsə, onda nümunə axın boyunca təyin edilmiş məsafələrdən (adətən boruda xüsusi dəşiklərdən) götürülür (şəkil 3.1, b).

Belə ki, analiz olunan qazın tərkibi zamandan asılı olaraq tez-tez dəyişir (məsələn, müəssisənin iş qrafikindən, atmosferin vəziyyətindən, obyektin temperaturundan və s. asılı olaraq), onda tələb olunan məlumatdan asılı olaraq nümunə orta vəziyyətə gətirilir və ya müxtəlif vaxtlarda götürülmüş qaz həcmi ayrıca analiz edilir.

Maye nümunənin götürülməsi. Homogen və heterogen mayelərin götürülmə üsulları fərqlidir.

H o m o g e n m a y e l ə r yüksək bircinslilik dərəcəsi ilə fərqlənir, buna görə qazlarda olduğu kimi nümunənin götürülmə üsulu nisbətən sadədir. Belə mayelərin qarışığı qanunauyğun olaraq homogenidir və yaxşı qarışır. Homogen maye nümunəsi uyğun pipet, bürət və ölçü kolbasının köməyi ilə götürülür. Ümumi həcmdən nümunənin götürülməsi əsaslı surətdə qarışdırıldıqdan sonra aparılır. Bu ona görə vacibdir ki, nümunənin səth təbəqəsində nümunənin tərkibini dəyişən müxtəlif kimyəvi reaksiyalar baş verə bilər. Əgər hər hansı bir səbəbə görə (məsələn, həcm böyük olduqda) mayeni yaxşı qarışdırmaq mümkün deyilsə, onda nümunənin götürülməsi həcmi müxtəlif yerlərində və

müxtəlif dərinliklərdə aparılır və verilən tapşırıqdan asılı olaraq nümunə ya ayrıca, ya da qarışdırılaraq analiz edilir.

Axından *h o m o g e n m a y e n i n* götürülməsi təyin olunmuş vaxt intervallarında və müxtəlif yerlərdən aparılır (şəkil 3.2, a). Müxtəlif dərinlikdən nümunənin götürülməsi üçün xüsusi nümunəgötürücü cihazlardan – müxtəlif konstruksiyalı batometr-
lərdən istifadə olunur. Batometrin əsas hissəsini aşağıdan və yuxarıdan qapaqla örtülmüş, $1 - 3 \lambda$ tutuma malik silindrik qab təşkil edir. Mayenin lazım olan dərinliyinə daxil edildikdən sonra silindrin qapaqları bağlanır və içərisində nümunə olan qab səthə qaldırılır. Mayenin götürülmə vaxtı və yeri verilən tapşırıqdan asılı olaraq seçilir. Məsələn, axıntı sularının analizi zamanı texnoloji prosesdə nümunənin götürülmə yeri və vaxtını nəzərə almaq lazımdır; axıntı suyunun təmizləyici qurğudan keçmə müddətini bilmək lazımdır; nohurların axıntı suları ilə nə dərəcədə çirkləndiyini bilmək üçün təkcə gur axan suyu deyil, həm də su nohurunun aşağı və yuxarı qovşaqlarını analiz etmək lazımdır. Təbii suların çaylardan, göllərdən və başqa su hövzələrindən götürülməsinin icazə verilən vaxt və yeri haqqında qanun mövcuddur.

H e t e r o g e n m a y e n ü m u n ə s i təkcə həcmə görə yox, həm də kütləyə görə götürülür. Ona görə də nümunənin götürülməsi müxtəlif cür aparılır: bir halda maye homogenləşdirilir, digər halda isə onun tam təbəqələşməsinə şərait yaradılır. Homogenləşdirmə temperaturu dəyişməklə, mayeni qarışdırmaq və ya onu vibirasiya etməklə aparılır. Əgər mayeni homogenləşdirmək mümkün deyilsə, onda o təbəqələşdirilir və hər bir fazadan nümunə götürülür. Bunun üçün böyük miqdarda yığıcı kamerası olan xüsusi nümunəgötürücülərdən istifadə olunur (şəkil 3.2, b). Neft emalı sənayesinin məhsul və yarım məhsullarının müxtəlif fraksiyalarının analizində nümunə göstərilən qaydada götürülür. Adətən maye qarışığı çənlərdə və ya sistemlərdə saxlanıldıqdan sonra nümunə götürülür.

Beləliklə, mayenin təbiətindən və verilən tapşırıqdan asılı olaraq nümunənin ölçüsü, götürülmə vaxtı və üsulu dəyişə bilər. Qeyd edək ki, mayenin əsas nümunəsinin ölçüsü bəzən məlum

sərhəddə dəyişir, lakin bu adətən əhəmiyyət kəsb etmir və bu ölçü bir neçə litr və ya kiloqramdan çox olmur:

Maddələr...	H ₂ SO ₄	HCl	HNO ₃	H ₂ O	Mühərrik benzini
Əsas nümunə.....	1,0 kq	1,0 kq	0,1 kq	2-5 λ	2 λ

Bərk maddə nümunəsinin götürülməsi. Bərk maddələrdən əsas, laboratoriya və analiz nümunəsinin götürülməsi zamanı ilk növbədə tərkibi tam ifadə edə bilən ölçü haqqında sual meydana gəlir. Nümunənin optimal kütləsi analiz olunan obyektin qeyri-bircinsliliyindən, hissəciklərin qeyri-bircinsliliyə səbəb olan ölçüsündən asılıdır və analizin dəqiqlik tələbi adətən nümunənin götürülməsində yol verilən xəta ilə şərtlənir. Tərkibi ifadə edən nümunənin kütləsinin hissəciklərin qeyri-bircinslilik ölçüsündən (diametr, d) asılılığı aşağıda göstərilmişdir: |

d, mm	40-50	25	10	5	3	2	1
Q, kq	50-3·10 ³	10-700	2-100	0,5-25	0,2-10	0,1-5	0,02-1

Tərkibi ifadə edən nümunənin optimal kütləsinin hesablanması üçün bir neçə üsul mövcuddur. Riçerds-Çeççotun təqribi formulu daha çox istifadə olunur

$$Q = kd^2,$$

burada, Q – nümunənin tərkibi tam ifadə edə bilən kütləsi, kq; d – qeyri-bircinsli hissəciklərin ən böyük diametri, mm; k – təyin olunan komponentin materialda paylanması qeyri-bircinslilik dərəcəsini xarakterizə edən empirik mütənəsnəlik əmsalı olub 0,02 – 1 arasında dəyişir. |

Daha dəqiq hesablamalarda Benedetti-Pixlerin formulundan istifadə olunur

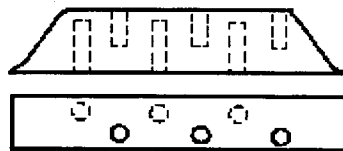
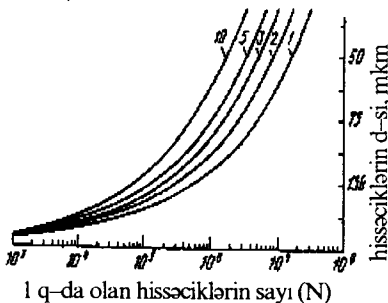
$$S_r = \sqrt{\left(\frac{1}{P_A}\right) \left(\frac{\rho_A}{\rho}\right) \left(\frac{1}{N}\right)} \cdot \sqrt{\frac{1}{\omega}} \quad (3.1)$$

burada, S_r – nümunə götürülməsinin xətasını xarakterizə edən nisbi standart kənarçıxma; P_A – analiz olunan obyektin bütün

kütlə-sində təyin olunan A komponenti saxlayan faza payı; ρ və ρ_A – tərkibində təyin olunan A komponenti saxlayan analiz olunan obyekt və faza materialının sıxlığı, q/sm^3 ; ω – nümunənin optimal kütləsi, q; $N - 1$ q nümunə materialında olan ən böyük diametr d (mm) və sıxlıqlı ρ hissəciklərin miqdarı (N bu halda sferik formalı hissəciklər üçün hesablanmış nomoqrama görə qiymətləndirilir, şəkil 3.3).

Bərk maddədən əsas nümunənin götürülmə üsulu dənəvər məhsullar və bütöv formada olan (külçə, gövdə, çubuq və s.) maddələr üçün müxtəlifdir. Bütöv bərk obyektlərdən nümunə götürən zaman nəzərə almaq lazımdır ki, o qeyri-bircinsli ola bilər. Məsələn, metalların tədricən səthə çökməsi nəticəsində səthdəki kütlənin tərkibi onun dərinlikdəki tərkibindən fərqlənir. Belə ki, çuqunun bərkiməsi zamanı onun qarışıqları daxilə toplanır; külçə poladlarda karbon, kükürd, fosfor qeyri-bərabər paylanır. Metal külçələrində və ərintilərdə təbəqələşmə prosesi *likvasiya* adlanır. Bütöv analiz olunan obyektin qeyri-bircinslilik imkanını nəzərə alaraq, nümunənin götürülməsi zamanı onu ya doğrayırlar, ya bərabər ölçüdə xırdalayırırlar (əgər maddə kövrəkdirsə), ya da külçənin müxtəlif yerlərindən deşirlər (şəkil 3.4).

Dənəvər məhsullardan nümunə götürülməsi daha çətindir,



Şəkil 3.3. Analiz olunan maddənin sıxlığı 1, 2, 3, 4, 5 və 10 q/cm^2 olduqda N və d arasında təqribi nisbət

Şəkil 3.4. Metal və ya ərintilərdən orta nümunənin deşilərək götürülməsi

nəinki qeyri-bircinsli analiz olunan obyektədən: nümunə tərkibi tam ifadə edən müxtəlif ölçülü parçalardan ibarət olmalıdır. Dənəvər məhsullardan nümunə götürən zaman tədqiq olunan obyektin kütləsi qarışdırılır və xüsusi nümunəgötürücülərdən istifadə edərək həcmi müxtəlif yerlərdən və müxtəlif dərinliyindən nümunə götürülür. Əgər obyektin materialı daşınandırsa, onda nümunə müxtəlif bərabər zaman intervallarında daşıyıcı ilə götürülür. Daşınmanın başqa üsulu zamanı, məsələn, hər on belədən, arabadan və s. analiz götürülür.

Bərk maddədən əsas (və ya laboratoriya) nümunə götürdükdən sonra xırdalama və ələkdən keçirmə əməliyyatları daxil olan *homogenləşmə* prosesi aparılır. Nümunənin tərkibində olan böyük parçalar müxtəlif tip dəyirmanlarda və doğrayıcı maşınlarda, kiçiklər isə kürəli dəyirmanlarda və əsasını bərkidici həlqə və dəstək təşkil edən lövhələrdən ibarət xüsusi həvənglərdə (közərdilmiş instrumental poladdan hazırlanmış) xırdalanır (Abix və ya Plattner həvəngləri). Zərif xırdalama üçün farfor, əqiq, yaşma və kvarsdan hazırlanmış həvəng və həmin materiallardan hazırlanmış dəstəkdən istifadə olunur.

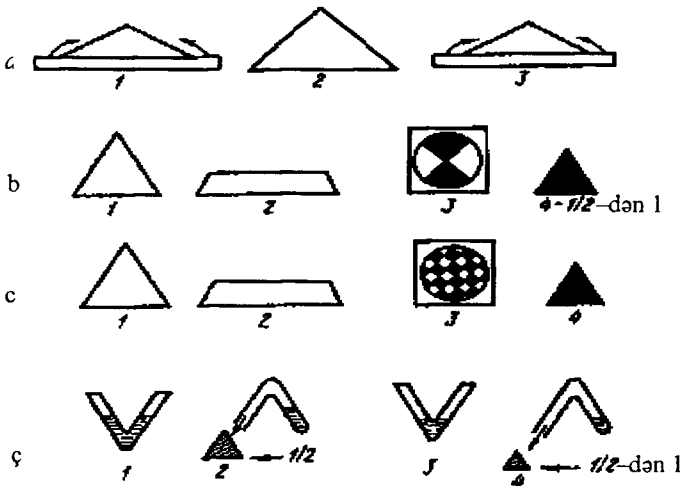
Belə ki, müxtəlif ölçülü parçalar doğrama prosesi zamanı müxtəlif cür xırdalanır (yumşaq materiallar daha tez xırdalanır, nəinki bərk materiallar), buna görə də nümunənin tərkibinin dəyişməsinə səbəb olan toz halında itgiyə yol verilə bilər. Bunun qarşısını almaq üçün xırdalama prosesində xəlbirləməklə böyük və kiçik hissəcikləri dövrü olaraq ayırırlar və böyük hissəcikləri ayrıca xırdalanır. Kifayət qədər əzilmiş bircinsli nümunə alınana qədər xırdalama və xəlbirləmə əməliyyatları növbə ilə bir-birini əvəz edir.

Nümunənin *ixtisarı* və *qarışdırılması* əməliyyatları daxil olan *orta vəziyyətə gətirilmə* nümunə götürülməsinin növbəti mərhələsidir. Qarışdırılma mexaniki olaraq həcmdə aparılır, müxtəlif müstəvilərdə (brezent parça, kağız parçası) küncdən küncə diyirlətməklə həlqə və konus metodları ilə qarışdırılır (şəkil 3.5, a). Kürəli dəyirmanlarda xırdalanma zamanı alınan nümunə həcmi kiçik olduğu üçün yaxşı qarışır.

Nümunənin ixtisarı müxtəlif üsullarla (şəkil 3.5, b, c, ç) aparılır. Təkrar qarışdırılmanın və ayrılmanın daxil olduğu bu proses qanunauyğun olaraq çoxmərhələlidir. Analiz olunan obyektin həcmnin ardıcıl olaraq azalması nəticəsində alınan ixtisar dərəcəsinə analiz olunan və əsas nümunənin miqdarının hesablanmasına əsasən əvvəlcədən müəyyən etmək olar.

Nümunə götürülməsi zamanı çirklənmə və itgi. Nümunənin saxlanması. Nümunənin götürülməsi və saxlanması prosesində təyin olunan komponentin itgisi, çirklənmə, kimyəvi tərkibin dəyişməsi baş verə bilər. Bütün bunlar analizin ümumi səhvinin artmasına səbəb olur.

Dağ süxurlarının bərk nümunələrinin xırdalanması zamanı toz halında itgi obyektin kütləsinin 3%-i qədər ola bilər. Əgər toz fraksiyasının tərkibi nümunənin tərkibindən fərqlənsə, onda bu komponentin miqdarının səhv təyininə gətirib çıxarır. Xırdalama prosesində xəlbirləmə aparmaqla toz halında itgini nəzərə çarpacaq dərəcədə azaltmaq olar.



Şəkil 3.5. Nümunənin qarışdırılması və ixtisarı: a-konus və həlqə metodu; b-kvartlama; c-götürmənin şahmat üsulu; ç-mexaniki ayırıcı

Bərk nümunələrin xırdalanması zamanı qızma və ya saxlanma zamanı temperatur şəraitinin dəyişməsi nəticəsində u ç u c u m ə h s u l l a r ı n i t g i s i nümunənin saxlanması və götürülməsində digər səhv mənbəyi ola bilər. Belə ki, dağ süxurlarının, filizlərin və mineralların xırdalanması zamanı su, civə, kükürd, tallium kimi uçucu komponentlərin nəzərə çarpacaq dərəcədə itgisi müşahidə edilir. Müxtəlif təbii və sənaye obyektlərində təyin olunan uçucu üzvi birləşmələrin itgisi temperaturun dəyişməsi zamanı xüsusilə artır.

Nümunənin götürülməsi və saxlanması üçün həcmə sətində təyin olunan komponentin adsorbsiyası hesabına itgisi də çox ola bilər.

Nümunənin götürülməsi (xüsusilə, xırdalanması) və saxlanması prosesində nümunə kütləsində (daha çox səthdə) analiz olunan obyektin tərkibini dəyişən kimyəvi reaksiyalar gedə bilər. Adətən bu atmosfer komponentləri ilə qarşılıqlı təsir, oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları və s. ola bilər. Məlumdur ki, bitkilərdə, torpaqda və s. pestisidlərin qatılığı zamanı asılı olaraq əhəmiyyətli dərəcədə azalır. Bu hər şeydən öncə pestisidlərin kimyəvi çevrilməsi ilə əlaqədardır. Geoloji nümunələrin analizi zamanı nümunəgötürmə prosesində təyin olunan komponentin oksidləşmə [kükürd, renium, dəmir(II)] və ya reduksiyası (civə) nəticəsində nəzərə çarpacaq dərəcədə itgisi müşahidə olunur. Nümunədə civənin itgisi əgər xüsusi ehtiyat tədbirləri görülməyibsə 60%-ə çata bilər.

Nümunənin götürülmə və saxlanma prosesində nümunəgötürənin materialından, xırdalama üçün olan qurğudan, nümunənin saxlanıldığı həcmdən, laboratoriyanın havasından və s. asılı olaraq komponentin çirklənməsinə görə onun tərkibi dəyişə bilər. Komponentlərin çox kiçik miqdarının təyini zamanı daxili çirklənmə ilə şərtlənən xəta xüsusilə böyükdür. Buna görə nümunənin xırdalanması zamanı xüsusi bərk (əqiq və ya kvars) maddələrdən hazırlanmış həvənglərdən istifadə olunur və nümunə xüsusi növ şüşə və ya polietilen qablarda saxlanılır. Məsələn, siliyumun təyini üçün su nümunəsi ancaq polietilen qablarda

götürülür; üzvi birləşmələrin təyini zamanı əksinə, şüşə qablar məsləhətlidir.

Beləliklə, nümunə götürülməsi zamanı çirklənmənin və ya itginin mümkün olan mənbələrinin öyrənilməsi nümunəgötürmə metodikasına ciddi nəzarət etməyi tələb edir: xırdalama və xəlbiyələmə əməliyyatlarının ardıcıl və miqdarı, temperatur şəraiti, xırdalama və atmosferlə əlaqədə olma müddəti, nümunəgötürənin və xırdalayıcı qurğuların materialı, təmizləmə üsulu və s.

Nümunənin saxlanılması və konservləşdirilməsi məsələsinə xüsusi diqqət yetirilir. Nümunəgötürmə – analiz arasında mümkün olan vaxt intervalı nümunənin tərkibindən, təyin olunan komponentin təbiətindən və nümunənin saxlanılma şəraitindən asılıdır. Təyin olunan komponentin miqdarının dəyişmə ehtimalı nə qədər çox olarsa, bir o qədər analizi tez aparmaq lazımdır; əgər götürüldükdən sonra dərhal analiz aparmaq mümkün deyilsə, onda nümunə konservləşdirilir. Bir neçə təyin olunan maddələr uzun müddət davamlıdır və xüsusi konservləşdirmə şəraiti (kəskin soyudulma, mühitin pH-nın dəyişilməsi, stabilləşdirici maddələrin əlavə edilməsi) tələb etmir. Xüsusi hallarda təyin olunan komponentin qorunması üçün onu üzvi həlledicilərlə ekstraksiya və ya müxtəlif bərk maddələrlə sorbsiya edirlər. Etibarlı nəticələr almaq üçün analiz nümunə götürüldükdən 1-2 saat sonra aparılır (məsələn, təbii su nümunələrində). Nümunəni bir neçə saat üçün 0°C -ə qədər soyutmaqla və bir neçə ay üçün -20°C -yə qədər kəskin soyutmaqla stabilləşdirmək olar. Təyin olunan komponentin konservləşdirilməsi üçün müxtəlif konservatlar əlavə edilir. Adətən bu turşular və ya kompleks birləşmə əmələ gətirən maddələr olur. Nümunəni təyin olunan komponentə nəzərən onun tərkibinin sabitliyini təmin edən şəraitdə saxlamaq lazımdır, bunun üçün kompleks şərait nəzərə alınır (temperatur, qabların materialı və s.) lakin bu istiqamətdə hələ ki, nümunə saxlanmasının qənaətbəxş üsulu tapılmamışdır.

3.2. Nümunənin analizə hazırlanması

Nümunənin hazırlanması kimyəvi analiz aparılmasının vacib mərhələsidir. Nümunənin analizə hazırlanması zamanı üç əsas mərhələni ayırd etmək olar: 1) qurudulma; 2) parçalanma (çox vaxt nümunəni məhlula keçirtməklə); 3) mane olan komponentlərin təsirinin aradan qaldırılması. Analizin məqsədindən, obyektin təbiətindən və seçilmiş metoddan asılı olaraq bu mərhələdə müxtəlif modifikasiya və kombinasiyalardan istifadə oluna bilər. Kimyəvi analizin düzgün aparılmasında nümunənin hazırlanmasının rolu o qədər böyükdür ki, analitik kimyaçı göstərilən mərhələlərin analizin aparılma sxeminə daxil edilməsini hər dəfə nəzərə almalıdır, bu mərhələlərin aparılma şəraitini müəyyən etməli və onların hər birində mümkün olan xətanı qiymətləndirməyi bacarmalıdır.

Bu bölmədə nümunəgötürmənin birinci və ikinci mərhələlərinə baxılacaq. Üçüncü mərhələ 7-ci fəsildə şərh edilmişdir.

Nümunədə su. Nümunənin qurudulması. Bir qayda olaraq analiz olunan nümunənin tərkibində dəyişən miqdarda su olur. Bu kimyəvi əlaqələnməmiş su ola bilər, məsələn, bərk maddə nümunəsinin səthində *adsorbsiya* olunmuş; amorf maddələrin (seolit, nişasta, zülal) kapilyar və məsamələrində *sorbsiya* olunmuş; dağ süxurlarının, filizlərin, mineralların boşluqlarında *okkuluziya* olunmuş. Analiz olunan maddədə formalaşan belə su nümunədə məhlul və ya atmosferdən çirklənmə kimi iştirak edir. Suyun miqdarı temperatur və ətraf mühitin nəmliliyindən, götürülmə üsulundan və nümunənin saxlanılmasından, bərk maddələrin xırdalanma üsulu və dərəcəsiindən, onun saxlanma üsulu və müddətindən və s. asılı olaraq dəyişə bilər. Məsələn, bazaltın xırdalanması və saxlanması zamanı ondakı adsorbsiya olunmuş suyun miqdarı 0,2-dən 2%-ə qədər arta bilər. Silikagel, heyvan və bitki mənşəli kömür kimi amorf maddələrdə sorbsiya olunmuş suyun miqdarı nümunənin kütləsinin 20%-i qədər ola bilər.

Analiz olunan obyekt tərkibində molekulyar və ya kristallik

quruluşlu bərk maddələrin ayrılmaz hissəsi olan kimyəvi əlaqələnməmiş su da saxlaya bilər. Bu *kristallaşma suyu* (məsələn, $\text{BaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ birləşmələrində) və ya qızdırılma zamanı maddələrin parçalanması nəticəsində əmələ gələn ($\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$; $2\text{KHSO}_4 \rightarrow \text{K}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O}$) *konstitusion* su ola bilər. Kimyəvi əlaqələnməmiş suyun bir hissəsi nümunənin götürülməsi və saxlanması prosesində itirilə bilər. Məsələn, $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ -nu xırdalayarkən xırdalanma zamanı nümunənin qızması nəticəsində suyun miqdarı 20%-dən 5%-ə qədər azala bilər.

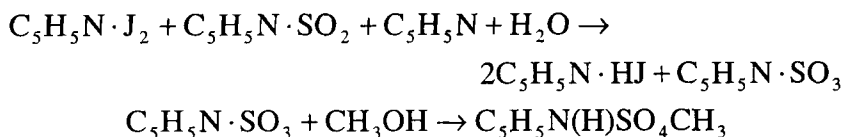
Obyektin tərkibini düzgün müəyyənləşdirmək və təkrarlanan nəticələr almaq üçün *nümunədən nəmliliyi kənarlaşdırmaq, onu sabit çəki alınana qədər qurutmaq və ya suyun miqdarını müəyyən etmək lazımdır.* Belə ki, analizin nəticəsi sabit çəkiyə görə hesablanmalıdır. Çox vaxt analiz olunan nümunə havada və ya nisbətən yüksək temperaturda ($105 - 120^\circ\text{C}$) quruducu şkafda qurudulur. Yalnız metal, ərinti, bir neçə şüşə və mineral növləri kimi hiqroskopik olmayan maddələr üçün nümunənin havada qurudulmuş kütləsini almaq olar. Xüsusi hallarda nümunə eksikator-da suuducu maddələrin (CaCl_2 , fosfat anhidridi, manqan perxlorat, drayerit $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) üzərində qurudulur. Nümunənin təbiətindən asılı olan quruma müddəti və temperaturu əvvəlcədən təcrübi olaraq (məsələn, termoqravimetriya metodu ilə) müəyyənləşdirilir. Əgər bu baxımdan metodikada hər hansı bir xüsusi göstəriş yoxdursa, nümunə 1 – 2 saat ərzində, 110°C temperaturda quruducu şkafda qurudulur. Bəzən, xüsusilə mürəkkəb obyektlərin (qida məhsulları, bitkilər, geoloji nümunələr sırası və s.) qurudulması zamanı vakuum quruducusundan və ya qısaladğalı şüalanmadan istifadə olunur ki, bu da çox vaxt quruma müddətini saatdan dəqiqəyə qədər qısaltır.

Adətən təyin olunan komponentin miqdarı nümunənin müəyyən edilmiş şəraitdə qurudulmuş kütləsinə görə hesablanır. Əgər başlanğıcda götürülmüş materialın tərkibini müəyyən etmək lazım gələrsə, onda quruma zamanı itirilmiş kütləni müəyyən etmək tələb olunur. Əgər nümunədən suyu tamamilə kənarlaşdır-

maq və ya nümunəni sabit çəki alınana qədər qurutmaq mümkün deyilsə, onda başqa komponentin təyini üçün götürülmüş bir neçə nümunədə su təyin edilir.

Çoxlu sayda suyun təyini metodları məlumdur. Belə ki, suyu dolayı və ya birbaşa qravimetrik metodla təyin edirlər (bax. fəsil 9). Dolayı metodla suyun miqdarı qurudulma və ya közərdilmə zamanı analiz olunan nümunənin kütlə itgisinə görə müəyyən edilir. Bu metod suyun tamamilə çıxarılması üçün lazım olan temperaturun təyininin çətinliyi və su ilə birlikdə nümunənin uçucu komponentlərinin itgisi ilə əlaqədar olaraq çox vaxt düzgün nəticə vermir. Birbaşa qravimetrik metod nümunədə ayrılmalı olan suyun uyğun uducularla, çox vaxt susuz manqan perxloratla udulmasına əsaslanır. Suyun miqdarı əvvəlcədən götürülmüş uducunun kütləsinin artmasına görə tapılır. Çox vaxt suyun təyini üçün Fişer reaktivindən istifadə etməklə titrimetrik metod tətbiq edilir.

Fişer reaktivinin tərkibinə daxil olan komponentlər (yod, kükürd dioksid, piridin və metanol) aşağıdakı reaksiyanın getməsinə səbəb olur:



Metanolun artığı kükürd trioksidin piridin kompleksinin su ilə əlavə reaksiyasını zəiflətmək üçün lazımdır. Titrləmənin son nöqtəsi titrantın tərkibinə daxil olan yodun piridin kompleksinin artığı ilə şərtlənən qəhvəyi rəngin əmələ gəlməsinə görə müəyyənləşdirilir. Göstərilən metod bir çox üzvi maddələrdə suyun təyini üçün tətbiq edilir. Əgər nümunə metanolda tam həll olursa, onda birbaşa titrləmə tez mümkün olur. Xüsusi hallarda susuz metanol və ya başqa üzvi həlledicilərlə suyun, əvvəlcədən ekstraksiyası tətbiq edilir. Metodun çatışmayan cəhətləri: Fişer reaktivi vaxtdan asılı olaraq davamsızdır; reaktivin komponentləri ilə qarşılıqlı təsirdə olan bir çox maddələr təyinatə mane olur və s.

Çox vaxt suyun təyini üçün qaz-maye xromatoqrafiyası və

İQ-spektroskopiya kimi metodlardan da istifadə olunur.

Nümunənin parçalanması. Nümunənin məhlula keçirilməsi. Əvvəlcədən parçalanma aparılmamış bərk obyektlərdə; presləmə ilə alınmış tabletka, paraşok formalı homogen nümunələrdə və s. analiz olunan nümunədə analitik siqnalın ölçülməsi üçün analiz metodları (məsələn, bir neçə spektroskopik və ya nüvə-fiziki) mövcuddur. Analiz metodlarının bir çoxunda təyin olunan komponentin əvvəlcədən məhlula keçirilməsi tələb olunur.

Nümunə hazırlanmasının müasir metodlarının əsasını yüksək aktiv reaktivlərin istifadəsi, yüksək təzyiq və temperatur, kataliz, müxtəlif tip şüalanmalar (ultrasəs, qısdalğalı və s.) təşkil edir. Nümunənin parçalanma üsulunun seçilməsi və onun komponentlərinin məhlula keçirilməsi kimyəvi analizin sxeminin əsaslandırılması zamanı nəzərə alınması vacib olan bir neçə amildən asılıdır. Hər şeydən öncə *obyektin əsasının* (m a t r i s a s ı n ı n) *qeyri-üzvi və ya üzvi təbiətinə, nümunənin kimyəvi tərkibinə, təyin olunan komponentin kimyəvi xassəsinə* diqqət yetirilir.

Belə ki, eyni bir elementin (məsələn, kobalt, sink, dəmir) qanda, qida məhsullarında və ya ərintilər və minerallarda təyini zamanı nümunənin parçalanma üsulu obyektin üzvi və ya qeyri-üzvi təbiətinə uyğun olaraq müəyyənləşdirilir. Silikat nümunəsinin parçalanması və məhlula keçirilməsi onun tərkibini müəyyən edən MeO/SiO_2 nisbətindən asılı olaraq aparılır. Əgər nümunədə metal oksidi üstünlük təşkil edirsə, onda nümunə turşularda həll edilir, əgər SiO_2 üstünlük təşkil edirsə, onda əridilmə və ya qızdırılma aparılır. Silikatda dəmir, titan, alüminiumun təyini zamanı nümunə qələvi ərintisi ilə əridilir; qələvi metalların miqdarının təyini zamanı CaO və CaCO_3 ilə qızdırılır.

Nümunənin parçalanma üsulu və onun məhlula keçirilməsi *analizin məqsədinə* görə də müəyyən edilir. Belə ki, üzvi birləşmələrin element və funksional analizi zamanı nümunə hazırlanması müxtəlif cür aparılır; hər hansı bir elementin (dəmir, xrom) ümumi miqdarının və onun müxtəlif oksidləşmə dərəcəli [dəmir(II) və (III), xrom(III) və (VI)] formasının təyini zamanı, həmçinin nümunənin əsas komponenti və onun qarışıqları və s.

Parçalanma üsulu və nümunənin məhlula keçirilməsi əksər hallarda *seçilmiş analitik metodla* müəyyən edilir. Məsələn, bioloji obyektlərdə üzvi birləşmələrin təyini zamanı nümunənin hazırlanması xromatografik və spektrofotometrik metodlarda müxtəlifdir.

Nümunənin parçalanma üsulunu seçərkən analizlərin mərhələsinin mümkün xəta mənbələrini qiymətləndirmək lazımdır. Daha tipik səhvlər yüksək temperaturdan istifadə zamanı uçucu komponentlərin itgisi; nümunənin parçalanması üçün hazırlanmış qabların materialından çirklənmə; nümunənin parçalanması zamanı istifadə olunan reaktiv və həlledicilərdəki qarışıqların analizlərin aparılmasına maneəverici təsiri ilə əlaqədardır.

Parçalanma üsulları qədimdən «quru» və «yaş» üsullara ayrılır: birinciyə – termiki parçalanma, əridilmə və müxtəlif maddələrlə (duz, oksid, qələvi və onların qarışığı) qızdırılmaq; ikinciyə – analiz olunan nümunənin müxtəlif həlledicilərdə, xüsusilə turşularda və onların qarışığında həll edilməsi aiddir.

Həll edilmə. İdeal halda həlledici nümunəni tez və kifayət qədər mülayim şəraitdə həll etməli və analizlərin növbəti mərhələsinə mane olmamalıdır.

Ən yaxşı həlledici sudur. Bir çox qeyri-üzvi duzlar (xüsusilə, qələvi metalların, ammonium və manqanın duzları) və bəzi üzvi birləşmələr (az və çoxatomlu spirtlər, aminturşular, aminlərin hidroxloridləri, üzvi turşuların qələvi metal duzları, karbamid və s.) suda asan həll olur. Bəzən hidrolizin və bəzi metal kationlarının qismən çökməsinin qarşısını almaq üçün suya bir az turşu əlavə edilir. Xüsusi hallarda üzvi maddələrin həll edilməsi üçün su və onunla qarışan üzvi həlledicilərin (məsələn, su və spirt qarışığı) qarışığından istifadə edirlər.

Üzvi birləşmələrin həll edilməsi üçün üzvi həlledicilər tətbiq edilir. Bu bir qayda olaraq spirtlər, xlorlaşdırılmış karbohidrogenlər, ketonlardır. Belə ki, müxtəlif tip polimer materialların həll edilməsi üçün dimetilformamid, dimetilasetamid, metilizobutilketon, tsikloheksanon, metanoldan istifadə olunur.

C ə d v ə l 3. 1. Həllətilmə zamanı istifadə olunan turşular və onların qarışığı

Turşu	Həll edilən obyekt	Qeyd
HCl	Metallar, metal oksidləri, dəmir filizləri, karbonatlar, üzvi aminlər	Qızdırma zamanı turşu uçar
HF	Silikatlı dağ süxurları və minerallar, şüşə, keramika	1. Turşu H ₂ SO ₄ -lə qızdırılma zamanı kənarlaşdırılır 2. Silisium SiF ₄ formasına keçirilir 3. Turşunun artığı bəzi metallarla kompleks və az həllolan birləşmə əmələ gətirərək mane olur
HNO ₃ (qatı)	Metallar (Au, Pt, Cr, Al-dan başqa), ərintilər, sulfidlər, arsenidlər, üzvi birləşmələr	Oksidləşdirici
H ₂ SO ₄ (qatı)	Metallar (sürmə, qalay), metal oksidləri, arsenidlər, ferrotitan, üzvi birləşmələr	Oksidləşdirici, şüşə qabı dağıda bilər
HClO ₄ (qatı)	Dəmir ərintiləri, paslanmayan polad	Qüvvətli oksidləşdirici, partlayış təhlükəsi var!
HNO ₃ +H ₂ SO ₄	Qeyri-üzvi birləşmələrin əksəriyyəti, üzvi birləşmələr	HNO ₃ və H ₂ SO ₄ müxtəlif nisbətlərdə istifadə olunur

$\text{HF} + \text{HNO}_3$	Volfram, molibden, tantal, sirkonium ərintiləri, silikatlar, ferromolibden	Ftoridli kompleks birləşmələr əmələ gətirir
$\text{HF} + \text{H}_3\text{BO}_3$	Bir çox nadir metal ərintiləri, təbii fosfatlar, keramiki materiallar	1. Turşu qarışığı çox vaxt avtoklavda istifadə olunur 2. H_3BO_3 -ün iştirakı ilə bir çox həllolma prosesləri nəzərə cərpacaq dərəcədə sürətlənir
$\text{HCl} + \text{HNO}_3$ (3:1, Çar arağı)	Metallar (Au, Pt, Pd), ərintilər, sulfid filizləri, üzvi birləşmələr	Qüvvətli oksidləşdirici xassə
$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HClO}_4 + \text{H}_3\text{PO}_4$	Ferroərintilər, dəmir filizi	Fe^{3+} -ionunun fosfat kompleksində əlaqələnməsi
$\text{HCl} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Br}_2$	Metallar (indium, sürmə), bir neçə üzvi birləşmələr	

Nümunənin «yaş» üsulla parçalanması üçün çox vaxt müxtəlif turşular və onların qarışığı qızdırılmaqla tətbiq edilir. Bu zaman nümunəyə kənar kationlar daxil edilmir; turşunun özü isə qızdırılma zamanı reaksiya mühitindən nisbətən asanlıqla kənarlaşır. Təbiətindən və qatılığından asılı olaraq turşular oksidləşdirici (qatı HNO_3 və H_2SO_4) və ya kompleksəmələgətirici xassə (HF və H_3PO_4) göstərə bilər. Bəzən turşulara H_2O_2 , üzvi oksiturşular və s. əlavə edilir. Həllətmə üçün daha çox istifadə olunan turşular və onların qarışığı cədvəl 3.1.-də göstərilmişdir.

Turşularda həllətmə zamanı istifadə olunan reagentin qarışığı və ya qabın materialının qismən həll olması çirkənmə mənbəyi ola bilər. Buna görə həllətmə üçün yüksək təmizlik dərəcəsinə malik turşular tətbiq edilir və münasib materialdan hazırlanmış qab götürülür. Məsələn, HF -da həllədmə platindən, ftoroplastdan (politetraftoretlen), şüşə kömürdən olan çaxka və stəkanda aparılır. Turşularda həllədmə zamanı həmçinin, uçucu (H_2S , SO_2 ,

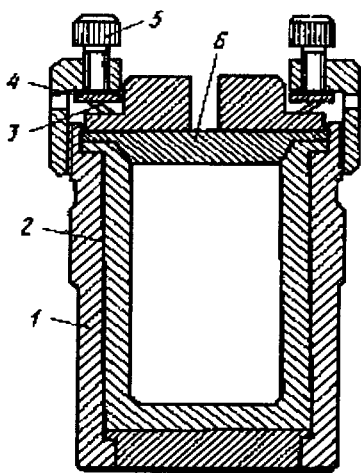
CO₂, GeCl₄, SbCl₃, SnCl₄ və s.) və ya çətin həllolan (CaF₂, SrF₂, BaF₂ və s.) maddələrin qaynama zamanı və sıçrama ilə əlaqədar olaraq mexaniki itgisi ola bilər.

Nümunənin parçalanması zamanı hidroksid, qələvi metal və ya ammonium karbonat məhlulları kifayət qədər az tətbiq olunur, nəinki turşular. Bu birləşmələr anionları məhlula keçirtmək üçün istifadə olunur; buna görə nümunənin tərkibində olan bir çox qeyri-üzvi kationlar və üzvi birləşmələr çöküntüdə qalır; Natrium (və ya kalium) hidroksid bəzi metalları (alüminium) və turşu xarakterli oksidləri (WO₃, MoO₃, GeO₂, V₂O₅) həll edir.

Nümunənin həlledilməsi çox vaxt avtoklavda (şəkil 3.6) aparılır ki, bu da müəyyən üstünlüyə malikdir: adi temperatur və təzyiqdə reaktivlə qarşılıqlı təsirdə olmadan maddələrin parçalanmasına imkan verir; sərf olunan reaktivin miqdarını azaldır; parçalanma sürətini artırır; avtoklavın soyudulmasından və onun hermetikləşdirilməməsindən sonra qazlar müstəsna olmaqla, reaksiyanın uçucu məhsullarının itgisindən azad olmağa imkan verir.

Turşularla parçalanmanı sürətləndirmək üçün bəzən katalizatorlardan istifadə olunur. Belə ki, üzvi birləşmələrin qatı sulfat turşusu ilə oksidləşməsi CuSO₄, HgSO₄ və H₂SeO₃ iştirakında sürətlənir.

Xüsusi hallarda həlletmə üçün fermentlərdən istifadə olunur. Yüksək molekullu birləşmələrin həlledilmə üsullarından biri, məsələn, zülalların tripsin, papain və başqa proteazlar iştirakında hidrolizidir.



Şəkil 3.6. Maddələrin turşularla dağıdılmasında istifadə olunan avtoklavın sxemi:

1 – gövdə; 2 – politetraftoretildən hazırlanmış putu; 3 – yay; 4 – həlqə; 5 – təzyiq nəzarət etmək üçün yiv; 6 – qapaq

Parçalanmanın «quru» üsulunun seçilməsi (əridilmə, qızdırılma və termiki parçalanma) analizə verilən tapşırıq və obyektin təbiətinə görə müəyyən edilir. «Yaş» üsul qənaətbəxş nəticə vermədiyi halda «quru» üsuldan istifadə olunur. Quru üsul az əhəmiyyətlidir, nəinki turşularda həlledilmə. Belə ki, quru üsulda, xüsusilə əridilmə zamanı xətanın artma ehtimalı çox olur. Bu birinci, nümunənin emalının yüksək temperaturu ilə və buradan uçucu maddələrin böyük itkisi və qabın materialının dağılması və nəticədə nümunənin ardıcıl olaraq çirklənməsi ilə əlaqədardır. İkinci, parçalayıcı maddələrin böyük artığı (nümunənin kütləsi ilə müqayisədə) səhv mənbəyi ola bilər. Buna görə analiz olunan materialın çirklənməsi baş verir, məhlulda isə ərintinin və ya közərmə məhsulunun emalından sonra tərkibində çoxlu duzlar saxlayır ki, bu da analizin növbəti mərhələsində komponentin təyininə mane ola bilər.

Termiki parçalanma. Bu nümunənin temperaturu ilə parçalanması olub, bir və ya bir neçə komponentin qazabənzər faza əmələ gətirməsi ilə müşahidə olunur. Parçalanma zamanı analiz olunan maddə onun miqdarının təyini üçün istifadə oluna bilən, başlanğıc birləşmənin tərkibini və bir çox hallarda quruluşunu xarakterizə edən aralıq və son məhsullar əmələ gətirir.

Termiki parçalanma məhsullarının kimyəvi təbiəti və miqdarı təkcə başlanğıc birləşmənin tərkibi və quruluşundan, temperaturdan və qızdırılma sürətindən yox, həm də dağıdıcı maddə ilə əlaqədə olan qazabənzər fazanın kimyəvi tərkibindən asılıdır. Termiki parçalanmanı dağıdıcı maddələrlə reaksiyaya daxil olan maddələrin iştirakında (quru közərdilmə) və iştirakı olmadan (piroliz) aparmaq olar.

Üzvi maddələrin piroliz zamanı üzvi birləşmələrin xarakterik fraqmentləri əsasən 300 – 700 °C intervalda əmələ gəlir. Daha yüksək temperaturda CH₄, CO, CO₂, H₂O kimi sadə maddələrin əmələ gəlmə dərəcəsi artır. Qeyri-üzvi birləşmələr bir qayda olaraq daha yüksək temperaturda (1000 – 1500 °C) parçalanır. Qızdırılma sürəti böyük olmalıdır: temperaturun ləng artması zamanı əmələ gələn parçalanma məhsulları reaksiyaya daxil ola

bilər.

Piroliz təsirsiz qaz (azot, helium) atmosferində və ya vaku-umda aparılır. Piroliz müxtəlif üsullarla həyata keçirilir: nümunə sobada putada və ya kiçik qayıqçıqda közərdilir; nümunəni metallik naqıl və ya spiralın üzərinə çəkib lazım olan temperatura qədər qızdırırlar; maddə vakuumlaşdırılmış və ya inert qazla doldurulmuş trubkaya yerləşdirilir və yenə də lazım olan temperatura qə-dər qızdırılır. Yuxarıda göstərilmiş daha çox istifadə olunan üsul-larla termiki parçalanma zamanı lazer şüası və ya yüksək enerjili elektron seli və yüksək tezlikli elektrik sahəsində ferromaqnit ma-terialı ilə (məsələn, dəmir tozu) nümunə qarışığını qızdırmaq və s. tətbiq edilir.

Piroliz üzvi maddələrin, xüsusilə polimerlərin analizi zamanı daha çox istifadə olunur. İlk dəfə bu tip termiki parçalanma kau-çukun analizi zamanı tətbiq edilmişdir. Piroliz qeyri-üzvi birləş-mələrin parçalanması üçün kifayət qədər az istifadə olunur, məsə-lən, O_2 və SO_2 -nin ayrılması ilə sulfatların ($1350\text{ }^\circ\text{C}$), şüşənin ($1650\text{ }^\circ\text{C}$), nadir torpaq elementləri və alüminium oksidlərinin və s. parçalanması zamanı.

Pirolizin qazabənzər məhsulları bərk sorbent və ya kimyəvi reagentlə udulur və sonra müxtəlif analitik metodlarla, adətən qaz xromatoqrafiyası, UB və İQ spektroskopiyaya, kütlə spektro-skopiyası metodları ilə təyin edilir.

Oksidləşdirmə ilə termiki parçalanma (q u r u k ö z ə r t m ə) zamanı oksidləşdirici kimi çox vaxt oksigendən istifadə olunur. Oksigendə yandırma əsasən üzvi birləşmələrin, həmçinin bir neçə qeyri-üzvi maddələrin (məsələn, metallar və sulfidlər) analizi za-manı tətbiq edilir. Oksidləşmənin aparılma şəraitinin seçilməsi (açıq və ya qapalı qabda, oksigen axınında və ya havada və s.) analiz olunan maddənin kimyəvi təbiətindən və növbəti təyinat-dan asılıdır.

Nümunənin oksidləşdirilməsi – $500 - 600\text{ }^\circ\text{C}$ -də açıq putada havada közərdilmə ilə parçalanması ən sadə metoddur. Belə üsul üzvi materiallarda qeyri-üzvi komponentlərin, məsələn, biokütlə-lərdə və qida məhsullarında metalların qarışığının təyini zamanı

istifadə olunur. Oksidləşmənin uçucu məhsulları halında elementlərin təyini zamanı, xüsusilə üzvi birləşmələrin element analizi zamanı nümunə oksigen selində və havada yandırılır. Bunun üçün təmizlənmiş quru oksigen inert qaz-doldurucuları ilə (azot, helium və s.) qarışdırılır.

Bəzən közərdilmə zamanı nümunəyə oksidləşməni sürətləndirən, nümunənin bəzi komponentlərinin uçmasının qarşısını alan, nümunə yandırılan qabın (puta və ya qayıqcıq) materialı ilə analiz olunan nümunənin komponentlərinin qarşılıqlı təsirinə mane olan maddələr daxil edirlər. Belə ki, quru közərdilmə zamanı katalizator kimi platin, palladium, nikel və ya V_2O_5 -dən istifadə olunur. Uçucu komponentlərin itkisini azaltmaq üçün nümunəyə sulfat turşusu, bəzən qələvi metalların oksid və ya karbonatlarını əlavə edirlər.

Analiz olunan maddənin oksidləşdirilməsini həm normal, həm də yüksək təzyiqdə (oksigen bombası), qapalı şüşə və ya kvarts qabda aparmaq olar. Bu üsulla quru közərdilmə zamanı oksidləşmə tez və tam baş verir. Vacib məsələlərdən biri də odur ki, reaksiya qabını açmamışdan əvvəl reaksiya məhsulları qabdakı uyğun adsorbent və ya məhlulla udulur. Bu uçucu komponentlərin itkisindən qaçmağa və daha dəqiq təyinat aparmağa imkan verir. Xüsusi hallarda nümunənin oksidləşdirilməsi zamanı birlikdə və ya oksigenlə eyni vaxtda oksidləşdirici birləşmələrdən istifadə olunur. Belə ki, azotun təyini zamanı üzvi maddə CO_2 axınında CuO iştirakında yandırılır (Düma metodu).

Hidrogen və ya ammoniyakla reduksiyadan istifadə etməklə nümunənin termiki parçalanması daha az aparılır. Təsirsiz qazla H_2 qarışığının fasiləsiz axınında təmizlənmiş hidrogenlə reduksiya reaksiyası metallarda oksigenin təyininə əsaslanır. Bu parçalanma metodu həm də üzvi analizdə halogenlərin, kükürdün və azotun təyini zamanı istifadə olunur.

C ə d v ə l 3.2. Bəzi materialların termiki parçalanması

Nümunə	Parçalanma üsulu	Temperatur, °C	Təyin olunan komponent
Sulfatlar	O ₂ və SO ₂ -nin ayrılması ilə piroliz	1350	Kükürd
Fenol-formaldehid qatranları	Piroliz	300-800	Fenollar
Polivinilxlorid	»	220-550	HCl
Un	açıq qabda quru közərdilmə	550	Metallar
Heyvan hüceyrəsi	Li ₂ CO ₃ əlavə etməklə açıq qabda quru közərdilmə	650	Bor
Heyvani yağlar	MgO əlavə etməklə açıq qabda quru közərdilmə	800	Fosfor
Şüşə	Oksigen axınında oksidləşdirmə	1300	Kükürd
Üzvi birləşmələr	SiO ₂ iştirakında, hava axınında quru közərdilmə	600-700	Halogenlər
Üzvi birləşmələr	Tərkibində mis saxlayan və oksigenlə doldurulmuş ağzı lehimlənmiş trubkada quru közərdilmə	700	Element analizi, CO ₂ , N ₂ , H ₂ O-nun təyini

Nümunənin parçalanması aparılan qabın qızdırılma üsulu, termiki parçalanmanın bu üsulu ilə quru közərdilmə məhsullarının təyini metodu pirolizdə olduğu kimidir. Son illər nümunənin termiki parçalanması üçün qısdaldığı sobalardan istifadə olunur ki, bu da hər şeydən öncə parçalanma prosesinin kifayət qədər sürətlənməsinə səbəb olur. Cədvəl 3.2.-də nümunənin termiki parçalanmasına dair misallar göstərilmişdir.

Beləliklə, lazım olan cihazlar olduqda nümunənin parçalanma üsulunun seçilməsi, analizin məqsədi, parçalanan maddənin təbiəti, seçilmiş metodla komponentlərin təyini ilə müəyyən edilir.

Əridilmə. Əridilmə nümunənin quru üsulla parçalanma metodu olub, daha çox qeyri-üzvi maddələrin analizi zamanı istifadə olunur.

Əridilmə zamanı narın xırdalanmış nümunə reagentin (ərinti) 8–10 qat artığı ilə qarışdırılır və şəffaf ərinti alınana qədər qızdırılır (300 – 1000 °C). Ərimə müddəti təcrübi yolla müəyyən edilir. Parçalanan nümunənin təbiətindən asılı olaraq ərimə müddəti bir neçə dəqiqədən, bir neçə saata qədər ola bilər. Soyudulmadan sonra çökən kütləni suda və ya turşularda həll edirlər!

Əridilmə zamanı *qələvi, turşu, oksidləşdirici ərintilərdən* istifadə olunur (cədvəl 3.3). Qələvi ərintisi kimi adətən qələvi metalların karbonatları, hidrokksidləri, boratları və onların qarışığı tətbiiq edilir. Qələvi ərintisinin işlənməsi zamanı metallik komponentlər həll olan turşu oksidi və duzlara, qeyri-metallik komponentlər isə qələvi metalların duzlarına çevrilir. Turşu xassəyə malik ərintilərdən ən çox kalium pirosulfat, kalium hidrosulfat və B_2O_2 -dən istifadə olunur. Bu zaman ərintidə uyğun metalların sulfatları və boratları əmələ gəlir.

Oksidləşdirici ərintilər kimi oksidləşdirici maddələr (KNO_3 , $NaNO_3$, $KClO_3$ və s.) əlavə etməklə qələvi ərintilərdən (Na_2CO_3 , $Na_2B_4O_7$, $NaOH$ və s.) istifadə olunur. Ən aktiv oksidləşdirici ərinti natrium peroksiddir. Na_2O_2 ilə əridilmə yalnız başqa ərintilərlə əridilmə nəticə vermədiyi halda aparılır. Bu zaman putanın dağılmasının qarşısını almaq üçün çox vaxt əridilmə qələvi metal hidrokksidlərinin və ya karbonatlarının

iştirakında aparılır.

C ə d v ə l 3.3. Nümunənin parçalanması zamanı daha çox istifadə olunan ərintilər

Ərinti	Temperatur, °C	Parçalanan maddələr	Putanın materialı
Na ₂ CO ₃	853	Silikatlar, sulfatlar, fosfatlar	Platin
K ₂ CO ₃	903	»	»
K ₂ CO ₃ + Na ₂ CO ₃	712	»	»
Na ₂ B ₄ O ₇	1000-1100	Alümosilikatlar, Al, Zr, Sn, Ta, Nb-un oksigenli birləşmələri, NTE-nin mineralları	»
NaOH	321	Təbii şüşə silikatları, boksitlər, ftoridlər	Nikel, dəmir, sirkonium
K ₂ S ₂ O ₇	419	Metalların oksidləri	Platin, kvars, farfor
B ₂ O ₃	577	Silikatlar, metalların oksidləri	Platin
Na ₂ O ₂	495	Polimetallik filizlər (xromlu, niobiumlu, volframli və s.), metallar, ərintilər	Nikel, dəmir, sirkonium

Yapışdırma. Nümunənin uyğun bərk reagentlə yüksək temperaturda qızdırılması həmişə ərintinin əmələ gəlməsi ilə müşahidə olunmur. Xüsusi hallarda qarışıq ərinti əmələ gətirmir, ancaq əriyərək yapışır. Əriyib yapışma – mürəkkəb, axıra qədər öyrənilməmiş prosesdir. Ehtimal olunur ki, əriyib yapışma nümunənin komponentlərinin daxil edilən reagentlə yüksək kimyəvi oxşarlığı ilə diffuziya və dəyişmə reaksiyaları ilə əlaqədardır.

Xüsusi hallarda əridib yapışdırma nümunənin parçalanmasını tez və daha asan aparmağa imkan verir, çirklənmənin azalmasına səbəb olur, bu zaman reagentin az miqdarı (iki və ya dörd dəfə) və aşağı temperaturdan istifadə olunur.

Əridib yapışdırma adətən qələvi metalların karbonatları və manqan, kalsium və sink oksidlərinin qarışığı ilə aparılır. Silikat, sulfid və metal oksidləri nümunələrinin parçalanması zamanı əridib yapışdırmadan istifadə edilməsi məsləhət görülür.

Belə ki, qələvi metalların təyini məqsədilə silikatların parçalanması zamanı nümunənin əridib yığılması 8:1 nisbətində CaCO_3 və NH_4Cl qarışığı ilə aparılır (Lourens-Smit metodu). Əvvəlcə zəif qızdırılma zamanı ammonium xlorid sublimə edir və ammoniyak və hidrogen xlorid əmələ gətirməklə dissosiasiya edir, axırncı CaCl_2 -in kiçik hissəciklərini əmələ gətirməklə CaCO_3 -la qarşılıqlı təsirdə olur. Temperaturun 1000 – 1100 °C-ə qədər artması zamanı yavaş-yavaş CO_2 ayrılır, CaO və CaCl_2 qarışığı isə nümunə ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq kalsium silikat və qələvi metalların xloridlərini əmələ gətirir. Közərmə məhsulu isti su ilə işlənir.

Nümunənin götürülməsi və parçalanmasından sonra mane olan komponentlərin təsiri aradan qaldırılır (bax fəsil 7 və 8).

Suallar

1. Analiz olunan maddənin əsas nümunəsinə hansı tələblər verilir?
2. Nümunənin götürülmə üsulu və ölçüsü nə ilə müəyyən edilir?
3. Maye və qaz axınından nümunə götürülməsi üsullarına misallar göstərin.
4. Bərk maddələrdən nümunə götürülməsinin hansı xüsusiyyətləri var?
5. Analiz olunan maddə nümunəsinin homogenləşdirilməsi və orta vəziyyətə gətirilməsi üsullarını göstərin.
6. Analiz olunan maddə nümunəsinin götürülməsi zamanı xəta mənbələrini göstərin.
7. Analiz olunan nümunədə suyun miqdarını necə hesablamaq olar?
8. Analiz olunan nümunənin məhlula keçirilmə üsulu hansı amillərlə müəyyən olunur?
9. Analiz olunan nümunəni həll etmək üçün istifadə olunan həlledici hansı xassələrə malik olmalıdır?
10. Qələvi, turşu və oksidləşdirici ərintilərə misallar göstərin.
11. Həlledicilərə və ərintilərə kimyəvi aktiv əlavələr hansı rola malikdir? Misallar göstərin.
12. Piroliz quru közərtmədən nə ilə fərqlənir?

Fəsil 4. Kimyəvi reaksiyaların, proseslərin termodinamikası və kinetikasi

Optimal siqnalın alınması üçün reaksiya və prosesləri istiqamətləndirmək, yəni onların istiqamətinə, getmə dərinliyinə və sürətinə təsir etmək lazımdır. Bunun üçün termodinamiki və kinetiki qanunları bilmək və istifadə etməyi bacarmaq lazımdır. Termodinamika proseslərin prinsipcə mümkünlüyünü göstərir, burada sistemin yalnız başlanğıc və son hallarına baxılır, proses və ya reaksiyanın keçdiyi yol və onların sürəti öyrənilmir. Kinetikada əksinə, proseslərin mexanizmi, onların mərhələlərinin ardıcılığı və sürəti, aralıq birləşmələrin quruluşu və xassələri nəzərdən keçirilir. Analiz metodlarının (ayırma, müəyyənləşdirmə, maddələrin təyini) işlənməsi zamanı analitik termodinamiki və kinetiki aspektləri nəzərə almağı bacarmalıdır. Termodinamikanın qanunlarından istifadə etməklə reaksiyanın lazımi dərinlikdə və lazımi istiqamətdə getməsi üçün şərait seçmək olar. Kinetiki biliklərin köməyi ilə əgər lazım gələrsə reaksiyanı sürətləndirmək və ya zəiflətmək olar. Maddələrin bir yerdə iştirakı zamanı təyinat metodlarının işlənməsi üçün reaksiyaların sürətlərindəki müxtəliflikdən istifadə etmək olar. Reaksiya sürətinin ölçülməsinin əsasında kinetiki analiz metodları durur.

Termodinamika və kinetikanın əsas müddəaları fiziki-kimya kursunda öyrənilir. Analitik kimyanın əsasının izahı zamanı lazım olan bir neçə anlayışları xatırlayaq.

4.1. Proseslərin və reaksiyaların termodinamikası

Termodinamikanın bütün anlayışları makroskopik sistemlərə, yəni ümumi hərəkətləri statistik qanunlara tabe olan, nizamsız hərəkət edən hissəciklər çoxluğundan ibarət sistemlərə tətbiq edilir. Makrosistem homogen (bircinsli) və hetrogen (qeyri-bircinsli) ola bilər. İstənilən sistemin homogen hissəsi *faza* adlanır. Sistemin halı temperatur, təzyiq, həcm, entalpiya, entropiya və s. kimi

hal parametrləri və ya funksiyaları adlanan orta statistik kəmiyyətlərlə izah olunur. Hal parametrləri *intensiv* – sistemin ölçüsündən asılı olmayan (temperatur, təzyiq, qatılıq) və *ekstensiv* – sistemin ölçüsü ilə mütənasib olan (kütlə, həcm, entalpiya, entropiya, maddə miqdarı) olur.

Sistemdə hal parametrləri xarici qüvvələrin təsiri olmadıqda zamandan asılı olaraq dəyişmirsə bu o deməkdir ki, sistem termodinamiki tarazlıqdadır. Sistemin bir tarazlıq halından digərinə keçməsi *proses* adlanır. İstənilən zaman anında tarazlıqda olan sistemdə (yəni sonsuz böyük sayda tarazlıq halından keçən) baş verən proses tarazlıq prosesi adlanır. Tarazlıq prosesləri dönərdir: bu halda sistem enerji itkisi olmadan bütün aralıq vəziyyətlərdən keçərək başlangıç halına qayıda bilir. Belə proses sonsuz zəif getməlidir və real olaraq mümkün deyil. Ciddi desək bütün real proseslər dönməyəndir. Lakin bir çox hallarda onları ilkin yaxınlaşmada dönən hesab etmək olar. Bu cür sadələşmə tarazlıqda olan sistemlərin və tarazlıq proseslərinin kiçik xəta ilə, əlverişli və sadə üsulla izahına imkan verir ki, bundan sonra biz bu sadələşmədən istifadə edəcəyik.

Bu fəsilə biz ancaq ideal sistemlər üçün proseslərin izahının (kimyəvi reaksiyalar da daxil olmaqla) əsas prinsiplərini qısaca olaraq nəzərdən keçirəcəyik. Bu zaman əsas diqqət məhluldakı reaksiyalara yönəldiləcək. Əgər məhlulda iştirak edən istənilən A və B hissəciyi arasında (o cümlədən həlledici molekulları) qarşılıqlı təsir enerjisi E eyni və hissəciyin təbiətindən asılı deyilsə ($E_{AA}=E_{BB}=E_{AB}$), belə məhlullar *ideal* adlanır. Praktikada ilkin yaxınlaşmada yalnız çox duru məhlulları ideal hesab etmək olar. Real sistemlərdə kimyəvi reaksiyanın izahı fəsil 5-də verilmişdir.

4.1.1. Termodinamiki hal funksiyaları

Maddə və sistemi xarakterizə edən vacib termodinamiki hal funksiyalarını nəzərdən keçirək.

Sistemin tam enerjisi xarici və daxili enerjilərin cəmindən iba-

rətdir. *Xarici enerji* bütöv bir tam kimi sistemin kinetik və potensial enerjilərinin cəmidir. Bura, məsələn, sistemin ardıcıl hərəkət enerjisi, onun cazibə sahəsində vəziyyətinin enerjisi və s. daxildir. Termodinamikada xarici enerji maraqlı kəsb etmir. *Daxili enerji* U sistemin ayrıca hissəciyinin kinetik enerjisinin cəmidir. Bura istilik hərəkət enerjisi, daxili və molekullararası qarşılıqlı təsir enerjisi və s. daxildir.

Sabit təzyiqlə malik sistemlər üçün (bu şərait bir qayda olaraq analitik praktikada tamamlanır) daxili enerji ilə birlikdə adətən *entalpiya* adlanan və aşağıdakı kimi müəyyən edilən H -kəmiyyəti də nəzərdən keçirilir

$$H = U + pV \quad (4.1)$$

burada, p – sistemdəki təzyiqlə; V – sistemin həcmidir. Sabit təzyiqlə proses nəticəsində entalpiyanın dəyişməsi onun istilik effektinə bərabərdir: əgər $\Delta H < 0$ -sa, proses istiliyin ayrılması ilə (*ekzotermiki* proses), əgər $\Delta H > 0$ -sa istiliyin udulması ilə (*endotermiki* proses) gedir.

Daxili enerji (entalpiya) öz növbəsində sərbəst və bağlı enerjiddən ibarətdir.

Bağlı enerji (entalpiya) daxili enerjinin (entalpiyanın) heç bir şəraitdə mexaniki olmayan (həmçinin, kimyəvi) işə çevrilə bilməyən hissəsidir və istənilən prosesin gedişi zamanı istilik şəklində ayrılır. Bağlı enerji iki hal parametrisinin – *temperatur* T və *entropiyanın* S hasilinə bərabərdir:

$$U_{\text{bağlı}} = TS. \quad (4.2)$$

Entropiya sistemin xaotiklik, nizamsızlıqla ölçüsüdür. Belə ki, istənilən fiziki maddənin entropiyası onun temperaturunun artması zamanı hissəciklərin istilik rəqslərinin xaotikliyinə güclənməsi hesabına həmişə artır. Entropiya həmçinin, maddələrin müxtəlif destruksiya proseslərinin gedişi zamanı artır (ərimə, buxarlanma, kristalların həll olması zamanı və s.). Entropiya mütləq sıfır temperaturda düzgün kristallarda (ideal nizamlı) sıfıra bərabərdir.

Sərbəst enerji G (Gibbs enerjisi və ya Gibbs sərbəst enerjisi) sis-

temin entalpiyasının mexaniki olmayan işə çevrilə bilən hissəsidir:

$$G = H - U_{\text{bağlı}} = H - TS. \quad (4.3)$$

G – kəmiyyəti termodinamikada mühüm rol oynayır. Sabit temperatur və təzyiq şəraitində proses nəticəsində sərbəst enerjinin dəyişməsi

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (4.4)$$

prosesin öz-özünə *getməsinin* mümkünlüyünü xarakterizə edir: əgər $\Delta G < 0$ -sa, proses öz-özünə gedə bilər, əgər $\Delta G > 0$ -sa, gedə bilməz. Kimyəvi tarazlıq şəraitində

$$\Delta G = \sum G_{\text{məhsul}} - \sum G_{\text{başl.maddə}} = 0. \quad (4.5)$$

H və G – kəmiyyətlərinin vahidi – Coul, S – kəmiyyətinin isə vahidi $C \cdot K^{-1}$ -dir. Bunların hamısı maddənin miqdarı ilə mütənasib olan ekstensiv kəmiyyətlərdir. Kimya praktikasında adətən maddənin 1 mol miqdarına aid olan xüsusi termodinamik kəmiyyətlərdən istifadə olunur. Bu halda H və G -nin vahidi – $C \cdot mol^{-1}$, S -in vahidi – $C \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ -dir.

Standart hal və standart termodinamik funksiyalar. Bütün termodinamik funksiyalar şəraitdən (sistemin temperatur və təzyiqindən) və maddənin halından (bərk, maye, həll olmuş və s.) asılıdır. Hesablama nöqtəsi kimi termodinamik funksiyaların ölçülməsi zamanı *standart şərait* ($T=298 \text{ K}$, $p=1 \text{ atm}$) və maddələrin *standart halı* tətbiq edilir: bərk maddələr üçün – təmiz kristalların yüksək davamlı modifikasiyası; mayələr üçün – təmiz maye; qazlar üçün – 1 atm. parsial təzyiqli ideal qaz; həll olan maddələr üçün – 1 M qatılıqlı ideal məhlul.

Aydınır ki, axırıncı iki halda standart hal hipotetik xarakterə malikdir (məsələn, 1 M qatılıqlı istənilən real məhlul ideal məhluldan kəskin fərqlənir).

Standart halda və standart şəraitdə maddələr üçün termodinamik funksiyalar (standart termodinamik funksiyalar) uyğun olaraq yuxarısında «0» indeksli simvollarla ifadə olunur: H^0 , G^0 , S^0 . Qeyd edək ki, entalpiya H mahiyyətə daxili enerji ilə analoji olduğu üçün onun mütləq qiymətini ölçmək qeyri-mümkündür.

Buna görə bəsit maddələr üçün H^0 -ın qiyməti ümumi qəbul edilmiş qaydaya uyğun olaraq sifra bərabər qəbul edilir. Əgər standart şərait kimi yuxarıda göstəriləndən fərqli şərait seçilərsə, onda aydındır ki, termodinamiki funksiyaların standart qiymətləri dəyişəcək. Beləliklə, onlar temperatur və təzyiqdən asılıdır.

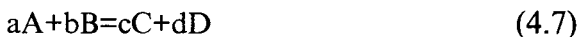
Qeyri-standart hal üçün termodinamiki funksiyalar. Biz yalnız A komponentinin sərbəst enerjisinin G_A onun qatılığından [A] asılılığını nəzərdən keçiririk. İdeal məhlullar üçün

$$G_A = G_A^0 + nRT \ln[A]. \quad (4.6)$$

Real məhlullar üçün G_A -nın [A]-dan asılılığı (4.6) bərabərliyinə tabe olmur (bax. fəsil 5).

4.1.2. Kimyəvi tarazlıq

Tarazlıq halında kimyəvi sistemdə $\Delta G=0$ [bax. (4.5) bərabərliyinə]. Nümunə olaraq



reaksiyasını nəzərdən keçirək.

Bu reaksiya üçün (4.5) ifadəsini tətbiq etsək və (4.6)-dan G -kəmiyyətini əvəz etsək, alırıq

$$\Delta G = (G_C + G_D) - (G_A + G_B) = (G_C^0 + cRT \ln[C] + G_D^0 + dRT \ln[D]) - (G_A^0 + aRT \ln[A] + G_B^0 + bRT \ln[B]) = 0 \quad (4.8)$$

və ya toplananları qruplaşdırdıqdan sonra

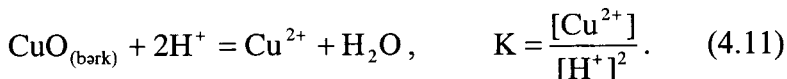
$$(G_C^0 + G_D^0) - (G_A^0 + G_B^0) = \Delta G^0 = -RT \ln \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (4.9)$$

Belə ki, ΔG^0 -sabit kəmiyyət olduğundan, (4.9) ifadəsinin sağ tərəfində natural loqarifiməli ifadə də sabit kəmiyyətdir. Bu kəmiyyət K ilə işarə olunur və *tarazlıq sabiti* adlanır:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b}. \quad (4.10)$$

Bu sabit kəmiyyət ancaq temperatur və təzyiqdən, məhlulda gədən reaksiyalar üçün isə həmçinin həlledicinin təbiətindən asılıdır (söhbət yalnız ideal sistemlərdən gedir!).

Bir çox hallarda kimyəvi proseslərdə standart halda olan maddələrin iştirakı tətbiq edilir: bərk maddələr; təmiz mayelər (o cümlədən əgər məhlul kifayət qədər duru olarsa, həlledicini belə hesab etmək olar), 1 atm. təzyiqli qazlar. Aydındır ki belə maddələr üçün $G=G^0$ və tarazlıq sabitinin ifadəsinə uyğun hədd daxil olmur. Məsələn:



Tarazlıq sabitinin (4.10) ifadəsi kimyanın fundamental qanunlarından biri olan kütlələrin təsiri qanununun riyazi formuludur. O belə ifadə olunur: *ideal sistemlər üçün kimyəvi tarazlıq halında qüvvət üstü kəmiyyət uyğun stexiometrik əmsal olmaqla reaksiya məhsullarının qatılıqlarının hasilinin başlanğıc maddələrin qatılıqlarının hasilinə olan nisbəti verilən şəraitdə (temperatur, təzyiq və həlledici) sabit kəmiyyətdir.*

Kütlələrin təsiri qanununun belə formulu yalnız ideal sistemlər üçün doğrudur. Belə ki, bir neçə modifikasiyalardan sonra (bax. fəsil 5) o real sistemlər üçün də doğru olur.

Tarazlıq sabitinin qiyməti kimyəvi reaksiyanın istiqamətini və getmə dərinliyini müəyyən etməyə imkan verir. Əgər $K>1$ -sə reaksiyanın düzünə istiqamətdə, əgər $K<1$ -sə əksinə getməsinə müvafiqdir. Tarazlıq sabiti kəmiyyəti (4.4)-ə uyğun olaraq entalpiya və entropiyanın daxil olduğu aşağıdakı formaya malikdir:

$$\ln K = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}. \quad (4.12)$$

Bu mənada reaksiyanın düzünə istiqamətdə getməsi ($K>1$, $\ln K>0$) proses nəticəsində istiliyin ayrılmasına ($\Delta H^0<0$) və sistemin nizamsızlıq dərəcəsinin artmasına ($\Delta S^0>0$) səbəb olur.

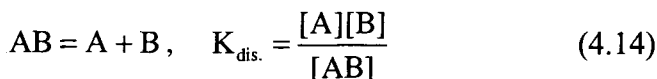
Yuxarıda qeyd olunduğu kimi tarazlıq sabiti temperaturdan asılıdır. Bu asılılıq formasını (4.12) bərabərliyini T-yə görə diffe-

rensiillamaqla almaq olar (hesab edək ki, ilkin yaxınlaşmada ΔH^0 və ΔS^0 temperaturdan asılı deyil):

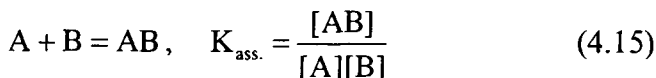
$$\frac{\partial \ln K}{\partial T} = \frac{\Delta H^0}{RT^2}. \quad (4.13)$$

Bələliklə, K – kəmiyyəti temperaturun artması ilə ekzotermiki proseslər üçün azalır ($\Delta H^0 < 0$), endotermiki proseslər üçün isə artır ($\Delta H^0 > 0$).

Qeyd etmək lazımdır ki, tarazlıq sabitinin ifadəsi (və kəmiyyəti!) kimyəvi tənliyin yazılış formasını müəyyən edir. Məsələn, məhlulda A , B və AB hissəcikləri arasında tarazlığı dissosiasiya

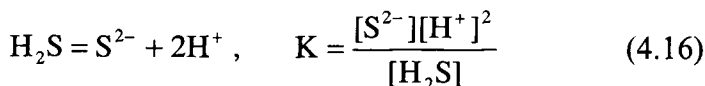


və ya assosiasiya

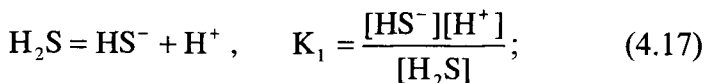


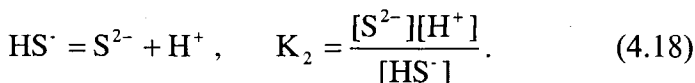
tənliyi kimi yazmaq olar. Aydındır ki, $K_{\text{ass.}} = 1/K_{\text{dis.}}$.

Həmçinin qeyd etmək lazımdır ki, kimyəvi tənliyin yazılışını prosesin real mexanizmini yox (ümumilikdə axırıncı termodinamikanın kompetensiyasına daxil deyil), yalnız hissəciklərin tarazlıqda iştirak miqdarları arasında stexiometrik nisbəti əks etdirir. Məsələn,



tənliyi real prosesə uyğun deyil – həqiqətdə H_2S -in dissosiasiyası zamanı protonun ayrılması ardıcılıqla baş verir:



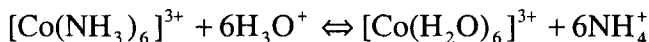


Lakin, tarazlıq sabitinin (4.16) yazılış formasının tam qanuna uyğun olduğunu $K = K_1 \cdot K_2$ -dən görmək çətin deyil. Hissəciklərin ardıcıl birləşməsi və ya ayrılması üçün yazılmış tarazlıq sabiti – *mərhələli*, bir neçə hissəciyin birləşməsi (ayrılması) üçün yazılmış tarazlıq sabiti – *ümumi* tarazlıq sabiti adlanır.

Verilən nümunələr göstərir ki, tarazlıq sabitinin istifadəsi zamanı uyğun tənliyin yazılış formasını dəqiq göstərmək və ümumi qəbul edilmiş qaydalara ciddi riayət etmək tələb olunur. Məsələn, bir qayda olaraq turşu-əsas tarazlığının (protonun keçid tarazlığı, bölmə 6.1) dissosiasiya prosesi kimi, kompleksmələgəlmə tarazlığının isə (bölmə 6.2) əksinə – assosiasiya prosesi kimi yazılması qəbul edilmişdir. Bundan başqa çoxəsaslı turşuların dissosiasiyası üçün yalnız mərhələli tarazlıq sabitindən istifadə edilməsi qəbul edilmişdir, kompleksmələgəlmə tarazlığı üçün isə həm mərhələli, həm də ümumi tarazlıq sabitindən istifadə etmək olar. Bu halda 6-cı fəslin kimyəvi tarazlığın xüsusi tiplərinin izahına həsr olunmuş bölmələrində ətraflı məlumat veriləcək.

4.2. Reaksiyanın sürəti

Kimya praktikasında reaksiya sürətinin kifayət qədər olmaması nəticəsində proseslərdə həqiqi tarazlığın yaranmasının qeyri-mümkünlüyü (hətta $\Delta G < 0$ və tarazlıq sabiti yüksək olsa belə) nadir hal deyil. Bir çox kimyəvi reaksiyalarda tarazlığın yaranmasına saniyənin mində bir hissəsi qədər vaxt sərf olunursa, xüsusi hallarda tarazlığın yaranmasına saatlarla, günlərlə, aylarla və hətta illərlə vaxt sərf olunur. Belə ki, məsələn, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$ kompleksi sulu məhlullarda mövcud ola bilir və ondan kimyəvi analizdə istifadə etmək olar. Ona görə ki,



reaksiyası üçün $\lg K_{\text{taraz}} \cong 25$ və bu reaksiyada tarazlıq bir neçə günə yaranır. Bu mənada verilmiş metodla (əsasən kimyəvi metodla) maddənin müəyyən edilməsi və ya təyinində bu və ya digər reaksiyadan analizdə istifadə etmək üçün prosesin sürət göstəricilərini bilmək lazımdır. Bu təkcə verilən kimyəvi reaksiyanın analitik praktikada prinsipcə tətbiqinin mümkünlüyünün izahı üçün yox, həmçinin reaksiya qarışığında bu və ya digər aralıq məhsulların əmələ gəlməsinin, əlavə proseslərin getməsinin mümkünlüyünü qiymətləndirmək üçün də vacibdir.

Kimyəvi reaksiyanın sürətinə təsir edən amillər. Kimyəvi reaksiyanın sürəti bir çox amillərdən asılıdır: reaksiyaya daxil olan maddələrin təbiətindən və qatılığından, həlledicinin təbiətindən, temperaturdan, təzyiqdən, məhlulun ion qüvvəsindən, katalizatorun iştirakından, qabın ölçü və formasından, reaksiyanın komponentləri ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilən bu və ya digər qarışıqların iştirakından və s. Analitik kimyada istifadə olunan reaksiyaları nəzərdən keçirərkən reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığının, temperaturun təsirini və katalizatorun iştirakını xüsusi qeyd etmək lazımdır. Qeyri-sulu məhlulların öyrənilməsi zamanı kimyəvi prosesin sürətinə təsir edən amil kimi çox vaxt həlledicinin təbiətini öyrənmək tələb olunur (xüsusilə, ekstraksiya və xromatografiya metodlarının istifadəsi zamanı).

Xatırlayaq ki, istənilən kimyəvi reaksiyanın sürəti (sabit həcmdə gedən)



zamandan asılı olaraq maddələrin qatılığının dəyişməsinə bərabərdir:

$$v = \frac{dc_D}{dt} = -\frac{dc_A}{dt}.$$

Reaksiya sürətinin qatılıqdan asılılığını əks etdirən tənlik *kinetik* tənlik adlanır. Bunu ümumi halda aşağıdakı kimi yazmaq olar

$$v = kC_A^m C_B^n,$$

burada, k – reaksiyanın sürət sabiti; c_A və c_B – reaksiyaya daxil olan maddələrin molyar qatılıqlarıdır.

Qüvvət göstəriciləri m və n uyğun olaraq reaksiyanın A və B maddələrinə görə tərtibi, $(m+n)$ cəmi isə reaksiyanın tərtibi adlanır. Reaksiyanın tərtibi həm tam, həm də kəsr ədəd ola bilər. Eyni elementar kimyəvi aktların təkrarlanmasından ibarət olan reaksiyalar bir qayda olaraq ikinci tərtibə, az sayda birinci, daha az sayda üçüncü tərtibə malik olurlar. Kinetik tənliyin mürəkkəbliyi (reaksiyaların kəsr və ya dəyişkən tərtibi) reaksiyaların real mexanizminin mürəkkəbliyini göstərir. Belə ki, reaksiya həqiqətdə bir neçə (və ya çoxlu sayda) elementar mərhələlərdən keçir.

Prosesin elementar mərhələləri müxtəlif, bəzən kəskin fərqlənən sürətlərlə gedə bilər. Bu zaman prosesin ümumi sürəti limitlənmiş sürət mərhələsi adlanan ən zəif sürətli mərhələyə görə müəyyən edilir.

Elementar reaksiyalarda iştirak edən hissəciklərin sayı reaksiyanın molekulyarlığını müəyyən edir. Adətən elementar mərhələlər bimolekulyar, az halda monomolekulyar, daha az halda trimolekulyar olurlar.

Reaksiyanın sürət sabiti – k reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığından asılı deyil. Bu A və B -nin qatılıqları 1 M olduqda, reaksiyanın sürətinə bərabərdir. Reaksiyanın sürət sabitindən başqa prosesin sürəti reaksiyaya daxil olan maddələrin yarımpəyirilmə müddəti – $\tau_{1/2}$ ilə xarakterizə olunur. Analitik kimyada ən çox iki- və ya birtərtibli reaksiyalardan istifadə olunur. Əgər təyin olunan komponent – A , reagent isə – R olarsa, onda reaksiya



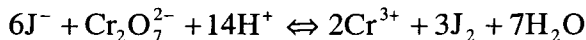
A və R -in eyni qatılığında ikitərtibli olacaq (bu halda sürət sabitinin k_2 vahidi $\text{M}^{-1}\cdot\text{san}^{-1}$); əgər reagent artıq götürülsə (bu hal kimyəvi analizdə tez-tez olur), onda reaksiya formal birtərtibli olur (k_1 sabitinin vahidi san^{-1} olacaq).

Reaksiyanın sürət sabiti və yarımpəyirilmə müddəti arasında asılılıq var: birtərtibli reaksiyalar üçün $k_1 = 1/\tau_{1/2} \cdot \ln 2$, ikitərtibli reaksi-

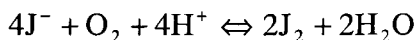
yalar üçün $k_2 = \frac{1}{c_0 \tau_{1/2}}$, burudu, c_0 – reaksiyaya daxil olan mad-

dənin başlangıç qatılığıdır.

Beləliklə, *reaksiyaya daxil olan maddələrin qatılığı* həlledici amil hesab edilir və analizdə istifadə olunan reaksiyaların sürətini nəzərdən keçirərkən hər şeydən öncə onu öyrənmək lazımdır. Bir neçə nümunələr göstərək. Titrimetrik metodda zəif sürətlə gedən



reaksiya tez-tez tətbiq olunur. Bu reaksiyanın sürətini artırmaq üçün yodid ionunun artıq miqdarından istifadə olunur. Titrantın və titrlənən komponentin qatılığı az olduqda (məsələn, oksidləşmə-reduksiya titrləməsi zamanı ekvivalent nöqtəsinin yaxınlığında) reaksiyanın sürəti böyük olmur və maddələrin tam reaksiyaya daxil olması üçün yavaş titrləmə tələb olunur. Həmçinin işçi məhlulların saxlanılması zamanı da reaksiyaya daxil olan maddələrin reaksiya sürətinə təsirini bilmək lazımdır. Belə ki, yodid məhlullarının saxlanılması zamanı onun havanın oksigeni ilə oksidləşməsi baş verir:



Bu məhlulda oksidləşmə prosesini zəiflətmək üçün hidrogen ionunun qatılığını azaldırlar.

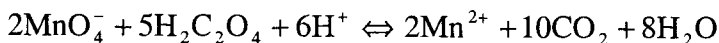
Prosesin sürətinə təsir edən ikinci amil *temperaturdur*. Vant-Hoff qanununa görə temperaturun hər 10 °C artması zamanı reaksiya sürəti 2 – 4 dəfə artır. Əslində sürət sabiti temperaturun funksiyasıdır:

$$k = Ae^{\frac{E}{RT}},$$

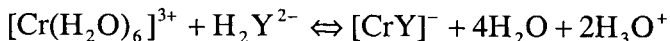
burada, A – sterik faktor; E – ehtimal olunan aktivləşmə enerjisi; R – qaz sabitidir.

Qeyd edək ki, tarazlıq sabiti az dərəcədə temperaturdan asılıdır. Belə ki, temperaturun dəyişməsi ilə həm düzünə, həm də əksinə gedən reaksiyanın sürət sabiti dəyişir. Prosesləri sürətləndirmək və ya zəiflətmək üçün temperaturun dəyişməsindən istifadə

olunur. Məsələn,



oksalat turşusunun permanqanatla titrlənməsi 60 – 70 °C-də aparılır. Belə ki, otaq temperaturunda bu reaksiyanın sürəti titrimetrik metodla komponentlərin təyini üçün kifayət etmir. Həmçinin



reaksiyası da qızdırılmaqla aparılır. Burada Y – etilendiamintetraasetatdır, $\tau_{1/2} \cong 50$ saat.

Xüsusi hallarda prosesi zəiflətmək və ya dayandırmaq üçün kəskin soyudulma tətbiq edilir.

Yüksək dəqiq təyinat tələb olunduqda, əgər kimyəvi analizin əsasını təşkil edən reaksiyanın sürəti temperaturdan güclü asılı olarsa, onda reaksiyaya daxil olan maddə məhlullarını və reaksiya qarışığını termostatlaşdırmaq lazımdır. Analiz prosesində mümkün olan temperatur dəyişikliyi əvvəlcədən *reaksiyanın temperatur əmsalını* (və ya temperatur 10 °C artdıqda reaksiyanın sürətinin artmasını)

$$\alpha(T) = \frac{v(T+10^0)}{v(T)}.$$

formulu ilə hesablamaqla bəzi hallarda xətanı qiymətləndirmək mümkündür.

Analitik kimyada reaksiyanın sürətini dəyişmək üçün həmçinin *katalizatorlar* (reaksiyanın sürətini kəskin artıran, lakin kimyəvi reaksiyanın gedişində sərf olunmayan maddələr) da tətbiq edilir. Məsələn, yodid ionu serium(IV) və arsen(III) arasında gedən reaksiyanı sürətləndirmək üçün; qurğuşun ionu bir çox maddələrin persulfatlarının oksidləşməsini sürətləndirmək üçün istifadə olunur. Oksalat turşusunun permanqanatla oksidləşmə reaksiyasında reaksiya məhsullarından biri olan manqan(II) ionu katalizator roluna malikdir. Bu reaksiya *avtokatalitik* reaksiya tipinə aiddir.

Reaksiya qarışığında katalizatorun iştirakı mənfi rola da ma-

lik ola bilər. Permanınatın işi məhlulunun saxlanması zamanı $MnO(OH)_2$ -nin əmələ gəlməsinə şərait yaratmamaq və bu birləşməni reaksiya mühitindən kənar etmək tələb olunur. Belə ki, bu maddə aşağıdakı parçalanma reaksiyasına katalizatorluq edir:

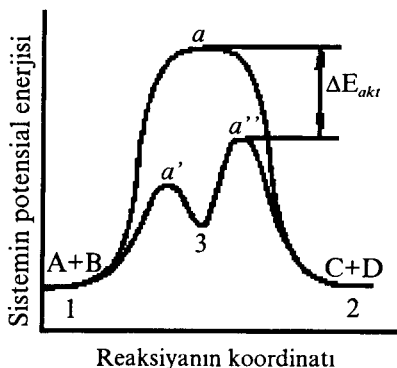


Xüsusilə kinetiki analiz metodlarında katalitik reaksiyalardan daha çox istifadə olunur (bax. fəsil 9).

Reaksiyaya daxil olan maddələrlə katalizatorun qarşılıqlı təsiri reaksiyanın yolunu, prosesin mexanizmini dəyişir. Katalizatorun iştirakı ilə reaksiya sürətinin dəyişməsi adətən aktivləşmə enerjisinin azalması ilə əlaqədardır (şəkil 4.1). Katalizatorla aralıq kompleksin əmələ gəlməsinin aktivləşmə enerjisi katalizator iştirak etmədən reaksiya məhsullarının əmələ gəlməsinin aktivləşmə enerjisindən azdır.

Analitik kimyaçı katalizatorun komponentlərlə hansı aralıq reaksiya qabiliyyətli birləşmələr əmələ gətirdiyini bilməlidir. Bu prosesi istiqamətləndirməyə və analizi kifayət qədər tez, düzgün, yaxşı təkrarlıqla aparmağa imkan verən şəraiti seçməyə kömək edir.

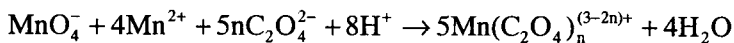
Əksər proseslər, həmçinin kimya praktikasında əvvəllərdən və geniş istifadə olunan katalitik reaksiyalar üçün katalizatorun təsir mexanizmi tam öyrənilməmişdir. Nümunə kimi oksalat turşusunun permanganatla avtokatalitik oksidləşmə prosesini nəzərdən keçirək. Bir neçə tədqiqatçılar hesab edirlər ki, bu reaksiyada $Mn(II)$ ionunun yüksək



Şəkil 4.1. Reaksiyanın katalizator iştirakında və katalizatorsuz getmə sxemi:

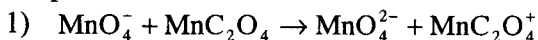
1 – A və B reaksiyanın başlanğıc komponentləri; 2 – C və D reaksiyanın son məhsulları; 3 – katalizatorun reaksiyanın komponenti ilə əmələ gətirdiyi aralıq birləşmə; 1a2 – katalizatorsuz reaksiyanın yolu; 1a'3a'2 – katalizator iştirakı ilə reaksiyanın yolu

reaksiya qabiliyyətli aralıq kompleksləri əmələ gələ bilər:

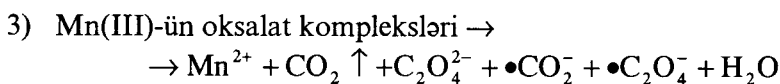
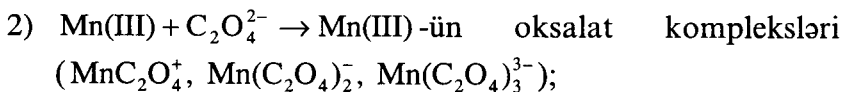
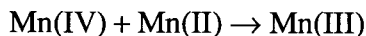
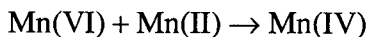


burada, $n = 1 - 3$.

Bu prosesi mərhələlərlə təsvir edə bilərik:



Bu mərhələdə manqanın oksidləşmə dərəcəsinin dəyişməsi tez baş verir



Bütün mərhələlər öz növbəsində Mn(VI), Mn(IV), Mn(III), Mn(III)-ün oksalat kompleksləri, karboksil və oksalat radikalları və s. kimi aralıq məhsulların iştirakı ilə əlaqədar olan çoxlu sayda elementar aktlardan ibarətdir.

Qatılıq, temperatur, katalizatorun iştirakından başqa reaksiyanın sürətinə təsir edən digər amillər də mövcuddur: həlledicinin təbiəti, ion qüvvəsi və s.

Sürətli və ləng reaksiyalar. Kimyəvi reaksiyalar şərti olaraq sürətli ($\tau_{1/2} < 10$ san) və ləng ($\tau_{1/2} > 10$ san) reaksiyalara ayrılır. Reaksiya sürətinə tələb seçilmiş analiz metodu (bu tələb, məsələn, titrimetrik və kinetiki metodlarda müxtəlifdir), lazımi ekspresslik, analizin dəqiqliyi və s. ilə şərtlənir.

Əsas kimyəvi təyinat metodlarının əsasını təşkil edən reaksiyaların əksəriyyəti yüksək sürətə malik və adətən yalnız ionların diffuziya sürəti ilə məhdudlanan ion-ion qarşılıqlı təsir reaksiyalarına aiddir. Molekul-molekul və molekul-ion qarşılıqlı təsiri ilə gedən reaksiyalar daha ləng hesab edilir.

Praktiki olaraq bütün turşu-əsas reaksiyaları yüksək sürətə malikdirlər: H^+ və OH^- ionları arasındakı reaksiya, H^+ və OH^-

ionları ilə turşu-əsas indiqaatorlarının qarşılıqlı təsiri və s. Turşu-əsas qarşılıqlı təsiri reaksiyalarından fərqli olaraq oksidləşmə-reduksiya və kompleksəmələgəlmə reaksiyalarının sürəti geniş intervalda dəyişir (cədvəl 4.1).

C ə d v ə l 4.1. Reaksiyaların sürəti

Reaksiyaya daxil olan komponentlər	$k, M^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$
$H^+ + OH^-$	$1,3 \cdot 10^{11}$
$H^+ + \text{fenol qırmızısı}$	$3 \cdot 10^{11}$
$OH^- + \text{fenolftalein}$	$1 \cdot 10^9$
$OH^- + \text{krezol qırmızısı}$	$4 \cdot 10^9$
$CH_3COO^- + H_2O$	$5 \cdot 10^{10}$
$[Cu(H_2O)_4]^{2+} + \text{EDTA}$	$5 \cdot 10^{11}$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + F^-$	$4 \cdot 10^3$
$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + Cl^-$	9
$[Mn(H_2O)_6]^{2+} + CN^-$	$3 \cdot 10^{-2}$
$[Cr(H_2O)_6]^{3+} + CN^-$	$3 \cdot 10^{-6}$
$[Fe(CN)_6]^{3-} + e(\text{aq})$	$3 \cdot 10^9$
$H_2O_2 + Cr_2O_7^{2-}$	$5 \cdot 10^2$
$Cr^{3+} + [Co(NH_3)_6]^{3+}$	$8 \cdot 10^{-5}$

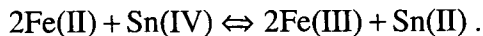
Kompleksəmələgəlmə və oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının sürətlərindəki müxtəliflik bu reaksiyaların mexanizmlərinin çoxşəkilliliyi – çox vaxt çoxmərhələlilik, çoxlu sayda aralıq məhsulların əmələ gəlməsi, ionların koordinasiya sferasının tələb olunan dəyişikliyi, çoxlu sayda kimyəvi rabitələrin qırılması və əmələ gəlməsi – ilə izah olunur.

Liqandların əvəzolunma sürətinə görə komplekslər *labil* və *inert* komplekslərə ayrılır. Reaksiyaya daxil olan komponentlərin tarazlıq qatılığı 0,1 M və 20 – 25 °C olduqda, bir liqandın digər liqandla əvəz olunması zamanı tarazlıq 1 dəqiqədən az müddətə yaranarsa, belə kompleks birləşmələr şərti olaraq *labil* komplekslərə, tarazlığın yaranmasına 1 dəqiqədən çox vaxt sərf olunarsa,

belə kompleks birləşmələr inert komplekslərə aid edilir. Kompleks birləşmələrin labilliyi və ya inertliyi kompleksəmələgətiricinin elektron quruluşu ilə təyin olunur. Belə ki, Cr(III), Co(III), platin metalı ionlarının kompleks birləşmələri inertdir. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarında prosesin sürəti qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin təbiəti və hər şeydən öncə elektron keçidinin mexanizmi ilə təyin olunur. Oksidləşmiş və ya reduksiya olunmuş forma yalnız elektronların sayı ilə fərqlənərsə, belə reaksiyalar sürətli gedir. Bu zaman, əgər hər bir oksidləşmə-reduksiya cütündə eyni sayda elektron keçərsə, belə reaksiyalar *komplementar*,



müxtəlif sayda elektron keçərsə, *qeyri-komplementar* reaksiyalar adlanır

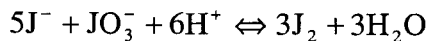


Qeyri-komplementar reaksiyaların sürəti komplementar reaksiyaların sürətindən az olur. Belə ki, bu hal daha mürəkkəb mexanizmlə, çoxmərhələliliklə, aralıq birləşmələrin əmələ gəlməsi ilə müşahidə olunur. Redoks cütün iştirakı ilə oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları zəif gedir. Bu zaman elektronların keçidi atom və ya atomlar qrupu ilə baş verir və onların yenidən qruplaşması ilə müşahidə olunur. Məsələn, permanqanat və bixromat ionlarının iştirakı ilə gedən reaksiyalar. Reaksiya $\text{ClO}_4^-/\text{Cl}^-$ ($E^\circ = 1,34 \text{ V}$) redoks cütünün iştirakı ilə praktiki olaraq getmir, belə ki, ClO_4^- oksid ionunun daxili davamlı sferasını dağıtmaq lazım olduğuna görə reaksiyanın sürəti həddindən çox aşağıdır.

Reaksiyaların mexanizmləri. Kimyəvi reaksiyanın kinetikasını nəzərdən keçirərkən vacib məsələlərdən biri reaksiyanın mexanizminin araşdırılmasıdır. Reaksiyaların mexanizminin tam izahı üçün: 1) reaksiyanın ayrıca mərhələlərini aşkar etmək və onların tarazlığını öyrənmək; 2) aralıq məhsulları xarakterizə etmək və onların yaşama müddətini qiymətləndirmək; 3) komponentlərin keçid halını izah etmək (tərkib, həndəsi quruluş, solvatlaşma və

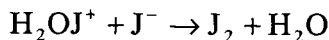
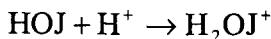
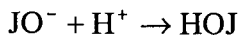
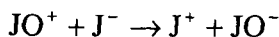
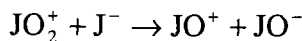
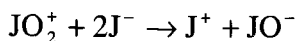
energetik xarakteristikaları bilərək); 4) əvvəlki və ondan sonrakı hər bir keçid halı prosesini izah etmək (əsas və həyəcanlanmış halın energetik səviyyələrini bilərək) lazımdır. Yalnız ən sadə sistem üçün mexanizm haqqında belə təsəvvür əldə etmək olar.

Hətta ən «sadə» reaksiyalar belə çox mürəkkəbdir. Bunu analitik kimyada geniş istifadə olunan



reaksiya nümunəsində göstərmək olar.

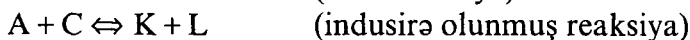
Müəyyən edilmişdir ki, bu reaksiya aşağıdakı mərhələlərdən ibarətdir:



Prosesin kinetik tənliyi

$$v = k[\text{J}^-]^{3/5}[\text{H}^+]^{9/5}[\text{JO}_3^-]^{9/5}.$$

Analiz praktikasında tez-tez qarşılaşdığımız *indusirə olunmuş* reaksiyaları nisbətən ətraflı nəzərdən keçirək. Əgər A və C arasındakı reaksiya verilən şəraitdə getmirsə və ya çox zəif gedirsə, hesab edirlər ki, A-maddəsi B maddəsi ilə qarşılıqlı təsirdə olur, A və C arasında gedən reaksiyanı *indusirə* edir:



Hər iki prosesdə iştirak edən A maddəsi – *aktor*, A və C arasındakı reaksiyaya səbəb olan B maddəsi – *induktor*, induktorun təsirini qəbul edən C maddəsi – *akseptor* adlanır. Qeyd edək ki, in-

duktor ilkin reaksiyada hökmən iştirak edir və müəyyən qədər s ə r f o l u n u r. Bu induktorun katalizatorndan, indusirə olunmuş reaksiyaların isə katalitik reaksiyalardan fərqli cəhətlərindən biridir.

İndusirə olunmuş *zəncirvari* və *qoşulmuş* reaksiyaları fərqləndirirlər. Xarakteristika üçün *induksiya faktorundan* istifadə edirlər və onu iki üsulla ifadə etmək olar:

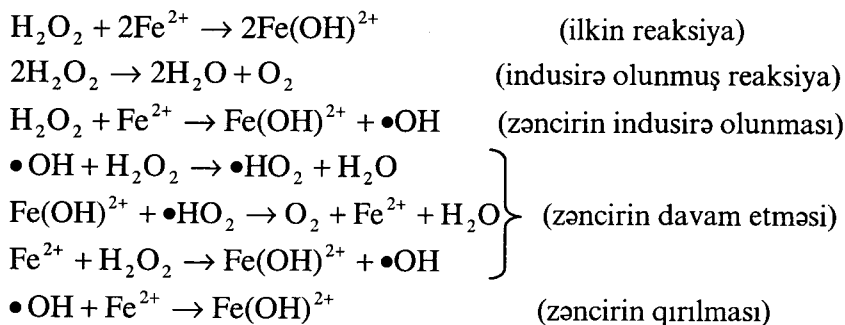
$$F_i = \frac{\text{indusirə olunmuş reaksiyada ekvivalent miqdar}}{\text{ilkin reaksiyada ekvivalent miqdar}}$$

və ya

$$F_i = \frac{\text{akseptorun sərf olunma sürəti}}{\text{induktorun sərf olunma sürəti}}.$$

Əgər $F_i \gg 1$ -sə, onda reaksiya – indusirə olunmuş *zəncirvari*, əgər $F_i \cong 0,1 - 1,2$ -sə, onda indusirə olunmuş *qoşulmuş* reaksiya-dır.

Məsələn, hidrogen peroksidin parçalanması indusirə olunmuş *zəncirvari* reaksiyadır:

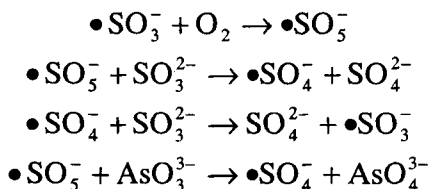


Arsenit ionunun havanın oksigeni ilə oksidləşməsi indusirə olunmuş *qoşulmuş* reaksiyadır



Bu halda O_2 –aktor; SO_3^{2-} və AsO_3^{3-} ionları uyğun olaraq induktor və akseptordur. Reaksiyanın aralıq mərhələləri $\bullet\text{SO}_3^-$, $\bullet\text{SO}_5^-$, $\bullet\text{SO}_4^-$ ra-

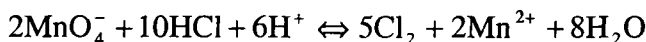
dikallarının iştirakı ilə gedir.



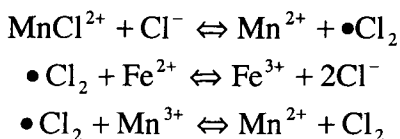
Kimyəvi analizdə indusirə olunmuş reaksiyaların getməsinin mümkünlüyünü bilməyin vacibliyinə aid nümunə göstərək. Titrimetrik metodla dəmirin(II) təyini üçün Fe^{2+} ionunun turş mühitdə permanqatla oksidləşməsi reaksiyasından tez-tez istifadə olunur:



Bu halda xlorid ionunun indusirə olunmuş qoşulmuş reaksiya ilə oksidləşməsi gedə bilər:



İndusirə olunmuş reaksiya Mn(III) ionunun əmələ gəlməsi mərhələsindən keçir. Sonra aşağıdakı reaksiyalar gedir:



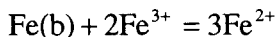
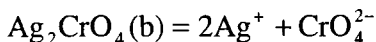
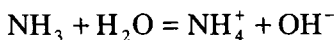
Mn(III) ionu ilə kompleks birləşmə əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik olan maddələr (məsələn, fosfat-, borat ionları) Mn(III)/Mn(II) sisteminin potensialını azaldır və xlorid ionunun oksidləşməsinin qarşısını alır. Qeyd edək ki, xlorid ionunun oksidləşməsi dəmirin(II) təyini zamanı səhv nəticəyə səbəb ola bilər.

Analitik kimyada kinetikanın bir neçə ümumi aspektlərini araşdırmaqlı kimyəvi reaksiyaların və hər şeydən öncə maddələrin kimyəvi metodlarla müəyyən edilməsi və təyininin əsasını təşkil edən reaksiyaların əsas kinetikasını nəzərdən keçirdik. Eyni zamanda nə az, nə çox vacib olan ayırma və təyinat metodlarından tez-tez istifadə olunan başqa proseslərin (həllolma, kristallaşma, buxarəmələgəlmə və s.) kinetiki göstəriciləri və ekstraksiya, xromatoqrafiya, elektrokimya və s. metodlarının əsasını təş-

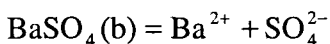
kil edən bu və ya digər proseslərin kinetikasi haqqında uyğun fəsilərdə izahat veriləcək.

Suallar

1. Fiziki-kimyəvi proses nəticəsində sistemin a) entalpiyasının b) entropiyasının c) sərbəst enerjisinin dəyişməsi nəyi xarakterizə edir?
2. Göstərilən proseslərin gedişi zamanı sistemin entropiyası necə dəyişər (artar, azalar): a) iki mayenin qarışması b) qazın mayədə həllolması c) polimerləşmə? Nəyə görə bəsit maddələr üçün S° və G° kəmiyyətləri H° -dan fərqli olaraq sıfıra bərabər deyil?
3. Hansı məhlullar ideal məhlullar adlanır? Hansı şəraitdə real məhlulları təxminən ideal hesab etmək olar?
4. İdeal sistemlər üçün kütlələrin təsiri qanununu ifadə edin.
5. Sulu məhlulda göstərilən reaksiyalar üçün tarazlıq sabitinin ifadəsini yazın:

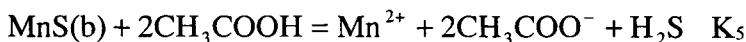
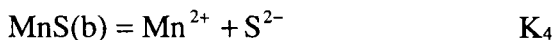
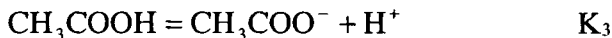


6. Temperaturun dəyişməsi zamanı tarazlıq sabitinin dəyişmə xarakteri nədən asılıdır?
7. BaSO_4 -ün həllolması endotermiki prosesdir.



Temperatur artdıqda tarazlıq sabitinin qiyməti necə dəyişər?

8. Kimyəvi tarazlıqda olan sistemləri nəzərdən keçirək



K_5 tarazlıq sabiti kəmiyyətini K_1 – K_4 -lə ifadə edin.

9. Kimyəvi reaksiyanın sürətinin xarakteristikası və müqayisəsi üçün hansı kəmiyyətlərdən istifadə etmək lazımdır?
10. Kimyəvi analizdə sürətli və ləng reaksiyaların tətbiqinə aid misallar göstərin.
11. Komponentin müəyyən edilməsi və ya təyininin əsasını təşkil edən reaksiyanın sürətini artırmaq (və ya azaltmaq) üçün hansı amilləri dəyişmək olar?
12. Analiz metodunun əsasını təşkil edən reaksiyanın mexanizmi haqqında məlumat analitik kimyaçıya nə üçün lazımdır?
13. İndusirə olunmuş reaksiyalara misallar göstərin. Sistemin komponentlərinin rolunu müəyyən edin.
14. İndusirə olunmuş qoşulmuş və indusirə olunmuş zəncirvari reaksiyalar nə ilə fərqlənir?

Fəsil 5. Real sistemlərdə kimyəvi tarazlıq

Termodinamikanın fundamental qanunları ideal sistemlərdə, o cümlədən ideal məhlullarda tarazlığı izah edir. Bu izah üçün riyazi aparat kifayət qədər sadə, universal və yaxşı işlənmişdir (bax. bölmə 4.1). Hazırda analitik kimyaçıların məşğul olduqları real sistemlər bir qayda olaraq termodinamiki xassələrinə görə ideal sistemlərdən kəskin fərqlənir. Lakin bu riyazi aparatı real kimyəvi sistemləri izah etmək üçün modifikasiya etmək olar.

5.1. Real sistemlərdə tarazlığa təsir edən amillər

Real sistemlərdə tarazlığa təsir göstərən amilləri iki əsas qrupa ayırmaq olar: elektrostatik və kimyəvi qarşılıqlı təsir. Bunlar arasındakı sərhəd müəyyən mənada şərtidir: məsələn, həllolan hissəciklərin həlledici molekulları ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanan solvatlaşma effektləri adətən qismən elektrostatik, qismən kimyəvi təbiətə malik olurlar.

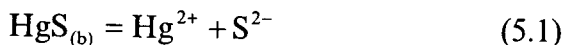
Elektrostatik qarşılıqlı təsir. Bura aiddir (qarşılıqlı təsir enerjisinin azalması sırasında): ionlar arasında Kulon qarşılıqlı təsiri; polyar molekulların iştirakı ilə ion-dipol və dipol-dipol qarşılıqlı təsiri; məhlulda iştirak edən bütün hissəciklər arasında van-der-vaals qarşılıqlı təsiri.

Aydındır ki, elektrostatik qarşılıqlı təsirin enerjisi qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin təbiətindən asılıdır: $E_{AA} \neq E_{BB} \neq E_{AB}$. Xatırlayaq ki, ideal məhlullar üçün $E_{AA} = E_{BB} = E_{AB}$ (bax. bölmə 4.1). Beləliklə, elektrostatik qarşılıqlı təsirin olması ideal məhlulların xassələrindən kənaraçıxmaya səbəb olur. Belə məhlullarda tarazlıq ümumi halda ideal sistemlər üçün doğru olan kütlələrin təsiri qanununun ifadəsi ilə [bax. (4.10) tənliyinə] izah olunmur.

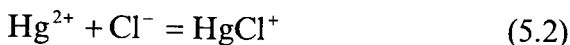
Neytral molekullar üçün elektrostatik qarşılıqlı təsir qüvvəsi

kifayət qədər kiçikdir və yalnız kiçik məsafələrdə mövcud olur. Buna görə də qeyri-elektrolit məhlullarının xassələrinin ideal məhlulların xassələrindən kənaraçıxması yalnız yüksək qatılıqlarda əhəmiyyətli dərəcədə olur. Əksinə, ionlar arasındakı qarşılıqlı təsir son dərəcə güclüdür və uzaq məsafələrdə də mövcuddur. Buna görə elektrolit məhlulları üçün ideal məhlulların xassələrindən kənaraçıxma çox güclü ifadə olunur və hətta çox duru məhlullarda da mövcuddur.

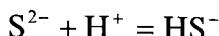
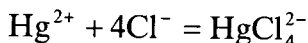
Kimyəvi qarşılıqlı təsir. Mürəkkəb kimyəvi sistemlərdə eyni bir hissəciklər eyni bir zamanda müxtəlif tarazlıqlarda iştirak edir. Məsələn, HgS-in doymuş sulu məhlulunda HCl-un iştirakında Hg^{2+} və S^{2-} ionlarının təsiri ilə çoxlu tarazlıqlar mövcuddur: heterogen



və homogen



.....



Mürəkkəb kimyəvi sistemləri izah edərkən adətən hər hansı bir tarazlığı ayırırlar [məsələn, (5.1)] və onu əsas, qalanlarını isə [(5.2) – (5.3)] əlavə hesab edirlər. Bu zaman əlavə tarazlıqların əsas tarazlığa göstərdiyi miqdarı təsir nəzərdən keçirilir. Bu son dərəcə mürəkkəb kimyəvi sistemləri kifayət qədər sadə və birmənalı izah etməyə imkan verir. O cümlədən hər bir ayrıca tarazlığı ətraflı öyrənmək çətindir və ya ümumiyyətlə qeyri-mümkündür. Bu cür yaxınlaşmanın digər üstünlüyü həm kimyəvi, həm də elektrostatik effektlərin eyni bir aspektdən izah edilə bilməsidir (bax. bölmə 5.3 – 5.5).

5.2. Solvatlaşma effektləri

Həllədici molekulları ilə həll olan maddə hissəcikləri arasındakı qarşılıqlı təsir nəticəsində yaranan effektlər solvatlaşma effektləri adlanır. Onlar qismən elektrostatik (fiziki və ya qeyri-spesifik solvatlaşma), qismən kimyəvi (kimyəvi və ya spesifik solvatlaşma) təbiətə malik olurlar. Beləliklə, mahiyyətə məhluldakı qarşılıqlı təsir yuxarıda nəzərdən keçirilən iki əsas tipə ayrılır. Lakin məhlulda istənilən tarazlığın izahı zamanı solvatlaşma qarşılıqlı təsirlərinin nəzərə alınmasının vacibliyi ilə əlaqədar olaraq biz onların hər birini qısaca olaraq ayrılıqda nəzərdən keçirəcəyik.

Solvatlaşma effektinin təbiəti həm həllədici, həm də həll olan hissəciklərin təbiəti ilə əlaqədar olur. Adətən həllədiciləri aşağıdakı qruplara bölürlər.

1. Tərkibində mütəhərrik protonlar, koordinasiya rabitələri əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik olan donör atomlar saxlamayan qeyri-polyar və az polyar həllədicilər (karbohidrogenlər və onların halogenli törəmələri – benzol, heksan, karbon 4-xlorid və s.). Belə həllədicilərdə yalnız zəif və qısa təsir edən van-der-vaals qüvvələri ilə şərtlənən fiziki solvatlaşma mümkündür.

2. Tərkibində donör atomlar saxlayan, lakin mütəhərrik protonlar saxlamayan polyar həllədicilər: ketonlar (aseton, metilizobutilketon), sadə efirlər (dioksan), üçlü aminlər (piridin).

3. Tərkibində həm donör atomlar, həm də mütəhərrik protonlar saxlayan polyar həllədicilər (su, spirtlər, karbon turşuları, birli və ikili aminlər və s.).

Axırındakı iki həllədicilər sinfində həm fiziki, həm də kimyəvi solvatlaşma baş verə bilər. Fiziki solvatlaşma əsasən dissosiasiya etməmiş molekul, həmçinin koordinasiya rabitə əmələ gətməyə kifayət qədər meyilli olmayan ionlar üçün müşahidə olunur (bir çox anionlar, əksər qələvi və qələvi-torpaq metal kationları – Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Ba^{2+} , üzvi ionlar). Birinci halda solvatlaşma van-der-vaals və dipol-dipol, ikinci halda isə ion-dipol qarşılıqlı təsiri

ilə şərtlənir.

Kimyəvi solvatlaşma həlledici molekulları ilə həll olan maddə hissəcikləri arasında koordinasiya əlaqələrinin əmələ gəlməsi ilə şərtlənir. O əksər keçid metal kationları və bəzi digər metal kationları üçün xarakterikdir. Məsələn, belə kationlar suda stexiometrik tərkibli akvakomplekslər əmələ gətirir: $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, $\text{Be}(\text{H}_2\text{O})_4^{2+}$ və s.

Əgər həlledici və ya həll olan maddə tərkibində mütəhərrik protonlar saxlayırsa, onda solvatlaşma zamanı kimyəvi qarşılıqlı təsir daha dərin, yəni qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər arasında proton keçidinə qədər baş verə bilər. Belə proseslər turşu-əsas (protolitik) reaksiyaları adlandırılır. Onlar bölmə 6.1-də ətraflı nəzərdən keçiriləcək.

Solvatlaşma həmişə həlledici molekullarının nizamlılıq dərəcəsinin dəyişməsi ilə müşahidə olunur. Buna görə də solvatlaşmanı nəzərdən keçirərkən təkcə entalpiya deyil, həm də entropiya faktorunu öyrənmək lazımdır. Qeyri-polyar və az polyar həlledicilər üçün həm təmiz həlledicilərdə, həm də məhlullarda molekulların nizamlılığı azdır. Belə həlledicilər üçün solvatlaşmanın entropiya effektləri adətən əhəmiyyət kəsb etmir. Əksinə, hidrogen rabitələrinin əmələ gəlməsi hesabına (su, spirt, karbon turşuları) assosiasiya qabiliyyətinə malik polyar həlledici molekulları üçün nizamlılıq dərəcəsi son dərəcə əhəmiyyətlidir. Həll olan maddənin daxil edilməsi həm həlledicinin əlavə nizamlanmasına (bu halda həlledicinin entropiyası azalır), həm də onun quruluşlarının qismən dağılmasına (həlledicinin entropiyası artır) səbəb ola bilər. Belə ki, kiçik ölçülü ionlar (xüsusilə, çoxyüklü) – Li^+ , Na^+ , Be^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{3+} , Ce^{3+} , F^- – suya nizamlasdırıcı, azyüklü, böyük ölçülü ionlar isə – K^+ , Cs^+ , NH_4^+ , Cl^- , Br^- , I^- , NO_3^- , ClO_4^- – quruluş dağıdıcı təsir göstərir. Entropiya faktorlarının rolu çox vacibdir. Həmçinin bu faktor bir qayda olaraq reaksiyaya daxil olan hissəciklərin solvat təbəqələrinin yenidən yaranması ilə müşahidə olunan, məhlulda kompleksmələgəlmə prosesləri (bölmə 6.2) zamanı da qismən lazım olur.

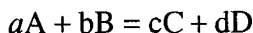
5.3. Elektrostatik qarşılıqlı təsirin nəzərə alınması. Aktivlik əmsali

İdeal sistemlərdən fərqli olaraq real sistemlərdə elektrostatik qarşılıqlı təsirin olması kənarçıxmalara səbəb olur. *Aktivlik metodu* adlanan üsulun köməyi ilə elektrostatik faktorların təsirini nəzərə almaq olar. Onun mahiyyəti ondan ibarətdir ki, reaksiyaya daxil olan hissəciklərin qatılığı [A] ilə yanaşı aktivlik a_A anlayışından istifadə olunur. Aktivliyin miqdarı qiymətini elə seçirlər ki, sərbəst enerji üçün funksional asılılığın forması [bax. (4.6) tənliyinə] real məhlullar üçün də saxlanılsın:

$$G_A = G_A^0 + nRT \ln a_A. \quad (5.4)$$

Beləliklə, *aktivlik* komponentin ideal məhlullarda malik olduğu termodinamiki xassələrə verilmiş real məhlulda da malik ola bildiyi qatılığıdır. O qatılıq vahidi ilə ifadə olunur (mol/l).

(5.4) ifadəsini



reaksiyasına tətbiq etməklə və bölmə 4.1.2-də yazılanlara analoji əməliyyatlar aparmaqla alarıq:

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}. \quad (5.5)$$

Bu nisbət (4.10)-da olduğu kimi kütlələrin təsiri qanununun ifadəsidir. Lakin (4.10)-dan fərqli olaraq o istənilən kimyəvi sistemlərə (həm ideal, həm də real) tətbiq olunur. Ümumi halda kütlələrin təsiri qanunu belə ifadə olunur: *kimyəvi tarazlıq halında qüvvətüstü kəmiyyət uyğun stexiometrik əmsal olmaqla reaksiya məhsullarının aktivlikləri hasilinin başlanğıc maddələrin aktivlikləri hasilinə olan nisbəti verilmiş temperaturda, təzyiqdə və verilmiş həlledicidə sabit kəmiyyətdir.*

Hissəciklərin aktivliyinin onların tarazlıq qatılıqlarına olan nisbəti

$$\gamma_A = a_A / [A] \quad (5.6)$$

aktivlik əmsalı adlanır. Elektrolit məhlullarında ionların aktivlik əmsalları sistemdə elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin ölçüsü kimi başa düşülə bilər. İdeal məhlullar üçün elektrostatik qarşılıqlı təsir nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir, aktivlik tarazlıq qatılığına bərabərdir və $\gamma = 1$.

Aktivlik əmsalının hesablanması və təyininin müxtəlif metodları mövcuddur. Belə ki, elektrolit məhlullarında elektrostatik qarşılıqlı təsir xüsusilə güclüdür və biz ionların aktivlik əmsallarının hesablanmasına xüsusi diqqət yetirəcəyik. O *ion qüvvəsi* I adlanan və aşağıdakı tənliklə hesablanan kəmiyyətdən asılıdır

$$I = 1/2 \sum [A_i] z_i^2, \quad (5.7)$$

burada, z_i – A_i ionunun yükü; \sum – məhlulda iştirak edən bütün ionların cəmidir.

Beləliklə, ion qüvvəsi məhluldakı bütün ionların elektrostatik təsirini nəzərə alır. O qatılıq vahidi ilə ifadə olunur və $1 - 1$ yüklü qüvvətli elektrolit məhlullarında qiymətə qatılığa bərabərdir.

Individual ionların aktivlik əmsallarını Debay-Hükkelin təqribi formuluna əsasən hesablamaq olar

$$\lg \gamma_i = -Az_i^2 \sqrt{I} \quad (I \leq 0,01 \text{ M}) \quad (5.8)$$

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} \quad (I = 0,01 - 0,1 \text{ M}), \quad (5.9)$$

burada, A və B temperaturdan və həlledicinin dielektrik nüfuzluğundan asılı olan sabitlərdir (298 K-də su üçün $A \sim 0,5$ və $B \sim 0,33$); a – ionların ölçüsünü nəzərə alan və solvatlaşmış ionların möhkəm sfera əmələ gətirdiyini ehtimal edərək onların bir-birinə orta yaxınlaşma məsafəsini xarakterizə edən empirik sabitdir. a -nın qiymətini ionun təbiətindən asılı olmayaraq təqribən sabit ($\sim 3 \text{ \AA}$) hesab etmək olar. Daha dəqiq hesablamalar üçün hər bir ion üçün a -nın öz qiymətindən istifadə etmək olar (cədvəl 5.1). Cədvəl 5.1-dən görünür ki, $I < 0,1 \text{ M}$ olduqda eyni yüklü, lakin müxtəlif

ölçülü ionların γ_i -lərinin qiyməti əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir. Buna görə də təqribi hesablamalar zamanı biryüklü ionlar üçün ionların ölçülərini nəzərə almayaraq γ_i -nin orta qiymətindən istifadə etmək olar. İon qüvvəsinin qiyməti daha yüksək olduqda aktivlik əmsalı ionların təbiətindən, sonra isə məhlulun ümumi tərkibindən asılı olmağa başlayır. Belə hallarda aktivlik əmsallarını tapmaq üçün sorğu kitabçalarında göstərilən konkret nəticələrdən istifadə etmək tələb olunur. Çox qatı məhlullarda ($I > 1 M$) ionların aktivlik əmsalları vahiddən böyük ola bilər. Bunun səbəblərindən biri ionların solvatlaşması nəticəsində həlledicinin kifayət qədər miqdarının əlaqələnməsidir. Buna görə də ionların qatılığı ehtimal olunan qiymətdən çox olur. $I = 0,1 - 0,5 M$ olduqda əksər hallarda Devis tənliyinə görə aparılan hesablamalar yaxşı nəticələr verir:

$$\lg \gamma_i = -\frac{Az_i^2 \sqrt{I}}{1 + aB\sqrt{I}} + CI, \quad (5.10)$$

burada, a və C – sabitlərdir (hər bir konkret elektrolit üçün empirik götürülür).

C ə d v ə l 5.1. 25 °C-də sulu məhlullarda ionların effektiv diametrləri və aktivlik əmsalları (Kilanda görə)

İonlar	a, A°	I-nin konkret qiymətlərində γ_i -nin qiymətləri				
		0,001	0,005	0,01	0,05	0,1
H_3O^+	9	0,967	0,933	0,914	0,86	0,83
$Li^+, C_6H_5COO^-$	6	0,965	0,929	0,907	0,84	0,80
$Na^+, JO_3^-, HSO_3^-, HCO_3^-, H_2PO_4^-, H_2AsO_4^-, CH_3COO^-$	4-4,5	0,964	0,928	0,902	0,82	0,78

OH ⁻ , F ⁻ , SCN ⁻ , HS ⁻ , ClO ₃ ⁻ , ClO ₄ ⁻ , BrO ₃ ⁻ , JO ₄ ⁻ , MnO ₄ ⁻	3,5	0,964	0,926	0,900	0,81	0,76
K ⁺ , Cl ⁻ , Br ⁻ , J ⁻ , CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , NO ₃ ⁻ , HCOO ⁻	3	0,964	0,925	0,899	0,80	0,76
Rb ⁺ , Cs ⁺ , Tl ⁺ , Ag ⁺ , NH ₄ ⁺	2,5	0,964	0,924	0,898	0,80	0,75
Mg ²⁺ , Be ²⁺	8	0,872	0,755	0,690	0,52	0,45
Ca ²⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Ni ²⁺ , Co ²⁺ , ftalat ionu	6	0,870	0,745	0,675	0,48	0,40
Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Cd ²⁺ , Hg ²⁺ , S ²⁻	5	0,868	0,744	0,670	0,46	0,38
Pb ²⁺ , CO ₃ ²⁻ , SO ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻	4,5	0,868	0,742	0,665	0,46	0,37
Hg ₂ ²⁺ , SO ₄ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , C ₂ O ₄ ²⁻ , HPO ₄ ²⁻	4,0	0,867	0,740	0,660	0,44	0,36
Al ³⁺ , Fe ³⁺ , Cr ³⁺ , La ³⁺ , Ce ³⁺	9	0,738	0,543	0,445	0,24	0,18
PO ₄ ³⁻ , Fe(CN) ₆ ³⁻	4	0,725	0,505	0,395	0,16	0,10
Tş ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Ce ⁴⁺ , Sn ⁴⁺	11	0,588	0,352	0,255	0,10	0,07
Fe(CN) ₆ ⁴⁻	5	0,571	0,310	0,201	0,05	0,02

Ayrıca ionların aktivlik əmsallarını təcrübi təyin etmək qeyri-mümkündür. Çünki tərkibində yalnız eyni növ ionlar saxlayan məhlul almaq mümkün deyil. Təcrübi yolla yalnız A_mB_n elektroliti ionlarının orta aktivlik əmsalını ölçmək olar. Orta aktivlik əmsalı Aⁿ⁺ və B^{m-} ionlarının aktivlik əmsalları ilə aşağıdakı şəkildə əlaqədardır:

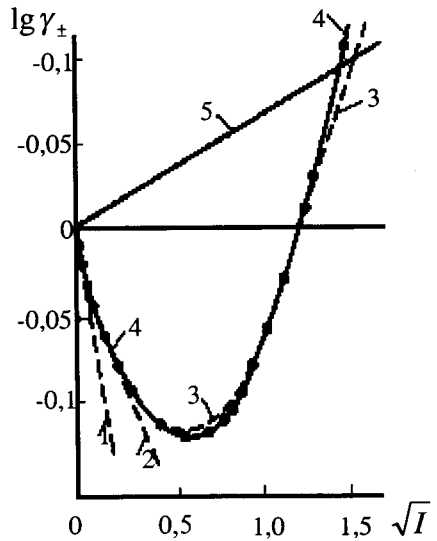
$$\gamma_{\pm} = \sqrt[m+n]{\gamma_A^m \gamma_B^n} \quad (5.11)$$

Bu formuldan (5.8), (5.9) və ya (5.10)-la birlikdə istifadə edərək elektrolitlərin orta aktivlik əmsalını hesablamaq olar. γ_{\pm} -nin müxtəlif formullarla hesablanmış qiymətlərinin təcrübi nəticələrlə müqayisəsi şəkil 5.1-də göstərilmişdir.

(5.8), (5.9), (5.10) formulları prinsipcə yüksək molekulların (qeyri-elektrolitlərin) aktivlik əmsallarının hesablanması üçün də tətbiq edilə bilər. Aydındır ki, bu halda $z_i = 0$. Bu qiyməti (5.8), (5.9) tənliklərində yerinə qoyduqda $\gamma_i = 1$ olur ($I \leq 0,1$ M olduqda). İon qüvvəsinin daha yüksək qiymətləri üçün (5.10) tənliyindən istifadə etmək lazımdır. Belə ki, $z_i = 0$ olduqda

$$\lg \gamma = CI \quad (5.12)$$

Bu halda C sabiti *duz əmsalı* adlanır. O qeyri-elektrolitin dielektrik nüfuzluğundan ϵ asılıdır. Dielektrik nüfuzluğu kiçik olan maddələr üçün (qazlar, şəkər, zülallar) $C > 0$ və $\gamma > 1$. Belə maddələr üçün «duzlaşma» effekti, yəni elektrolitlərin iştirakı zamanı onların suda həllolmasının azalması müşahidə olunur (bax. bölmə 6.4). Yüksək dielektrik nüfuzluğuna malik olan maddələr üçün (məsələn, HCN üçün $\epsilon = 111$) $C < 0$ və $\gamma < 1$.



Şəkil 5.1. Hesablanmış (1–3, 5) və təcrübi (4) orta aktivlik əmsalının ion qüvvəsindən asılılığı:

1 – 4 – elektrolit (HCl); 5 – qeyri-elektrolit (saxaroza). Hesablamaların aparıldığı ifadələr: 1 – (5.8); 2 – (5.9); $a = 5,3$; 3 – (5.10), $a = 4,3$, $C = 0,133$; 5 – (5.12), $C = 0,07$

5.4. Kimyəvi qarşılıqlı təsirin nəzərə alınması

Sistemin komponentləri eyni zamanda bir neçə tarazlıqda iştirak edə bilər. Xatırlayaq ki, bu halda adətən reaksiyalardan biri əsas, qalanları isə əlavə (rəqabət aparan) reaksiyalar kimi nəzərdən keçirilir. Əlavə reaksiyaların getməsi nəticəsində maddə (hissəciklər) bir neçə kimyəvi forma arasında paylanır. Tarazlıq halında ayrıca bir formanın qatılığı – *tarazlıq*, uyğun tarazlıq formalarının qatılıqlarının cəmi isə – *ümumi* qatılıq adlanır. Mürəkkəb tarazlıqların izahı üçün maddənin kimyəvi formalarının tarazlıq və ümumi qatılıqları ilə əlaqədar olan, balans tənliyi adlanan tənlik tətbiq edilir.

Material balansı tənliyi. İzolə olunmuş sistemdə verilmiş tip atomların sayı dəyişmir (kütlələrin saxlanması qanunu). Məsələn, Hg(II)-nin xlorid turşusundakı məhlulunda tərkibində civə atomu saxlayan bütün hissəciklərin ümumi qatılığı sabitdir

$$c_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}]. \quad (5.13)$$

Ümumi halda material balansı tənliyini yazarkən stexiometrik nisbətləri nəzərə almaq lazımdır. Məsələn, tərkibində CrO_4^{2-} , HCrO_4^- , H_2CrO_4 , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, HCr_2O_7^- formalarında Cr(VI) saxlayan məhlul üçün material balansı tənliyi aşağıdakı şəkildə olacaq (tərkibində 2 xrom atomu saxlayan $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ və HCr_2O_7^- hissəciklərinin qatılıqlarının əvvəlindəki stexiometrik əmsala 2 diqqət yetirin!):

$$c_{\text{Cr}} = [\text{CrO}_4^{2-}] + [\text{HCrO}_4^-] + [\text{H}_2\text{CrO}_4] + 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}] + 2[\text{HCr}_2\text{O}_7^-]$$

Elektroneytrallıq tənliyi. Qapalı sistemdə müsbət yüklərin ümumi miqdarı mənfi yüklərin ümumi miqdarına bərabərdir (yükün saxlanması qanunu):

$$\sum z_i [A_i] = 0, \quad (5.14)$$

burada, $[A_i]$ – i-ninci ionun tarazlıq qatılığı; z_i – ionun yükü (işarəsi nəzərə alınmaqla!), cəmləmə isə məhlulda iştirak edən bütün ionlara görə aparılır.

Məsələn, tərkibində Ca^{2+} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , H^+ və OH^- ionları saxlayan $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ -nin sulu məhlulu üçün elektroneytrallıq tənliyi aşağıdakı kimi olacaq:

$$2[\text{Ca}^{2+}] - [\text{HCO}_3^-] - 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{H}^+] - [\text{OH}^-] = 0$$

Həm material balansı tənliyi, həm də elektroneytrallıq tənliyi özlərində hissəciklərin qatılıqlarını (aktivliklərini yox) əks etdirir.

α -əmsal (molyar hissə). Əlavə reaksiyaların getmə dərinliyinin xarakteristikası kimi α -əmsal və ya molyar hissə adlanan kəmiyyətlərdən istifadə etmək olar. Molyar hissə əsas reaksiyada iştirak edən hissəciyin tarazlıq qatılığının $[A]$ uyğun ümumi qatılığa c_A nisbətində bərabərdir:

$$\alpha_A = [A]/c_A \quad (5.15)$$

α -əmsalın qiyməti 0-dan 1-ə qədər dəyişə bilər. Aydındır ki, əlavə reaksiyanın iştirakı olmadıqda $c_A = [A]$ və $\alpha_A = 1$. Bəzən hesablamalar üçün molyar hissənin tərs qiymətindən – əlavə reaksiya (rəqabətdə olan) əmsalı adlanan kəmiyyətdən $\alpha^1 = c_A/[A]$ istifadə etmək daha rahatdır.

HgS və HCl -un qarşılıqlı təsir nümunəsinə (bax. bölmə 5.1) uyğun olan α -əmsal üçün ifadəni aşağıdakı kimi yazmaq olar:

$$\alpha_{\text{Hg}^{2+}} = [\text{Hg}^{2+}]/c_{\text{Hg}} = [\text{Hg}^{2+}]/([\text{Hg}^{2+}] + [\text{HgCl}^+] + [\text{HgCl}_2] + [\text{HgCl}_3^-] + [\text{HgCl}_4^{2-}])$$

$$\alpha_{\text{S}^{2-}} = [\text{S}^{2-}]/c_{\text{S}} = [\text{S}^{2-}]/([\text{S}^{2-}] + [\text{HS}^-] + [\text{H}_2\text{S}])$$

Müəyyən kimyəvi formada olan atomun molyar hissəsini hesablayarkən stexiometrik nisbəti nəzərə almaq lazımdır. Məsələn, $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ hissəciyi şəklində xromun molyar hissəsi aşağıdakı kimi hesablanılır

$$\alpha_{\text{Cr}} = 2[\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}]/c_{\text{Cr}}$$

Beləliklə, aktivlik əmsalı (γ -əmsal) sistemdə elektrostatik qarşılıqlı təsir dərəcəsinin ölçüsüdür.

5.5. Termodinamik və qatılıq (real və şərti) tarazlıq sabitləri

Reaksiyaya daxil olan hissəciklərin aktivlikləri ilə ifadə olunan tarazlıq sabitinin qiyməti [bax. (5.5) tənliyinə],

$$K^0 = \frac{a_C^c a_D^d}{a_A^a a_B^b}$$

termodinamik tarazlıq sabiti adlanır. Həm ideal, həm də qeyri-ideal sistemlər üçün o yalnız temperatur, təzyiq və həlledicinin təbiətindən asılıdır (bölmə 5.3).

Hissəciklərin aktivlikləri əvəzinə onların qatılıqlarından istifadə edərək (5.5)-ə analoji olaraq ifadə yazaq

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} \quad (5.16)$$

və ya ümumi olaraq

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} \quad (5.17)$$

Bu kəmiyyətlər *qatılıq tarazlıq sabitləri* adlanır. Bu zaman K kəmiyyəti *real*, K' isə *şərti tarazlıq sabiti* adlanır.

Həm elektrostatik, həm də kimyəvi qarşılıqlı təsirlərin mövcud olduğu real sistemlər üçün qatılıq sabitinin qiyməti bir çox amillərdən asılıdır. (5.6) və (5.5) nisbətələrindən istifadə edərək K və K' -i K^0 -la əvəz edək:

$$K = \frac{[C]^c [D]^d}{[A]^a [B]^b} = \frac{(a_C^c / \gamma_C^c)(a_D^d / \gamma_D^d)}{(a_A^a / \gamma_A^a)(a_B^b / \gamma_B^b)} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d}, \quad (5.18)$$

$$K' = \frac{c_C^c c_D^d}{c_A^a c_B^b} = \frac{([C]^c / a_C^c)([D]^d / a_D^d)}{([A]^a / a_A^a)([B]^b / a_B^b)} = K \frac{a_A^a a_B^b}{a_C^c a_D^d} = K^0 \frac{\gamma_A^a \gamma_B^b a_A^a a_B^b}{\gamma_C^c \gamma_D^d a_C^c a_D^d} \quad (5.19)$$

(5.18) və (5.19) ifadələrindən görünür ki, K -nın qiyməti temperaturdan, təzyiqdən və həlledicinin təbiətindən (K^0 -ın qiymətinə təsir göstərir) və həmçinin məhlulun ion qüvvəsindən (γ -nın qiy-

mətinə təsir göstərir), K' isə bunlardan başqa əlavə reaksiyaların getmə dərinliyindən də (α -nın qiymətinə təsir edir) asılıdır. Beləliklə, real sabitlər elektrostatik qarşılıqlı təsirlərin, şərti sabitlər isə elektrostatik və kimyəvi qarşılıqlı təsirlərin cəminin nəzərə alındığı tarazlıq halını xarakterizə edir.

Hər üç tarazlıq sabitinin içrəsində termodinamik sabit daha az sayda amillərdən asılıdır və beləliklə, tarazlığın daha fundamental xarakteristikası hesab olunur. Buna görə də sorğu kitabçalarında məhz termodinamik sabitlər daha çox göstərilir. Lakin, analitik kimyaçı üçün qatılıq sabiti daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Belə ki, bu və ya digər şəraitdə real kimyəvi sistemlərin özünü necə aparması onunla müəyyən olunur. Qatılıq sabitini γ – və α – əmsallarının lazımi qiymətlərini təqribən hesablayaraq (5.18)-(5.19) formullarına əsasən termodinamik sabitdən hesablamaq olar. Belə hesablamaları apararkən aşağıdakı müddəaları bilmək lazımdır.

1) Əgər bütün əlavə reaksiyaların təsirini nəzərə almamaq olarsa, onda $\alpha = 1$ və $K' = K$. Yalnız elektrostatik qarşılıqlı təsiri nəzərə almaq lazımdır (γ -əmsalın hesablanması).

2) Əgər eyni zamanda elektrostatik qarşılıqlı təsiri nəzərə almamaq olarsa (məsələn, çox duru məhlullarda), onda $\gamma = 1$ və $K' = K = K^0$. Bu halda termodinamik sabitin cədvəl qiymətindən istifadə etmək olar.

3) Elektrostatik qarşılıqlı təsir bir qayda olaraq kimyəvi təsirdən daha zəifdir. K^0 və K -nın qiymətləri arasındakı fərqin 1 – 2 tərtibi aşması çox nadir hallarda baş verir, eyni zamanda K' K -dan 10 və daha çox tərtibdə fərqlənə bilər. Buna görə də çox vaxt $K \approx K^0$ hesab edərək elektrostatik qarşılıqlı təsiri nəzərə almırlar və yalnız α -əmsalların hesablanması ilə kifayətlənirlər (əgər bu lazımdırsa).

5.6. Kimyəvi sistemlərin tarazlıq tərkiblərinin hesablanmasına ümumi yanaşma

Tarazlıq şəraitində qarışıqın tərkibini hesablamaq üçün reaksiyaya daxil olan komponentlərin qatılıqları ilə öz aralarında əlaqədar olan həndəsi tənliklər sistemi yazmaq və həll etmək lazımdır. Ümumi halda belə sistem üç tip tənlikdən ibarət olur: 1) *tarazlıq sabitinin* ifadəsi; 2) *material balans*ı tənliyi; 3) *elektroneytrallıq* tənliyi.

Həm material balansı tənliyi, həm də elektroneytrallıq tənliyi özlərində hissəciklərin qatılıqlarını (aktivliklərini yox) əks etdirir. Buna görə də tənliklər sistemini həll etmək üçün ümumi halda ona tarazlıq qatılıq sabitinin ifadəsini daxil etmək lazımdır. Axırının hesablanması üçün reaksiyaya daxil olan hissəciklərin aktivlik əmsalları və molyar hissələri (əgər bu tələb olunursa) əvvəlcədən hesablanır.

Aktivlik əmsallarının hesablanma üsulları ilə biz artıq tanış olmuşuq. Verilmiş şəraitdə molyar hissənin hesablanmasına dair bir neçə vacib nümunələri nəzərdən keçirək.

Birəsaslı turşu HA məhlulunda A hissəcikləri üçün material balansı tənliyi aşağıdakı kimidir:

$$c_A = [\text{HA}] + [\text{A}^-],$$

dissosiasiyanın turşuluq sabitinin ifadəsi isə

$$K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

kimi yazılır. Bu tənlikdən $[\text{A}^-]$ -ni tapmaq və material balansı tənliyində yerinə yazaq:

$$c_A = [\text{HA}] + K_a[\text{HA}]/[\text{H}^+] = [\text{HA}](1 + K_a/[\text{H}^+]).$$

Buradan

$$[\text{A}^-] = c_A K_a / (K_a + [\text{H}^+]).$$

Analoji olaraq $[\text{A}^-]$ hissəcikləri üçün aşağıdakı ifadəni almaq olar:

$$[A^-] = c_A K_a / (K_a + [H^+]).$$

Uyğun molyar hissələri (5.15) formuluna görə hesablamaq olar

$$\alpha_{HA} = [HA]/c_A = [H^+] / (K_a + [H^+]), \quad (5.20)$$

$$\alpha_{A^-} = [A^-]/c_A = K_a / (K_a + [H^+]). \quad (5.21)$$

Qeyd edək ki, (5.20) – (5.21) tənliklərində məxrəc eyni olduğu üçün hesablamaların aparılması rahatdır.

Ümumi halda H_nA turşuları üçün material balansı tənliyi aşağıdakı kimi yazılır (sadəlik üçün hissəciklərin yükü nəzərə alınmamışdır):

$$c_A = [A] + [HA] + \dots + [H_iA] + \dots + [H_nA]. \quad (5.22)$$

Mərhələli turşuluq sabitinin ifadəsindən istifadə edərək

$$K_{a,i} = \frac{[H_{n-i-1}A][H^+]}{[H_{n-i}A]},$$

ayrı-ayrı formaların tarazlıq qatılıqlarını $[A]$ ilə ifadə edək:

$$[HA] = [A] \frac{[H^+]}{K_{a,n}}, \quad (5.23)$$

$$[H_2A] = [A] \frac{[H^+]^2}{K_{a,n} K_{a,n-1}}, \quad (5.24)$$

$$\dots \dots \dots$$

$$[H_nA] = [A] \frac{[H^+]^n}{K_{a,n} K_{a,n-1} \dots K_{a,1}}. \quad (5.25)$$

(5.23) – (5.25) ifadələrini material balansı tənliyində (5.22) yerinə yazaraq A forma üçün α -əmsalı alırıq:

$$\alpha_A = \frac{[A]}{c_A} = \frac{1}{1 + \frac{[H^+]}{K_{a,n}} + \frac{[H^+]^2}{K_{a,n} K_{a,n-1}} + \dots + \frac{[H^+]^n}{K_{a,n} K_{a,n-1} \dots K_{a,1}}} =$$

$$= \frac{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n}}{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n} + K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n-1} [H^+] + \dots + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + [H^+]^n}. \quad (5.26)$$

Analoji olaraq istənilən $H_m A$ forması üçün

$$\alpha_{H_m A} = \frac{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n-m} [H^+]^m}{K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n} + K_{a,1} K_{a,2} \dots K_{a,n-1} [H^+] + \dots + K_{a,1} [H^+]^{n-1} + [H^+]^n}. \quad (5.27)$$

Kompleksəmələgəlmə halında bütün komplekslərin tarazlıq qatılıqlarını və α -əmsallarını hesablamaq üçün β ilə işarə olunan ümumi davamlılıq sabitindən istifadə edirlər. Belə ki, ML_i kompleks hissəcikləri üçün aşağıdakıları yazmaq olar:

$$M + iL = ML_i, \quad \beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i}, \quad (5.28)$$

buradan

$$[ML_i] = \beta_i [M][L]^i. \quad (5.29)$$

M metalına görə material balansı tənliyi aşağıdakı kimi olacaq:

$$c_M = [M] + [ML] + \dots + [ML_n]. \quad (5.30)$$

(5.29)-u (5.30)-da nəzərə alaraq:

$$c_M = [M](1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n). \quad (5.31)$$

M ionu üçün α -əmsal aşağıdakı ifadəyə bərabərdir

$$\alpha_M = \frac{[M]}{c_M} = \frac{1}{1 + \beta_1 [L] + \beta_2 [L]^2 + \dots + \beta_n [L]^n} = \frac{1}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}. \quad (5.32)$$

Onda, kompleksin istənilən formaları üçün α -əmsal aşağıdakı ifadəyə bərabər olar

$$\alpha_{ML_m} = \frac{\beta_m [L]^m}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i [L]^i}. \quad (5.33)$$

Bu kimi sistemlərdə tarazlığın izahı üçün α -əmsalla yanaşı, həmçinin digər kəmiyyətdən – əmələgəlmə funksiyasından da istifadə edirlər. Turşu qalığı ilə əlaqələnmiş protonların sayının orta qiyməti və ya metal ionu ilə əlaqələnmiş liqandların sayının orta qiyməti *əmələgəlmə funksiyası* \bar{n} adlanır:

$$\bar{n}_{(H^+)} = \frac{[HA] + 2[H_2A] + \dots + n[H_nA]}{c_A} = \frac{c_H - [H^+]}{c_A}, \quad (5.34)$$

$$\bar{n}_{(L)} = \frac{[ML] + 2[ML_2] + \dots + n[ML_n]}{c_M} = \frac{c_L - [L]}{c_M} = \frac{\sum_{i=1}^n i\beta_i[L]^i}{1 + \sum_{i=1}^n \beta_i[L]^i}. \quad (5.35)$$

Aydındır ki,

$$\bar{n}_{(H^+)} = \alpha_{HA} + 2\alpha_{H_2A} + \dots + n\alpha_{H_nA},$$

$$\bar{n}_{(L)} = \alpha_{ML} + 2\alpha_{ML_2} + \dots + n\alpha_{ML_n}.$$

Əmələgəlmə funusiyası 0-dan n-ə qədər dəyişə bilər. Burada n bir turşu qalığına (metal ionuna) birləşə bilən protonların (liqandların) maksimum sayıdır. $n - \bar{n}$ -ə bərabər olan kəmiyyət *dissosiasiya funksiyası* adlanır.

Çox vaxt çoxlu sayda tənliklərin yazılması lazım olan çox mürəkkəb sistemlərlə qarşılaşılır. Onların həll edilməsi üçün çoxlu sayda proqramlar (EHM üçün) mövcuddur. Lakin praktikada bir çox hallarda bu və ya digər kimyəvi mümkün olan sadələşmələr aparmaq olar. Bunlar sistemi kifayət qədər sadələşdirir və EHM-in köməyi olmadan da məsələni həll etməyə imkan verir.

Nümunə. H₂S-in 0,1 M sulu məhlulunun pH-nı hesablayaq. $K_{a,1} = 1,0 \cdot 10^{-7}$, $K_{a,2} = 2,5 \cdot 10^{-13}$.

Məsələnin ciddi həlli aşağıdakı tənliklərdən istifadə etməyi tələb edir:

tarazlıq sabitləri



material balansı tənliyi

$$c_s = [\text{H}_2\text{S}] + [\text{HS}^-] + [\text{S}^{2-}];$$

elektroneytrallıq tənliyi

$$[\text{H}^+] = [\text{HS}^-] + 2[\text{S}^{2-}] + [\text{OH}^-].$$

Bu sistem $[\text{H}^+]$ -ə nəzərən dördüncü dərəcəli tənliyə gəlib çıxır. Bu tənliyi EHM-dən istifadə etmədən həll etmək qeyri-mümkündür. Lakin nəzərə alsaq ki, H_2S (turşu!) məhlulunda $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$ və bundan başqa $[\text{HS}^-] \ll [\text{H}_2\text{S}]$ (zəif turşu!) və $[\text{S}^{2-}] \ll [\text{HS}^-]$ (ardıcıl dissosiasiya sabitləri əhəmiyyətli dərəcədə fərqlənir!), onda tənliklər sistemi kəskin sadələşir. Bu halda H_2S -in dissosiasiyasının turşuluq sabitinin ifadəsi

$$K_{a,1} = \frac{[\text{H}^+][\text{HS}^-]}{[\text{H}_2\text{S}]},$$

material balansı tənliyi $c_s = [\text{H}_2\text{S}]$ formasında və elektroneytrallıq tənliyi $[\text{H}^+] = [\text{HS}^-]$ formasında olur. Buradan

$$[\text{H}^+] = \sqrt{K_{a,1}c_s} = 1,0 \cdot 10^{-4} \text{ M} \quad \text{və} \quad \text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 4,00.$$

Qeyd edək ki, H_2S -in qatılığı çox kiçik olarsa, onda suyun dissosiasiyası zamanı əmələ gələn H^+ ionlarının miqdarı H_2S -in dissosiasiyasından alınan H^+ ionlarının qatılığına yaxın olur. Bu halda $[\text{OH}^-] \ll [\text{H}^+]$ qəbul etmək olmaz.

5.7. Tarazlığın qrafiki izahı

Qrafiki şəkildə ifadə olunmuş ion tarazlığı daha əyanidir və müəyyən şəraitdə sistemin halının daha tez (baxmayaraq ki, he-sablama üsuluna nəzərən dəqiqliyi azdır) qiymətləndirməyə imkan verir. Tarazlığın qrafiki izahı üçün ən çox aşağıdakı asılılıqlardan istifadə edirlər:

paylayıcı diaqramlar (paylanma diaqramları) – sistemin

komponentlərinin molyar hissələrinin sistemin halına təsir edən parametrlərdən (turşu-əsas tarazlığı üçün pH, kompleksəmələgəlmə tarazlığı üçün liqandın qatılığının loqarifmi pL) asılılığı;

qatılıq-loqarifmik diaqramlar – komponentin tarazlıq qatılığının loqarifminin uyğun parametrdən asılılığı;

əmələgəlmə və dissosiasiya ayrılırları – əmələgəlmə və dissosiasiya funksiyaları üçün qurulmuş asılıqlar.

Müxtəlif sistemlər üçün göstərilən bütün tip diaqramlara nümunələr şəkil 5.2 – 5.8-də göstərilmişdir. Paylayıcı və qatılıq-loqarifmik diaqramların bəzi əsas xüsusiyyətlərini qısaca olaraq nəzərdən keçirək.

Paylayıcı diaqramlar (şəkil 5.2 – 5.4). Bu diaqramlar müəyyən kimyəvi formaları izah edən bir neçə əyridən ibarət olur. İki qonşu əyrinin kəsişmə nöqtəsinin vəziyyəti uyğun mərhələli dissosiasiya və ya kompleksəmələgəlmə sabitini təyin etməyə imkan verir. Məsələn, şəkil 5.2-də ayrılırların kəsişmə nöqtəsində $\alpha_{\text{HCOOH}} = \alpha_{\text{HCOO}^-}$ və beləliklə $[\text{HCOOH}] = [\text{HCOO}^-]$; dissosiasiya sabitinin ifadəsindən istifadə edərək alarıq

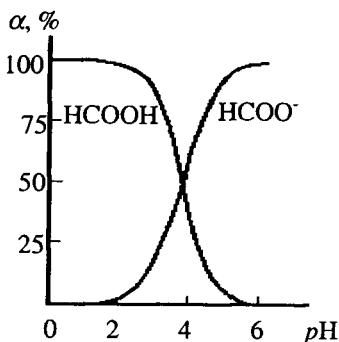
$$K_a = \frac{[\text{HCOO}^-][\text{H}^+]}{[\text{HCOOH}]} = [\text{H}^+] \quad \text{və} \quad \text{p}K_a = \text{pH}.$$

Aydındır ki, bu nəticə çoxəsaslı turşular üçün də doğrudur.

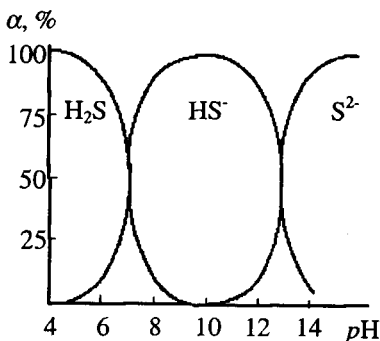
Paylayıcı diaqramlardan istifadə edərək verilmiş pH-da (pL) məhlulun tərkibini asanlıqla təyin etmək olar. Əgər ardıcıl dissosiasiya (kompleksəmələgəlmə) sabitləri 10^4 dəfədən az olmayaraq (yəni uyğun pK kəmiyyətləri 4 vahiddən az olmayaraq) fərqlənsə, onda belə birləşmələr üçün istənilən şəraitdə ikidən çox olmayan müxtəlif formalar (qalan formaların qatılıqları nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir) mövcuddur; bu zaman $\text{pH} = \text{p}K_a \pm 2$ intervalı daxilində praktiki olaraq yalnız bir forma mövcuddur (şəkil 5.3). Bu halda əmələgəlmə və dissosiasiya ayrılırlarında dəqiq ifadə olunan pillələr müşahidə edilir (şəkil 5.4). Əgər ardıcıl sabitlər 4 tərtibdən az fərqlənersə, onda məhlulda eyni zamanda ikidən çox forma mövcud ola bilər (şəkil 5.5, pL 2,5 –

4,5 sahəsi). Uyğun əyrilər əmələgəlmə və dissosiasiya pillələrinə malik olmur (şəkil 5.6). Aydınır ki, birəşanlı turşular üçün əmələgəlmə əyrisi $\alpha_{HA} - pH$ əyrisi ilə, dissosiasiya əyrisi isə $\alpha_A - pH$ əyrisi ilə üst-üstə düşəcək.

Paylayıcı diaqramları qurmaq üçün pH (pL)-ın müxtəlif qiymətlərində (5.27) və ya (5.33) formullarına əsasən bütün formaların molyar hissələrini hesablamaq və alınmış nöqtələri qrafikə daxil etmək lazımdır. Beləliklə, paylayıcı diaqramların qurulması kifayət qədər çətinliklərlə müşahidə oluna bilər. Bu çatışmamazlıqlar qatılıq-loqarifmik diaqramlarda aradan qaldırılır.



Şəkil 5.2. Qarışqa turşusunun paylanma diaqramı



Şəkil 5.3. Hidrogen sulfid turşusunun paylanma diaqramı

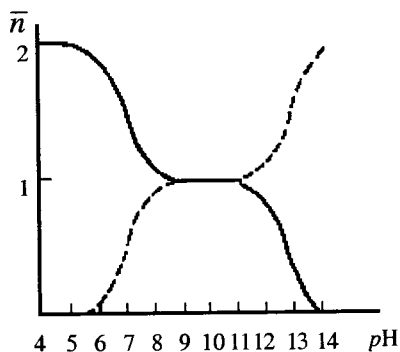
Qatılıq-loqarifmik diaqramlar. Birəşanlı turşuların nümunəsində hesablamaya qaçmayaraq belə diaqramların necə qurulduğunu göstərək. α_{A^-} və α_{HA} kəmiyyətlərini nəzərdən keçirək [(5.20) və (5.21) tənlikləri]:

$$\alpha_{A^-} = \frac{K_a}{K_a + [H^+]} \quad \text{və} \quad \alpha_{HA} = \frac{[H^+]}{K_a + [H^+]}$$

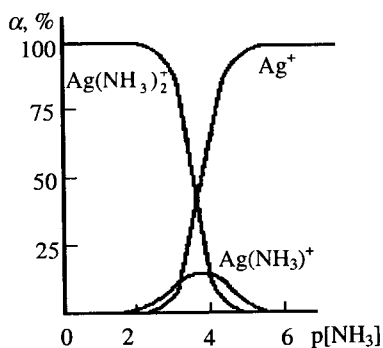
1. $[H^+] \gg K_a$ olduqda, $\alpha_{A^-} \approx K_a/[H^+]$, $\alpha_{HA} \approx 1$. Onda

$$\begin{aligned} \lg[A^-] &= \lg c_A + \lg \alpha_{A^-} \approx \lg c_A + \lg K_a - \lg [H^+] = \\ &= \lg c_A - pK_a + pH, \end{aligned}$$

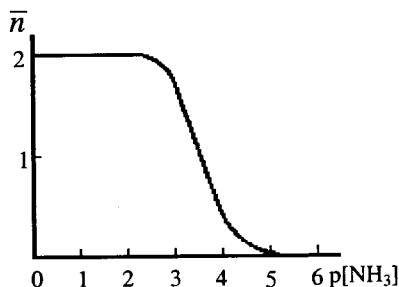
$$\lg[\text{HA}] \approx \lg c_A.$$



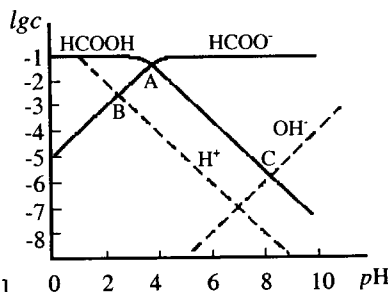
Şəkil 5.4. Hidrogensulfid turşusunun əmələgəlmə (bütöv xətt) və dissosiasiya (sınıq xətt) əyriləri



Şəkil 5.5. Gümüş amiakatın paylanma diaqramı



Şəkil 5.6. Gümüş amiakatın əmələgəlmə əyrisi



Şəkil 5.7. Qarışqa turşusunun qatılıq-loqarifmik diaqramı

$\lg[A^-]$ -nin pH-dan asılılığı meyl bucağının tangensi +1 olan düz xəttlə, $\lg[\text{HA}]$ -nın pH-dan asılılığı isə üfüqi xəttlə (meyl bucağının tangensi 0 olan) ifadə olunur.

2. $[\text{H}^+] \ll K_a$ olduqda, $\alpha_{A^-} \approx 1$, $\alpha_{\text{HA}} \approx [\text{H}^+]/K_a$. Onda

$$\lg[A^-] \approx \lg c_A,$$

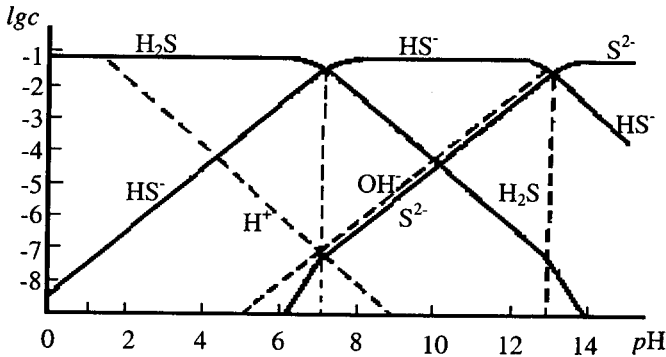
$$\begin{aligned} \lg[\text{HA}] &= \lg c_A + \lg \alpha_{\text{HA}} \approx \lg c_A + \lg[\text{H}^+] - \lg K_a = \\ &= \lg c_A + \text{p}K_a - \text{pH}. \end{aligned}$$

$\lg[\text{A}^-]$ -nin pH -dan asılılığı üfqi xəttlə (meyl bucağının tangensi 0 olan), $\lg[\text{HA}]$ -nın pH -dan asılılığı isə meyl bucağının tangensi -1 olan düz xəttlə ifadə olunur.

3. $\text{pH} = \text{p}K_a$ (bu nöqtə paylayıcı diaqramlarda olduğu kimi iki əyrinin kəsişmə nöqtəsi hesab edilir) $[\text{H}^+] = \text{p}K_a$ olduqda, $\alpha_{\text{A}^-} = \alpha_{\text{HA}} = 0,5$, $[\text{A}^-] = [\text{HA}] = c_A/2$ və $\lg[\text{A}^-] = \lg[\text{HA}] = \lg c_A - \lg 2 = \lg c_A - 0,3$.

Beləliklə, birəsaslı turşuların qatılıq-loqarifmik diaqramlarını qurmaq üçün ($\text{pH} = \text{p}K_a$, $\lg c = \lg c_A - 0,3$) koordinatlarına malik olan nöqtələri qrafikə daxil etmək (bu nöqtə xarakteristik nöqtə adlanır), bu nöqtələrdən keçən meyl bucağının tangensi $+1$ və -1 olan düz xətlər, sonra $\lg c_A$ məsafəsindən üfqi xətt çəkmək və bütün kəsikləri səlis xəttlə elə birləşdirmək lazımdır ki, onlar xarakteristik nöqtədə A kəsişsin (şəkil 5.7).

Analoji olaraq çoxəsaslı turşular üçün də qatılıq-loqarifmik



Şəkil 5.8. Hidrogen sulfid turşusunun qatılıq-loqarifmik diaqramı

diaqramlar qurmaq olar (şəkil 5.8).

Belə diaqramlar meyl bucağının tangensi 0, ± 1 , ± 2 , ... olan bir neçə düzxətli sahələrə malik olur. Qeyd edək ki, pilləli dissiyasiyasının sayı $n > 2$ olan turşular və kompleks formalar üçün qatılıq-loqarifmik diaqramları nadir hallarda qurulur. Belə ki, onlar kifayət qədər mürəkkəbdir və müşahidəni çətinləşdirirlər.

Paylayıcı diaqramlarda olduğu kimi qatılıq-loqarifmik diaqramlar da verilmiş pH-da bütün formaların tarazlıq qatılıqlarını tapmağa imkan verir. Paylayıcı diaqramlardan fərqli olaraq qatılıq-loqarifmik diaqramlar hətta üstünlük təşkil etməyən formaların kiçik qatılıqlarını da qiymətləndirməyə imkan verir. Eyni zamanda əsas formanın qatılığını onlara görə praktiki olaraq qiymətləndirmək qeyri-mümkündür. Beləliklə, diaqramların hər iki formaları bir-birini tamamlayır.

Əgər qatılıq-loqarofmik diaqrama məhz $\text{pH} = -\lg[\text{H}^+]$ (meyl bucağının tangensi -1 olan düz xətt) və $\text{pH} = 14 - \text{pH} = -\lg[\text{OH}^-]$ (meyl bucağının tangensi $+1$ olan düz xətt) düz xəttlərini daxil etsək, onda diaqramdan əlavə yararlı məlumatlar əldə etmək olar. Kəsişmə nöqtəsində B (bax. şəkil 5.7) $[\text{H}^+] = [\text{A}^-]$, beləliklə, bu nöqtənin absisi uyğun qatılıqlı turşu məhlulunun pH-nın qiymətinə uyğun gəlir. Analoji olaraq C nöqtəsində $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$, beləliklə, bu nöqtənin absisi bağlı əsas (məsələn, NaA formasında) məhlulunun pH-na uyğundur. Həqiqətən də NaA məhlulu üçün material balansı tənliyini

$$c_A = [\text{A}^-] + [\text{HA}]$$

və elektroneytrallıq tənliyini

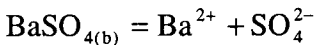
$$[\text{Na}^+] + [\text{H}^+] = [\text{A}^-] + [\text{OH}^-]$$

yazsaq və nəzərə alsaq ki, $[\text{Na}^+] = c_A$ və $[\text{H}^+] \ll [\text{OH}^-]$, onda $[\text{OH}^-] = [\text{HA}]$ münasibətini alarıq.

Diaqramların digər növləri də mövcuddur. Məsələn, kompleksmələgəlmənin izahı zamanı istifadə olunan pM–pH və oksidləşmə-reduksiya sistemləri üçün potensial – pH diaqramları.

Suallar

1. Real sistemlərdə kimyəvi tarazlığın vəziyyətinə hansı amillər təsir göstərir?
2. Aşağıdakı sistemlərdə baş verən kimyəvi tarazlıqların sxemlərini yazın: a) maqnezium sulfatın sulu məhlulu; b) karbon dioksidin sulu məhlulu; c) qarışıq turşusunun sulu məhlulu; d) kalsium oksalatın doymuş məhlulu
3. Aktivlik, aktivlik əmsalı nədir? Aktivlik əmsalı kəmiyyəti nəyi xarakterizə edir?
4. Sulu məhlullarda ion qüvvəsini hesablayın: a) 0,1 M HCl; b) 0,1 M H₂SO₄; c) 0,01 M MgSO₄+0,01 M Na₂SO₄.
5. Aktivlik əmsalının qiyməti hansı sərhədlər daxilində dəyişə bilər? Hansı hallarda o vahiddən böyük ola bilər?
6. Nəyə görə individual ionların aktivlik əmsallarını təcrübə olaraq tapmaq olmaz?
7. $I < 0,01$ M olduqda (5.8) və (5.12) formullarından istifadə edərkən aktivlik əmsalının orta qiymətini hesablamaq üçün formul çıxarın.
8. Aşağıdakı sistemlər üçün material balans tənliyini yazın: a) turşəng turşusunun sulu məhlulu; b) FeCl₃ və KSCN (FeSCN²⁺ ...Fe(SCN)₆³⁻) məhlulları qarışığı c) Al(III)-un qələvi məhlulu (bura Al(OH)₄⁻-yə qədər hidrosokomplekslərin əmələ gəlməsi daxildir).
9. Aşağıdakı tarazlıqların real sabitləri üçün ifadələr yazın:



məhlulun ion qüvvəsi artdıqda bu tarazlıqların real sabitlərinin qiyməti hansı istiqamətdə dəyişəcək?

10. Aşağıdakı sistemlər üçün elektroneytrallıq tənliyini yazın (mümkün sadələşmələri nəzərə alaraq): a) HCl-un qatı sulu məhlulu; b) HCl-un çox duru sulu məhlulu; c) CH₃COOH və CH₃COONa-un sulu məhlullarının qarışığı; d) CuSO₄ və NH₃-ün sulu məhlullarının qarışığı; e) FeCl₃ və KSCN məhlulları qarışığı.
11. Əgər qarışıq turşusunun əvəzinə daha qüvvətli və daha zəif turşu götürsək paylanma diaqramı (bax. şəkil 5.2) necə dəyişəcək?

- Üstünlük təşkil edən forma sahəsi, ayrılərin kəsişmə nöqtəsi yerini hansı istiqamətdə dəyişəcək?
12. Əgər hidrogen sulfid turşusunun yerinə ardıcıl dissosiasiya sabitləri az fərqlənən turşu (məsələn, turşəng turşusu) gətürsək diaqram (bax. şəkil 5.3) necə dəyişəcək?
 13. Diaqramdan istifadə edərək (şəkil 5.7) 0,1 M qarışqa turşusu məhlulunda; 0,1 M natrium formiat məhlulunda $[H^+]$, $[OH^-]$, $[HCOO^-]$ və $[HCOOH]$ -in qatılıqlarını tapın.
 14. Turşuların qatılıqlarının dəyişməsi zamanı paylanma (şəkil 5.2) və qatılıq-loqarifmik (şəkil 5.7) diaqramların forması necə dəyişəcək?
 15. 0,1 M HCOOH üçün qurulmuş qatılıq-loqarifmik diaqramdan (şəkil 5.7) istifadə edərək başqa qatılıqlı HCOOH məhlulunda pH-ı tapmaq olarmı? Əgər olarsa, 0,01 M HCOOH-in pH-nı tapın.

Fəsil 6. Analitik kimyada istifadə olunan kimyəvi reaksiyaların əsas tipləri

Analitik kimya nöqteyi-nəzərindən kimyəvi reaksiyanı aşağıdakı növlərə ayırmaq məqsədəuyğundur: 1) proton keçidi ilə – turşu-əsas reaksiyaları; 2) elektron keçidi ilə – oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları; 3) donor-akseptor əlaqəsi əmələ gətirməklə elektron cütünün keçidi ilə – kompleksəmələgəlmə reaksiyaları.

Hər bir reaksiya tipi üçün lazım olduqda daha ətraflı təsnifat aparmaq olar. Məsələn, turşu-əsas reaksiyası mühitində avtoprotoliz, oksidləşmə-reduksiya mühitində disproporsionlaşmanı ayırmaq olar. Kimyəvi analizdə həmişə kimyəvi reaksiyanın tipinə yox, bir neçə reaksiya tipini özündə cəmləşdirən prosesə baxmaq məqsədəuyğundur. Aqreqat halının dəyişməsi (çökmə, distillə, həllolma) və paylanma (ekstraksiya, xromatoqrafiya) belə proseslərdəndir.

Ayrıca kimyəvi analiz metodlarının əsasını təşkil edən hər bir reaksiya tipi xarakterik xüsusiyyətlərə malikdir. Hər bir tarazlıq tipinin xarakterik əlaməti kimyəvi metodlarla maddələrin təyini, müəyyən edilməsi və ayrılması ilə deyil, həmçinin kimyəvi əməliyyatlarla (məsələn, nümunənin həll edilməsi, ilkin ayrılma, analitik siqnalın ölçülməsi üçün əlverişli olan kimyəvi formaya keçirmə) müşaiət olunan fiziki-kimyəvi və fiziki analiz metodları üçün də əlverişlidir.

Bir neçə kimyəvi tarazlıq tipinin üzərində ətraflı dayanaq.

6.1. Turşu-əsas tarazlığı

Digər ionlardan hidrogen kationlarının kəskin fərqi və kimyanın əksər bölmələrində protonun iştirakı ilə baş verən reaksiyaların qeyri-adi xüsusiyyətlərini nəzərə alaraq turşu-əsas məhullarında tarazlıq ayrıca şəkildə öyrənilir. Turşu əsas çevrilmələrinin bir neçə nəzəri konsepsiyaları mövcuddur. Onlardan hər birinin üstün və çatışmayan cəhətləri vardır. Turşu və əsasların

ümumi nəzəriyyəsi yoxdur. Analitik kimyada əhəmiyyətli nəzəriyyə N. Brensted və T. Lourinin (1923) *protolitik nəzəriyyəsidir*. Bu nəzəriyyə məhlullarda, xüsusilə qeyri-sulu məhlullarda bütün prosesləri praktiki izah edir.

Turşu və əsasların ilk nəzəri konsepsiyası maddələrin məhlulda elektrolitik dissosiasiyasına əsaslanan *Arrenius nəzəriyyəsidir*. Arreniusə görə turşular sulu məhlulda dissosiasiya etdikdə H^+ ionları, əsaslar isə OH^- ionları əmələ gətirən maddələrdir. Nəzəriyyənin üstünlükləri (məsələn, sulu məhlulların pH-nı hesablamaq üçün sadə riyazi əlaqə) yox, çatışmamazlıqları üzərində dayanacaq: 1) məhlulda H^+ ionunun mövcudluğunu göstərmək olmur; 2) həlledicinin təsiri nəzərə alınmır; 3) qeyri-sulu məhlullar üçün hesablamalar düzgün nəticə vermir.

Brensted və Louri nəzəriyyəsi ilə eyni vaxtda *Lüis nəzəriyyəsi* meydana çıxdı. Lüisə görə turşular elektron cütünü qəbul edən, əsaslar isə onu verən maddələrdir. Bu zaman kovalent rabitə əmələ gəlir. Turşu sinfinə səkkizelektronlu təbəqələri dolmamış atomlardan əmələ gəlmiş molekullar (BF_3 , SO_3), kation-kompleksəmələgətiricilər (Fe^{3+} , Co^{2+} və s.), doymamış rabitəli halogenidlər ($TiCl_4$), polyar ikiqat rabitəyə malik molekullar (SO_2 , CO_2) aiddir. Əsas sinfinə sərbəst elektron cütləri saxlayan molekullar (NH_3 , H_2O), anionlar, ikiqat və üçqat rabitəli üzvi birləşmələr, aromatik birləşmələr aiddir. Bu yaxınlaşma üzvi kimyada geniş istifadə olunur («Lüis turşu və əsasları»). Analitik kimya nöqtəyindən nəzərindən bu nəzəriyyə ümumdür. Lüis nəzəriyyəsi turşu-əsas tarazlığında analitik hesablamalarda əsas rol oynayan turşu və əsasın gücünü miqdarı qiymətləndirməyə (məsələn, pH-in hesablanması üçün) imkan vermir.

Lüis nəzəriyyəsinin inkişafı *Pirsonun sərt və yumşaq turşular nəzəriyyəsinə* səbəb oldu. Turşu-akseptorunun əsas-donorunun elektron cütləri ilə qarşılıqlı təsiri zamanı kovalent rabitənin alınması hökm deyil, həmçinin ion və koordinasiya rabitə də yarana bilər. Bu şəkildə kompleksəmələgəlmə reaksiyaları baş verir.

Turşu və əsasların daha çox ümumi nəzəriyyəsi *Usanoviç nəzəriyyəsidir*. Bu nəzəriyyəyə görə turşular kation ayıran və ya anion (və ya elektron) birləşdirən, əsaslar isə anion (və ya elektron) verən və kation birləşdirən maddələrdir. Göründüyü kimi Usanoviç turşu və əsasları Lüis turşu və əsaslarını, oksidləşdirici və reduksiyaediciləri özündə

ümumiləşdirir.

6.1.1. Protolitik nəzəriyyə

Bu nəzəriyyə hidrogen ionunun xüsusiyyətlərinə əsaslanır. Elektron təbəqəsinə malik olmayan proton digər ionlardan beş tərtib kiçikdir və çox mütəhərrikdir. Proton verən maddələr *turşular*, proton birləşdirənlər isə *əsaslar* adlanır. Həm proton donoru, həm də akseptoru olmaq qabiliyyətinə malik olan maddələr *amfolitlər* adlanır. Turşular, əsaslar və amfolitlər yüklü və yüksüz birləşmələr ola bilər. Məsələn:

Turşu	Əsas	Amfolit
HCl	Cl ⁻	
HCOOH	HCOO ⁻	
NH ₄ ⁺	NH ₃	
H ₂ CO ₃	HCO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻
HCO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	
H ₃ O ⁺	H ₂ O	H ₂ O
H ₂ O	OH ⁻	
Al(H ₂ O) ₆ ³⁺	Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺	Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺
Al(H ₂ O) ₅ OH ²⁺	Al(H ₂ O) ₅ (OH) ₂ ⁺	

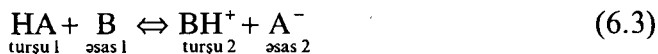
Turşudan (HA) əsasa (B) protonun (p) keçməsi ilə gedən dönr reaksiya turşu-əsas yarımreaksiyası adlanır:



Turşu və turşudan protonun ayrılması zamanı əmələ gələn əsas *qoşulmuş cütdür*. (6.1) və (6.2) tənliklərində bu HA və A⁻, BH⁺ və B-dir.

Aydındır ki, (6.1) və (6.2) reaksiyaları məhlulda mövcud deyil:

turşu ancaq proton akseptoru iştirakında proton verə bilər. Bütün maddələr turşu və əsas ola bilər. (6.1) və (6.2) yarımreaksiyalarını birləşdirmək olar:



Göründüyü kimi turşu və əsasların qarşılıqlı təsiri zamanı yeni turşu və yeni əsas alınır – turşu və əsasın itməsi mənasında «neytrallaşma» yoxdur.

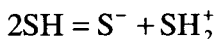
Protolitik reaksiyanın komponentlərindən biri həlledici ola bilər. Turşu-əsas xassələrinə görə həllediciləri üç qrupa bölmək olar (bax. bölmə 5.2).

1. *Aprotot* həlledicilər – turşu, əsas xassələri göstərmir, məsələn, karbohidrogenlər və onların halogenli törəmələri, benzol, heksan, xloroform.

2. *Protofil* həlledicilər – ancaq əsasi xassə göstərənlər: ketonlar (aseton), sadə efirlər (dioksan, dietil efiri), üçlü aminlər (piridin).

3. *Amfiprot* həlledicilər – turşu və əsasi xassə göstərənlər: su, spirtlər, karbon turşuları, birli və ikili aminlər.

Amfiprot həlledicilərin əsas xüsusiyyəti bir həlledici molekulundan digərinə protonun keçirilməsidir:



Bir həlledici molekulu turşu, digəri isə əsasi xassə göstərsə, belə proseslər *avtoprotoliz* adlanır. Həlledici molekulundan əmələ gələn kation (SH_2^+) *lionium*, anion (S^-) isə *liat* adlanır.

Avtoprotoliz tarazlığının xarakteristikası *avtoprotoliz sabiti*dir K_{SH} :

$$K_{\text{SH}} = a_{\text{S}^-} \cdot a_{\text{SH}_2^+}$$

– $\lg a_{\text{SH}_2^+}$ -ya bərabər kəmiyyət pH ilə işarə edilir. Lionium və liatların aktivlikləri nisbəti *reaksiya mühitini* təyin edir:

$$a_{\text{SH}_2^+} = a_{\text{S}^-}, \quad \text{pH} = 1/2 \text{p}K_{\text{SH}} \quad \text{mühit neytraldır;}$$

$a_{\text{SH}_2^+} > a_{\text{S}^-}$, $\text{pH} < 1/2 \text{p}K_{\text{SH}}$ mühit turşudur;

$a_{\text{SH}_2^+} < a_{\text{S}^-}$, $\text{pH} > 1/2 \text{p}K_{\text{SH}}$ mühit qələvidir.

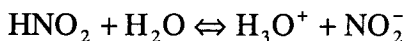
Su üçün lionium ionu *hidroksonium* adlanır və şərti olaraq H^+ ilə işarə olunur. Suyun avtoprotoliz sabiti K_w və ya $K_{\text{H}_2\text{O}}$ ilə işarə olunur və *suyun ion hasilı* adlanır:

$$K_w = a_{\text{H}^+} a_{\text{OH}^-} = 1,0 \cdot 10^{-14} \quad (25 \text{ }^\circ\text{C}).$$

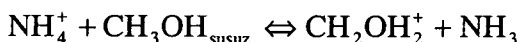
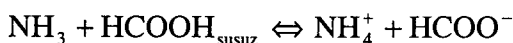
Amfiprot həlledici ilə qarşılıqlı təsir zamanı həll olan maddə turşu və əsas xassəsi göstərə bilər:



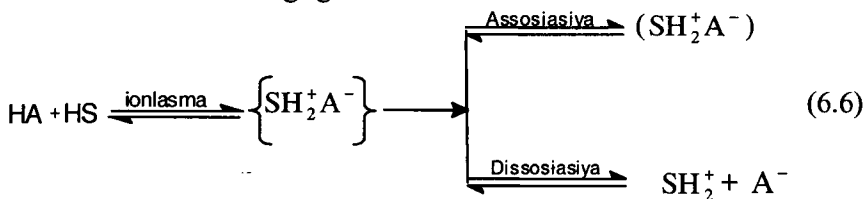
HA və B maddələri yüklü və yüksüz ola bilər. Məsələn, suda:



Susuz məhlullarda, məsələn: qarışqa turşusu və metanolda



Bu tənliklər məhluldakı prosesləri sadə əks etdirir. O ion cütlərinin və assosiatların əmələ gəlməsilə mürəkkəbləşir. HA turşu məhlulunda tarazlığı göstərək:



İon tipli birləşmələr (qələvilər, duzlar) üçün ion cütlərinin

əmələ gəlməsini göstərmək olar. İon cütlərinin mövcudluğunu dielektrik nüfuzluğu (ϵ) böyük olan məhlullarda nəzərə almamaq olar, məsələn, suda. Əgər ionlar assosiasiyaya meyillidirsə, həmçinin ϵ -nün qiyməti kiçik olan mühitdədirsə, dissosiasiya çox azdır. Göründüyü kimi həlledici turşu-əsas tarazlığında böyük rol oynayır. Tarazlıq baxımından həlledicinin çoxsaylı xassələrindən protona donor-akseptor hərislik və dielektrik nüfuzluğu əhəmiyyət kəsb edir.

6.1.2. Turşu və əsasların gücü

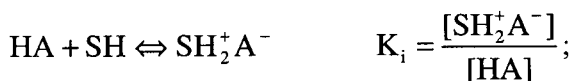
Turuşunun proton vermək, əsasın isə onu qəbul etmək qabiliyyətini (yəni, turşu və əsasın gücü) uyğun olaraq turşuluq sabiti K_a və əsaslıq sabiti K_b adlanan tarazlıq sabitləri ilə [bax. (6.4) və (6.5) tənliklərinə] xarakterizə etmək olar. Həlledicinin aktivliyini sabit qəbul etsək, alarıq

$$K_a = \frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}}, \quad (6.7)$$

$$K_b = \frac{a_{\text{BH}^+} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{B}}}.$$

Protonlaşma sabiti $K_h = 1/K_a$ indi daha çox tətbiq olunur.

Ümumi şəkildə [sxem (6.6)] yekun tarazlıq sabiti ionlaşma tarazlıq sabiti (K_i) və dissosiasiya tarazlıq sabitini (K_{dis}) birləşdirir. HA turşusu üçün



Belə ki, HA-nın ümumi qatılığı ionlaşmamış HA molekullarının və

$\text{SH}_2^+ \text{A}^-$ ion cütlərinin qatılığını birləşdirir

$$K_a = \frac{[\text{SH}_2^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}][\text{SH}_2^+ \text{A}^-]} = \frac{K_{\text{dis}}}{1 + K_i}$$

Aydındır ki, tam dissosiasiya zamanı ($K_i \ll 1$) $K_a = K_{\text{dis}}$, $K_i \gg 1$ olduqda yəni, dielektrik nüfuzluğu kiçik olan məhlullarda və ion cütləri əmələ gətirməyə meyilli maddələr üçün isə $K_a = K_{\text{dis}}/K_i$. K_a (və ya K_b), ϵ və həlledicinin donör-akseptor xassələri arasında yarımempirik asılılıq mövcuddur

$$pK = a + b/\epsilon,$$

burada, a və b – protolitlərin donör-akseptor qabiliyyətləri ilə əlaqəli sabitlərdir.

Qoşulmuş cütlərin turşuluq və əsaslıq sabitləri öz aralarında əlaqəlidir. K_{HA}^a və $K_{\text{A}^-}^b$ üçün olan ifadələri vurub, alarıq

$$\frac{a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{A}^-}}{a_{\text{HA}}} \frac{a_{\text{HA}} a_{\text{S}^-}}{a_{\text{A}^-}} = a_{\text{SH}_2^+} a_{\text{S}^-} = K_{\text{HS}} \quad (6.8)$$

(6.8) nisbətindən görünür ki, turşu nə qədər qüvvətli olarsa, qoşulmuş əsas bir o qədər zəif olur.

Məhlulda turşu və əsasların gücünün ciddi qiymətləndirilməsi termodinamiki nöqtəyi-nəzərdən verilir. Turşuluq (və ya əsaslıq) sabiti entalpiya və entropiya toplananlarından ibarətdir.

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_a = \Delta H^0 - T\Delta S.$$

Məsələn, HA turşusu üçün entalpiya toplananı molekulların solvatlaşması, hidrogen ionu və anionlara dissosiasiyası və onların solvatlaşması entalpiyalarından, entropiya toplananı isə proton, anion və molekulların solvatlaşma entropiyalarından ibarətdir. ΔH^0 kəmiyyəti adətən mənfidir. Cədvəl 6.1-də hidrogen halogenid turşuları üçün termodinamiki tsiklin hər bir mərhələsində entalpiya və entropiyadan hesablanmış funksiyanın qiyməti verilmişdir. Göründüyü kimi su ilə HCl,

HBr və HJ turşularının reaksiyalarının ΔH^0 -ı yaxındır və mənfidir, entropiya toplananı isə mənfidir, mütləq qiyməti kiçik olduğundan ΔG^0 mənfidir, uyğun olaraq K_a müsbət kəmiyyətdir (pK mənfidir). Suyun destruksiya təsiri ilə əlaqədar olaraq $HF \rightarrow HCl \rightarrow HBr \rightarrow HJ$ sırasında entropiya artır; nəticədə (ΔH^0 -in yaxın qiymətlərində) ΔG^0 azalır və turşunun gücü artır. Suda zəif dissosiasiya edən HF-un anormal xassə meydana çıxarması, ΔH^0 -in böyük, ΔS^0 -in kiçik qiyməti və nəticədə ΔG^0 -in müsbət olmasıdır. ΔS^0 -in kiçik qiyməti F^- ionunun kiçik ölçüsü, həmçinin HF molekullarının (HF)₂ assosiatına assosiasiyası ilə əlaqədardır.

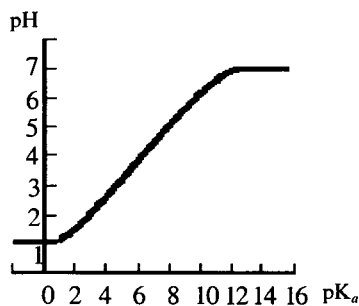
C ə d v ə l 6.1. Sulu məhlullarda hidrogen halogenid turşularının pK_a -nın hesablanmış qiymətləri (298 K)

Turşu	ΔH^0	$T\Delta S^0$	ΔG^0	pK_a	
				hesablanmış	təcrübi
HF	-12,6	-26,0	13,4	2,3	3
HCl	-57,4	-16,8	-40,6	-7,1	-7
HBr	-63	-11,3	-52,3	-9,2	-9
HJ	-58,6	-4,2	-54,4	-9,5	-10

6.1.3. Həllədicinin nivelirəedic və differensiallayıcı effektləri

Turşu-əsas reaksiyalarında həllədicinin vacib rolu nivelirəedic və differensiallayıcı effektlərlə aydın meydana çıxır.

HA turşusunun sulu məhlulunun pH-nın onun turşuluq sabitindən asılılığına baxaq (şəkil 6.1). Turşuluq sabitinin yuxarı ($pK_a < 0$, $K_a > 1$) və çox aşağı ($pK_a > 14$, $K_a < 10^{-14}$) qiymətləri sahəsində pH

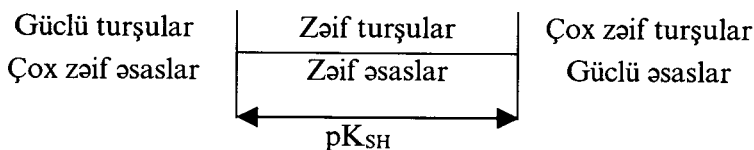


Şəkil 6.1. 0,1 M HA turşusunun sulu məhlulunun pH-nın pK_a -dan asılılığı

kəmiyyəti praktiki olaraq pK_a -dan asılı deyil. Oxşar hadisələr əsasların sulu məhlulları, həmçinin digər amfiprot həlledicilərdə turşu və əsas məhlulları üçün müşahidə olunur.

Turşu-əsas xassələrinin turşuluq (əsaslıq) sabitindən uyğun qeyri-asılılığı *həlledicinin nivelirəddici effekti* adlanır. O aşağıdakı şəkildə ifadə olunur. K_a -nın böyük qiymətlərində (6.4) tarazlığı praktiki olaraq sağa yönəlir. Bu şəraitdə məhlulda sərbəst HA hissəcikləri olmur, onların yerinə ekvivalent miqdarda lionium ionları SH_2^+ əmələ gəlir. Bir sözlə, lionium ionu verilmiş həlledicidə mövcud ola bilən ən güclü turşudur. Bütün turşular daha qüvvətlidir, nəinki lionium ionu, bütövlüklə bu iona çevrilərək sanki öz güclərinə görə «bərabərləşir» (nivelirə edir). Məsələn, sulu məhlulda $pK_a < 0$ olan bütün turşuların (HCl, HBr, HNO_3 , $HClO_4$) turşu-əsas xassələri eynidir.

Oxşar təsirlər əsaslar üçün də müşahidə olunur: $pK_b < 0$ olan güclü əsas (6.5) tənliyinə uyğun olaraq tamamilə liat ionuna S^- çevrilir və sanki öz gücünə görə bərabərləşir. Qeyd edək ki, (6.8) tənliyinə uyğun olaraq turşu (əsas) nə qədər güclü olarsa, bağlı əsas (turşu) bir o qədər zəif olar. Güclü əsas ($pK_b < 0$) çox zəif qoşulmuş turşuya ($pK_a > pK_{SH}$) uyğun gəlir. Buna görə də çox zəif turşu (və əsas) həmçinin öz gücünə görə «bərabərləşir». pK şkalasında güclü və çox zəif turşu və əsasların arasında protolitik xassələri pK kəmiyyətindən asılı olan zəif turşu və əsaslar yerləşir. Zəif turşuya uyğun gələn pK -nın qiymətlər intervalı həlledicinin avtoprotoliz sabitinin pK_{SH} göstəricisinə bərabərdir. Məsələn, sulu məhlullar üçün bu 14, etanol məhlulları üçün 19 və ammonyaklı məhlullar üçün isə 33 pK vahididir:

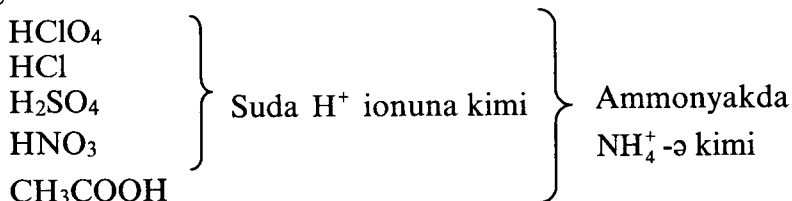


Protofil həlledicilər üçün əsasların yox, turşuların gücünün nivelirə olunması müşahidə olunur. Aprotion həlledicilərdə niveli-

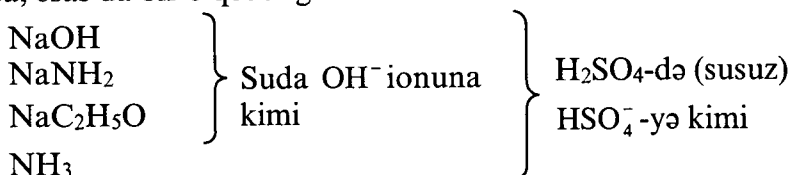
rə olunma effekti olmur.

(6.4) və (6.5) turşu-əsas tarazlıqlarının vəziyyəti və uyğun sabit kəmiyyət (6.7) həlledicinin təbiətindən asılıdır. Əgər həlledici suya nisbətən (məsələn, ammoniyak) daha güclü proton akseptorudursa, onda pK_a kəmiyyəti azalır, turşunun gücü isə artır.

Bu halda sulu məhlulda zəif olan turşular güclü ola bilər. Həlledicinin əsaslıq xassəsi nə qədər güclü olarsa, turşu bir o qədər güclü nivelirə olunur.



Oxşar olaraq, həlledicinin turşuluq xassəsi nə qədər güclü olarsa, əsas da bir o qədər güclü nivelirə olunur.



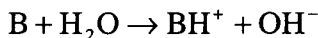
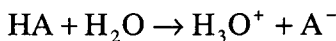
Daha zəif əsasi xassəyə malik həllediciyə keçdikdə əks hadisə baş verir: güclü turşu zəif ola bilər. Məsələn, HCl və HClO₄ suda güclü turşulardır ($pK_a < 0$). Buzlu asetat turşusu məhlulunda onlar öz turşu-əsas xassələrinə görə fərqlənən zəif turşulardır. Bu *həlledicinin differensiallayıcı effekti* adlanır. Differensiallayıcı effekt daha güclü turşu xassəli həlledicidən zəif turşu xassəli həllediciyə keçdikdə (məsələn, sudan-piridinə) əsaslar üçün də müşahidə olunur.

6.1.4. pH-in hesablanması

Analitik kimyada tarazlıq yarandıqdan sonra turşu və ya əsas məhlullarında bütün hissəciklərin, xüsusən də hidrogen ionlarının qatılığını (məhlulun pH-ı) bilmək vacibdir. pH-ı hesablamaq üçün bütün tarazlıqları, həmçinin həlledicinin avtoprotolizini nəzərə almaq lazımdır. Bunu təcrübədə həyata keçirmək mümkündür (xüsusən, əgər tarazlıqlar heterogen proseslərlə mürəkkəbləşirsə, məsələn, alüminium duzu məhlulunda tarazlıq).

Sulu məhlullar üçün daha geniş yayılmış bir neçə hala baxaq. Formulu çıxararkən tarazlığa ion qüvvəsinin təsirini nəzərə alırıq. Lazım olduqda qatılıq sabitini hesablamaqla onu nəzərə almaq olar.

Güclü turşu və güclü əsas məhlulu. Protolitik tarazlıq



tamamilə sağa yönəlir (suyun nivelirəedici (bərabərləşmə) effekti).

c_{HA} və ya $c_{\text{B}} > \sim 10^{-6} \text{ M}$ olduqda avtoprotoliz tarazlığı nəzərə alınmır, buna görə də

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} \quad \text{və} \quad \text{pH} = \text{p}c_{\text{HA}}, \quad (6.9)$$

$$[\text{OH}^-] = c_{\text{B}} \quad \text{və} \quad \text{pOH} = \text{p}c_{\text{B}}.$$

Nəzərə alsaq ki, $[\text{H}^+][\text{OH}^-] = K_w$, alarıq

$$[\text{H}^+] = K_w / [\text{OH}^-] \quad \text{və} \quad \text{pH} = \text{p}K_w - \text{p}c_{\text{B}}.$$

Əgər c_{HA} və ya $c_{\text{B}} < \sim 10^{-6} \text{ M}$ olarsa, suyun avtoprotolizindən alınan hidrogen ionlarının artımını nəzərə almamaq olmaz. Bu halda turşu məhlulunda hidrogen ionlarının ümumi miqdarı turşunun dissosiasiyasından və suyun avtoprotolizi nəticəsində alınanların cəminə bərabərdir. Sonuncunun qatılığı OH^- ionlarının qatılığına bərabərdir.

$$[\text{H}^+] = c_{\text{HA}} + [\text{OH}^-] = c_{\text{HA}} + K_w / [\text{H}^+],$$

buradan,

$$[H^+]^2 - c_{HA}[H^+] - K_w = 0 \quad \text{və} \quad [H^+] = \frac{c_{HA} + \sqrt{c_{HA}^2 + 4K_w}}{2}.$$

Zəif turşu və ya zəif əsas məhlulu. Zəif turşu məhlulunda aşağıdakı tarazlıq mövcuddur.



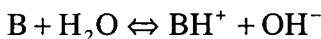
Əgər turşu az dissosiasiya edərsə ($\alpha < 5\%$), hesab etmək olar ki, $c_{HA} = [HA]$. Əgər HA-nın dissosiasiyası zamanı əmələ gələn hidrogen ionu suyun avtoprotolizini üstələmək üçün kifayətdirsə, onda turşunu hidrogen ionlarının əmələ gəlməsi üçün yeganə mənbə hesab etmək olar və qəbul etmək olar ki, $[H^+] = [A^-]$. Bu sadələşmələri nəzərə almaqla

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA}},$$

buradan

$$[H^+] = \sqrt{K_a c_{HA}} \quad \text{və} \quad \text{pH} = 1/2(\text{p}K_a + \text{p}c_{HA}). \quad (6.10)$$

Oxşar olaraq, məhlulda zəif əsasın OH^- ionlarının yeganə mənbəyi olduğunu nəzərə alsaq



və əsasın dissosiasiya dərəcəsi kifayət qədər azdır, onda

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{K_b c_B}$$

və ya

$$[H^+] = K_w / \sqrt{K_b c_B} \quad \text{və} \quad \text{pH} = 14 - 1/2(\text{p}K_b + \text{p}c_B). \quad (6.11)$$

(6.10) və (6.11) formullarında sadələşmələri nəzərə almasaq, $\alpha > 5\%$, $[HA] \neq c_{HA}$, $[HA] = c_{HA} - [H^+]$. Onda

$$K_a = \frac{[H^+][A^-]}{[HA]} = \frac{[H^+]^2}{c_{HA} - [H^+]}$$

Buradan,

$$[H^+]^2 + K_a[H^+] - K_a c_{HA} = 0.$$

Bunu həll etsək:

$$[H^+] = \frac{-K_a + \sqrt{K_a^2 + 4K_a c_{HA}}}{2}.$$

Analoji olaraq, $\alpha > 5\%$ olduqda, əsaslar üçün

$$[H^+] = \frac{2K_w}{-K_b + \sqrt{K_b^2 + 4K_b c_B}}.$$

Əgər $c_{HA} < \sim 10^{-4} M$ və $K_a < 10^{-6}$ olarsa, avtoprotoliz hesabına əmələ gələn $[H^+]$ və ya $[OH^-]$ ionlarının iştirakını nəzərə almaq lazımdır. Elektroneytrallıq tənliyini tətbiq etsək

$$[H^+] = [A^-] + [OH^-]$$

alarıq

$$[H^+] = \frac{K_a c_{HA}}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]} \quad \text{və} \quad [H^+] = \sqrt{K_a c_{HA} + K_w}$$

Turşu və əsas qarışıqları. Belə sistemlərdə daha mürəkkəb tarazlıqlar müəyyən olunur: elektrolitlər bir-birinin və suyun dissosiasiyasını azaldır, bununla yanaşı hər bir elektrolitin dissosiasiya dərəcəsi qarışıqda komponentin gücündən və qatılığından asılıdır. Tarazlığı yazmaq üçün elektroneytrallıq tənliyindən istifadə edək. c_1 və c_2 qatılıqlı HA_1 və HA_2 turşuları qarışığı üçün

$$[H^+] = [A_1^-] + [A_2^-] + [OH^-]$$

$[A_1^-]$, $[A_2^-]$ və $[OH^-]$ -ni uyğun sabitlərlə ifadə etsək, alarıq

$$[H^+] = \frac{K_{a,1}[(HA_1)]}{[H^+]} + \frac{K_{a,2}[(HA_2)]}{[H^+]} + \frac{K_w}{[H^+]},$$

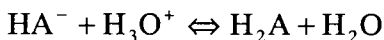
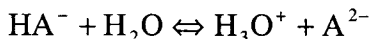
buradan (əgər dissosiasiya dərəcəsi 5%-i keçmirsə)

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}c_1 + K_{a,2}c_2 + K_w}. \quad (6.12)$$

Adətən iki turşu iştirakında avtoprotoliz nəzərə alınmır, buna görə də (6.12) tənliyinin axırıncı üzvü nəzərə alınmır. Çoxəsaslı turşu məhlulunda əgər $K_{a,1}$ $K_{a,2}$ -dən 10 dəfə böyük olarsa, ikinci mərhələdə dissosiasiyayı nəzərə almamaq olar. Onda (6.12) ifadəsi (6.10) ifadəsinə çevrilir.

Analoji mülahizələr əsaslar qarışığı və ya çoxturşulu əsaslar üçün də doğrudur.

Amfolit məhlulu. Bu turş duzların ($NaHCO_3$, NaH_2PO_4 və s.), kationturşu duzların (NH_4COOH , $NH_4C_6H_5COO$, $ZnOHCl$), aminturşuların (onların molekulları turşu və əsas qrupları saxlayır, məsələn, aminoasetat turşusu NH_2CH_2COOH və s.) məhluludur. Belə məhlullarda protonu qəbul edən və verən hissəciklər eyni zamanda mövcud olur. Amfoliti HA^- ilə işarə edib (amfolitlər həm yüklü, həm də yüksüz ola bilər), məhlulda tarazlığı yazaq



Aydındır ki, zəif turşu məhlulundan $[H^+] \neq A^{2-}$ fərqli olaraq belə məhlulda hidrogen ionlarının bir hissəsi HA^- ilə birləşərək H_2A əmələ gətirir. Beləliklə,

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A].$$

Bu zaman suyun avtoprotolizini nəzərə alsaq, onda

$$[H^+] = [A^{2-}] - [H_2A] + [OH^-]$$

$[A^-]$, $[H_2A]$ və OH^- -ni uyğun tarazlıq sabitləri ilə ifadə etsək, alarıq:

$$[H^+] = \frac{K_{a,2}[HA^-]}{[H^+]} - \frac{[H^+][HA^-]}{K_{a,1}} + \frac{K_w}{[H^+]}$$

və şəklini dəyişdikdən sonra

$$[H^+]^2(K_{a,1} + [HA^-]) = K_{a,1}(K_{a,2}[HA^-] + K_w).$$

Buradan

$$[H^+] = \sqrt{\frac{K_{a,1}(K_{a,2}[HA^-] + K_w)}{K_{a,1} + [HA^-]}}. \quad (6.13)$$

Şəraitdən asılı olaraq (6.13) formülünü sadələşdirmək olar. Əgər $K_{a,1}$ və $K_{a,2}$ fərqlənirsə, yəni $[H_2A]$ və $[A^{2-}] \ll [HA^-]$, onda qəbul etmək olar ki, $[HA^-] = c_{HA^-}$, əgər avtoprotolizi nəzərə almasaq, yəni $K_{a,2}c_{HA} \gg K_w$, $K_{a,1} \ll c_{HA}$ olduqda

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1}K_{a,2}} \quad (6.14)$$

Bir neçə nümunə göstərək.

1. $1,0 \cdot 10^{-4}$ M HNO₃ məhlulunda

$$a_{H^+} \approx [H^+] = 1 \cdot 10^{-4}; \text{ pH } 4,0.$$

2. $1,0 \cdot 10^{-4}$ M NaOH məhlulunda

$$a_{OH^-} \approx [OH^-] = c_{NaOH}; [H^+] = K_w/[OH^-] = 1 \cdot 10^{-10}; \text{ pH } 10,0.$$

3. $1,0 \cdot 10^{-3}$ M asetat turşusu məhlulunda ($K_a = 1,75 \cdot 10^{-5}$)



(6.10) formülünə görə

$$[H^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{1,75 \cdot 10^{-5} \cdot 1 \cdot 10^{-3}} = 1,3 \cdot 10^{-4} \text{ M}; \text{ pH } 3,9.$$

4. 0,10 M fosfat turşusu məhlulunda ikinci və üçüncü mərhələdə dissosiasiyayı ($K_{a,1} = 7,08 \cdot 10^{-3}$, $K_{a,2} = 6,17 \cdot 10^{-8}$, $K_{a,3} = 4,68 \cdot 10^{-13}$) nəzərə almaq olar, dissosiasiya dərəcəsi kifayət qədər böyükdür ($\alpha \approx 30\%$), buna

görə də

$$[H^+] = \frac{-K_{a,1} + \sqrt{K_{a,1}^2 + 4K_{a,1}c}}{2} = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ M}; \text{ pH } 1,6.$$

5. 0,10 M NH_4NO_3 məhlulunda ($K_a = 5,7 \cdot 10^{-10}$)



$$[H^+] = \sqrt{K_a c} = \sqrt{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,1} = 7,55 \cdot 10^{-6} \text{ M}; \text{ pH } 5,12.$$

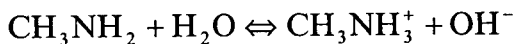
6. $1 \cdot 10^{-4}$ M fenol məhlulunda ($K_a = 1,0 \cdot 10^{-10}$)



Fenolun qatılığı və dissosiasiya sabiti kiçik olduğu üçün suyun avtoprotolizini nəzərə almamaq olmaz. Ona görə də

$$[H^+] = \sqrt{K_a c + K_w} = \sqrt{1 \cdot 10^{-10} \cdot 1 \cdot 10^{-4} + 10^{-14}} = 1,4 \cdot 10^{-7} \text{ M} \text{ pH } 6,85.$$

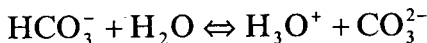
7. 1,0 M metilamin məhlulunda ($K_b = 5,2 \cdot 10^{-3}$)



(6.11) formulundan alırıq

$$[H^+] = \frac{K_w}{\sqrt{K_b c}} = \frac{1 \cdot 10^{-14}}{\sqrt{5,2 \cdot 10^{-3} \cdot 1,0}} = 1,4 \cdot 10^{-13}; \text{ pH } 12,8.$$

8. 0,10 M natrium hidrokarbonat məhlulunda aşağıdakı tarazlıqlar müəyyən olunur:



Bu məhlul amfolitdir ($K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a = 4,5 \cdot 10^{-7}$, $K_{\text{HCO}_3^-}^a = 5,0 \cdot 10^{-11}$).

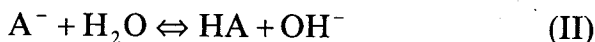
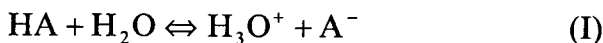
Nəzərə alsaq ki, $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a \ll c_{\text{HCO}_3^-}$ və $K_{\text{H}_2\text{CO}_3}^a c_{\text{HCO}_3^-} \gg K_w$, (6.10) formulundan istifadə edərek

$$[H^+] = \sqrt{K_{a,1} K_{a,2}} = \sqrt{4,5 \cdot 10^{-7} \cdot 5,0 \cdot 10^{-11}} = 4,7 \cdot 10^{-9} \text{ M}; \text{ pH } 8,3.$$

6.1.5. Bufer məhlullar

Geniş mənada tərkibinin dəyişməsi zamanı hər hansı parametrin təyin olunmuş qiymətinin sabit qaldığı sistemlər *buferlər* adlandırılır. Turşu-əsas bufer məhlullar turşu və ya əsas daxil edildikdə pH-ın sabit qiymətini saxlayır; oksidləşmə-reduksiya oksidləşdirici və reduksiyaedici daxil etdikdə sistemin potensialını sabit saxlayır; pM-in qiymətini sabit saxlayan metallobufer məhlullar məlumdur. Bufer məhlullar özünü qoşulmuş cütlər kimi göstərir. Məsələn, asetat bufer məhlulu CH_3COOH və CH_3COONa -dan, ammonium bufer məhlulu NH_3 və NH_4Cl -dən, fosfat bufer məhlulu NaH_2PO_4 və Na_2HPO_4 -dən ibarətdir.

Bufer məhlulların pH-nın hesablanması. Qoşulmuş cütlər saxlayan məhlulda aşağıdakı tarazlıq müəyyən olunur:



Hər iki tarazlıq sola yönəlmişdir, çünki məhlulda kifayət qədər HA turşusu və A^- əsası yerləşir. (I)-in tarazlıq sabiti HA-nın turşuluq sabitidir:

$$K_a = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]},$$

buradan

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]}.$$

Tarazlıq sola yönəlibsə, ilkin yaxınlaşmada hesab edilir ki, $[\text{HA}] \approx c_{\text{HA}}$ və $[\text{A}^-] \approx c_{\text{A}^-}$, buna görə

$$[\text{H}_3\text{O}^+] = K_a \frac{c_{\text{HA}}}{c_{\text{A}^-}} \quad \text{və} \quad \text{pH} = \text{p}K_a + \lg \frac{c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}}}$$

(Handerson-Hasselbax tənliyi).

Bu ifadəni (II) tarazlığından da almaq olar. Qeyd edək ki,

əgər turşu yüklüdürsə, qoşulmuş əsas yoxdursa, və ya hər iki komponent yüklüdürsə, tənlik dəyişmir. Ümumi halda

$$pH = pK_a + \lg \frac{c_{\text{əsas}}}{c_{\text{turşu}}}. \quad (6.15)$$

(6.15) tənliyində suyun dissosiasiyasından alınan hidrogen ionları nəzərə alınmamışdır. Fərz olunur ki, HA və A⁻ iştirakında avto-protoliz azalır.

Əgər turşu və ya əsas kifayət qədər güclüdürsə və ya onların qatılığı böyük deyilsə, qəbul edilmiş sadələşmələr düzgün hesab edilə bilməz. Bu halda $c_{\text{HA}} \neq [\text{HA}]$, $[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}^+]$ və $c_{\text{A}^-} \neq [\text{A}^-]$, $[\text{A}^-] = c_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-]$, suyun avtoprotolizini nəzərə alsaq, onda

$$[\text{HA}] = c_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]$$

və

$$[\text{A}^-] = c_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]$$

Onda bufer məhlulda

$$[\text{H}^+] = \frac{c_{\text{HA}} - [\text{H}^+] + [\text{OH}^-]}{c_{\text{A}^-} - [\text{OH}^-] + [\text{H}^+]}$$

K_w -dən istifadə etməklə, $[\text{H}^+]$ ionuna görə kubik tənliyi həll etmək olar. Ancaq praktikada həmişə sadələşmələr aparılır və ifadə ya kvadrat tənliyə, ya da (6.15) ifadəsinə gətirilir.

Bir neçə nümunə göstərək.

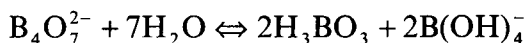
1. 0,10 M NH₃ və 0,20 M NH₄Cl saxlayan məhlulda,

$$[\text{H}^+] = K_{\text{NH}_4^+} \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = 5,7 \cdot 10^{-20} \frac{0,20}{0,10} = 1,1 \cdot 10^{-9} \text{ M}; \text{ pH } 8,96.$$

2. Bərabər miqdarda natrium hidro- və dihidrofosfat saxlayan məhlulda,

$$[H^+] = K_{H_2PO_4}^a \frac{C_{H_2PO_4^-}}{C_{HPO_4^{2-}}} = K_{H_2PO_4}^a = 6,2 \cdot 10^{-8} \text{ M}; \text{ pH } 7,21.$$

3. Bura məhluluna borat turşusu və onun qoşulmuş əsasının BO_2^- ekvimolyar miqdarını saxlayan məhlul kimi baxmaq olar:



Buna görə də bura məhlulu buferdir:

$$[H^+] = K_{H_3BO_3}^a \frac{[H_3BO_3]}{[B(OH)_4^-]} = K_{H_3BO_3}^a = 5,7 \cdot 10^{-10} \text{ M}; \text{ pH } 9,24.$$

Bufər məhlulların xassələri. Durulaşdırma zamanı bufer məhlulun pH-ı dəyişməz qalır, çünki c_{HA}/c_{A^-} nisbəti dəyişmir. Daha çox durulaşdırma zamanı (10^4 dəfə və çox) suyun avtoprotolizini nəzərə almaq olar: bu zaman pH-ın qiyməti 0,5 – 1,0 pH vahidi qədər dəyişə bilər. Dəqiq ölçmələrdə və ya dəqiq hesablamalarda turşu və əsasların aktivlik əmsalının dəyişməsinə nəzərə almaq lazımdır, onlar isə yüklü və yüksüz elektrolitlər üçün müxtəlif cür dəyişir.

Turşu və ya əsas əlavə etdikdə bufer məhlul pH-ını az dəyişir. Həqiqətən də məhlula HA və A^- saxlayan güclü turşu əlavə etdikdə lionium ionu (suda bu hidroksonium ionudur) A^- əsası ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq HA turşusu əmələ gətirir. Bu zaman A^- və HA hissəciklərinin ümumi qatılığı saxlanılır; $[HA]/[A^-]$ nisbəti dəyişir, bu nisbətin loqarifmi az dəyişir. Oxşar olaraq, bufer məhlula güclü əsas əlavə etdikdə liat ionu (suda OH^- ionları) HA turşusu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq A^- əsası əmələ gətirir. Komponentlərin qatılıqları nisbəti dəyişir, bu izə pH-ın qiymətinə az təsir edir.

Bufər tutumu. Aydındır ki, bufer məhlulun pH-nın əhəmiyyətli dəyişməsi əlavə olunan qüvvətli əsas və ya turşunun miqdarından asılıdır. Hər bir bufer məhlul dəyişilməyə qarşı müqə-

vimətlə xarakterizə olunur. Onu miqdarı olaraq bufer tutumu π ilə ifadə edirlər. Bufer tutumu məhlulun pH-nı vahid qədər dəyişmək üçün lazım olan güclü turşu və ya əsasın ekvivalent mollarının sayıdır:

$$\pi = -\frac{dc_{\text{turşu}}}{dpH} \quad \text{və} \quad \pi = \frac{dc_{\text{əsas}}}{dpH},$$

burada, $dc - dpH$ -in (mənfi işarəsi güclü turşu HA əlavə etdikdə pH-ın azalmasını göstərir) dəyişməsi üçün qüvvətli turşu və ya əsasın qatılığının artımıdır. Qüvvətli turşunun sonsuz kiçik artımı dc zəif turşunun qatılığının həmin qədər artımına $d[HA]$, qüvvətli əsasın sonsuz kiçik artımı dc isə həmin miqdar zəif əsasın $d[A^-]$ əmələ gəlməsinə səbəb olur, ancaq birinci halda pH bir az azalır, ikinci halda isə artır. Qarışıqda komponentlərin ümumi miqdarı c_{buf} dəyişmir:

$$c_{\text{buf}} = [HA] + [A^-] \quad (\text{material balansı tənliyi}).$$

Nəzərə alsaq ki, $pH = -\lg[H^+]$, alarıq:

$$\pi = \frac{dc}{dpH} = \frac{dc}{d(-\lg[H^+])} = -2,3 \frac{dc}{d\ln[H^+]} = -2,3[H^+] \frac{dc}{d[H^+]}.$$

Bufer tutumu bufer qarışığın komponentlərinin qatılığından asılıdır. HA turşusunun dissosiasiya sabiti üçün olan ifadədən

$$[H^+] = K_a \frac{[HA]}{[A^-]}.$$

Material balansı tənliyindən $[HA] = c_{\text{buf}} - [A^-]$ olduğundan

$$[H^+] = K_a \frac{c_{\text{buf}} - [A^-]}{[A^-]} = K_a \left(\frac{c_{\text{buf}}}{[A^-]} - 1 \right).$$

$[A^-]$ -yə görə differensiallasaq, alarıq

$$\frac{d[H^+]}{d[A^-]} = -K_a \frac{c_{\text{buf}}}{[A^-]^2}.$$

Alınmış ifadəni π üçün olan tənlikdə yerinə yazsaq, alarıq

$$\begin{aligned}\pi &= -2,3[\text{H}^+] \frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} = -2,3K_a \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} \left(-\frac{[\text{A}^-]^2}{K_a c_{\text{buf}}} \right) = \\ &= 2,3 \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{c_{\text{buf}}} = 2,3 \frac{[\text{HA}][\text{A}^-]}{[\text{HA}] + [\text{A}^-]}.\end{aligned}$$

Beləliklə,

$$\pi = 2,3 \frac{c_{\text{HA}} c_{\text{A}^-}}{c_{\text{HA}} + c_{\text{A}^-}}. \quad (6.16)$$

Bufer tutumunu sistemin digər parametri olan K_a ilə əlaqələndirmək olar. HA dissosiasiya sabiti və material balans tənliyindən istifadə etməklə:

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{c_{\text{buf}} - [\text{A}^-]}$$

buradan,

$$[\text{A}^-] = \frac{c_{\text{buf}} K_a}{K_a + [\text{H}^+]}.$$

dc qədər qüvvətli əsas əlavə etdikdə $d[\text{A}^-]$ qədər $[\text{A}^-]$ əsası alınır, buna görə də

$$\frac{dc}{d[\text{H}^+]} = \frac{d[\text{A}^-]}{d[\text{H}^+]} = -\frac{c_{\text{buf}} K_a}{(K_a + [\text{H}^+])^2}$$

və

$$\pi = 2,3[\text{H}^+] \frac{K_a c_{\text{buf}}}{(K_a + [\text{H}^+])^2}. \quad (6.17)$$

Bufer tutumunu bilməklə, qüvvətli turşu və ya əsas əlavə edilməsi zamanı pH-ın dəyişməsinə, bufer qarışığın tərkibini təyin etmək olar.

Məsələn, 0,10 M NH_3 və 0,20 M NH_4Cl (pH 8,96) saxlayan ammonium bufer məhlulunun bufer tutumu

$$\pi = 2,3 \cdot 1,1 \cdot 10^{-9} \frac{5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 0,30}{(5,7 \cdot 10^{-10} + 1,1 \cdot 10^{-9})^2} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}$$

və ya (6.16) tənliyinə görə

$$\pi = 2,3 \frac{0,10 \cdot 0,20}{0,10 + 0,20} = 0,15 \text{ mol} \cdot \text{l}^{-1}.$$

Bu məhlulun 1 litrinə $1,0 \cdot 10^{-2}$ mol HCl əlavə etdikdə

$$\Delta \text{pH} = -\frac{\Delta c_{\text{HCl}}}{\pi} = -\frac{1,0 \cdot 10^{-2}}{0,15} = -6,7 \cdot 10^{-2}$$

(biz son dəyişməni differensialla əvəz etdik). HCl əlavə etdikdən sonra məhlulun pH-ı $8,96 - 6,7 \cdot 10^{-2} = 8,89$ olur.

pH-ın dəyişməsini qiymətləndirmək üçün π -nin qiymətini hesablamaq lazım deyil, bufer məhlulda komponentlərin ilkin miqdarını mol ilə hesablayıb (6.15) formulundan istifadə etmək olar:

$$n_{\text{NH}_3} = 0,10 \cdot 1 = 0,10 \text{ mol} \quad \text{və} \quad n_{\text{NH}_4^+} = 0,2 \cdot 1 = 0,20 \text{ mol}$$

$1,0 \cdot 10^{-2}$ mol HCl əlavə etdikdən sonra

$$n_{\text{NH}_3} = 0,10 - 0,01 = 0,09 \text{ mol} \quad \text{və} \quad n_{\text{NH}_4^+} = 0,20 + 0,01 = 0,21 \text{ mol}.$$

(6.15) formuluna görə alırıq,

$$[\text{H}^+] = 5,7 \cdot 10^{-10} \frac{0,21}{0,09} = 1,33 \cdot 10^{-9} \text{ M}; \quad \text{pH } 8,89.$$

Əgər bufer tutumu məlumdursa, bufer qarışığın tərkibinin necə hesablanmasını göstərək. Məsələn, pH-ı ($[\text{H}^+] = 5,6 \cdot 10^{-10}$) 9,25 olan və 0,5 litrinə 25 mmol NaOH əlavə etdikdə pH-ı 0,05-dən çox dəyişməyən, ammonium bufer məhlulunun tərkibini təyin edək.

Bufer tutumu $\pi = \Delta c_{\text{OH}^-} / \Delta \text{pH}$. Əlavə olunan qələvinin miq-

darı $\Delta c_{\text{OH}^-} = 25 \cdot 10^{-3} \text{ mol}/0,5 \text{ l}$, deməli

$$\pi = 25 \cdot 10^{-3} / (0,5 \cdot 0,05) = 1.$$

$K_{\text{NH}_4^+}^a = 5,7 \cdot 10^{-10}$ qiymətini (6.17) formulunda yerinə yazsaq, c_{buf} -i taparıq:

$$c_{\text{buf}} = c_{\text{NH}_4^+} + c_{\text{NH}_3} = \frac{\pi(K_{\text{NH}_4^+}^a + [\text{H}^+])^2}{2,3K^a[\text{H}^+]} = \frac{1 \cdot (5,7 \cdot 10^{-10} + 5,6 \cdot 10^{-10})^2}{2,3 \cdot 5,7 \cdot 10^{-10} \cdot 5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,74 \text{ mol/l}$$

(6.15) formulundan $c_{\text{NH}_4^+} / c_{\text{NH}_3}$ nisbətini tapaq:

$$[\text{H}^+] = K^a \frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}}, \text{ yəni}$$

$$\frac{c_{\text{NH}_4^+}}{c_{\text{NH}_3}} = \frac{5,6 \cdot 10^{-10}}{5,6 \cdot 10^{-10}} = 1,0,$$

buradan, qarışıqın tərkibi $c_{\text{NH}_4^+} = 0,87 \text{ M}$ və $c_{\text{NH}_3} = 0,87 \text{ M}$.

Bufer tutumu komponentlərin ümumi qatılığında və onların qatılıqları nisbətindən asılıdır. (6.17)-dən görünür ki, c_{buf} nə qədər böyük olarsa, π bir o qədər böyük olar. Qoşulmuş cütün komponentlərinin qatılıqları bərabər olduqda π maksimal qiymətə malik olur (şəkil 6.2).

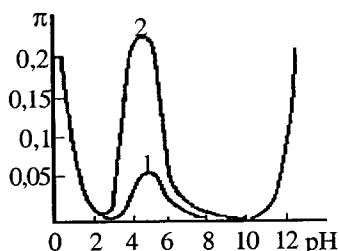
Həqiqətən, bufer tutumunu bu şəkildə göstərmək olar

$$\pi = 2,3\alpha_{\text{HA}}\alpha_{\text{A}^-}c_{\text{buf}}$$

burada, α_{HA} və α_{A^-} – HA və A^- -nin molyar paylarıdır.

Bu tənliyin birinci tərtib törəməsini sıfıra bərabər etsək, alarıq

$$\frac{d\pi}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3c_{\text{buf}} \frac{d[\alpha_{\text{HA}}\alpha_{\text{A}^-}]}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3c_{\text{buf}} \frac{d[\alpha_{\text{HA}}(1 - \alpha_{\text{HA}})]}{d\alpha_{\text{HA}}} = 2,3c_{\text{buf}}(1 - 2\alpha_{\text{HA}}) = 0,$$



Şəkil 6.2. Bufer tutumunun asetat bufer qarışığının ümumi qatılığının dəyişməsindən asılılığı:

1 – $c_{\text{buf}} = 0,1 \text{ M}$; 2 – $c_{\text{buf}} = 0,4 \text{ M}$; əyrinin maksimumu

$c_{\text{CH}_3\text{COOH}} = c_{\text{CH}_3\text{COONa}}$ ($\text{pH} = \text{pK}_a$); minimumu $c_{\text{CH}_3\text{COOH}} \text{ və } c_{\text{CH}_3\text{COONa}} = 0$ olduqda müşahidə olunur; əyridəki yüksəliş həlledicinin bufer tutumunu əks etdirir.

lənməsi baş verir.

$d[\text{H}^+]/d\ln[\text{H}^+] = [\text{H}^+]$, bu halda bufer tutumu aşağıdakı şəkildə ifadə olunur:

$$\pi = 2,3[\text{H}^+] \quad (\text{qüvvətli turşular üçün})$$

$$\pi = 2,3[\text{OH}^-] \quad (\text{qüvvətli əsaslar üçün})$$

Şəkil 6.2-dən görünür ki, qüvvətli turş və qüvvətli qələvi sahələrdə π artır.

Qeyri-sulu məhlullarda pH-ın hesablanması. Sulu məhlulda pH-ın hesablanması üçün istifadə edilən nisbət həmçinin istənilən həlledici mühitində pH-ın hesablanması üçün əlverişlidir. Əlbətdə

buradan, $\alpha_{\text{HA}} = 1/2$ və $\alpha_{\text{A}^-} = 1/2$.

Bu nisbətdə $\text{pH} = \text{pK}_a$, buna görə də bufer məhlulları elə hazırlayırlar ki, pH pK -ya yaxın olsun. Aydınır ki, məhlulun maksimal tutumu belədir

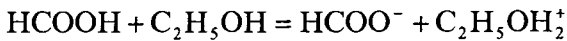
$$\pi_{\text{maks}} = 2,3 \cdot 0,5 \cdot 0,5/c_{\text{buf}} = 0,575c_{\text{buf}}$$

Sorğu kitablarında π və pH-ı məlum olan bufer məhlulların hazırlanma üsulu verilir.

Qüvvətli turşu və əsas məhlullarının bufer xassələri. Qüvvətli protolitlərin məhlulları kifayət qədər yüksək qatılıqda bufer xassəsi göstərir. Bu halda $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2\text{O}$ (qüvvətli turşular üçün) və $\text{OH}^-/\text{H}_2\text{O}$ (qüvvətli əsaslar üçün) qoşulmuş sistemlərdir. H_2O molekullarının qatılığı yüksək olan məhlulda az miqdar qüvvətli turşu və ya əsas əlavə etdikdə onların H_2O ilə lionium və ya liat ionlarında əlaqə-

bu zaman həlledicinin turşuluq, əsaslıq və avtoprotoliz sabiti məlum olmalıdır. Ancaq praktikada belə hesablamalar az hallarda tətbiq edilir. Birincisi, qeyri-sulu məhlullar üçün dissosiasiya sabitlərinin qiymətləri az məlumdur, ikincisi, bu mühitdə gedən proseslər – assosiasiya, ionlaşma və s. haqqında məlumat azdır, üçüncüsü, bir həlledicidən digərinə keçdikdə kation və anionların aktivlik əmsalı müxtəlif cür dəyişir. Təcrübədə isə yalnız orta aktivlik əmsalı təyin olunur.

0,10 M qarışıq turşusunun etanol məhlulunda pH-nın hesablanmasını göstərək. Məhlulda aşağıdakı tarazlıq yaranır:



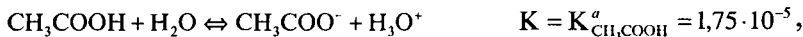
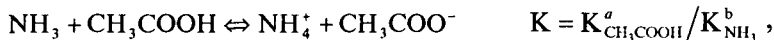
pH-ın qiyməti lionium ionlarının ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+$) qatılığı ilə təyin edilir.

$K_{\text{HCOOH,C}_2\text{H}_5\text{OH}}^a = 1,0 \cdot 10^{-9}$ -dan istifadə etməklə, (6.10) formulundan alarıq

$$[\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}_2^+] = \sqrt{K_{\text{HCOOH,C}_2\text{H}_5\text{OH}}^a c_{\text{HCOOH}}} = 1,0 \cdot 10^{-5}; \text{pH } 5,0.$$

6.1.6. Turşu və əsasların qarşılıqlı təsiri

Turşu və əsas məhlulları qarışdırılan zaman bir neçə reaksiyadan ibarət tarazlıq müəyyən olunur. Məsələn, NH_3 və CH_3COOH -in sulu məhlullarını qarışdırdıqda aşağıdakı reaksiyalar gedir:



Hər bir reaksiyaya protona görə konquriyent reaksiya kimi baxmaq olar. Tarazlıq sabiti böyük olan reaksiya üstünlük təşkil

edir. Sabitləri müqayisə etsək görürük ki, NH_3 və CH_3COOH arasındakı tarazlıq – yəni iştirak edənlərdən ən qüvvətli əsas və ən qüvvətli turşu arasındakı reaksiya üstünlük təşkil edir. Nəticədə daha zəif turşu və daha zəif əsas alınır.

6.1.7. Turşu-əsas reaksiyalarının mexanizmi

İstənilən kimyəvi reaksiyanın mexanizmi mərhələlərin ardıcılığı ilə əlaqədar olub, hər bir mərhələnin sürət və tarazlıq sabitləri, hər bir mərhələdə keçid halının tərkibi və həndəsi quruluşu (geometriyası), solvat təbəqələrinin tərkibi və quruluşu və s. haqqında məlumatlardan ibarətdir. Turşu-əsas reaksiyaları az və ya çox dərəcədə sadə hesab olunurlar. Belə nəticənin əsasını iki səbəb təşkil edir: proton keçməsi ilə reaksiyaların tam tərtibə malik olması və belə reaksiyaların əksəriyyətinin böyük sürətə malik olması. Verilmiş məhlulda



reaksiyasının sürəti $(1,0 - 1,7) \cdot 10^{11} \lambda \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{san}^{-1}$ -ə bərabərdir (5 – 30 °C temperatur intervalında).

Turşu-əsas reaksiyalarının sürət və mexanizmi turşu-katalitik proseslərdə böyük əhəmiyyətə malikdir. Analitik kimya praktikasında bu aspektdə diqqət yetirmirlər.

6.2. Kompleksəmələgəlmə

Nümunənin vəsfi və miqdari tərkibi haqqında məlumat almaq üçün kompleks birləşmələrin xassələri (davamlılıq, intensiv rəng, az həll olması, uçuculuq və s.) geniş istifadə olunur. O bir çox kimyəvi və fiziki analiz metodlarının əsasını təşkil edir.

6.2.1. Əsas anlayışlar

Kimyada ən ümumi halda *kompleks (kompleks birləşmə)* dedikdə ayrılıqda mövcud ola bilən hissəciklərdən ibarət mürəkkəb hissəciklər başa düşülür. «Kompleks» anlayışının ciddi təyini demək olar ki, mümkün deyil. Eyni zamanda kompleks birləşmələri kimyəvi birləşmələrin xüsusi sinfi kimi ayırmağa imkan verən əsas əlamətləri qeyd etmək olar:

- ayrı-ayrı tərkib hissəciklərinin sərbəst mövcud olmaq qabiliyyəti;
 - tərkibin mürəkkəbliyi;
 - məhlulda heterolitik mexanizm ilə tərkib hissələrinə qismən dissosiasiya;
 - *liqandlarla* əlaqələnmiş *kompleksəmələgətiricinin* (adətən bu metal ionudur) – müsbət yüklənmiş mərkəzi hissəciklərin olması;
 - kompleksəmələgətirici ətrafında liqandların yerləşməsinin həndəsi formasının müəyyən davamlılığa malik olması.
- Nümunələr:

Kompleks	Tərkib hissələri
$\text{Ni}(\text{CH}_3)_6^{2+}$	Ni^{2+} , NH_3
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]\text{SO}_4$	$[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{2+}$, SO_4^{2-} , Co^{2+} , NH_3

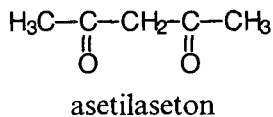
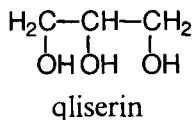
Axırncı nümunə göstərir ki, həmçinin kompleksin tərkib hissələri də öz növbəsində bir neçə hissəciklərdən ibarət ola bilər. Mərkəzi atomla bilavasitə birləşmiş liqandlar kompleksin *daxili sferasını*, bilavasitə əlaqələnməyənlər isə *xarici sferanı* əmələ gəti-

rir. Liqandın kompleksmələgətirici ilə rabitə əmələ gətirən atomları *donor* atomlar adlanır. Analitik kimyada ən çox O, N, S və bəzi hallarda P, Se, Te, As, Sb, Te donor atomlarına malik liqandlardan istifadə olunur. Metal ionlarının kompleksləri əsasən oktaedrik, tetraedrik və ya müstəvi-kvadrat, az hallarda xətti və ya hansısa digər həndəsi formaya malik olurlar.

Koordinasiya ədədi. Kompleks birləşmədə mərkəzi atomla rabitə əmələ gətirən donor atomların sayı *koordinasiya ədədi* adlanır. Əgər liqand yalnız bir donor atomla rabitə əmələ gətirərsə, onda koordinasiya ədədi birləşmiş liqandların sayına bərabər olar. *Xarakteristik və maksimal* koordinasiya ədədlərini fərqləndirirlər.

Xarakteristik koordinasiya ədədi (XKƏ) müəyyən tip liqandlarla əmələ gələn rabitələrin sayıdır. O liqandın təbiətindən asılıdır. Məsələn, Fe^{3+} ionu üçün xlorid kompleksində XKƏ=4, tiosianat kompleksində isə XKƏ=6-dır. Maksimal koordinasiya ədədi (MKƏ) verilmiş mərkəzi atom üçün liqandın təbiətindən asılı olmayaraq mümkün ola bilən maksimum rabitələrin sayıdır. O yalnız mərkəzi atomun elektron quruluşu və ölçüsü ilə təyin olunur və 4, 6 bəzi hallarda isə daha yüksək qiymətlər ala bilər.

Liqandın dentatlığı. Liqandın tərkibindəki mərkəzi atomla koordinasiya rabitələr əmələ gətirən donor atomların sayı *dentatlıq* adlanır. Yalnız bir koordinasiya rabitə əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik olan liqandlar (H_2O , NH_3 , Cl^- , J^- , OH^- , CN^- və s.) *monodentat*, bir neçə koordinasiya rabitə əmələ gətirən liqandlar isə *polidentat* liqandlar adlanır. Məsələn



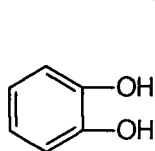
Tərkibində bir neçə donor atom olan liqand da polidentat ola bilər. Belə liqandlarda donor atomların qarşılıqlı fəza vəziyyəti bir mərkəzi atomla bir neçə rabitənin əmələ gəlməsinə şərait yaradır.

6.2.2. Liqandların tipləri

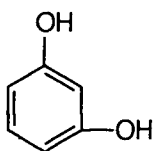
İstənilən liqand tərkibində heç olmasa bir donör atom saxlayır. Buna görə də liqandlar özlərini anionlar və ya polyar molekullar kimi aparırlar. Xatırlayaq ki, həlledici molekulları da liqand kimi çıxış edə bilərlər. Buna görə, məsələn, qısaca olaraq Fe^{3+} kimi yazılan hissəciklər sulu məhlulda əslində kompleks ion $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ şəklindədir. Ən mühüm qeyri-üzvi liqandlar OH^- , NH_3 , halogenid ionları, CN^- , SCN^- , NO_3^- , NO_2^- , SO_4^{2-} , CO_3^{2-} , $\text{H}_n\text{PO}_4^{(3-n)-}$ hesab olunur.

Üzvi liqandlarda donör atomlar funksional qrupların tərkibində olur. Adətən analitik kimyada tərkibində O, N, S donör atomları saxlayan funksional qruplara malik liqandlardan istifadə olunur.

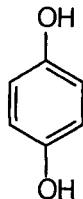
Kimyəvi analizdə əsasən tərkibində iki və daha çox funksional qruplar saxlayan üzvi liqandlar tətbiq olunur. Onların uyğun fəza vəziyyətlərində liqandlar bi- və polidentat ola bilərlər. Polidentat liqandlarla əmələ gələn komplekslər tərkibində mərkəzi atomla əlaqəli olan *tsikllər* saxlayır. Belə komplekslər *xelat* komplekslər (yunanca chele -xərçəng) adlanır. Çuqayevin *tsikllər qaydasına* uyğun olaraq tsiklin tərkibinə 5 və ya 6 atom daxil olduğu halda daha davamlı xelat komplekslər əmələ gəlir. Məsələn, $\text{NH}_2(\text{CH}_2)_n\text{NH}_2$ tərkibli diaminlərin içərisində daha davamlı komplekslər $n = 2$ (beşüzvlü tsikl) və $n = 3$ (altıüzvlü tsikl) olduqda yaranır. Tsiklin ölçüsü ilə yanaşı həmçinin, tsikllərin qapanması zamanı sterik çətinliyin mümkünlüyünə də diqqət yetirmək lazımdır. Belə ki, dioksibenzolların izomerlərindən



pirokatexin



rezorsin



hidroxinon

yalnız o-izomer üçün (pirokatexin) davamlı xelat tsiklinin

(beşüzvlü) əmələ gəlməsi mümkündür. İlk baxışdan m-izomer (rezorsin) altüüzlü tsiklik komplekslər əmələ gətirə bilər, lakin həqiqətdə OH qruplarının vəziyyəti ilə əlaqədar olan sterik çətinliyə görə kompleksəmələgəlmə prosesi baş vermir.

Funksional qrupların qarşılıqlı vəziyyəti və sayı ilə yanaşı liqandın dentatlığı, həmçinin mərkəzi atomun koordinasiya ədədindən də asılıdır. Belə ki, etilentriaminpentasirkə turşusu metal ionu ilə koordinasiya üçün potensial imkanı olan yeddi donor atoma malikdir. Lakin Ca^{2+} ionu ilə kompleksində o altı atom ilə koordinasiya verir. Belə ki, Ca^{2+} üçün $\text{MK}\Theta=6$ -dır. Eyni zamanda Ce^{3+} -lə ($\text{MK}\Theta=12$) kompleksində o yeddi dentatlıdır.

Kimyəvi analizdə tətbiq olunan üzvi liqandların əsas tipləri bölmə 6.2.8-də ətraflı nəzərdən keçirilir.

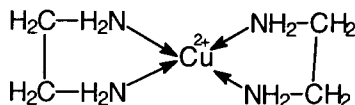
6.2.3. Komplekslərin tipləri

Komplekslərin müxtəlif əlamətlərə görə bir neçə təsnifatı mövcuddur. Tərkib hissələri arasındakı rəbitənin xarakteri nöqtəyi-nəzərdən komplekslər *daxili sferalı* və *xarici sferalı* komplekslərə ayrılır. Daxili sferalı komplekslər öz növbəsində onların tərkibinə eyni və ya müxtəlif tip liqandların daxil olmasından asılı olaraq eyniliqanlı və qarışıqlıqanlı komplekslərə ayrılır. Quruluşun xüsusiyyətləri nöqtəyi-nəzərdən daxili sferalı komplekslərin içərisindən *xelatları* – polidentat liqandların iştirakı ilə əmələ gələn və öz quruluşunda tsikllər saxlayan kompleksləri ayırırlar; xelat komplekslərin içərisindən əmələ gəlməsi zamanı hidrogen ionları ayrılan (turşu tipli liqandlar) *daxili kompleks birləşmələr* yarımşəfəli ayırırlar. Tərkibdəki mərkəzi atomların sayından asılı olaraq kompleksləri *birnövəli* və *çoxnövəli* komplekslərə ayırmaq olar. Nəhayət, komplekslərin əmələ gəlmə sürəti nöqtəyi-nəzərdən *labil* və *inert* kompleksləri fərqləndirirlər.

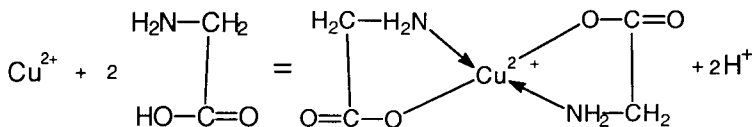
Daxili sferalı komplekslər. Daxili sferalı komplekslərin fərqləndirici əlaməti mərkəzi atomun liqandla bilavasitə əlaqəsinin (bir qayda olaraq koordinasiya) olmasıdır. Tərkibindəki bütün

liqandlar eyni tip olan (məsələn, HgJ_4^{2-}) komplekslər *eyniliqandlı*, tərkibində eyni zamanda müxtəlif təbiətli liqandlar saxlayan komplekslər (məsələn, $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$) isə *müxtəlifliqandlı* komplekslər adlanır. Nəzərə alsaq ki, liqandlardan biri həlledici ola bilər, onda CdNH_3^{2+} , $\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$, ..., $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5^{2+}$ tip komplekslər də faktiki olaraq qarışıqlıqandlı (reallıqda onların tərkibi $\text{Cd}(\text{NH}_3)(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$, ..., $\text{Cd}(\text{NH}_3)_5(\text{H}_2\text{O})^{2+}$ formullarına cavab verir) hesab olunurlar.

Bəzən xelatlarda kompleksəmələgətiricinin iki rəbitəsi eyni bir liqand molekuluna istiqamətlənir:



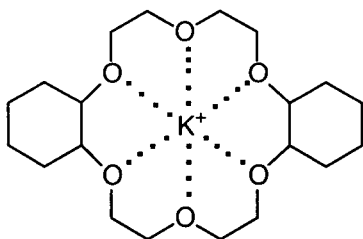
Turş funksional qruplara malik polidentat liqandlar daxili kompleks birləşmələr adlanan xüsusi tip xelatlar əmələ gətirə bilər. *Daxili kompleks birləşmələr* o xelatlardır ki, tsiklin qapanması zamanı metal ionunun təsiri ilə turş funksional qruplardan bir və ya bir neçə protonun ayrılması baş verir:



Xelatların vacib xüsusiyyəti onların analogi qurulmuş qeyri-tsiklik komplekslərlə müqayisədə *yüksək davamlılığa* malik olmasıdır. Məhz buna görə polidentat liqandlar və xelat kompleksləri analitik kimyada geniş tətbiqə malikdirlər.

Makrotsiklik liqandlarla əmələ gələn kompleksləri ayırmaq lazımdır. Makrotsiklik liqandlar tərkibində körpüçüklərlə əlaqələnmiş (məsələn, $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-$) bir neçə donor atomlar saxlayan heterotsiklik birləşmələrdir. Beləliklə, bu liqandlar kompleksəmələgəlmə zamanı müəyyən ölçülü boşluqlar əmələ gətirir. Belə liqandlar analogi qeyri-tsiklik quruluşlu polidentat liqandlarla

müqayisədə daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Bu praktiki olaraq qələvi metal ionları ilə davamlı kompleks əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik olan yeganə tip liqandlardır. Makrotsiklin boşluğunun ölçüsü mərkəzi ionun ölçüsünə uyğun olduqda daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Məsələn, ditsikloheksan-18-kraun-6 (boşluqlarının diametri 2,6 – 3,2 Å olan) K^+ ionu ilə (2,66 Å) Na^+ ionuna (1,90 Å) nisbətən daha davamlı kompleks əmələ gətirir: uyğun olaraq $lg\beta=8,3$ və 6,4:



Qarışıqlıqandlı komplekslərdə liqandların təsiri ilə əlaqədar olan müxtəlif effektlər meydana gəlir. Bunun nəticəsində belə komplekslər çox vaxt uyğun eyniliqandlı komplekslərin xassələrinə oxşamayan xüsusi xassələrə malik olur. Məsələn, $Co(II)$ ionunun dimetilqlioksim və yodid ionları ilə qarışıqlıqandlı kompleksinin əmələ gəlməsi intensiv qırmızı rəngin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Bundan kobaltın təyini üçün istifadə edirlər. Həmçinin qarışıqlıqandlı komplekslərin əmələgəlmə sürəti eyniliqandlı komplekslərin əmələgəlmə sürətindən də fərqlənə bilər. Ditizon uzun müddət kompleksəmələgəlmə sürətinin kiçik olmasına görə Ni^{2+} ionunun təyini üçün yararsız hesab edilirdi. Lakin piridin və ya hər hansı bir tərkibində azot saxlayan digər əsasın iştirakında qarışıqlıqandlı kompleks praktiki olaraq ani əmələ gəlir. Ümumiyyətlə qarışıqlıqandlı komplekslərin əmələ gəlməsi zamanı metal ionlarının spesifik xassələri adətən daha geniş təzahür edir. Bu belə komplekslərin analizdə tətbiqinə böyük perspektivlər yaradır.

Xarici sferalı komplekslər. Bir çox komplekslər əlavə olaraq mərkəzi atomla bilavasitə əlaqələnməmiş ionlar və ya molekullar birləşdirə bilər. Belə komplekslər *xarici sferalı* komplekslər adla-

nır. Xarici sferada yerləşən liqandlar əsasən elektrostatik qüvvə hesabına tutulurlar. Xarici sferalı komplekslər özlərini elektrostatik qüvvə hesabına tutulan müxtəlif yüklü ionlardan ibarət mürəkkəb hissəciklər – *ion assosiatları* kimi aparırlar.

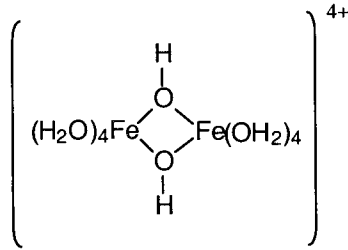
Elektrostatik qarşılıqlı təsirlə yanaşı xarici sferalı komplekslərin stabilizəməsi daxili və xarici sferanın liqandları arasında hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsi, yük keçidi və donor-akseptor qarşılıqlı təsiri hesabına baş verə bilər. Liqandların belə spesifik qarşılıqlı təsiri, məsələn, xarici sferalı kompleksin əmələ gəlməsi zamanı rəngin dəyişməsində təzahür edir. Belə ki, gümüşün brompirohəllol qırmızısı (L) ilə kompleksi sarı rənglidir, fenantrolin iştirakında isə $[Ag(Phen)_2]^+L^-$ tərkibli mavi kompleks əmələ gəlir. Bu reaksiya hesabına gümüşün həssas və selektiv spektrofotometrik təyini metodu işlənmişdir. Bir çox elementlərin (Cu(II), Zn(II), Cd(II), Al(III), Ga(III), In(III), Sc(III) və s.) spektrofotometrik təyini üçün onların rəngli xelatlarının səthi-aktiv maddələrlə (SAM) əmələ gətirdiyi ion assosiatlarından istifadə olunur. SAM-ların iştirakında bu metalların üzvi liqandlarla əmələ gətirdiyi komplekslərin elektron spektrində uzun dalğalı sahədə kifayət qədər qarışıq və intensivliyi artmış udma zolağı müşahidə olunur.

Xarici sferalı komplekslər ekstraksiyada daha geniş istifadə olunur. Təyin olunan maddələrin ion assosiatları şəklində ekstraksiyasına aid nümunələr fəsil 7-də verilmişdir.

Çoxnüvəli komplekslər. Tərkibində birdən çox mərkəzi ion saxlayan komplekslər çoxnüvəli komplekslər adlanır. Mərkəzi ionlar arasındakı əlaqə ya körpü qrupları, ya da bilavasitə (Hg_2^{2+}) mövcud ola bilər. Eyni bir mərkəzi atomlardan ibarət olan çoxnüvəli komplekslər *homoçoxnüvəli*, müxtəlif mərkəzi atomlardan ibarət olanlar isə *heteroçoxnüvəli* (müxtəlifmetalli) komplekslər adlanır.

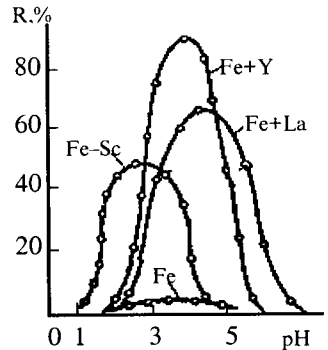
Bir çox metal ionları (Fe(III), Mo(VI), W(VI), V(V) və s.) sulu məhlulda O^{2-} və OH^- körpü qruplarına malik homo- və heteroçoxnüvəli okso- və hidrosokomplekslər əmələ gətirməyə mey-

illidirlər, məsələn



Polidentat, xüsusilə, donor atomlarının sayı mərkəzi atomun maksimal koordinasiya ədəmindən çox olan üzvi liqandlar da çoxnüvəli komplekslər əmələ gətirə bilirlər. Məsələn, trietilentetraaminheksasirkə turşusunun (10 donor atom) Ca^{2+} ionu ilə bi- və üçnüvəli komplekslər əmələ gətirməsi isbat olunmuşdur.

Çoxnüvəli komplekslərin əmələ gəlməsi analizin gedişini kifayət qədər mürəkkəbləşdirə bilər. Belə ki, bir qayda olaraq əsasən kinetik səbəblərin təsiri ilə əlaqədar (bax. bölmə 6.2.5) çoxnüvəli komplekslərin reaksiya qabiliyyəti birnüvəli komplekslərə nisbətən az olur. Məsələn, dəmirin titrimetrik təyini üçün geniş istifadə olunan Fe(III) ilə etilendiamintetraasetat turşusunun (EDTA) reaksiyası pH 3-də deyil, pH 1,5 – 2-də daha yaxşı gedir. Baxmayaraq ki, termodinamiki nöqtəyi-nəzərdən pH 3 qiyməti Fe(III) ilə EDTA-nın kompleks əmələ gətirməsi üçün daha əlverişlidir. Bunun səbəbi ondan ibarətdir ki, pH-ın artması zamanı çoxnüvəli Fe(III) hidrosokomplekslərinin miqdarı kəskin artır və bu hidrosokomplekslər EDTA ilə kifayət qədər zəif reaksiyaya daxil olur. Təyin olunan elementlərin ayrılmasını və təyini çətinləşdirən qarşılıqlı təsirə səbəb olan heteroçoxnüvəli komp-



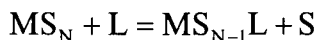
Şəkil 6.3. Fe(III) – Sc(III), Y(III) və La(III) ilə lümoqallion komplekslərinin di-etil efiri ilə ekstraksiyası

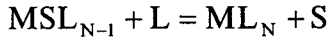
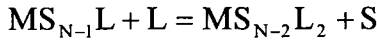
lekslərin əmələ gəlməsi xüsusilə arzuolunmazdır.

Eyni zamanda kimyəvi analizdə çoxnüvəli komplekslərin istifadəsinə dair çoxlu sayda nümunələr məlumdur. Mg(II) və Fe(III)-ün tartrat ionları ilə heteroçoxnüvəli kompleks əmələ gətirməsindən bəzi üzvi reagentlərlə – məsələn, titan sarısı ilə reaksiyalarda maqneziumun pərdələnməsi üçün istifadə etmək olar. Digər hallarda çoxnüvəli komplekslərin əmələ gəlməsi, əksinə, analitik reaksiyaların getməsinə mane olur və ya onun istiqamətini və reaksiya məhsullarının analitik xarakteristikalarını dəyişdirir. Məsələn, Fe^{2+} , Co^{2+} və digər ionlar sırasının dioksimlə spektrofotometrik təyininin həssaslığı Sn(II) ionunun iştirakında uyğun birnüvəli komplekslərə nisbətən yüksək davamlılığa və daha intensiv rəngə malik olan müxtəlifmetalli çoxnüvəli komplekslərin əmələ gəlməsi hesabına artır. Heteroçoxnüvəli komplekslərin əmələ gəlməsi ekstraksiya zamanı da baş verə bilər. Belə ki, dietil efirində Fe(III) ionunun lümoqal-lionla kompleksinin ayrılma dərəcəsi Sc(III), Y(III) və La(III) iştirakında əhəmiyyətli dərəcədə artır (şəkil 6.3). Bunun səbəbi həmin reagentlə birnüvəli kompleks nisbətən daha yaxşı ekstraksiya etmək qabiliyyətinə malik olan birnüvəli müxtəlifmetalli komplekslərin əmələ gəlməsidir.

6.2.4. Kompleksəmələgəlmə reaksiya- larında tarazlıq

Kompleksəmələgəlmə tarazlığının izahı zamanı xatırlamaq lazımdır ki, məhlulda ionlar həmişə solvatlaşır. Buna görə də kompleksin əmələ gəlməsini həlledici molekulunun (S) liqand molekulları və ya ionları (L) ilə ardıcıl əvəz olunması kimi təsəvvür etmək olar:





Belə proseslərin baş verməsinin əsas şərti həlledici ilə müqayisədə liqandın donorluq qabiliyyətinin yüksək olması və sterik cəhətdən əlverişliliyidir.

Belə ki, duru məhlullarda həlledicinin aktivliyi praktiki olaraq sabitdir, ionla solvatlaşmış həlledici molekullarının sayı isə həmişə məlum olmur, ona görə də adətən kompleks-əmələgəlmə tarazlığını aşağıdakı kimi göstərirlər:

Pilləli	Miqdari
$M + L = ML$	$M + L = ML$
$ML + L = ML_2$	$M + 2L = ML_2$
$\dots\dots\dots$	$\dots\dots\dots$
$ML_{N-1} + L = ML_N$	$M + NL = ML_N$

Kütlələrin təsiri qanununa uyğun olaraq komplekslərin pilləli əmələ gəlməsini uyğun termodinamiki *pilləli davamlılıq sabitlərinin* cəmi kimi göstərmək olar:

$$K_1^0 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}$$

$$K_2^0 = \frac{a_{ML_2}}{a_{ML} a_L}$$

$$\dots\dots\dots$$

$$K_N^0 = \frac{a_{ML_N}}{a_{ML_{N-1}} a_L} \tag{6.18}$$

Uyğun miqdari tarazlıq sabitləri *ümumi (miqdari) davamlılıq sabiti* adlanır və β ilə işarə edilir:

$$\beta_1^0 = K_1^0 = \frac{a_{ML}}{a_M a_L}$$

$$\beta_2^0 = K_1^0 K_2^0 = \frac{a_{ML_2}}{a_M a_L^2}$$

.....

$$\beta_N^0 = K_1^0 K_2^0 \dots K_N^0 = \frac{a_{ML_N}}{a_M a_L^N} \quad (6.19)$$

Məhlulun ion qüvvəsi 0-dan fərqli olduqda uyğun *real* davamlılıq sabitindən istifadə olunur:

$$K_i = \frac{[ML_i]}{[ML_{i-1}][L]} = K_i^0 \frac{\gamma_{ML_{i-1}} \gamma_L}{\gamma_{ML_i}}, \quad (6.20)$$

$$\beta_i = \frac{[ML_i]}{[M][L]^i} = \beta_i^0 \frac{\gamma_M \gamma_L^i}{\gamma_{ML_i}} \quad (6.21)$$

Mərkəzi ionun və ya liqandın iştirakı ilə əlavə reaksiyalar getdikdə kompleksin davamlılığını *şərti* davamlılıq sabiti ilə xarakterizə edirlər (bu halda adətən ümumi sabitlərdən istifadə olunur):

$$\beta_i' = \frac{[ML_i]}{c_M' (c_L')^i} = \beta_i \alpha_M (\alpha_L)^i = \beta_i^0 \alpha_M (\alpha_L)^i \frac{\gamma_M \gamma_L^i}{\gamma_{ML_i}}, \quad (6.22)$$

burada, c_M' və c_L' – reaksiya məhsuluna ML_i çevrilməyən metal və liqandın bütün formalarının qatılığdır. Uyğun olaraq bu halda molyar hissələr aşağıdakı kimi hesablanır

$$\alpha_M = [M]/c_M', \quad \alpha_L = [L]/c_L'.$$

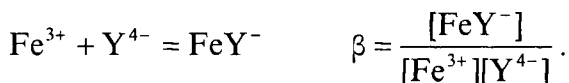
Daha geniş yayılmış əlavə reaksiyalardan liqandın iştirakı ilə gedən *protonlaşma* (turşu-əsas) və metal ionlarının sistemdə iştirak edən digər liqandlarla (Cl^- , NH_3 , CH_3COO^- və s.) *kompleksmə-ləgəlmə* reaksiyalarını qeyd etmək lazımdır; bir çox hallarda bu tip reaksiyalar *hidrosokomplekslərin* əmələ gəlməsidir. Beləliklə, şərti davamlılıq sabiti məhlulun pH-ı və tərkibindən asılıdır. Əgər hissəciklərin əlavə reaksiyalarda iştirak edən qatılığı və uyğun ta-

razlıq sabitləri məlumdursa, onda asanlıqla molyar hissələri α_M və α_L və şərti davamlılıq sabitini hesablamaq olar.

Nümunə 1. Y^{4-} anionunun protonlaşmasına və Fe^{3+} ionunun hidroksokomplekslərinin əmələ gəlməsinə diqqət yetirərək pH 2,0-da Fe^{3+} ionunun etilendiamintetraasetat turşusu (EDTA, Y^{4-}) anionu ilə kompleksinin şərti davamlılıq sabitini hesablayaq; $\beta_{FeY^-} = 1,26 \cdot 10^{25}$.

Şərtə ion qüvvəsinin hesablanması üçün göstəricilər verilmədiyinə görə hesab edək ki, $\beta^0 \approx \beta$ və α -əmsalların hesablanması ilə kifayətlənək.

Əsas reaksiyanın tənliyini yazaq:



FeY^- üçün şərti davamlılıq sabitinin ifadəsi aşağıdakı kimi olacaq

$$\beta' = \beta \alpha_{Fe^{3+}} \alpha_{Y^{4-}}$$

Fe^{3+} və Y^{4-} α -əmsallarını hesablamaq üçün (5.26) və (5.32) formullarından istifadə edək. Fe^{3+} -in hidroksokomplekslərinin ümumi davamlılıq sabitlərinin (β_i) və H_4Y -in pilləli dissosiasiya sabitlərinin ($K_{a,i}$) lazımı qiymətlərini sorğu cədvəllərindən götürək: $\lg\beta_1=11,8$; $\lg\beta_2=22,3$; $\lg\beta_3=30,0$; $pK_{a,1} = 2,00$; $pK_{a,2} = 2,67$; $pK_{a,3} = 6,16$; $pK_{a,4} = 10,26$.

Həmçinin, hesablamalar üçün $[H^+]$ və $[OH^-]$ -nin qatılıqlarını da bilmək lazımdır.

$$[H^+] = 10^{-pH} = 1,0 \cdot 10^{-2}; \quad [OH^-] = K_w/[H^+] = 1,0 \cdot 10^{-12}$$

Uyğun kəmiyyətləri (5.26) və (5.32) formullarında yerinə yazsaq, alırıq:

$$\alpha_{Fe^{3+}} = \frac{1}{1 + 10^{11,8} \cdot 1 \cdot 10^{-12} + 10^{22,3} \cdot 1 \cdot 10^{-24} + 10^{30,0} \cdot 1 \cdot 10^{-36}} = 0,606$$

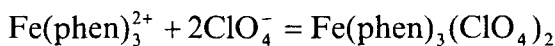
$$\alpha_{Y^{4-}} = \frac{1}{1 + \frac{1 \cdot 10^{-2}}{10^{-10,26}} + \frac{1 \cdot 10^{-4}}{10^{-(10,26+6,16)}} + \frac{1 \cdot 10^{-6}}{10^{-(10,26+6,16+2,67)}} + \frac{1 \cdot 10^{-8}}{10^{-(10,26+6,16+2,67+2,00)}}} = 3,67 \cdot 10^{-14}$$

Nəticədə

$$\beta' = 1,26 \cdot 10^{25} \cdot 0,606 \cdot 3,67 \cdot 10^{-14} = 2,80 \cdot 10^{11}.$$

Şərti davamlılıq sabiti real davamlılıq sabitindən təqribən 10^{14} dəfə kiçikdir.

Xarici sferalı komplekslərin əmələgəlmə reaksiyaları da daxili sferalı komplekslərdə olduğu kimi izah olunur. Bu halda adətən davamlılıq sabitini *assosiasiya sabiti* adlandırırlar. Məsələn, reaksiya üçün



$$\beta_{\text{ass},2} = \frac{[\text{Fe(phen)}_3(\text{ClO}_4)_2]}{[\text{Fe(phen)}_3^{2+}][\text{ClO}_4^-]^2}.$$

Komplekslərin davamlılığı *həllədicinin təbiətindən* əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Həllədicinin dielektrik nüfuzluğu azaldıqca komplekslərin davamlılıq sabitləri artır. Bu, xüsusilə tərkib hissələri arasında qarşılıqlı təsirin elektrostatik tipinin üstünlüyü ilə xarakterizə olunan daxili sferalı komplekslər üçün daha qabarıq ifadə olunur. Analitik kimya praktikasında komplekslərin davamlılığını artırmaq üçün üzvi və ya sulu-üzvi həllədicilərdən geniş istifadə olunur. Məsələn, kobaltın müəyyən edilməsi və təyini üçün tətbiq olunan tiosianat kompleksi Co(SCN)_4^{2-} az davamlıdır və sulu məhlulda praktiki olaraq əmələ gəlmir. Onun alınması üçün məhlulda su ilə qarışan üzvi həllədiçi (məsələn, aseton) əlavə etmək və ya onu su ilə qarışmayan həllədiçi ilə (izoamil spirti ilə) ekstraksiya etmək lazımdır.

Komplekslərin əmələ gəlməsinin pilləli reaksiyaları. Birnövəli komplekslərin ML_i ardıcıl əmələ gəlməsi istiqamətində pilləli sabitlər azalır. Bunun səbəblərindən biri statistik effektdir: liqandın daxili koordinasiya sferasına daxil olma ehtimalı boş koordinasiya

on yerlərin (N-i) sayı ilə, liqandın kompleksin tərkibindən çıxma ehtimalı isə tutulmuş koordinasiya yerlərin (i) sayı ilə mütənasibdir. Göstərmək olar ki, bu halda sabitlərin nisbətini loqarifmi $\lg(K_i/K_{i+1})$ müsbət və təqribən sabit qiymətə malikdir.

Bir qayda olaraq təcrübi alınmış ardıcıl pilləli davamlılıq sabitlərinin nisbəti statistik qiymətdən kəskin fərqlənir. Bu kənarçıxma qismən aşağıdakı səbəblərlə şərtlənir: 1) kompleksin elektron quruluşunda dəyişikliklərin olması ilə; 2) sterik faktorla; 3) kompleksdə liqandlar arasında hidrogen rabitəsinin yaranması ilə.

Belə ki, Hg(II) – halogenid ionu kompleksləri üçün K_2/K_3 -ün anomal yüksək qiymətə malik olması onunla əlaqədardır ki, Hg(II) əsasən xətti komplekslər (sp-hibridləşmə) əmələ gətirir, üçüncü liqandın birləşməsi isə cəvə atomunun xarakterik olmayan sp^2 - və ya sp^3 -hibridləşmə halına keçməsinə tələb edir. Cu(II) – NH₃ sistemi üçün K_4/K_5 nisbətini qiymətinin yüksək olması da analogi izah olunur.

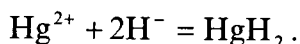
Fe(II)-nin 2,2'-dipiridil və ya 1,10-fenantrolinlə kompleksləri üçün, əksinə, $K_3 \gg K_2$. Sabitlərin belə nisbəti də komplekslərin elektron quruluşlarının dəyişməsi ilə əlaqədardır: FeL_2^{2+} kompleksi yuxarıspinli, FeL_3^{2+} - isə aşağı spinli vəziyyətdə yerləşir (bu zaman Fe–N rabitəsi qısalır və mərkəzi atomla liqand arasında π rabitə yaranır). FeL_2^{2+} və FeL_3^{2+} kompleksləri udma spektrlərinə görə kəskin fərqlənilir: birinci praktiki olaraq rəngsiz, ikinci isə parlaq qırmızı rəngə malikdir. Fe(II) ionunun 2-metil-1,10-fenantrolinlə kompleksləri üçün sterik çətinliklə əlaqədar olaraq bu cür struktur dəyişikliyi mümkün deyil və burada pilləli sabitlərin adi sıra ilə dəyişməsi müşahidə olunur: $K_1 > K_2 > K_3$.

İri həcmli liqandlar olduğu halda ardıcıl nisbət $\lg(K_i/K_{i+1})$ hər bir növbəti liqandın koordinasiyası üçün sterik çətinliyin olmasına görə artır. Məsələn, Ni(II) ionunun N,N'-dimetil-etilendiaminlə $CH_3NHCH_2CH_2NHCH_3$ kompleksləri üçün

$$\lg K_1/K_2 = 2,38, \lg K_2/K_3 = 3,23.$$

Polidentat liqandların komplekslərində bəzən müxtəlif liqand molekulları arasında davamlı molekul daxili hidrogen rabitələrinin yaranması ilə əlaqədar olaraq sabitlərin artmasında anomal sıra ($K_2 > K_1$) müşahidə olunur. Bu dimetilqlioksim, salisilaldoksim və bu kimi quruluşa malik digər liqandların kompleksləri üçün daha çox xarakterikdir. Məsələn, nikel dimetilqlioksimat üçün $\lg K_1 = 8,0$, $\lg K_2 = 9,2$.

Reagent kimi tətbiq olunan liqandların komplekslərinin pilləli davamlılıq sabitlərinin nisbəti analitik nöqtəyi-nəzərdən maraqlıdır. Məsələn, komplekslərinin tərkibi 1:2 olan civə(II) halogenidləri üçün liqandın geniş qatılıq intervalı xarakterikdir. Buna görə də Hg(II) birləşmələrini halogenid ionlarının (H^-) təyini üçün titrant kimi tətbiq etmək olar

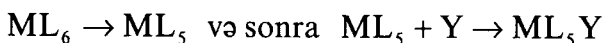


Bu reaksiya praktiki olaraq bir mərhələdə gedir, 1:1 tərkibli ara-lıq komplekslərin əmələ gəlməsi minimum olur. Nisbətən geniş qatılıq intervalında davamlı, az həllolan ML_2 tərkibli komplekslər əmələ gətirən dimetilqlioksim nikel və digər metalların qravimetric təyini üçün istifadə olunur.

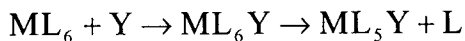
6.2.5. Kompleksəmələgəlmə reaksiyalarının sürəti

Praktiki olaraq məhlulda bütün kompleksəmələgəlmə reaksiyaları özlərini termodinamik davamsız başlanğıc komplekslərdə (məsələn, akvakomplekslər) liqandların daha davamlı komplekslər əmələ gətirən liqandlarla əvəz olunması reaksiyaları kimi aparır. Bu proses pilləli baş verir.

Liqandların əvəz olunmasının iki əsas mexanizmi mövcuddur – dissosiasiyalı, məsələn,



və assosiasiyalı:



Ümumiyyətlə hər iki halda prosesin birinci mərhələsi reaksiyanın həm ümumi sürətini, həm də tərtibini təyin edən ən ləng mərhələ hesab olunur. Dissosiasiyalı mexanizm zamanı reaksiya bir, assosiasiyalı mexanizmdə isə iki tərtibli olur (bax. bölmə 4.2).

Liqandların dəyişmə sürətindən asılı olaraq *labil* (tez reaksiyaya daxil olan) və *inert* (ləng reaksiyaya daxil olan) kompleksləri fərqləndirirlər (bax. bölmə 4.2). Həqiqətdə belə bölgü şərtidir.

Qeyd edək ki, labillik və inertlik anlayışı kinetik anlayışlardır və ümumi desək davamlılıq anlayışı – kompleksin termodinamiki xarakteristikaları ilə heç bir əlaqəsi yoxdur. Məsələn, $Co(NH_3)_6^{3+}$ kompleksi son dərəcə davamlı ($lg\beta_6=35,2$) və son dərəcə inertdir, $CrCl_2(H_2O)_4^+$ kompleksi isə az davamlıdır ($lg\beta_2 < 0,5$), lakin inertdir. Eyni zamanda $HgBr_4^{2-}$ və $PtBr_4^{2-}$ kompleksləri davamlılıqlarına görə demək olar ki, fərqlənmirlər (uyğun olaraq $lg\beta_4=21,0$ və $20,5$), lakin $PtBr_4^{2-}$ daha inertdir, nəinki $HgBr_4^{2-}$.

İlk növbədə komplekslərin kinetiki xarakteristikaları mərkəzi ionun təbiətindən, həmçinin liqandın təbiətindən və reaksiya şəraitindən asılıdır (temperatur, həlledici). Keçid metallarının kompleksləri çox vaxt digər metalların analoji komplekslərinə nəzərən daha inert olurlar. Cr(III), Co(III) kompleksləri, platin ailəsi metallarının kompleksləri (Pd müstəsna) və həmçinin bəzi aşağı spinli komplekslər, məsələn, $Fe(CN)_6^{3-}$ daha inert komplekslərdir. Bir qayda olaraq çoxnüvəli komplekslər uyğun birnüvəli komplekslərə nəzərən daha çox inertiylər. Məsələn, çox vaxt çoxnüvəli hesab olunan hidrosokomplekslər ləng reaksiyaya daxil olurlar. Məhz buna görə də Fe(III) və xüsusilə Al(III) EDTA ilə ləng qarşılıqlı təsirdə olur. Bu ionların EDTA ilə titrlənməsi zamanı reaksiyanı qızdıraraq sürətləndirmək lazımdır, alüminium üçün isə praktiki olaraq yalnız əks titrləmədən istifadə etmək tələb olunur. Metal ionlarının xelatları onların monodentat komplekslərinə nisbətən daha inertiylər (məsələn, Cu(II) ionunun etilendiaminlə kompleksi ammoniyakla kompleksinə nisbətən inert-

dir).

Kompleksmələgəlmənin sürəti analitik kimyada böyük əhəmiyyətə malikdir. Məsələn, birbaşa kompleksometrik titrləmə zamanı titrantla (həmçinin indiqatorla) təyin olunan ionun reaksiyası praktiki olaraq ani getməlidir, əks halda titrləmənin son nöqtəsinin qeyd olunması kifayət qədər çətinləşir. Bəzi hallarda əksinə, komplekslərin inertliyi səmərəli amil hesab olunur. Məsələn, Co(III) ionunun 1,2- və 2,1-nitrozonaftol izomerləri ilə kompleksləri son dərəcə inerti dirlər və hətta qüvvətli turş mühitdə də parçalanmırlar, eyni zamanda Ni, Cu, Fe-in analoji kompleksləri labildir və HCl-un təsiri ilə tez parçalanırlar. Bu göstərilən metalların iştirakında kobaltı seçici təyin etməyə imkan verir.

6.2.6. Komplekslərin davamlılığına təsir edən amillər

Kompleksin davamlılığı həm fundamental amillərlə (kompleksmələgətirici və liqandların təbiəti ilə), həm də daxili şəraitlə (temperatur, həlledicinin təbiəti, ion qüvvəsi, məhlulun tərkibi) təyin olunur. Kompleksin davamlılığına xarici şəraitin təsiri şərti davamlıq sabitinin hesablanması zamanı (bax. bölmə 6.2.4) öyrənilib və burada nəzərdən keçirilməyəcək.

Kompleksin davamlılığına təsir göstərən fundamental amillərin içərisindən mərkəzi atomun və liqandın donör atomlarının təbiətini, liqandın quruluşunu və sterik amilləri ayırmaq olar.

Mərkəzi və donör atomların təbiəti. Xatırlayaq ki, Lüis nəzəriyyəsinə görə (bax. bölmə 6.1) kompleksmələgəlməni turşu-əsas tarazlığının bir növü kimi izah etmək olar. Bu zaman elektronların akseptoru (mərkəzi ion) turşu, elektronların donoru isə (liqandlar) əsas rolunu oynayır.

Lüis turşu və əsaslarının vacib xarakteristikaları kimi kompleksmələgəlmə reaksiyaları zamanı onların qarşılıqlı oxşarlığını təyin edən *yumşaqlyq* və *sərtlik* anlayışlarını Pirson daxil etmişdir. Bu zaman Lüis turşu və əsaslarının yumşaqlyğı dedikdə onların əsasən kovalent, sərtliyi dedikdə isə əsasən ion xarakterli rabitə

əmələ gətirməyə meylliliyi başa düşülür. Cədvəl 6.2-də sərt və yumşaq turşu və əsaslara nümunə göstərilmişdir.

C ə d v ə l 6.2. Lüis turşu və əsaslarının təsnifatı

Birləşmə	Sərt	Aralıq	Yumşaq
Luis turşuları (kompleksəmələgətiricilər)	Li(I), Mg(II), Ca(II), Al(III), Sc(III), Zr(IV), Th(IV), NTE	Fe(II), Co(II), Ni(II), Cu(II), Zn(II)	Cu(I), Ag(I), Au(I), Hg(II), Pb(II), Bi(III)
Luis əsasları (liqandların donor atomları)	O, F	N, Cl, Br	S, P(III), J

Tipik sərt Luis turşuları (kationlar – kompleksəmələgətiricilər) kifayət qədər kiçik elektromənfilik, yüksək polyarlaşdırıcı güc, ionun kiçik ölçüsü; yumşaq turşular isə bu xassələrin əksi ilə xarakterizə olunur. İonun sərtliyi və ya yumşaqlığı əhəmiyyətli dərəcədə onun elektron quruluşu ilə təyin olunur: daha sərt kationlar inert qazların elektron quruluşuna malik olurlar və aşağı enerjili boş (və ya qismən dolmuş) d-orbitallarına malik olmur. Daha yumşaq kationlar əksinə, tam dolmuş, asanlıqla polyarlaşan d-orbitallarına malik olur. Qismən dolmuş d-orbitalına malik kationlar aralıq mövqe tuturlar. Eyni bir şəraitdə kationun sərtliyi onun yükünün artması ilə artır. Belə ki, Fe^{3+} ionu Fe^{2+} ionuna nəzərən daha sərt Luis turşusu hesab olunur.

Sərt Luis əsasları üçün yüksək elektromənfilik, az polyarlaşmaq, donor atomların kiçik ölçüsü xarakterikdir (yumşuq üçün, əksinə). Üzvi liqandlardan tərkibində donor atom kimi oksigen atomu saxlayanlar sərt, azot atomu saxlayanlar aralıq, kükürd və fosfor (III) atomu saxlayanlar isə yumşaq Luis əsasları hesab edilir.

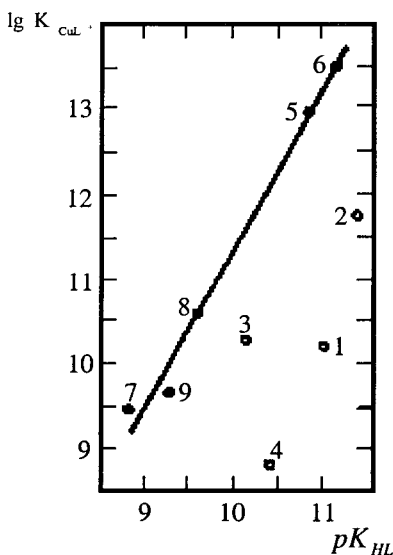
Pirson tərəfindən əsası qoyulmuş turşu və əsasların sərtlik və yumşaq (TƏSY) prinsipinə görə daha davamlı komplekslər eyni (və ya yaxın) sərtlik dərəcəsinə malik turşu və əsasların qarşılıqlı təsiri zamanı əmələ gəlir: «sərt-sərtlə, yumşaq-yumşaq». Belə ki, nadir torpaq metallarının ionları üçün daha davamlı kom-

plekslər tərkibində O saxlayan, Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} üçün tərkibində N saxlayan, Hg^{2+} və Pb^{2+} üçün isə tərkibində S saxlayan liqandlarla əmələ gəlir. Bu o demək deyil ki, sərt turşuların yumşaq əsaslarla (və əksinə) kompleksləri davamlı ola bilməz. Məsələn, Hg(II) ionunun 8-oksixinolinlə (O,N-saxlayan liqand) kompleksi son dərəcə davamlıdır, həmçinin onun 8-tioxinolinlə (S, N-saxlayan liqand) kompleksi də davamlıdır.

Sərt kationlarla və eynitipli quruluşa malik (yəni yalnız molekulun periferik hissəsindəki əvəzedicilərə görə fərqlənən) liqandlardan əmələ gələn komplekslər üçün kompleksin davamlılığı və donor atomun əsaslığı arasında yaxşı korelyasiya müşahidə olunur (şəkil 6.4). Yumşaq kationların kompleksləri üçün, həmçinin müxtəlif quruluşlu liqandlar sırası üçün çox vaxt belə korelyasiyalar pozulur. Məsələn,

Al(III) daha çox əsaslığa malik olan sianid ionu ilə deyil, əsaslığı az olan ftorid ionu ilə daha davamlı kompleks əmələ gətirir.

Xelat effekti. Q. Şvarsenbax tərəfindən əsas qoyulmuş xelat effekti anlayışının mahiyyəti ondan ibarətdir ki, analogi monodentat komplekslərlə müqayisədə polidentat liqandlar daha davamlı komplekslər əmələ gətirir. Adətən xelat effektinin ölçüsü



Şəkil 6.4. Cu(II) komplekslərinin davamlılıq sabitlərinin loqarifminin reagentlərin dissosiasiya sabitinin loqarifmindən asılılığı:

20 °C-də, tərkibində 0,3 M NaClO_4 saxlayan sulu-dioksan məhlulu (50%); 1 – 2-metil-8-oksixinolin; 2 – 1,2,3,4-tetrahidro-10-oksiakridin; 3 – 8-oksi-2,4-dimetilxinazolin; 4 – 8-oksi-4-metil-2-fenilxinazolin; 5 – 8-oksixinolin; 6 – 5-metil-8-oksixinolin; 7 – 8-oksisiolin; 8 – 8-oksixinazolin; 9 – 5-oksixinoksalin

kimi xelat kompleksi ML_n və onun tsiklik olmayan analoji kompleksinin ML'_m ümumi davamlılıq sabitlərinin loqarifmlərinin fərqindən istifadə olunur:

$$\Delta \lg \beta = \lg \beta_n - \lg \beta_m \quad (m > n \geq 1) \quad (6.23)$$

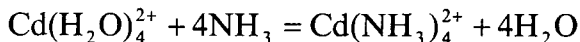
Bu zaman düzgün müqayisə üçün liqandlar L (polidentat və) və L' (monodentat) eyni donör atomlara və mümkün olduğu qədər yaxın quruluşa (məsələn, L -alifatik poliamin, L' -ammonyak və ya alifatik biratomlu amin) malik olmalı, komplekslərdə ML_n və ML'_m isə donör atomların sayı və daxili koordinasiya sferasının həndəsi forması eyni olmalıdır. Bəzi sistemlər üçün xelat effektinin qiymətləri cədvəl 6.3-də verilmişdir.

Xelat effektinin təbiətini izah etmək üçün $\Delta \lg \beta$ kəmiyyətini (4.12) formuluna uyğun olaraq kompleksməhləgəlmənin standart sərbəst enerjisi ilə ifadə edək:

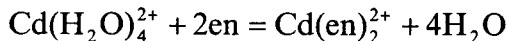
$$\begin{aligned} \Delta \lg \beta &= \lg \beta_n - \lg \beta_m = -\frac{2,303}{RT} (\Delta G_n^0 - \Delta G_m^0) = \\ &= -\frac{2,303}{RT} [(\Delta H_n^0 - \Delta H_m^0) - T(\Delta S_n^0 - \Delta S_m^0)] \end{aligned} \quad (6.24)$$

Beləliklə, $\Delta \lg \beta$ -nin qiyməti aşağıdakı hallarda müsbət ola bilər: 1) $\Delta H_n^0 - \Delta H_m^0 < 0$ (entalpiyalı xelat effekti); 2) $\Delta S_n^0 - \Delta S_m^0 > 0$ (entropiyalı xelat effekti). Praktikada adətən xelat effekti entalpiya və entropiya faktorlarının cəbri cəmindən ibarət olur. Əvvəlcə entropiya faktorunu nəzərdən keçirək. Belə ki, əksər hallarda o üstünlük təşkil edir.

İlkin yaxınlaşmada kimyəvi reaksiya zamanı entropiyanın dəyişməsi hissəciklərin sayının dəyişməsi ilə təyin olunur. Bu zaman hissəciklərin sayının artması entropiyanın artmasını ifadə edir (bax. bölmə 4.1.1). Məhlulda baş verən reaksiyalar üçün solvatlaşmanı nəzərə almaq lazımdır. Əgər liqand monodentatdırsa, onda kompleksməhləgəlmə nəticəsində hissəciklərin ümumi sayının dəyişməsi baş verməyəcək:



Buna görə ilkin yaxınlaşmada belə hesab etmək olar ki, $\Delta S_m^0 = 0$. Əgər liqand polidentatdırsa, onda reaksiyanın gedişində hissəciklərin ümumi sayı artır:



Buradan $\Delta S_n^0 > 0$ və $\Delta S_n^0 - \Delta S_m^0 > 0$.

C ə d v ə l 6.3. Ammonyak və bəzi poliaminlərin kompleksləri üçün xelat effekti, $\Delta \lg \beta$ (N – iqandın dentatlığı)

İon	Etilendiamin (en) N=2		Dietil- lentri- amin (den) N=3	Trietil- lentet- raamin (trien) N=4	Tri- amino- trietil- amin (tren) N=4	Tetra- aminotet- raetilet- lendiamin (penten) N=6
	$\lg \beta_{1(\text{en})}$ - $-\lg \beta_{2(\text{L})}$	$\lg \beta_{2(\text{en})}$ - $-\lg \beta_{4(\text{L})}$	$\lg \beta_{1(\text{den})}$ - $-\lg \beta_{3(\text{L})}$	$\lg \beta_{1(\text{trien})}$ - $-\lg \beta_{4(\text{L})}$	$\lg \beta_{1(\text{tren})}$ - $-\lg \beta_{4(\text{L})}$	$\lg \beta_{1(\text{penten})}$ - $-\lg \beta_{6(\text{L})}$
Co(II) (d ⁷)	2,4	5,7	3,7	5,7	7,5	10,5
Ni(II) (d ⁸)	2,9	6,8	4,3	6,2	7,0	10,8
Cu(II) (d ⁹)	3,4	8,1	6,0	7,8	6,2	-
Zn(II) (d ¹⁰)	1,8	2,0	2,2	3,0	5,5	-
Cd(II) (d ¹⁰)	1,2	3,7	2,7	3,8	5,4	11,9

Aparılan müzakirələr kifayət qədər kobud hesab edilməlidir. Belə ki, birinci – kompleksmələgəlmə nəticəsində sərbəstləşən su molekulları sərbəst halda qalmayıb, kifayət qədər nizamlı su molekulları ilə əlaqələnir, ikinci isə – reaksiyanın məhsulu (kompleks) da solvatlaşır. Entropiyalı xelat effektinin qiyməti bizim təqribi yaxınlaşmada nəzərə almadığımız bir çox amillərdən, o cümlədən tsiklin ölçüsündən asılıdır. Buna baxmayaraq monodentat liqanddan oxşar quruluşlu polidentat liqanda keçdikdə demək olar ki, həmişə kompleksmələgəlmənin entropiyasının əhəmiyyətli dərəcədə artması müşahidə olunur (cədvəl 6.4). Bu

zaman entropiyada daha çox artım Çuqayevin tsikllər qaydasına (bax. bölmə 6.2.2) uyğun olaraq beş- və altıüzlü xelat tsiklləri əmələ gələrkən müşahidə olunur. Yeddidən çox üzlü tsikllər üçün entropiya artımı o qədər kiçik olur ki, belə tsikllər demək olar ki, heç vaxt əmələ gəlmir. Əgər kompleks əmələ gələrkən bir neçə tsikl qapanarsa, bu halda entropiya effekti xüsusilə əhəmiyyətlidir. Bəzi hallarda metal ionlarının EDTA ilə kompleksləri tərkibində beş xelat tsikli saxlayır və buna görə də müstəsna davamlı olurlar.

C ə d v ə l 6.4. 25 °C-də Cd(II) ionunun aminlərlə komplekslərinin davamlılıq sabitləri və termodinamiki parametrləri

Kompleks	$\lg\beta_n$	ΔH^0 kC·mol ⁻¹	ΔS^0 kC·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔG^0 kC·mol ⁻¹
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_2^{2+}$	4,95	-29,79	-5,19	-28,24
$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_2^{2+}$	4,81	-29,37	-6,46	-27,45
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4)_2^{2+}$	5,84	-29,41	13,05	-33,30
$\text{Cd}(\text{NH}_3)_4^{2+}$	7,44	-53,14	-35,50	-42,51
$\text{Cd}(\text{NH}_2\text{CH}_3)_4^{2+}$	6,55	-57,32	-66,94	-37,41
$\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_2\text{H}_4)_2^{2+}$	10,62	-56,48	13,75	-60,67

Xelat effektinin entalpiya tərkibi anlayışının mahiyyətini başa düşmək üçün ΔH^0 kəmiyyətinin – kompleksəmələgəlmə nəticəsində sistemin standart entalpiyasının dəyişməsinin nədən ibarət olduğunu nəzərdən keçirək. Onu iki həddin cəmi kimi göstərmək olar:

$$\Delta H^0 = \Delta H_1^0 + \Delta H_2^0.$$

Birinci hədd (ΔH_1^0) mərkəzi atomun liqandın donör atomu ilə koordinasiya rabitəsinin əmələ gəlmə enerjisini xarakterizə edir. $\Delta H_1^0 < 0$, belə ki, metal – liqand rabitəsinin əmələ gəlməsi enerji artımına səbə olur. İkinci hədd (ΔH_2^0) kompleksəmələgəlmə nə-

ticəsində sterik amillər (liqandların mərkəzi atom ətrafında oriyentasiyası və bunula əlaqədar olaraq onların qarşılıqlı itələnməsi, liqandların deformasiyası və s.) hesabına liqandın enerjisinin dəyişməsi ilə şərtlənir. Bu kəmiyyət bir qayda olaraq müsbətdir, yəni enerji sərfi ilə müşahidə olunur.

Əgər monodentat və polidentat liqandlar təbiətinə görə kifayət qədər yaxındırsa, onda ilkin yaxınlaşmada belə hesab etmək olar ki, qeyri-tsiklik (m indeksli) və xelat (n indeksli) komplekslər üçün rabitələrin əmələ gəlmə enerjiləri bərabərdir: $\Delta H_{1,m}^0 = \Delta H_{1,n}^0$.

Eyni zamanda uyğun sterik hədlər ($\Delta H_{2,m}^0$ və $\Delta H_{2,n}^0$) əhəmiyyətli dərəcədə fərqli ola bilər. Bunun səbəblərindən biri ondan ibarətdir ki, monodentat liqandların mərkəzi atom ətrafında oriyentasiyası üçün daha çox enerji sərfi lazımdır, nəinki polidentat liqandların oriyentasiyası üçün. Belə ki, polidentat liqandda onun funksional qrupları bir-birinə nəzərən əvvəlcədən oriyentasiya edir. Beləliklə, $\Delta H_{2,m}^0 > \Delta H_{2,n}^0$ və buradan

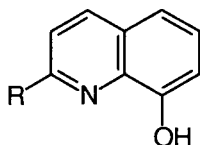
$$\Delta H_n^0 - \Delta H_m^0 < 0$$

Nəzərə almaq lazımdır ki, polidentat liqandla metal ionu arasında rabitənin əmələ gəlməsi demək olar ki, həmişə liqand molekulunda rabitə bucağının dəyişməsinə səbəb olur, yəni əlavə enerji sərfi (xüsusilə, sərt quruluşlu liqandlar üçün) ilə müşahidə olunur. Bu effekt əksinə, xelat kompleksinin əmələ gəlməsinə maneçilik törədir. Belə ki, beş- və altıüzvlü tsikllərin əmələ gəlməsi zamanı liqandın quruluşunun dəyişməsi adətən minimum olur. Beləliklə, beş- və altıüzvlü tsikllərin əmələ gəlməsi kompleksmələgəlmənin həm entropiya amili, həm də entalpiya amili nöqtəyinə nəzərdən daha əlverişlidir. Təkrar olaraq qeyd edək ki, xelat effektində əsas payı bir qayda olaraq entropiya faktoru təşkil edir. Məsələn, cədvəl 6.4-dən görüldüyü kimi kadmiumun monodentat (NH_3 , NH_2CH_3) və bidentat (etilendiamin $\text{C}_2\text{H}_2\text{N}_2\text{H}_4$) liqandlarla kompleksləri üçün ΔH^0 -in qiymətindəki fərq son dərəcə kiçik, ΔS^0 -da isə əhəmiyyətli dərəcədədir.

Sterik effektlər. Komplekslərin davamlılığı donor atomların

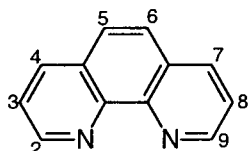
fəza əhatəsindən də asılı ola bilər. Məsələn, donor atoma yaxın vəziyyətə əvəzedicinin daxil edilməsi kompleksmələgəlməni çətinləşdirə bilər. Sterik çətinlik xelatəmələgətirici reagentlərin komplekslərində xüsusilə güclü müşahidə olunur və əhəmiyyətli dərəcədə reagentin seçiciliyini təyin edə bilər.

Buna ən yaxşı nümunə 8-oksixinolinin 2-alkil törəmələri ola bilər (HL):

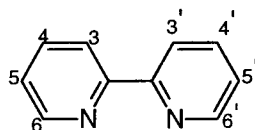


Bu reagent ikiyüklü ionlarla tetraedrik konfigurasiyalı, ML_2 tərkibli, üçyüklülərlə isə oktaedrik konfigurasiyalı, ML_3 tərkibli daxili kompleks birləşmələr əmələ gətirə bilər. Həm bunlar, həm də digər bu tip komplekslər yüksüzdürlər və suda az həll olurlar. Belə ki, kiçik radiuslu ionlar üçün (qismən, Al^{3+}) 2 vəziyyətdəki qrupların hesabına yaranan sterik çətinliklə əlaqədar olaraq ML_3 komplekslərinin əmələ gəlməsi qeyri-mümkündür. Bu halda, yalnız ML_2^{2+} və ML_2^+ yüklü və həll olan komplekslər əmələ gələ bilər. Alüminiumun iştirakında Cr^{3+} , Fe^{3+} , Ga^{3+} , Be^{2+} , Zn^{2+} ionlarının çökdürülməsi üçün 2-əvəzolunmuş 8-oksixinolinlərin tətbiqi buna əsaslanmışdır.

Əvəz olunmamış 1,10-fenantrolin və 2,2'-dipiridili uyğun olaraq onların 2,9- və 6,6'-diəvəzolunmuş törəmələri ilə müqayisə edək:



1,10-fenantrolin

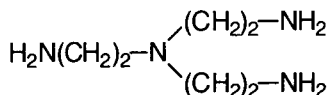


2,2'-dipiridil

Əvəz olunmamış reagentlərdə sterik çətinlik yoxdur. Onlar həm $Fe(II)$ ionu ilə (oktaedrik konfigurasiyalı, FeL_3^{2+}), həm də

Cu(I) ionu ilə (tetraedrik konfigurasiyalı, CuL_2^+ tərkibli) davamlı koordinasiya doymuş komplekslər əmələ gətirə bilirlər. Bu reagentlərin molekuluna göstərilən vəziyyətlərə əvəzedicilərin daxil edilməsi Fe(II) ionu ilə üç liqand molekulunun koordinasiyasını çətinləşdirir, lakin Cu(I) ionu ilə iki liqand molekulunun koordinasiyasına maneçilik törətmir və kompleksin davamlılığını əhəmiyyətli dərəcədə azaltmır. Beləliklə, əvəzolunmuş fenantrolin və dipiridil Cu(I) üçün seçici reagent kimi istifadə oluna bilər.

2,2'-dipiridil molekuluna 3,3' vəziyyətlərdə əvəzedicilərin daxil edilməsi də kompleksəmələgəlmə zamanı sterik çətinlik yaradır, lakin onlar başqa xarakterə malik olurlar. Belə ki, bu halda liqandların itələnməsi ilə şərtlənən effektlər baş vermir. Hesab etmək olar ki, əvəzedicilər liqandın qoşulmuş sistemini pozaraq onun müstəvi konfigurasiyasının və ümumilikdə kompleksin davamlılığının dəyişməsinə səbəb olur. Şaxəli konfigurasiyalarla kompleksəmələgəlmə zamanı da fəza çətinliyi yaranır. Belə ki, Cu(II) ionu ilə xətti trietilentetraamin şaxəliyə nisbətən daha davamlı xelat əmələ gətirir:



Birinci halda Cu(II) ionu üçün daha səmərəli olan müstəvi kvadrat konfigurasiya mümkündür, ikinci halda Cu(II) ionu üçün xarakterik olmayan tetraedrik quruluş tələb olunur. Zn(II) ionu üçün əksinə, tetraedrik konfigurasiya daha xarakterikdir, buna görə də Zn(II) ionunun şaxəli aminlə kompleksi daha davamlıdır.

6.2.7. Komplekslərin bəzi analitik vacib xassələri

Optiki xassə

Maddələrin optiki xassələrinə əsaslanan bir çox analiz metodları mövcuddur (daha ətraflı məlumat üçün fəsil 11-ə bax).

Metal ionlarının təyini zamanı tələb olunan optiki xassələrə malik olan forma kimi adətən onların komplekslərindən istifadə olunur.

Komplekslərin iki vacib optiki xassələrinin – işıqudma qabiliyyətinin (rənglənmə) və xarici enerji mənbələrinin təsiri altında işıq şüalandırma qabiliyyətinin (lüminesensiya) nə ilə şərtləndiyini qısaca nəzərdən keçirək.

İstənilən digər kimyəvi hissəciklər kimi komplekslərin rənglənməsi onların elektron quruluşunun xüsusiyyətləri ilə şərtlənir. Yəni enerji fərqi elektromaqnit spektrinin görünən sahəsinin fotonlarının enerjisinə uyğun olan orbitallar arasında valent elektronlarının keçidinin mümkünlüyü ilə şərtlənir (400 – 750 nm dalğa uzunluğu diapazonu; bax. fəsil 11). Kompleksin rənglənməsini şərtləndirən molekulyar orbitallar əsasən mərkəzi atomda və ya liqandda, ya da ümumilikdə kompleksdə lokallaşa bilərlər. Buna uyğun olaraq optiki elektron keçidlərinin üç əsas növünü fərqləndirirlər: 1) mərkəzi atomun orbitalları arasındakı keçidlər ($d - d$, $f - f$); 2) liqandın orbitalları arasındakı keçidlər ($\pi - \pi^*$, $n - \pi^*$); 3) yük keçidi ilə əlaqədar olan keçidlər.

$d - d$ və $f - f$ keçidləri. Bu keçidlər mərkəzi atomda lokallaşır və yalnız qismən dolmuş d - və ya f -orbitallarına malik ionların, yəni keçid elementlərinin, lantanoidlərin, aktinoidlərin komplekslərində reallaşa bilər. Belə ionlar həm «öz-özünə» (yəni akvakomplekslər şəklində), həm də digər liqandlarla komplekslərdə rənglənmə bilərlər. Məsələn, Cr(III), Ni(II), Cu(II), Pr(III), Nd(III) və digərləri. Əksinə, d - və ya f -orbitalları dolmamış və ya tam dolmuş Na(I), Ba(II), Al(III), Pb(II) akvaionları rəngsizdir. Metalların akvaionlarının rənginin olması və ya olmaması onların oksidləşmə dərəcəsiindən asılıdır. Belə ki, Ti(III) ionunun akvakompleksi (elektron konfigurasiyası $3d^1$) bənövşəyi rəngli, Ti(IV) ionu ($3d^0$) isə rəngsizdir.

Baxılan keçidlər qadağan olunmuş (az ehtimallı) keçidlərə aiddir. Buna görə də uyğun komplekslərin rənginin intensivliyi son dərəcə azdır. Belə keçidlərin ehtimalı (rəngin intensivliyi) və onların enerjisi (rəng) liqandın təbiətindən asılıdır. Uyğun liqandı seçməklə belə komplekslərin rənginin intensivliyini əhəmiyyətli

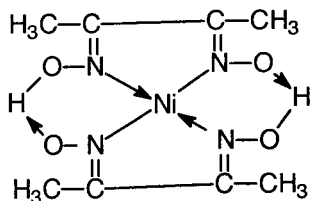
dərəcədə artırmaq olar. Məsələn, Cu(II) ionunun ammonyak kompleksləri, Cr(III) ionunun etilendiamintetraasetatla kompleksi və ya lantanoidlərin β -diketonlarla kompleksləri uyğun akvakomplekslərə nisbətən əhəmiyyətli dərəcədə intensiv rəngə malikdirlər. Eyni zamanda belə komplekslərin analitik kimyada əhəmiyyəti nisbətən azdır. Onlardan əsasən elementlərin kifayət qədər yüksək miqdarlarının təyini üçün istifadə olunur.

$\pi - \pi$ və $n - \pi^*$ -keçidləri liqandların molekulyar orbitallarında lokallaşır (π və π^* işarələri uyğun olaraq bağlayıcı və dağıdıcı π -orbitallarını, n işarəsi isə sərbəst elektron cütünə malik olan atomların – O, N və s. əlaqələnməmiş orbitallarını göstərir). Mahiyyətcə belə komplekslərin rəngi liqandların özlərinin rəngindən asılıdır. Eyni zamanda metal ionu liqandla qarşılıqlı təsirdə olaraq onun elektron quruluşunu modifikasiya edir. Buna görə də, adətən kompleksin rənglənməsi həm rənginə, həm də intensivliyinə görə sərbəst liqandın rənglənməsindən fərqlənir. Məsələn, erioxrom qara T boyası pH 8 – 10 olan məhlulda mavi rəngə malikdir, onun həmin şəraitdə maqneziumla kompleksi isə qırmızı rənglidir.

Sərbəst halda liqandın rəngli olması üçün o tərkibində *xromofor* adlanan spesifik fraqmentlər (qruplaşmalar) və ikiqat rabitələr (π -xromofor qruplaşmalar: $C=C-C=C$, $N=N$ və s.) və ya bölünməmiş elektron cütünə malik heteroatomlar (*n*-xromofor) saxlamalıdır. *n*-xromofor qruplaşmaya malik reagentlərdən analitik kimya praktikasında nadir hallarda istifadə olunur. Belə ki, $n - \pi^*$ keçidləri qadağan olunmuş keçidlər hesab olunur və adətən bu keçid zamanı yaranan rəngin intensivliyi az olur. $\pi - \pi^*$ keçidləri ilə əlaqədar olan rənglənmənin intensivliyi son dərəcə əhəmiyyətli ola bilər. Belə ki, bu keçidlər yol verilən keçidlərdir. Kimyəvi analizdə metal ionlarının, eyni zamanda rəngsiz qeyri-keçid və digər metal ionlarının (Ca(II), Al(III) və s.) kiçik miqdarlarının təyini üçün rəngli liqandların komplekslərindən geniş istifadə olunur.

Yük keçidi ilə əlaqədar olan keçidlər. Bu halda rəngin əmələ gəlməsi yalnız kompleksmələgəlmə zamanı yaranan və ümumi-

likdə kompleksə aid olan molekulyar orbitallarla əlaqədardır. Bu orbitallar həm liqandın π -elektron sistemini, həm də mərkəzi atomun d-elektron sistemini əhatə edir. Buna görə də belə rəngli kompleksləri yalnız keçid elementləri əmələ gətirə bilər. Rənglənməsi baxılan tip elektron keçidi ilə şərtlənən kompleksə klassik nümunə nikel dimetilqliksimatdır. Bu kompleks əmələ gələrkən dimetilqliksimin π -orbitallarının və nikelin d-orbitallarının iştirakı ilə vahid qoşulmuş sistem yaranır:



Yük keçidi ilə əlaqədar olan keçidlər yol verilən hesab olunur və çox vaxt belə komplekslər intensiv rənglənilir. Rənglənməsi liqandın özünün rəngli olması ilə şərtlənən komplekslərdən fərqli olaraq yük keçidi ilə əlaqədar olan keçidlər, hətta sərbəst liqand rəngsiz olduqda belə rənglənə bilərlər.

Əgər işığın udulması valent elektronlarının əsas haldan həyəcanlanmış hala keçidi ilə şərtlənsə, onda işığın şüalanması (lüminesensiya) həyəcanlanmış haldan əsas hala uyğun keçidlə şərtlənir. Buna görə də komplekslərin lüminesent xassəsi prinsipə onların rənglənməsinin səbəbləri ilə şərtlənir. Qeyd etmək lazımdır ki, rəngli birləşmələrin hamısı lüminesensiya qabiliyyətinə malik deyil. Komplekslərin lüminesensiyası adətən ya mərkəzi iona (xüsusi lüminesensiya), ya da liqanda lokallaşmış orbitallar arasında keçidlərlə əlaqədar olaraq baş verir; yük keçidi ilə yaranan komplekslər üçün lüminesensiya xarakterik deyil. Xüsusi lüminesensiyaya *f*-elementlərinin kompleksləri (lantanoidlər, aktinoidlər), d-elementlərindən isə $d^{10}s^2$ [Tl(I), Pb(II), Bi(III), Sb(III)], d^{10} [Cu(I), Au(I)], d^6 [Ru(II), Os(II)] konfigurasiyalı ionların kompleksləri malikdir. Bu elementlərin əksəriyyəti üçün lüminesent təyinat metodikaları ən əsas təyinat metodikalarından

biri hesab olunur. Üzvi liqandlardan 8-oksixinolinin törəmələri, polioksiflavonlar, rodaminlər və onların müxtəlif ionlarla kompleksləri – daxili sferalı və xarici sferalı komplekslər lüminesensiya edirlər.

Oksidləşmə-reduksiya xassəsi

Oksidləşmə-reduksiya sisteminə M^{n+}/M^{m+} və ya M^{n+}/M liqandların daxil edilməsi zamanı metallardan biri və ya hər ikisi bu liqandla kompleks əmələ gətirir və nəticədə uyğun yarımreaksiyaların standart oksidləşmə-reduksiya potensialı E° dəyişir (bölmə 6.3).

C ə d v ə l 6.5. Müxtəlif liqandların iştirakında Fe(III)/Fe(II) sistemlərinin standart oksidləşmə-reduksiya potensialları

Reaksiya	E°, V	$\beta_{Fe(II)}/\beta_{Fe(III)}$
$Fe(H_2O)_6^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+}$	0,77	–
$FeHPO_4^+ + \bar{e} \rightarrow Fe(H_2O)_6^{2+} + HPO_4^{2-}$	0,22	$4,5 \cdot 10^{-10}$
$Fe(CN)_6^{3-} + \bar{e} \rightarrow Fe(CN)_6^{4-}$	0,36	$1,0 \cdot 10^{-7}$
$Fe(EDTA)^- + \bar{e} \rightarrow Fe(EDTA)^{2-}$	0,14	$1,7 \cdot 10^{-11}$
$Fe(phen)_3^{3+} + \bar{e} \rightarrow Fe(phen)_3^{2+}$	1,19	$1,6 \cdot 10^7$

Cədvəl 6.5-dən göründüyü kimi Fe(II) ionuna nisbətən Fe(III) ionu ilə daha davamlı komplekslər əmələ gətirən liqandların (HPO_4^- , CN^- , EDTA) su molekullarını əvəz etməsi zamanı yarımreaksiyanın standart potensialı və Fe(III) ionunun oksidləşdiricilik qabiliyyəti azalır, Fe(II) ionu ilə daha davamlı komplekslər əmələ gətirən liqandlar (phen) olduğu halda isə – artır.

Kompleksəmələgəlmə zamanı E° -in dəyişməsindən elementlərin sulu məhlulda davamsız oksidləşmə dərəcəsini stabilləşdirmək üçün istifadə etmək olar. Buna klassik nümunə olaraq Co(III) ionunu göstərmək olar. Co(III) ionunun akvakompleks-

ləri suyu O₂-yə qədər oksidləşdirirlər, NH₃, CN⁻, NO₂⁻ iştirakında isə əksinə, Co(II) ionları havanın oksigeni ilə asanlıqla oksidləşərək davamlı komplekslər – Co(NH₃)₆³⁺, Co(CN)₆³⁻ və Co(NO₂)₆³⁻ əmələ gətirir.

ML_nⁱ⁻/ML_m^{j-} (məsələn, Fe(phen)₃³⁺/Fe(phen)₃²⁺) tipli oksidləşmə-reduksiya sistemləri oksidləşmə-reduksiya titrləməsi üçün çox sərfəli indikatorlardır. Belə ki, intensiv qırmızı dəmir (II) fenantrolinat oksidləşmə zamanı asanlıqla solğun-mavi rəngli dəmir (III) fenantrolinata çevrilir.

Komplekslərin uçuculuğu

Nisbətən aşağı temperaturda (700 – 800 K-dən aşağı) tərkibini dəyişmədən buxarlanmaq və kondensə etmək qabiliyyətinə malik birləşmələr uçucu birləşmələr adlanır. Uçuculuğun əlamətləri: maddənin sublimə etməsinin (qovulmasının) mümkünlüyü; kütlə spektrində molekulyar birləşmələrin və ya tərkibində metal saxlayan parçalanan ionların olması.

Metalların uçucu birləşmələrini bir neçə sinfə ayırmaq olar:

- 1) σ-donorlu monodentat liqandların (halogenidlər, HgJ₂, AsCl₃, UF₆) kompleksləri;
- 2) borhidridlər [Al(BH₄)₃, Hf(BH₄)₄, Zr(BH₄)₄];
- 3) xelatlar (β-diketonatlar və onların törəmələri; dialkilditio-karbaminatlar, makrotsiklik liqandların kompleksləri);
- 4) susuz nitratlar, perxloratlar;
- 5) π-akseptor tip liqandların kompleksləri (tsiklopentadienil kompleksləri EuCp₂, LnCp₃, UCp₃Cl);
- 6) qarışıq liqandlı komplekslər Th(DPM)₃NO₃, Ln(HFA)₃·2TBF, Th(TTA)₄·TBF. Burada, DPM – dipivaloilmetan; HFA – heksaftoraseton; TTA – tenoiltrifloraseton; TBF – tributilfosfat.

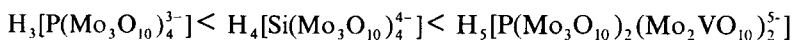
Qeyd etmək olar ki, kimyəvi rəbitənin kovalent xarakteri aydın ifadə olunan molekulyar quruluşlu birləşmələr maksimum

uçuculuğa malik olur. Həmçinin formal sıfır oksidləşmə dərəcəli metalın və ya mərkəzi metal ionunun tam ekranlaşmasının baş verdiyi çoxvalentli metalların yüksək oksidləşmə dərəcəli birləşmələri də maksimum uçuculuq göstərilir. Uçucu birləşmələrin daha çox müxtəlifliyi d- və p-elementləri ilə, daha az müxtəlifliyi isə ağır qələvi və qələvi-torpaq metalları ilə xarakterizə olunur. Beləliklə, bu və ya digər birləşmənin uçuculuq xassəsi onun kimyəvi quruluşu ilə sıx əlaqədardır. Uçucu kompleks birləşmələr qaz xromatoqrafiyasında, kütlə-spektrometrik analizdə, sublimə ilə ayırma və qatılaşdırma üçün istifadə olunur.

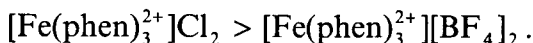
Komplekslərin həllolması

Maddənin həll olması kristal qəfəsin əmələ gəlməsi və solvatlaşmanın sərbəst enerjilərinin nisbəti ilə təyin olunur. Hər iki enerji maddənin quruluşundan və həlledicinin təbiətindən asılıdır. Ümumiyyətlə «oxşar oxşarda həll olur» fikri doğrudur. Belə ki, yüksək polyar həlledicilərdə (su) komplekslərin həll olması ümumilikdə aşağıdakı sıra üzrə azalır: yüklü >>yüksüz hidrofily >yüksüz hidrofob komplekslər. Qeyri-polyar üzvi həlledicilər üçün həllolma sırası bunun əksinədir.

Yüklü komplekslər üçün (ion assosiatlarla əlaqədar) suda həllolma qabiliyyəti bir qayda olaraq ionun yükünün artması ilə artır, məsələn

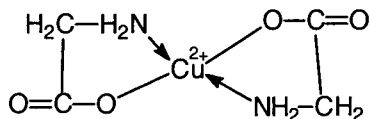


və onun ölçüsünün artması ilə azalır:



Yüksüz komplekslər üçün həll olma hidrofily və hidrofob fraqmentlərin nisbətindən əhəmiyyətli dərəcədə asılıdır. Belə ki, xelatların arasında suda həll olma bir qayda olaraq koordinasiya doymuş, yəni mərkəzi atomun bütün koordinasiya yerləri xelat-əmələgətirici reagentlə tutulan birləşmələr üçün azdır. Məsələn, Ni(II), Fe(II), Cu(II), Co(II) ionlarının dimetilqlioksimlə

($L=H_2Dm$) $M:L=1:2$ tərkibli komplekslərinin arasında nikel (II) dimetilqlioksimatın suda həll olması qalanlardan əhəmiyyətli dərəcədə azdır. Bunun səbəbi ondan ibarətdir ki, nikel bu reagentlə $K\Theta=4$, tərkibi $Ni(HDm)_2$ olan *koordinasion doymuş* müstəvi kvadrat kompleks əmələ gətirir, $Fe(II)$, $Cu(II)$, $Co(II)$ ionları isə koordinasion doymamış oktaedrik komplekslər $M(HDm)_2(H_2O)_2$ əmələ gətirir. Belə ki, liqandın üzvi hissəsi kifayət qədər böyük, hidrofob olarsa və hidrofil qrupları əhatəyə alarsa, onda koordinasion doymamış komplekslər də suda az həll ola bilər. Məsələn, ikiyüklü ionların koordinasion doymamış hidrofob 8-oksixinolinatlarının $M(Ox)_2(H_2O)_2$ əksəriyyətinin suda həllolma qabiliyyəti $Cu(II)$ ionunun aminsirkə turşusu ilə koordinasion doymuş, lakin hidrofil kompleksinə nisbətən azdır



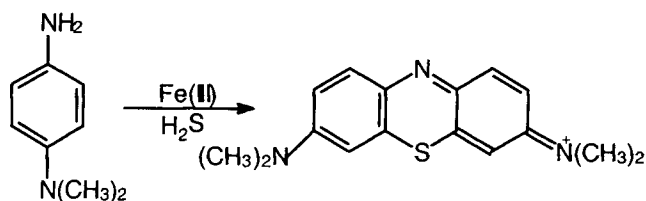
Xelat molekuluna və ya ion assosiatına ağır hidrofob əvəz-edicilərin (ağırlaşma effekti) daxil edilməsindən analitik kimyada geniş istifadə olunur. Belə ki, ağır üzvi kationların tətbiqi hətta nisbətən sadə qeyri-üzvi kompleksləri də ion assosiatları şəklində çökdürməyə imkan verir. Məsələn, naftoxinolin kationu duru HNO_3 və ya H_2SO_4 məhlullarından CdJ_4^{2-} kompleksini miqdari olaraq çökdürür. Lakin qeyd etmək lazımdır ki, xelatəmələgətirici qrupların donor atomlarına yaxın vəziyyətə hətta hidrofob əvəzedicinin daxil edilməsi kompleksəmələgəlmə zamanı sterik çətinliklə (bax. bölmə 6.2.6) müşahidə oluna bilər və arzuolunmaz nəticələrə səbəb olar. Belə ki, metil qrupunun yaratdığı sterik çətinliyə görə $Al(III)$ ionuna yalnız iki molekul 2-metil-8-oksixinolin (HL) birləşə bilər. Nəticədə suda yaxşı həll olan AlL_2^+ tərkibli yüklü kompleks əmələ gəlir.

Komplekslərin həllolmasını artırmaq üçün tərkibində hidrofil yüklü qruplar - $-SO_3^-$, - PO_3H^- , - AsO_3H^- saxlayan üzvi reagentlərdən istifadə olunur. Məsələn, xromotrop turşusunun molekulunda sulfoqrupların olması bu reagentin və onun $Ti(IV)$ ionu ilə kompleksinin suda həllolmasının səbəbi hesab olunur.

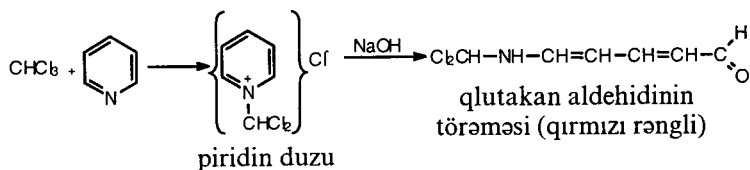
6.2.8. Üzvi reagentlər

Üzvi reagentlər kimyəvi qarşılıqlı təsir nəticəsində müxtəlif analitik xassəli məhsulların alınmasına əsasən ionları və ya birləşmələri müəyyən etməyə və ya təyin etməyə imkan verən üzvi birləşmələrdir.

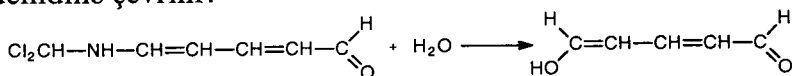
Reaksiya məhsulları kompleks birləşmə və ya oksidləşmə-reduksiya reaksiyası (oksidləşmə reduksiya indikatorları, bax. bölmə 9.2.6), ya da sintez nəticəsində əmələ gələn üzvi maddə və ya həmin reagentin digər forması (turşu-əsas indikatorları bax. bölmə 9.2.7) ola bilər. Məhlulda bu tip reaksiyalarla yanaşı reagent çöküntü tərəfindən adsorbsiya oluna bilər və bu adsorbsiya nəticəsində reagentin rənginin dəyişməsi müşahidə oluna bilər (adsorbsion indikatorlar bax. bölmə 9.2.7). Sintez əsasında yeni üzvi birləşmənin əmələ gəlməsindən qeyri-metalların (məsələn, S, N, Se), daha çox isə üzvi birləşmələrin təyini üçün istifadə olunur. Məsələn, Fe(III) ionu iştirakında hidrogen sulfidin p-dimetilaminoanilinlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində əmələ gələn metil göyü hidrogen sulfidin həssas və selektiv təyini təmin edir



Üzvi birləşmələrin təyini üçün rəngli məhsulların sintezinin müxtəlif reaksiyalarından istifadə olunur. Nümunə kimi polihalogenid alifatik birləşmələrin, məsələn, xloroform, karbon tetraxlorid, bromoform, dixlorsirkə turşusu və s. təyini üçün Fucivar reaksiyasını nəzərdən keçirək. Bu reaksiya aralıq məhsul kimi kifayət qədər intensiv rəngə malik olan qlutarkan aldehidinin törəməsinin alınmasına əsaslanır



Qlutakan aldehidinin törəməsi az davamlı birləşmədir və bir neçə dəqiqədən sonra hidroliz nəticəsində sarı rəngli qlutakan aldehidinə çevrilir:

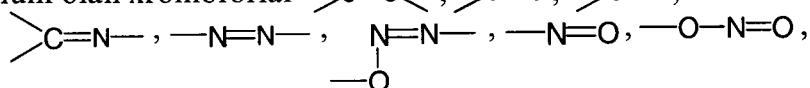


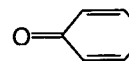
Üzvi reagentlərin və reaksiyaların çoxşəkilli olması onların qeyri-üzvi reagentlərdən bir çox üstünlüklərinin olmasına səbəb olur, nəticədə kimyəvi analizdə üzvi reagentlər qeyri-üzvi reagentlərdən daha çox tətbiq olunur. Buna dair bir neçə nümunə göstərmək olar. Üzvi reagentlərin tətbiq sahəsi müəyyən etmə və miqdarı təyinatla məhdudlaşmır. Onlar ayırma və qatılaştırma (məsələn, xromatoqrafiyanın müxtəlif növlərində), kompleks birləşmələrin həll edilməsi və ya çökdürülməsində (individual birləşmələrin alınması zamanı), reaksiyanın seçiciliyini artırmaq üçün bir ionun digər ionlar iştirakında pərdələnməsi üçün tətbiq olunur.

Kompleksmələgəlmənin qanunauyğunluqlarını və üzvi reagentlər və onların komplekslərinin xassələrinə təsir göstərən amilləri nəzərə alaraq konkret analitik məsələnin həlli üçün daha səmərəli xassələrə malik yeni üzvi reagent sintez etmək olar.

Üzvi reagentlərin bəzi xassələri

Bir çox üzvi reagentlər xarakterik rəngə malikdirlər. Bu xromofor və ya xromofor qruplar adlanan və tərkibində π -elektronları saxlayan qrupların olması ilə şərtlənir. Daha çox məlum olan xromoforlar $>\text{C}=\text{C}<$, $>\text{C}=\text{O}$, $>\text{C}=\text{S}$,

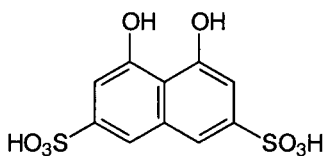


$\begin{array}{c} \diagup \text{C}=\text{C}-\text{C}=\text{C} \diagdown \\ | \\ \text{O} \end{array}$,  hesab olunur. Ümumi halda tərkibində xromofor qruplar saxlayan molekullar π -keçidinə uyğun

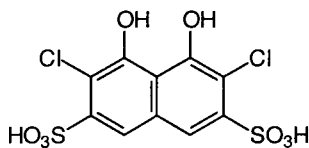
olaraq spektrin ultrabənövşəyi və ya görünən sahəsində udma zolağına malik olurlar. İntensiv rəngli üzvi reagentlər tərkibində qoşulmuş (ikiqat) rabitələrlə birləşmiş bir neçə funksional qrup saxlayır. Yəni qoşulmuş π -sistemə – delokallaşmış və hər hansı bir rabitəyə aid olmayan π -elektronlara malik olurlar.

π -elektronlar böyük mütəhərrikiyə malikdirlər. Kompleksmələgəlmə xromoforun elektron quruluşunun dəyişməsinə və nəticədə reagentin rənginin dəyişməsinə səbəb olur (bax. bölmə 6.2.7).

Üzvi reagentin tərkibində xromofor qruplarla yanaşı xromoforun elektron quruluşuna təsir göstərən atom və ya qrup, yəni əvəzedici iştirak edə bilər. *Auksoxrom* ($-\text{F} < -\text{CH}_3 < -\text{Cl} < -\text{Br} < -\text{OH} < -\text{OCH}_3 < -\text{NH}_2 < -\text{NHCH}_3 < -\text{N}(\text{CH}_3)_2 < -\text{NHC}_6\text{H}_5$) və *antiaksoxrom* ($-\text{NH}_3^+ < -\text{SO}_2\text{NH}_2 < -\text{COO}^- < -\text{CN} < -\text{COOCH}_3 < -\text{COCH}_3 < -\text{CHO} < -\text{NO}_2$) qrupları fərqləndirirlər. Adətən birinci əvəzedicilər elektrodonor, ikincilər isə elektroakseptor təsir göstərirlər. İlkin yaxınlaşmada hesab etmək olar ki, elektron sıxlığının auksoxromda artması və antiuksoxromda azalması reagentlərin və komplekslərin udma zolağının uzundalğalı sahəyə sürüşməsinə, əksinə, elektron sıxlığının auksoxromda azalması və antiuksoxromda artması udma zolağının qısdalğalı sahəyə sürüşməsinə səbəb olacaq. Bu effektlərdən fotometrik analizdə komplekslərin rəngini dərinləşdirmək və kompleksmələgəlmə reaksiyalarının kontrastlığını artırmaq üçün geniş istifadə olunur. Nümunə kimi Fe(III) ionunun xromotrop ($\text{pK}_a=5,5$) və 2,7-dixlorxromotrop ($\text{pK}_a=3,1$) turşuları ilə komplekslərini göstərmək olar:



xromotrop turşusu

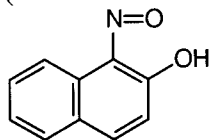


2,7-dixlorxromotrop turşusu

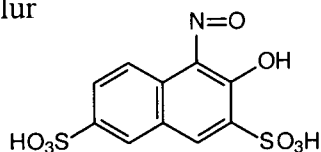
pH 3 – 4-də Fe(III) ionu xromotrop turşusu ilə yaşıl rəngli kompleks ($\lambda_{\max}=725$ nm), 2,7-dixlorxromotrop turşusu ilə isə yaşılımtıl-mavi rəngli kompleks ($\lambda_{\max}=760$ nm) əmələ gətirir. Reagentlərin özləri rəngsizdir.

Flüorosensiyaedici üzvi reagentlər sərt müstəvi quruluşlu, π -qoşulmuş sistemə malik mürəkkəb aromatik və ya heteroaromatik birləşmələrdir. Belə reagentlərə antraxinonun oksid- və ya aminotörəmələri, flavonlar (morin, kversetin və s.), bəzi ksanten boyaları (rodamin, fluorossein), 8-oksixinolin aiddir. Qeyd etmək lazımdır ki, şüaların udulması ($\pi \rightarrow \pi^*$) və buraxılması ($\pi \leftarrow \pi^*$ keçidləri) xromofor qruplarda baş verir. Auksoxrom əvəzedicilər bir qayda olaraq aşağı həyəcanlanmış və əsas hal arasındakı keçid ehtimalını artıraraq flüorosensiya çıxımını gücləndirir.

Üzvi reagentlərin əksəriyyəti suda az, üzvi həlledicilərdə isə yaxşı həll olurlar. Suda həllolma hidratlaşa bilən funksional qrupların sayı ilə müəyyən edilir. Adətən bu qruplar tərkibində molekula hidrofobluq xassəsi verən və onun suda az həllolmasını şərtləndirən böyük alifatik karbohidrogen zənciri və ya aromatik həlqə saxlayan molekulların tərkibinə daxil olur. Üzvi reagent molekullarının tərkibinə hidrofob əvəzedicilər, məsələn, C_nH_{2n-1} , $-C_6H_5$, $-Br$ və başqaları daxil etmək yolu ilə onun hidrofobluğunun artırılması («ağırlaşma») suda həllolmanın azalmasına səbəb olur. Ağırlaşma nəticəsində sulu məhlullarda həllolmanın azalması çox vaxt (lakin həmişə yox) qeyri-polyar üzvi həlledicilərdə həllolmanın artması ilə müşahidə olunur. Üzvi reagentin suda həllolmasını artırmaq üçün molekula $-SO_3^-$, $-PO_3H^-$, $-AsO_3H^-$, $-COO^-$ tipli qüvvətli hidrophil qruplar daxil edilir. Məsələn, 1-nitrozo-2-naftol suda az, lakin onun 3,6-disulfo törəməsi (nitrozo – R-duzu) yaxşı həll olur

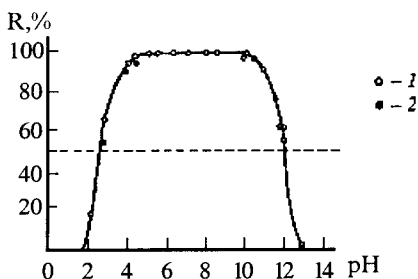


1-nitrozo-2-naftol

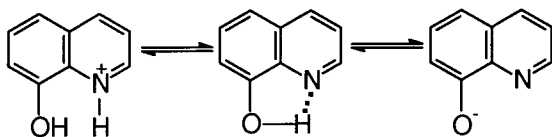


1-nitrozo-2-naftol-3,6-disulfoturşu
(nitrozo – R-duzu)

Reagentin tərkibində olan xelatəmələgətirici qrupların və digər turş qrupların turşu-əsas reaksiyaları nəticəsində məhlulun pH-nın dəyişməsi zamanı həmin qruplar müsbət və ya mənfi yükə malik ola bilərlər. Bu zaman suda həllolma kəskin artır və üzvi həlledicilərdə həllolma əhəmiyyətli dərəcədə azalır. Nümunə kimi 8-oksixinolin üçün turşu-əsas tərzliyini və onun xloroform – su və benzol – su sistemlərində pH-dan asılı olaraq paylanmasını (şəkil 6.5) göstərmək olar



Şəkil 6.5. Xloroform – su (1) və benzol – su (2) sistemlərində 8-oksixinolinin pH-dan asılı olaraq paylanması



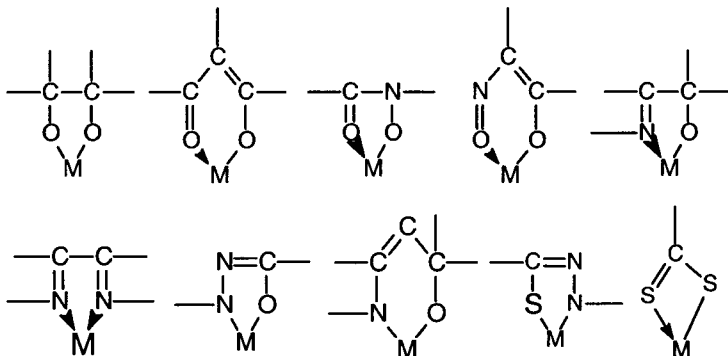
Metal ionlarının üzvi reagentlərlə kompleksləri üçün də eyni qanunauyğunluq doğrudur (bax. bölmə 6.2.7).

Funksional-analitik qruplar

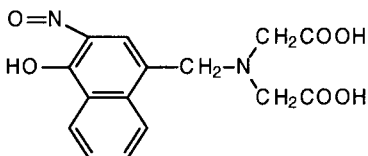
Üzvi reagentlərlə reaksiyaların əksəriyyətində reaksiya məhsulları kompleks birləşmələr olur. Buna görə də üzvi reagentlər əsasən metal ionlarının müəyyən edilməsi, təyini, ayrılması və qatılardırılması üçün istifadə olunur.

Üzvi reagentlərin metal ionları ilə reaksiya qabiliyyəti hər şeydən öncə funksional-analitik qruplaşmaların olması ilə izah olunur. *Funksional-analitik qruplaşma* (FAQ) kompleksmələgəlmə zamanı tsiklin qapanması üçün müxtəlif fəza vəziyyətinə malik, tərkibində eyni və müxtəlif təbiətli atomlar saxlayan müxtəlif funksional qrupların birləşməsidir. Metal ionlarının üzvi reagentlərlə komplekslərində daha çox qarşılaşılan bir neçə funk-

sional-analitik qruplaşmalar aşağıda göstərilmişdir



Belə ki, bu kimi funksional-analitik qruplaşmaların sayı çox ola bilər, yeni üzvi reagentlərin mümkünlüyü praktiki olaraq qeyri-məhduddur. Məsələn, tərkibində müxtəlif təbiətli FAQ-lar saxlayan reagentlər sintez edilmişdir: biri rəngli xelat əmələ gətirir, ikincisi mane olan ionlarla rəngsiz birləşmələr əmələ gətirir və onları pərdələyir. Belə ki, 2-nitrozo-1-naftol və ya xromotrop turşusu molekuluna iminodiasetat qruplarının daxil edilməsi reagentin selektivliyini artırır. Çünki, iminodiasetat qrupu pərdələyici maddə rolu oynayır:

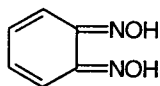


İminodiasetat qrupu rəngsiz komplekslər əmələ gətirir, qoşulmuş rabitəli sistem isə həm başlanğıc, həm də modifikasiya olunmuş reagentlə kompleksəmələgəlmə zamanı rəngin əmələ gəlməsinə səbəb olur. Təyinat zamanı xarici effekt hər iki reagent üçün eynidir, lakin ikinci reagentin selektivliyi yüksəkdir.

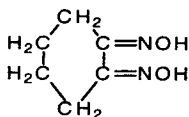
FAQ-ın xassəsi ümumilikdə molekulun quruluşundan, FAQ-ın quruluşundan, donor atomların təbiətindən, kompleksəmələgəlmə nəticəsində yaranan tsiklin ölçüsündən, əvəzedicilərin sterik təsirindən asılıdır. Bundan başqa uyğun əvəzedicinin (elektronodonor və ya elektronoakseptor) daxil edilməsi FAQ-ın

donor atomlarının əsaslığını əhəmiyyətli dərəcədə dəyişə bilər. Bu halda ümumi qayda doğrudur: elektronodonor əvəzedicilərin daxil edilməsi FAQ-in donor atomunun əsaslığını və nəticədə onun donorluq qabiliyyətini artırır, elektronoakseptor əvəzedicinin daxil edilməsi isə donor atomda elektron sıxlığının və əsaslığın azalmasına səbəb olur. Bu qayda eyni FAQ-a malik xelatəmələgətirici reagentlərə tətbiq olunur. Əgər bu zaman quruluş müxtəlifliyi yoxdursa, onda reagentin pK_a -sı və $\lg \beta_{ML}$ -in qiyməti arasında xətti asılılıq olmalıdır (bax. bölmə 6.2.6).

Ümumilikdə molekulun quruluşunun FAQ-a təsirini aşağıdakı nümunə ilə göstərmək olar. Belə ki, tərkibində eyni bir dioksim qruplaşması saxlayan iki üzvi reagent onunla fərqlənir ki, birində (benzofenondioksim) FAQ benzol həlqəsinə, digərində (nioksim) isə tsikloheksana birləşmişdir:



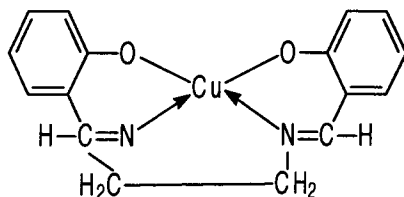
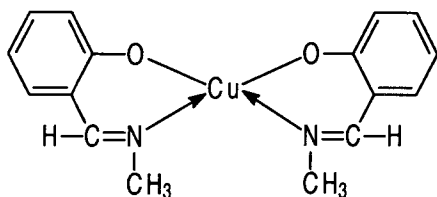
benzofenondioksim



1,2-tsikloheksandiondioksim
(nioksim)

Nioksim xelati dimetilqlioksimin analoqu hesab olunur, analizdə, məsələn, nikel və vismutun qravimetrik təyini üçün uğurla istifadə olunur. Əksinə, benzofenondioksim metal ionları ilə xelatlar əmələ gətirmir.

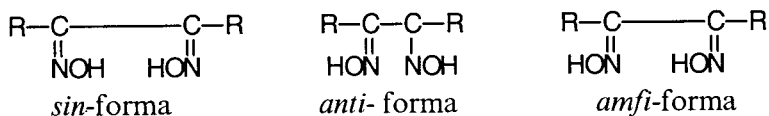
Başqa nümunəyə baxaq –



Misin salisil aldimin törəmələri ilə xelatlarının davamlılıqlarındakı fərq onunla əlaqədardır ki, reagentlərdən birində əlaqələnmiş CH_2 qrupları var və bu üçsikli daha davamlı xelatin əmələ gəlməsinə səbəb olur.

Donor atomları daxili boşluqda yerləşən və beləliklə, özlərini artıq hazır xelat mərkəzləri kimi göstərən müxtəlif makrotsikllər (kraun efirləri, kriptandlar, sferandlar və s.) çox davamlı komplekslər əmələ gətirirlər. Alınmış struktur o qədər davamlı olur ki, bəzi komplekslər, məsələn, ftalosianinin törəmələri vakuumda 500 °C-də parçalanmadan sublimə edir.

Tərkibində $>C=N-$ və ya $-N=N-$ tipli atomlar qrupu saxlayan FAQ-a malik üzvi reagentlərdə liqand izomerliyi adlanan FAQ-ın vəziyyət izomerliyi ola bilər. Reagentin bu izomerləri müxtəlif reaksiya qabiliyyətinə malik olurlar. Məsələn, dioksimlər aşağıdakı izomer formalarda ola bilərlər:

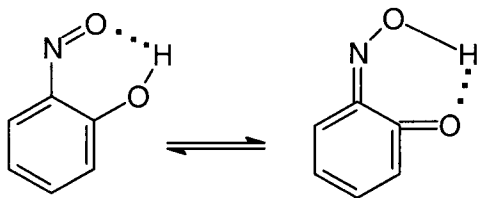


Bu izomerlərdən yalnız *anti*-forma davamlı xelatlar əmələ gətirir. *Amfi*-formanın xelatları az davamlıdır, *sin*-formada isə xelat əmələ gəlmir.

Bundan başqa tərkibində ikiqat rabitə və mütəhərrik proton saxlayan üzvi reagentlər müxtəlif tautomer formalarda ola bilər ki, bu formalardan yalnız biri metal ionu ilə reaksiyaya daxil olur. Məsələn, β -diketon tipli reaktivlərdə keto-enol tautomer tarazlığını izah etmək olar. Onlar üçün keto-enol tautomer tarazlığı aşağıdakı kimi olur:



Xelatları reagentin enol forması əmələ gətirir, buna görə də enollaşma kompleksəmələgəlmə üçün lazımı şərt hesab olunur. Tautomer tarazlığının digər tipi o-nitrofenil qruplaşmasına malik reagentlərdə mövcuddur. Belə reagentlərdən hər şeydən öncə 1-nitrozo-2-naftolu (İlinski reaktivi) qeyd etmək lazımdır:



nitrozofenil forma

xinonimin forma

Məhz reagentin xinonimin forması reaksiyaqabiliyyətli hesab olunur, belə ki, o metal ionları ilə intensiv qırmızı rəngli xelatlar əmələ gətirir.

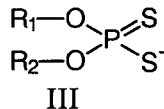
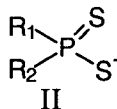
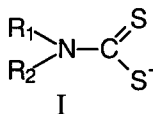
Üzvi reagentlərin selektivliyi bir çox amillərlə, əsasən FAQ-ın donor atomlarının təbiəti və sayı, tsiklin ölçüsü, həmçinin sterik amillərlə təyin olunur (bax. bölmə 6.2.6). Əgər tsikləməgətirici atomların sayı az (≤ 4), ya da çox (≥ 6) olarsa, onda tsikldəki yüksək gərginliklə əlaqədar olaraq tsiklin qapanma ehtimalı azalır. Lakin bu və ya digər tsiklin əmələ gəlməsi metal ionuna və donor atoma uyğun stereokimyəvi tələbdən asılıdır. Məsələn, Ag(I) və Hg(II) ionları üçün xətti quruluşlu komplekslər xarakterikdir, yeddi- və səkkizüzlü tsikllər daha davamlı olurlar.

Sərt turşular sinfinə aid olan metal ionları tərkibində O,O-, O,N-, N,N- saxlayan reagentlərlə, əsasən beş- və altıüzlü tsikllər əmələ gətirir [məsələn, Mg(II), Mn(II), Al(III), Fe(III)]. Asan deformasiya olunan yumşaq turşu sinfinin böyük ölçülü metal ionları [platin ailəsi metalları, Cu(I), Hg(II), Ag(I)] tərkibində N,S- və S,S- saxlayan reagentlərlə davamlı beşüzlü xelat tsiklləri, həmçinin tərkibində S,S- saxlayan reagentlərlə dördüzlü xelat tsiklləri əmələ gətirir.

Aşağıda xelat tsikllərinin ölçülərinin artması sırası ilə bəzi daha vacib üzvi reagentlərin tətbiqi göstərilmişdir.

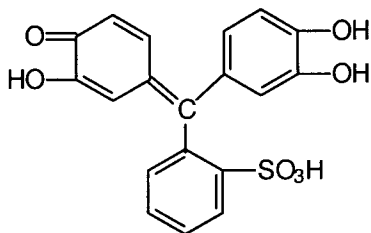
Dördüzlü xelat tsiklləri. Tərkibində kükürd saxlayan reagentlər dolmuş [Ag(I), Hg(II), Cd(II), Zn(II), Bi(III)] və ya qismən dolmuş [Cu(II), Ni(II), Co(II), Pd(II)] d-orbitalına malik metal ionları ilə dördüzlü tsiklə malik davamlı komplekslər əmələ gətirirlər. Kükürd atomunun ölçüsü və onun orbitalının istiqamətlənməsi belə tsikllərin əmələ gəlməsinə imkan verir. Bu qrupdan olan vacib reagentlər – ditio-

karbaminatlar (I), ditiofosfitlər (II) və ditiofosfatlardır (III):

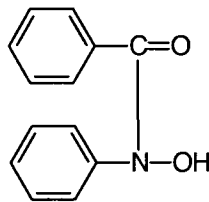


Bu reagentlərin molekullarında karbonun fosforla əvəz edilməsi xelatların davamlılıqlarının əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb olur. Dördüzlü tsikllər əmələ gətirən və analitik kimyada əhəmiyyət kəsb edən reagentlərdən tiomoçevina, dialkil- və diarilfosfat turşusu və arsenat turşusunun analogi törəmələrini qeyd etmək lazımdır. Tiomoçevina nəcib metallarla selektiv qarşılıqlı təsirdə olur: fosfat və arsenat turşusunun törəmələri Zr, Hf, Bi və digər elementlərin təyini üçün istifadə olunur.

Beşüzlü xelat tsiklləri. Bu reagentlərin funksional analitik qruplaşmaları həm eyni növ (O,O-, N,N-), həm də müxtəlif təbiətli (O,N-, N,S-) donor atomlar saxlaya bilər. Tərkibində O,O- saxlayan reagentlər qrupundan kompleksometriyada indiqator kimi istifadə olunan tri-fenilmetan boyalarının törəmələrini (məsələn, pirokatexin bənövşəyisi); hidrosam turşularını, məsələn, bəzi keçid metalları ilə (Ti, Ce, Mo, V, Hg, Pd) intensiv rəngli komplekslər əmələ gətirən N-benzoil-N-fenilhidroksilamini qeyd etmək olar:



pirokatexin bənövşəyi

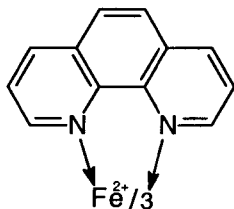


N-benzoil-N-fenilhidroksilamin

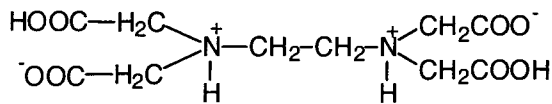
Flavonlar, məsələn, morin Zr, Al, Be-un fluorimetrik təyini üçün istifadə olunur.

Tərkibində N,N- saxlayan reagentlər qrupundan dimetilqliksim (Çuqayev reagenti) daha çox məlumdur. Bu nikel və palladiumun qravimetrik təyini üçün yüksək selektiv reagentdir. Əgər reagentin hər iki donor atomu heterotsiklik sistemə aid olarsa (məsələn, 1,10-fenantrolin

və 2,2'-dipiridil), onda belə reagentlər Fe(II) ionuna qarşı yüksək həssaslığa və selektivliyə malik olurlar. Fe(II) ionunun spektrofotometrik təyini üçün daha geniş yayılmış reagent 1,10-fenantrolindir. O Fe(II) ionu ilə turş mühitdə davamlı olan intensiv qırmızı rəngli xelat əmələ gətirir

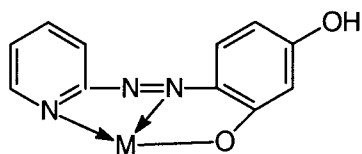


Tərkibində O,N-saxlayan reagentlər analitik kimyada daha geniş istifadə olunur. Hər şeydən öncə onlardan 8-oksixinolinin törəmələrini, həmçinin poliaminpolikarbon turşularını, məsələn, etilendiamintetraasetat turşusunu qeyd etmək lazımdır:

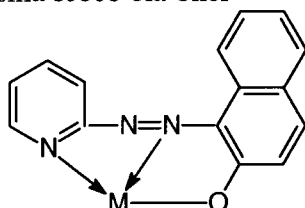


Metalların etilendiamintetraasetatla (EDTA) xelatlar əmələ gətirməsi kompleksometrik titrləmə metodunun əsasını təşkil edir (bax. bölmə 9.2.5). 8-Oksixinolin qrup reagentidir, o təqribən 40 metalla qarşılıqlı təsirdə olur. Uyğun şərait seçməklə (pH, pərdələmə) onun bəzi ionlarla reaksiyasını selektiv etmək olar. Metalların oksixinolinatları suda həll olmur, lakin onlardan bir çoxu üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur ki, onlardan ekstraksiyada istifadə etmək olar (bax. bölmə 7.5).

4-(2-piridilazo) rezorsin və 1-(2-piridilazo)-2-naftol tipli reagentlər üçün iki beşüzvlü xelat tsiklləri əmələ gələ bilər ki, bu da xelatların davamlılığının əhəmiyyətli dərəcədə artmasına səbəb ola bilər



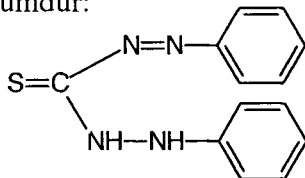
4-(2-piridilazo)-rezorsinat



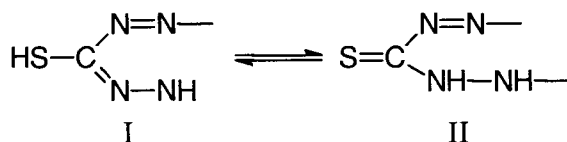
1-(2-piridilazo)-2-naftolat

Bu reagentlər bir çox metal ionları ilə intensiv rəngli komplekslər əmələ gətirir. Onlar kompleksometriyada indikator kimi, elementlərin fotometrik və ekstraksiyalı-fotometrik təyini üçün reagent kimi istifadə olunur.

Tərkibində N,S- saxlayan reagentlərdən difeniltiokarbazon (diti-zon) daha geniş məlumdur:



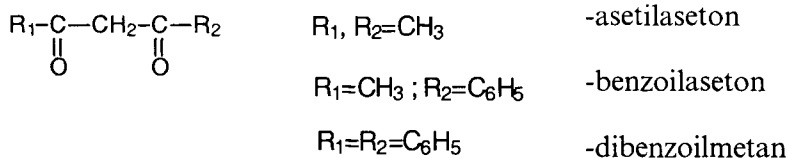
Məhlulda diti-zon tion-tiol tautomer tarazlığına malikdir. Bu tarazlığa üzvi həlledicinin təbiəti təsir göstərir:

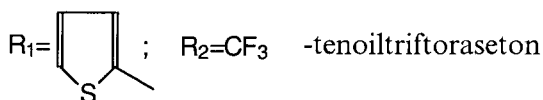


Bu iki tautomer formadan yalnız metalların ekstraksiyalı-fotometrik təyini üçün geniş tətbiq olunan (I) forması davamlı, intensiv rəngli xelatlar əmələ gətirir. Diti-zonun qrup reagenti hesab olunmasına baxmayaraq, pərdələmədən istifadə edərək və pH-ı dəyişməklə bəzi metalları yüksək selektivliklə təyin etmək olur.

Altüzlü xelat tsiklləri. Altüzlü xelat tsiklləri əmələ gətirən reagentləri iki qrupa ayırmaq olar: 1) iki donor oksigen atomuna malik FAQ saxlayan; 2) tərkibində oksigen və azot donor atomu saxlayan FAQ-a malik reagentlər. Donor atomun təbiəti və reagentin quruluşu onların aşağı selektivliyini təyin edir. Bu reagentlərlə hökmən əlavə üsullardan, məsələn, pərdələmədən istifadə edərək selektiv reaksiyalar işlənmişdir.

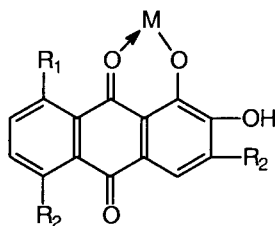
O,O- saxlayan reagentlər qrupundan β-diketonlar (asetilaseton, benzoilaseton, dibenzoilmetan, tenoiltrifloraseton) daha ətraflı məlumdur. β-diketonlar aşağıdakı ümumi formula malikdirlər:





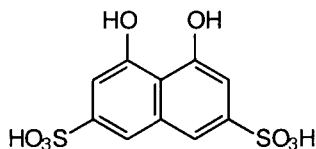
Metal ionlarının β -diketonlarla kompleksləri üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur; onlardan bir çoxu uçucudur; yüksək temperaturda onlar nisbətən davamlıdır və buna görə də parçalanmadan sublimə edirlər. β -diketonatların bu xassələri onların ekstraksiya və xromatoqrafiyada geniş istifadə olunmasına imkan verir.

O,O- qruplaşmasına malik reagentlərə 1:1 stexiometriyalı polimer xelatlar və 1:2 stexiometriyalı tetraedrik komplekslər əmələ gətirən antraxinonun törəmələri aiddir:



Metal ionları (Zr, Be, Al, Mg) ilə qarşılıqlı təsir zamanı çox vaxt H_2O - və OH^- körpücük qruplarına malik rəngli, az həllolan, çoxnüvəli, qeyri-stexiometrik birləşmələr əmələ gəlir. Bu birləşmələr lak adlanır. Bu reagentlər metallar sırasının spektrofotometrik təyini üçün tətbiq olunur. Daha çox maraq kəsb edən reaksiya sulfat turşusu iştirakında borla reaksiyadır. Bu reaksiya nəticəsində mavi rəngli efir tipli xelat əmələ gəlir. Sulfat turşusu mühitində yüksək qatılıqda reaksiya bor üçün yüksək selektivliyə malikdir.

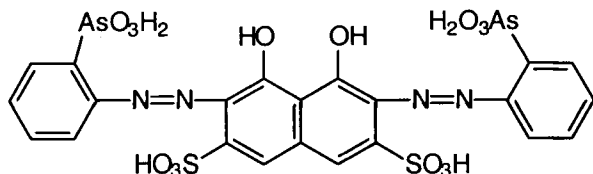
Xromotrop turşusu və onun törəmələri titan, dəmir və niobiumun spektrofotometrik təyini üçün tətbiq olunur



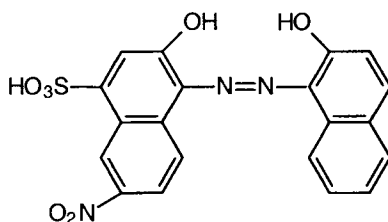
Bu qrup reagentlər üçün antraxinonlardan fərqli olaraq mürəkkəb quruluş və antraxinon molekulunun şəxəliliyi ilə əlaqədar olan fəza çətinliyi yoxdur, buna görə də 1:1, 1:2, 1:3 stexiometriyalı komplekslər əmələ gətirir. Komplekslərin rəngi onların tərkibindən asılıdır. Belə ki,

qüvvətli turş mühitdə Ti(IV) xromotrop turşusu ilə qırmızı rəngli (M:L=1: 2), zəif turş mühitdə isə (pH>5 olduqda) bənövşəyi rəngli (1:3) xelat əmələ gətirir.

Tərkibində O,N- saxlayan vacib reagentlərə azobirləşmələr, trifenilmetan boyaları və o-aminokarbon turşuları aiddir. Azobirləşmələr sinfi reagentlərindən xromotrop turşusunun mono- və bisazotörəmələrini, qismən də o-arsono-o-oksiazoz qruplaşmalı reagentləri, məsələn, arsenazo III-ü ayırmaq olar:

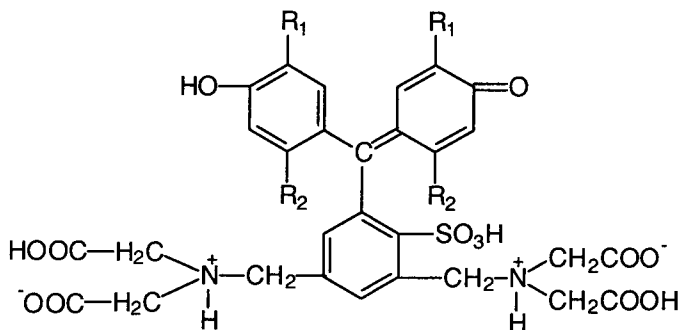


Əksər metal ionları arsenazo III-lə bir qayda olaraq 1:1 stexiometriyalı intensiv rəngli komplekslər əmələ gətirir. Bu onu göstərir ki, kompleksəmələgəlmədə yalnız bir FAQ iştirak edir və bu zaman azoqrupların —N=N— iştirakı ilə altıüzlü xelat tsiklləri əmələ gəlir. Metalların arsenazo III-lə təyininin selektivliyi kompleksəmələgəlmənin pH-dan asılılığı ilə şərtlənir. Belə ki, qüvvətli turş mühitdə (8 – 10 M HCl) arsenazo III sirkonium və ya hafniumun spektrofotometrik təyini üçün praktiki olaraq spesifik və yüksək həssas reagent hesab olunur. Azobirləşmələr sinfinin digər nümayəndəsi tərkibində O,O- dioksiazoz qruplaşması saxlayan erioxrom qara T



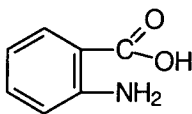
metal ionları ilə beş- və altıüzlü tsikllərə malik rəngli xelatlar əmələ gətirir. Bu reagent əsasən kompleksometrik titrləmə zamanı ikivalentli ionlar üçün indiqator kimi istifadə olunur. Metal ionları ilə rəngli komplekslər əmələ gətirən ksilenol narıncısı və ya metiltimol göyü tipli trifenilmetan boyaları daha çox kompleksometrik indiqatorlar kimi və ya metalların (lantanoidlər, Zr, Hf, Sc, Bi, In və s.) fotometrik təyini

üçün istifadə olunur:



burada, R₁=CH₃, R₂=H – ksilenol narıncısı; R₁ = CH(CH₃)₂, R₂=CH₃ – metiltimol göyü.

Tsiklik sıra o-amonakarbon turşularından metalların təyini üçün daha çox istifadə olunan reagent antranil turşusu



hesab olunur.

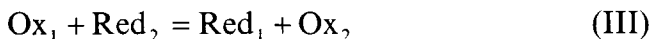
Lakin antranil turşusu az selektiv reagentdir, adətən ondan ma-nedici ionları ayırdıqdan sonra sinkin qravimetrik təyini üçün istifadə edirlər.

6.3. Oksidləşmə-reduksiya tarazlığı

Reaksiyaya daxil olan maddələrin oksidləşmə dərəcələrinin dəyişməsi ilə gedən reaksiyalara oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları (redoks reaksiyaları) deyilir. Elektronların birləşdirilməsi və verilməsi prosesləri



uyğun olaraq reduksiya və oksidləşmə yarımreaksiyaları kimi nəzərdən keçirilir. Hər bir yarımreaksiyada daha yüksək oksidləşmə dərəcəsinə malik olan maddə oksidləşmiş forma – Ox, daha kiçik oksidləşmə dərəcəsinə malik olan maddə isə reduksiya olunmuş formadır – Red. Maddənin oksidləşmiş və reduksiyaolunmuş formaları *qoşulmuş cüt* əmələ gətirir. Oksidləşmə və reduksiya yarımreaksiyalarının hər hansı biri digəri olmadan mövcud ola bilməz: əgər elektronun donoru varsa, hökmən akseptoru olmalıdır. Reallıqda miqdari oksidləşmə-reduksiya reaksiyası baş verir



Buna görə də verilən və qəbul edilən elektronların sayı eyni olmalıdır.

6.3.1. Oksidləşmə-reduksiya qabiliyyətinin qiymətləndirilməsi

Müxtəlif maddələrdə elektronları vermək və qəbul etmək qabiliyyəti müxtəlifdir. İstənilən digər kimyəvi reaksiyalarda olduğu kimi burada da bu qabiliyyəti qiymətləndirmək üçün (I) – (III) reaksiyalarının tarazlıq sabitlərindən istifadə etmək olar:

$$K_1^0 = \frac{a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_e}; \quad K_2^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2} a_e}; \quad K_3^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2} a_{\text{Red}_1}}{a_{\text{Ox}_1} a_{\text{Red}_2}},$$

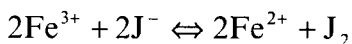
burada, a_e – solvatlaşmış elektronun aktivliyidir.

(I) və (II) reaksiyaları ayrılıqda mövcud ola bilmədiyinə görə K_1^0 və K_2^0 -ı tapmaq qeyri-mümkündür, eyni zamanda K_3^0 tam real kəmiyyətdir.

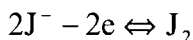
Oksidləşmə-reduksiya və turşu-əsas reaksiyaları arasında analogiya mövcuddur; sadəcə olaraq birincidə elektron, ikincidə isə proton keçidi baş verir. Turşu və əsasların qüvvətliliyinin qiymətləndirilməsində olduğu kimi burada da tam reaksiya sabiti yalnız oksidləşdirici və ya reduksiyaediciyin nisbi qüvvətliliyini ifadə edir.

Oksidləşmə-reduksiya qabiliyyətini qiymətləndirmək üçün digər termodinamiki kəmiyyət olan potensial daha əlverişlidir. Bu verilmiş tip reaksiyaların unikal xüsusiyyətləri ilə əlaqədardır: oksidləşmə və reduksiya yarımreaksiyalarını ayrılıqda elektronların keçidi zamanı elektrik cərəyanı yaranır. Beləliklə, kimyəvi reaksiyanın enerjisi elektrik enerjisinə çevrilə bilər. Praktiki olaraq belə çevrilmə *qalvanik elementdə* baş verir.

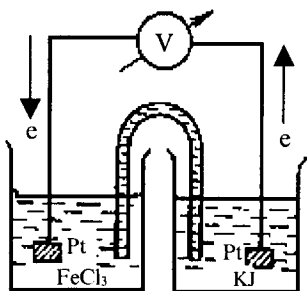
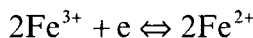
Fe^{3+} və J^- ionları arasındakı reaksiyanı nəzərdən keçirək (sadəlik üçün yazılışda solvat təbəqəsini nəzərə almayaq):



Dəmir (III) xlorid və kalium yodid məhlullarını qarışdırdıqda tarazlıq yaranana qədər yod ayrılır. Bunu başqa cür də göstərmək olar: reaksiyanı oksidləşmə



və reduksiya



Səkil 6.6. Qalvanik elementin sxemi

yarımreaksiyaları şəklində təsvir edək və onları fəzada (məkanca) ayıraq. Bunun üçün qabın birinə $FeCl_3$ məhlulu, digərinə isə KJ məhlulu yerləşdirək. Hər iki məhlulu metal keçirici

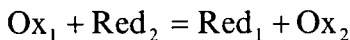
rici ilə birləşdirək (məhlullara məhlulun komponentlərinə qarşı təsirsiz olan platin məftillər daxil edək və onları metal keçirici ilə birləşdirək). Elektrik dövrəsinin qapanması üçün ion keçiriciliyinə malik olan doymuş elektrolit (adətən KCl) məhlulu ilə doldurulmuş U şəkilli borudan – duz körpücüyündən istifadə edək (şəkil 6.6). Xarici keçirici ilə J^- -dən Fe^{3+} -ə elektron axını baş verir və KJ olan qabda tarazlıq yaranana qədər yod ayrılacaq. Platin məftillər elektrod funksiyasını yerinə yetirir.

Oksidləşmə və reduksiya yarımreaksiyalarının fəzaca ayrılmasının mümkünlüyü oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını tarazlıq sabiti ilə deyil, qalvanik elementin elektrik hərəkət qüvvəsi – potensial ilə miqdarı izah etməyə imkan verir. Bir mol maddənin elektrokimyəvi çevrilməsinə

$$A = nFE$$

işı sərf olunur. Burada n – elektronların sayı; F – Faradey sabiti ($9,65 \cdot 10^4$ Kl); E – qalvanik elementin EQ-dir.

Öz-özünə gedən reaksiyalar üçün



bu iş Gibbs enerjisinə bərabərdir:

$$A = -\Delta G = nFE$$

(mənfi işarəsi prosesin öz-özünə getdiyini göstərir).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln K^0$$

olduğunu bilərək, alarıq

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} - \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Red_1} a_{Ox_2}}{a_{Ox_1} a_{Red_2}}$$

və ya işarəni dəyişməklə

$$E = -\frac{\Delta G}{nF} = -\frac{\Delta G^0}{nF} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox_1} a_{Red_2}}{a_{Red_1} a_{Ox_2}}.$$

Bütün komponentlərin aktivlikləri vahidə bərabər olduqda, ikinci

toplanan sifra bərabər olur və

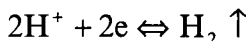
$$E^0 = -\Delta G^0/nF.$$

E^0 kəmiyyəti – özəyin standart xarakteristikası olub, *standart elektrod potensialı* adlanır.

Prinsipcə qablara ən müxtəlif yarımreaksiyaların komponentlərini yerləşdirsək qalvanik elementlərin EQ-ni ölçmək olar. Lakin qablardan birinə hər hansı bir yarımreaksiyanın komponentlərini yerləşdirərək onu «hesablama nöqtəsi» qəbul etməklə EQ-ni ölçmək daha sərfəlidir. Yəni maddələrin nisbi potensialını qiymətləndirmək (yenə də turşu-əsas reaksiyaları ilə analogiya müşahidə olunur: bütün protolitlərin qüvvətliliyi hər hansı bir həllediciyə görə qiymətləndirilir).

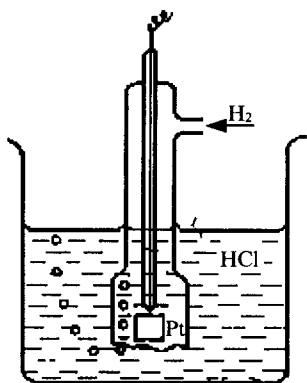
Standart şəraitdə, yəni müəyyən temperaturda, təzyiqdə və komponentlərin aktivlikləri vahidə bərabər olduqda belə qiymətləndirmə aparmaq məqsədəuyğundur. «Hesablama nöqtəsi» kimi istənilən yarımreaksiyanı götürmək olmaz. Onun əsasını təşkil edən standart yarımreaksiya və elektrod bir neçə tələblərə cavab verməlidir: reaksiya dönən olmalıdır, sabit və təkrarlanan potensialı elektrod sadə konstruksiyaya malik olmalıdır. Belə elektrod kimi standart hidrogen elektrodundan (SHE) istifadə olunur. O $a_{H^+} = 1$ olan xlorid (və ya sulfat) turşusu ilə doldurulmuş, içərisi-

nə platin lövhə daxil edilmiş (xırda dispersli platin təbəqə – platin qarası) qabdan ibarətdir. Qabdan 1 atm təzyiq altında hidrogen buraxılır (şəkil 6.7). Bu halda



yarımreaksiyasının potensialı *istənilən temperaturda* sifra bərabər qəbul edilir.

Praktikada potensialın ölçülməsi üçün daha çox digər müqayisə elektrodlarından – gümüş xlorid və doy-



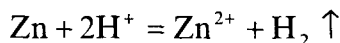
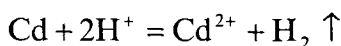
Şəkil 6.7. Hidrogen elektrodu

muş kalomeldən istifadə olunur (bax. bölmə 10.1.3). Bu elektrod-
ların potensialları SHE-na nisbətən böyük dəqiqliklə ölçülmüşdür.

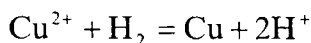
İşarə haqqında razılaşma. Yarımreaksiyanın potensialını ölçmək üçün hidrogen elektrodundan və bizi maraqlandıran reaksiyanın baş verdiyi elektrodan ibarət qalvanik element qurmaq lazımdır. Qapalı dövrdə potensialların qiyməti çox müxtəlif olacaq, həmçinin bir halda ölçü cihazının (voltmetr) göstəricisi bir istiqamətdə, digər halda isə əks istiqamətdə meyl edəcək. Bu o deməkdir ki, bir halda H^+ -in reduksiyası, digər halda isə H_2 -nin oksidləşmə reaksiyası baş verir. Məsələn, əgər şəkil 6.6-da göstərilən qalvanik elementdə soldakı qaba müxtəlif sistemlər M^{n+}/M ($a_{M^{n+}} = 1$) yerləşdirərək qalvanik elementin E-sini ölçsək, alarıq:

$CdSO_4/Cd$ 0,4 V; $ZnSO_4/Zn$ 0,8 V; $CuSO_4/Cu$ 0,3 V.

Axırıncı halda göstərici əks istiqamətə meyl edəcək, yəni birinci iki özəkdə aşağıdakı reaksiyalar

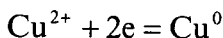


üçüncüdə isə



reaksiyası gedir. Deməli, kadmium və sink hidrogendən daha qüvvətli, mis isə daha zəif reduksiyaedici. Aydındır ki, nisbi oksidləşmə-reduksiya qabiliyyətini qiymətləndirmək üçün ölçülən potensialın işarəsini yazmaq lazımdır. Necə? Seçim sərbəstdir, sadəcə olaraq razılaşmaq və razılaşmaya əməl etmək lazımdır. İşarə haqqında razılaşma 1953-cü ildə nəzəri və tətbiqi kimyanın Beynəlxalq ittifaqı konqresində (IUPAC) qəbul edilmişdir. Elektrodun SHE ilə cütündə malik olduğu işarəni potensial üçün yazmağı qəbul ediblər. Əgər bu halda reduksiya reaksiyası öz-özünə baş verirsə, yəni elektrod müsbət işarəyə malikdirsə, onda «+» işarə yazılır, və əksinə, əgər oksidləşmə öz-özünə baş verərsə, on-

da «-» işarə yazılır. Beləliklə, Cu^{2+}/Cu sisteminin potensialı $+0,3$ V-a bərabər olacaq, belə ki,



reduksiya yarımreaksiyası SHE cütündə öz-özünə baş verir. Cd^{2+}/Cd və Zn^{2+}/Zn sistemlərinin potensialları isə uyğun olaraq $-0,4$ V və $-0,8$ V olacaq, belə ki, SHE cütündə oksidləşmə reaksiyaları öz-özünə baş verir.

Əksər oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının standart potensialı ölçülmüş və cədvəllərdə göstərilmişdir. Potensialın işarəsi SHE ilə cütdə reduksiya yarımreaksiyasının öz-özünə gedib-getməməsini göstərir*.

$E_{\text{Ox/Red}}^0$ nə qədər böyük olarsa, Ox forma bir o qədər qüvvətli oksidləşdirici və Red forma bir o qədər zəif reduksiyaedici hesab olunur.

6.3.2. Nernst tənliyi

Əgər elektrodlardan biri SHE-dursa, onda qalvanik elementin EQ üçün ifadəni aşağıdakı kimi göstərmək olar:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{RT}{nF} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}.$$

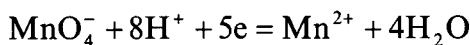
* İşarə haqqında razılaşma qəbul olunana qədər iki sistem (IUPAC-ın qəbul etdiyi ilə üst-üstə düşən avropa sistemi və amerika sistemi, hansı ki, reaksiyaların yazılışı zamanı oksidləşmə formasında işarəni dəyişirdilər) mövcud olub, buna görə də ədəbiyyatda müxtəlifliklə qarşılaşa bilərsiniz. Şübhəli hallarda həmişə diqqətli olmaq lazımdır. Belə ki, qüvvətli oksidləşdiricilərin (Cl_2 , J_2 , KMnO_4 , Fe^{3+}) potensialları həmişə müsbət, bir çox metalların (qüvvətli reduksiyaedici) potensialları mənfidir.

Burada, R – molyar qaz sabiti, $8,314 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T – mütləq temperatur, K ; $n - \text{Ox} + n\text{e} = \text{Red}$ yarımkəmiyasındaki elektronların sayı; F – Faradey sabiti, $9,65 \cdot 10^4 \text{ Kl}$; $E_{\text{Ox/Red}}$ – tarazlıq elektrod potensialı, V ; $E_{\text{Ox/Red}}^0$ – yarımkəmiyanın standart elektrod potensialı, V , yəni $a_{\text{Ox}} = a_{\text{Red}} = 1$ olduqda yarımkəmiyanın potensialıdır. Bu ifadə *Nernst tənliyi* adlanır. Əgər reaksiyada komponentlər standart haldadırsa, (bərk forma, $p=1 \text{ atm}$ olan qazlar), onların aktivlikləri vahidə bərabər olduğu üçün onları Nernst tənliyində nəzərə almamaq olar. Komponentlərin aktivliklərini stexiometrik əmsallara bərabər olan qüvvələrə yüksəltmək lazımdır.

Çox vaxt sabit kəmiyyətləri bir sabitdə birləşdirirlər, natural loqarifmi isə onluq loqarifmlə əvəz edirlər. Onda 25°C -də

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}}}{a_{\text{Red}}}$$

Beləliklə, standart elektrod potensialı tarazlıqda iştirak edən bütün hissəciklərin qatılığı 1 M olduqda yarımkəmiyanın tarazlıq potensialıdır. Məsələn,



yarımkəmiyası üçün

$$E = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{a_{\text{MnO}_4^-} (a_{\text{H}^+})^8}{a_{\text{Mn}^{2+}}}$$

və

$$a_{\text{MnO}_4^-} = a_{\text{Mn}^{2+}} = a_{\text{H}^+} = 1 \text{ olduqda } E = E^0$$

Standart potensial yalnız temperatur, təzyiq və həlledicinin təbiətindən asılıdır.

Praktikada aktivlikdən deyil, qatılıqdan istifadə etmək daha əlverişlidir. Bu halda Nernst tənliyini oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formaların ümumi qatılıqlarından c_{Ox} və c_{Red} istifadə edərək yazmaq olar. Belə ki, $a = \gamma c$, onda Nernst tənliyi aşağı-

dakı şəklə düşür

$$E = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{c_{\text{Ox}}}{c_{\text{Red}}}, \quad (6.26)$$

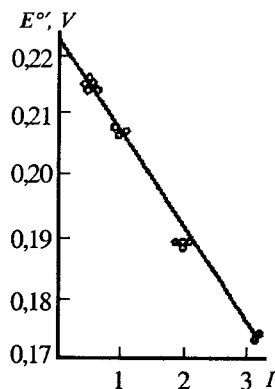
$$\text{buruda, } E_{\text{Ox/Red}}^0 = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{\gamma_{\text{Ox}} \alpha_{\text{Ox}}}{\gamma_{\text{Red}} \alpha_{\text{Red}}}.$$

$E_{\text{Ox/Red}}^0$ kəmiyyəti yarımreaksiyanın *formal* elektrod potensialı adlanır. O oksidləşmiş və reduksiya olunmuş formaların qatılıqları 1 M-a bərabər olduqda və sistemdə iştirak edən bütün digər maddələrin verilmiş qatılıqlarında tarazlıq potensialıdır. Məsələn, yuxarıda baxılan yarımreaksiya üçün

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{\gamma_{\text{MnO}_4^-} \alpha_{\text{MnO}_4^-}}{\gamma_{\text{Mn}^{2+}} \alpha_{\text{Mn}^{2+}}} + \frac{0,059}{5} \lg (\alpha_{\text{H}^+})^8.$$

Beləliklə, formal potensial standart potensialdan fərqli olaraq ion qüvvəsindən, konkuriyent reaksiyanın getmə dərinliyindən və oksidləşmiş və ya reduksiya olunmuş forma hesab olunmayan, lakin yarımreaksiyada iştirak edən hissəciklərin (verilmiş nümunədə - H^+) qatılığından asılıdır.

Konkuriyent reaksiyaların sabitləri ilə əlaqədar olan α əmsal formal potensial üçün ifadəyə daxil olduğundan müxtəlif şəraitlərdə E^0 -in ölçülməsi komplekslərin davamlılıq sabitinin, həllolma hasilinin və s. təyini metodlarından biridir. Konkuriyent reaksiyaların iştirakı olmadıqda E^0 -in qiyməti ion qüvvəsindən praktiki olaraq xətti asılıdır (şəkil 6.8). Bu müxtəlif ion qüvvələrində ölçülmüş qalvanik elementin EQ-ni $I=0$ qiymətinə ekstrapolyasiya etməklə standart potensialları tapmağa imkan verir. Belə ki, E^0 aktivlik

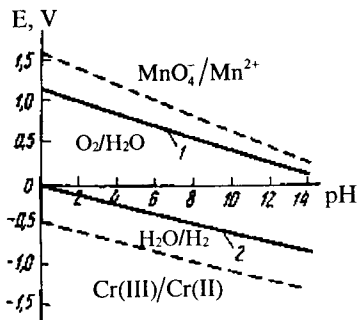


Şəkil 6.8. İon qüvvəsinin gümüş xlorid elektrodunun potensialına təsiri

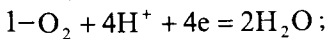
əmsalından asılıdır, EHQ-nin ölçülməsi isə aktivlik əmsalını təyin etməyə imkan verir (bu elektrolitlərin aktivlik əmsallarının təyininin ən dəqiq metodlarından biridir).

Bir qayda olaraq, potensialın qiymətinə əlavə reaksiyalar ion qüvvəsindən daha çox təsir göstərir. Buna görə də potensialların hesablanması zamanı ion qüvvəsinin təsiri çox vaxt nəzərə alınmır və aktivliklərin yerinə tarazlıq qatılıqlarından istifadə olunur. Bütün sonrakı nümunələr bu sadələşmədən istifadə edərək yazılmış və hesablanmışdır.

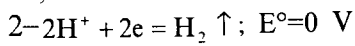
pH-ın (və ya E) reaksiyada iştirak edən komponentlərin qatılıqları ilə əlaqədar olduğu tənliklərin müqayisəsi zamanı da turşu-əsas və oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları arasında əhəmiyyətli dərəcədə oxşarlıq var:



Şəkil 6.9. Oksidləşdiricilərin və reduksiyaedicilərin termodinamik davamlılıq sahəsi (bütöv xəttlərlə sərhədlənən):



$E^0=1,23$ V yarımreaksiyasına;



V yarımreaksiyasına cavab verir; bu xətlərdən yuxarıda və aşağıda bir çox oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər mövcud ola bilər

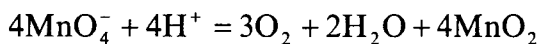
$$pH = pK_a + \lg \frac{[A^-]}{[HA]} \quad \text{və}$$

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

Hər iki halda standart kəmiyyətə qoşulmuş formaların qatılıqları nisbətində malik olan üzv əlavə olunur. Lakin $\lg[Ox]/[Red]$ potensial vahidi (volt) ilə ifadə olunan toplanana vurulur: loqarifmik üzv və pH ölçüsüdür. Qoşulmuş turşu və əsas məhlulları bufer təsirə malik olurlar. Yəni sistemdə dəyişiklik olduqda pH-ın sabit qalmasını təmin edirlər. Həmçinin maddənin Ox və Red formalarına malik olan məhlullar da potensialın dəyişməsinə qarşı müqavimət göstərir. Belə məhlulə oksidləşdirici və ya reduksiyaedici əlavə etdikdə uyğun olaraq Red və ya Ox –forma

onunla reaksiyaya daxil olur və bu zaman potensialın dəyişməsi cüzi olur.

Amfoter həlledicilər turşu və əsasların gücü ilə lionium və liat ionlarına qədər bərabərləşir (nivelirə edir). Belə ki, oksidləşmə-reduksiya sistemlərində analogi hadisə az müşahidə olunur. Belə çıxır ki, $E^\circ > 1,23$ olan oksidləşdiricilər ($O_2 + 4H^+ + 4e = 2H_2O$ yarımreaksiyasının E° -i) və $E^\circ < 0$ olan reduksiyaedicilər ($2H^+ + 2e = H_2 \uparrow$ yarımreaksiyasının E° -i) suda mövcud olmamalıdır (şəkil 6.9). Proton keçidi ilə gedən reaksiyaların əksəriyyətindən fərqli olaraq elektron keçidi ilə baş verən reaksiyalar ləng gedə bilər və həlledicinin oksidləşmə və reduksiya yarımreaksiyalarına qədər nivelirə olunmur. Buna görə də sulu məhlullarda qüvvətli oksidləşdirici (MnO_4^-) və reduksiyaedici (Cr^{2+}) mövcud ola bilər:



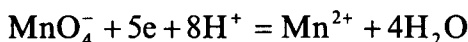
Bu reaksiyalar son dərəcə ləng gedir. Kinetiki tormozlanma nəticəsində məhlulda V^{2+} , VO_2^+ , H_2O_2 kimi oksidləşdiricilər və reduksiyaedicilər mövcud olur. $E^\circ > 1,23$ V və $E^\circ < 0$ V olan bütün sistemlər davamsızdır.

Qeyri-sulu həlledicilərdə birləşmələrin davamlılıq sahəsi əlbəttə dəyişəcək. Reaksiyanın ΔG^0 kəmiyyəti ionlaşma enerjisi (elektronun qoparılması) və ionların və ya molekulların solvatlaşma enerjiləri ilə təyin olunur. Maddənin oksidləşmə-reduksiya qabiliyyəti bu və ya digər enerji növünün nisbi mənbəyindən asılıdır. Qeyri-sulu həlledicilərin redoks-sistemlərə təsiri hələ kifayət qədər öyrənilməmişdir.

6.3.3. Kimyəvi qarşılıqlı təsirin potensiala təsiri

Reagentlərin oksidləşmiş və ya reduksiya olunmuş forma ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq sistemin potensialına təsirinə üzərində daha ətraflı dayanaq. Belə qarşılıqlı təsir faktiki olaraq yeni redoks-sistemlərin yaranmasına səbəb olur ki, bundan da analitik kimyada reaksiyaları istiqamətləndirmək üçün geniş istifadə olunur.

pH-in təsiri. Çox vaxt oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları zamanı maddənin quruluşu dəyişir. Bu digər komponentlərin iştirakı olmadan baş verə bilməz. Tərkibində oksigen saxlayan hissəciklərin quruluşunun dəyişməsi zamanı belə komponent hidrogen ionudur. Məsələn,



reaksiyasında tetraedrik MnO_4^- oktaedrik akva-iona $\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ çevrilir. Bundan başqa əgər Ox- və ya Red-formaları protonun akseptorlarıdırsa, onda hidrogen ionu onları protonlaşdırma bilər. Məsələn, arsenat ionunun reduksiyası zamanı pH-dan asılı olaraq ionlar yeni redoks-cütlər əmələ gətirməklə protonlaşır:

	pH	E°
$\text{H}_3\text{AsO}_4 + 2\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	< 2,3	0,56
$\text{H}_2\text{AsO}_4^- + 3\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	2,3-4,4	0,66
$\text{HAsO}_4^{2-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_3\text{AsO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	4,4-9,2	0,88
$\text{AsO}_4^{3-} + 4\text{H}^+ + 2e = \text{H}_2\text{AsO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	9,2	0,61
$\text{AsO}_4^{3-} + 2\text{H}_2\text{O} + 2e = \text{AsO}_2^- + 4\text{OH}^-$	>10	-0,71

Bütün bu hallarda hidrogen ionu Nernst tənliyinə daxil olur:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg[\text{H}^+]^m + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Red}]}{[\text{Ox}]}$$

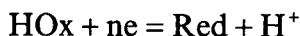
Məsələn, MnO_4^- ionunun reduksiyası reaksiyası üçün Nernst tənliyi

$$E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}} = E_{\text{MnO}_4^-/\text{Mn}^{2+}}^0 + \frac{0,059}{5} \lg[\text{H}^+]^8 + \frac{0,059}{5} \lg \frac{[\text{MnO}_4^-]}{[\text{Mn}^{2+}]}$$

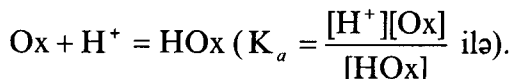
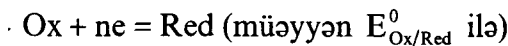
AsO_4^{3-} -nin reduksiyası reaksiyası üçün isə

$$E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3} = E_{\text{H}_3\text{AsO}_4/\text{H}_3\text{AsO}_3}^0 + \frac{0,059}{2} \lg[\text{H}^+]^2 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{[\text{H}_3\text{AsO}_4]}{[\text{H}_3\text{AsO}_3]}$$

şəklindədir. Bu reaksiyaların standart potensialı bütün komponentlərin aktivlikləri vahidə bərabər, o cümlədən $a_{\text{H}^+} = 1$ olduqda potensiala bərabərdir. Yuxarıda göstərilən As(V)-in bütün reduksiya reaksiyalarının standart potensialları öz aralarında turşuluq sabitləri (və ya protonlaşma) ilə əlaqədardır. Həqiqətən də



yarımreaksiyasını reduksiya və protonlaşma reaksiyalarının birləşməsi kimi göstərmək olar:



Dissosiasiya sabitindən

$$[\text{Ox}] = K_a \frac{[\text{HOx}]}{[\text{H}^+]}$$

$[\text{Ox}]$ üçün alınmış ifadəni Nernst tənliyində nəzərə alaraq:

$$E_{\text{Ox/Red}} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{K_a [\text{HOx}]}{[\text{H}^+][\text{Red}]} = E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_a + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{H}^+]} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{HOx}]}{[\text{Red}]}$$

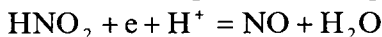
Bütün komponentlərin aktivlikləri vahidə bərabər olduqda

HOx/Red cütünün potensialı standart potensial hesab olunur.

Nitrit turşusunun turşuluq sabitindən və $E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 = 1,20 \text{ V}$ -dan istifadə edərək HNO_2/NO sisteminin standart potensialını tapaq. Turş mühitdə oksidləşmiş forma protonlaşır ($K_{\text{HNO}_2} = 6,2 \cdot 10^{-4}$). Onda

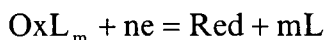
$$E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 = E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 + 0,059 \lg K_{\text{HNO}_2} = 1,20 + 0,059 \lg 6,2 \cdot 10^{-4} = 1,01 \text{ V}$$

pH 4,0 olduqda bu sistemin formal potensialını tapaq:



$$E_{\text{HNO}_2/\text{NO}}^0 = E_{\text{HNO}_2^-/\text{NO}}^0 - 0,059 \text{pH} = 1,02 - 0,059 \cdot 4 = 0,77 \text{ V}$$

Kompleksmələgəlmənin təsiri. Sistemin oksidləşmiş və ya reduksiya olunmuş forması (və ya hər ikisi) kompleksdə əlaqələnmiş ola bilər. Tutaq ki, kompleksdə oksidləşmiş forma əlaqələnmişdir:



Liqandın qatılığı Nernst tənliyinə daxil olacaq:

$$\begin{aligned} E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} &= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}][\text{L}]^m} = \\ &= E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}. \end{aligned} \quad (6.27)$$

OxL_m və Red-in qatılığı bir molyar olduqda formal potensial üçün ifadəni alarıq:

$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 = E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m}.$$

Protonlaşmada olduğu kimi Ox/Red və OxL_m/Red sistemlərinin standart potensialları bir-birilə əlaqədardır:

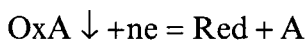
$$E_{\text{OxL}_m/\text{Red}} = \underbrace{E_{\text{Ox}/\text{Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{\beta_m}}_{E_{\text{OxL}_m/\text{Red}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{L}]^m} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{OxL}_m]}{[\text{Red}]}$$

Reduksiya olunmuş formanın kompleksdə əlaqələnməsi zamanı analogi olaraq

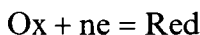
$$E_{\text{OxRed/L}_m} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \beta_m + \frac{0,059}{n} \lg [L]^m}_{E_{\text{Ox/RL}_m}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{[\text{Ox}]}{[\text{RedL}_m]}. \quad (6.28)$$

Beləliklə, oksidləşmiş formanın kompleksdə əlaqələnməsi sistemin standart potensialını azaldır, reduksiya olunmuş formanın əlaqələnməsi isə artırır.

Az həllolan birləşmənin əmələ gəlməsinin təsiri. Bəzən formalardan biri (və ya hər ikisi) az həllolan olur. Yuxarıda göstərilən üsuldən istifadə edərək tam reaksiyanı iki hissəyə ayıraraq:



burada oksidləşmiş forma çöküntüdür:



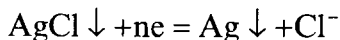
müəyyən əməliyyatlardan sonra alarıq

$$E_{\text{OxA/Red}} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg K_s}_{E_{\text{OxA/Red}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{[\text{Red}][\text{A}]}. \quad (6.29)$$

Əgər reduksiya olunmuş forma az həllolandırsa, onda analogi olaraq

$$E_{\text{Ox/RedA}} = \underbrace{E_{\text{Ox/Red}}^0 + \frac{0,059}{n} \lg \frac{1}{K_s}}_{E_{\text{Ox/RedA}}^0} + \frac{0,059}{n} \lg [\text{Ox}][\text{A}]. \quad (6.30)$$

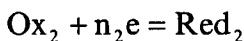
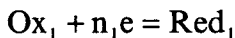
Əgər hər iki forma bərk haldadırsa, onda potensial A ionunun qatılığının funksiyasıdır. Məsələn, səthi gümüş xloridlə örtülmüş metallik gümüşün xlorid məhluluna daxil edilməsindən alınan sistemdə aşağıdakı yarımreaksiya gedir:



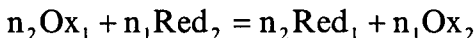
$$E_{\text{AgCl/Ag}} = E_{\text{AgCl/Ag}}^0 + \frac{0,059}{1} \lg \frac{1}{[\text{Cl}^-]}.$$

Oksidləşmiş formanın iştirakı ilə az həllolan birləşmənin əmələ gəlməsi sisteminin standart potensialının azalmasına, reduksiya olunmuş forma ilə isə artmasına səbəb olur.

6.3.4. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tarazlıq sabitləri



yarımreaksiyalarından ibarət olan



oksidləşmə-reduksiya reaksiyasına baxaq. Bu reaksiyanın termodinamiki tarazlıq sabiti aşağıdakı kimidir

$$K_{\text{tar}}^0 = \frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_1} a_{\text{Red}_1}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} a_{\text{Red}_2}^{n_1}}.$$

Tarazlıq halında redoks-reaksiyalarından ibarət olan yarımreaksiyaların potensialları eynidir:

$$E_1^0 + \frac{0,059}{n_1} \lg \frac{a_{\text{Ox}_1}}{a_{\text{Red}_1}} = E_2^0 + \frac{0,059}{n_2} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}}{a_{\text{Red}_2}}.$$

Müəyyən əməliyyatlardan sonra alarıq

$$E_1^0 - E_2^0 = \frac{0,059}{n} \lg \frac{a_{\text{Ox}_2}^{n_1} a_{\text{Red}_1}^{n_2}}{a_{\text{Ox}_1}^{n_2} a_{\text{Red}_2}^{n_1}} = \frac{0,059}{n} \lg K_{\text{tar}}^0,$$

buradan

$$\lg K_{\text{tar}}^0 = \frac{n\Delta E^0}{0,059}, \quad (6.31)$$

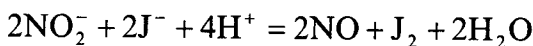
burada, n – reaksiya tənliyinə uyğun olaraq Ox_1 -dən Red_2 -yə verilən elektronların sayıdır; $\Delta E^0 = E_1^0 - E_2^0$.

Əgər standart potensial əvəzinə formal potensialdan istifadə etsək, onda şərti tarazlıq sabitini alarıq:

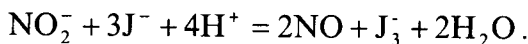
$$\lg K'_{\text{tar}} = \frac{n\Delta E^0}{0,059} \quad (6.32)$$

Bu sabitin qiyməti verilmiş şəraitdə oksidləşmə-reduksiya reaksiyasının istiqamətini və getmə dərinliyini müəyyən edir. Əgər reaksiyanın getməsi miqdarı (99,9%) hesab olunursa, onda ΔE^0 0,3 V-dan böyük olmalıdır.

Tutaq ki, pH 4,0-da KNO_2 və KJ məhlulları qarışdırılmışdır. Reaksiyanın istiqamətini və sabitini tapaq



və ya daha dəqiq



Belə ki, KJ məhlulundan ayrılan yod J_3^- kompleksində əlaqələnir. pH

4,0-də $E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0 = 0,77 \text{ V}$ (bax. səh. 186), $E_{\text{J}_3^-/\text{J}^-}^0 = 0,54 \text{ V}$:

$$\lg K' = \frac{(0,77 - 0,54) \cdot 2}{0,059} = 7,80 \text{ və } K' = 10^{7,80}.$$

$\lg K'$ -in müsbət qiyməti reaksiyanın soldan sağa getdiyini göstərir.

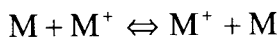
$E_{\text{J}_3^-/\text{J}^-}^0 - E_{\text{NO}_2^-/\text{NO}}^0$ fərqi üçün $\lg K'$ -in qiyməti mənfidir. Bu təsdiq edir ki, reaksiyanın sağdan sola getməsi qeyri-mümkündür. Yəni yuxarıdakı nəticəyə gəlirik.

Beləliklə, reaksiyanın istiqamətini təyin etmək üçün ehtimal

olunan oksidləşdiricinin E^0 -indən ehtimal olunan reduksiyaedicinin E^0 -ni çıxmaq lazımdır. Əgər $\Delta E^0 > 0$ -dırsa, onda ehtimal doğrudur və əksinə, $\Delta E^0 < 0$ -dırsa, onda reaksiya getmir və ya başqa istiqamətdə gedir.

6.3.5. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının mexanizmi

Bir çox oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları ləng gedir. Maddələrin oksidləşmə dərəcəsi həm *elektronun birbaşa reduksiyaedicidən oksidləşdiriciyə keçməsi*, həm də *atomların və ya atomlar qrupunun keçməsi* nəticəsində (bu zaman müsbət yüklü atomun və ya qrupun keçməsi elektronun verilməsinə ekvivalentdir, mənfi yüklü hissəciyin keçidi isə elektronun birləşdirilməsinə ekvivalentdir) dəyişə bilər. Elektronun bilavasitə keçidi $\sim 10^{-15}$ -san ərzində baş verir. Belə qısa zaman intervalında atomların nüvələri yerini dəyişməyə imkan tapmır, yəni elektronun verilməsi aktında maddə hissəciyinin quruluşu dəyişmir. Elektronun sadə keçidi yalnız qaz fazada atom və onun ionu arasında baş verə bilər

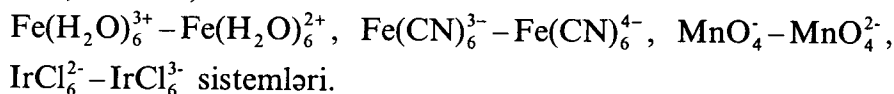


Bu keçid hissəciklərin kifayət qədər bir-birinə yaxın məsafədə olması zamanı orbitalların örtülməsi nəticəsində baş verir.

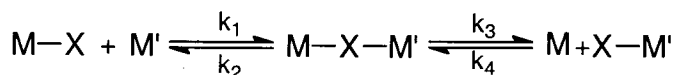
Kondensləşmiş fazada, o cümlədən məhlullarda elektronun keçmə mexanizmi mürəkkəbdir və elektronun birbaşa keçməsi mümkün deyil. Belə ki, ionların solvat təbəqələri və həlledici molekulları elektronların dəyişilməsində iştirak edən atom orbitallarının qapanmasına mane olur. Reaksiya təkcə elektronun verilməsi və birləşdirilməsi ilə deyil, həmçinin hissəciklərin qarşılıqlı təsiri ilə, bəzi hallarda isə atom və ya atomlar qrupunun keçidi ilə əlaqədar olur. Məhlulda redoks-reaksiyaların mexanizmi əvvəlcə qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin keçid vəziyyəti əmələ gətirməklə (bax. fəsil 4) qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklərin ilkin şəkildəyişməsi, sonra isə elektronun keçidi ilə əlaqədardır. Keçid və-

ziyyətinin yaranmasına enerji sərf olunur.

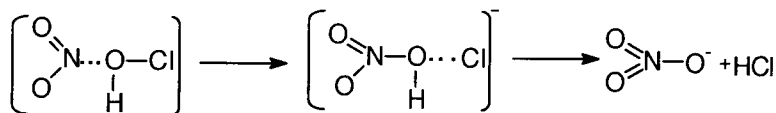
Oksidləşmə-reduksiyanın iki mexanizmi ola bilər: *xarici sferalı* və *daxili sferalı*. Xarici sferalı mexanizm zamanı oksidləşdirici və reduksiyaedici bir-birilə bilavasitə qarşılıqlı təsirdə olur. Belə mexanizm inert komplekslərin iştirakı ilə gedən oksidləşmə-reduksiya reaksiyaları üçün xarakterikdir: onlarda liqandın dəyişməsi elektron keçidindən ləng baş verir. Bu halda elektronların keçidinin kafi şərti liqandların eyni fəza quruluşuna malik aralıq birləşmələr əmələ gətirməklə kompleks ionların şəklinin dəyişməsidir, məsələn,



Daxili sferalı keçid zamanı oksidləşdirici və reduksiyaedici körpücük (məsələn, kompleksin liqandı) vasitəsilə əlaqələnir. Bu halda proses üç mərhələdən ibarət olur: körpücük birləşmənin əmələ gəlməsi, elektronun verilməsi və körpücük rabitəsinin qırılması:



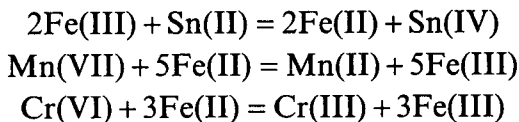
Məsələn, hipoxlorit turşusu ilə NO_2^- -nin NO_3^- -yə qədər oksidləşməsini sxematik olaraq oksigen atomunun keçidi kimi göstərmək olar:



Elektron keçidinin müxtəlif üsullarına baxarkən həlledicinin iştirakı ilə keçidi istisna etmək olmaz. Bəzi reduksiyaedicilər həlledici molekuluna elektron verir, bu zaman oksidləşdirici ilə ani ($k \sim 10^{10}$) reaksiyaya daxil olan solvatlaşmış elektron \bar{e}_{solv} ($E^0=2,7 \text{ V}$) alınır.

Reaksiyaların əksəriyyətində bir elementar mərhələdə yalnız

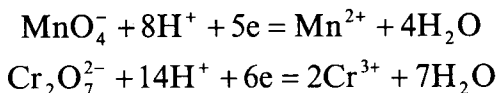
bir elektronun keçidi baş verir. Bu zaman davamsız oksidləşmə dərəcəsinə malik aralıq birləşmələr alınə bilər. İkidən çox elektronun verilməsi ilə gedən reaksiyalar həmişə çoxmərhləli olur. Çoxmərhləli və bütün qeyri-komplementar (bax. fəsil 4) reaksiyaların yarımreaksiyalarında müxtəlif sayda elektronlar keçir:



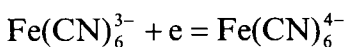
Çoxmərhləli reaksiyalar çox vaxt ləng gedir və dönməyəndir. Analitikə hansı oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının dönən, hansının isə dönməyən olduğunu bilmək vacibdir. Belə ki, ciddi desək Nernst tənliyi yalnız dönən sistemlər üçün doğrudur. Yarımreaksiyanın dönən olub-olmadığını təyin etmək üçün iki sadə qayda mövcuddur.

1. İkidən çox elektron verilən yarımreaksiyalar dönməyəndir.
2. Reaksiyaya daxil olan hissəciklərin quruluşunun dərindən dəyişməsi ilə müşahidə olunan yarımreaksiyalar da dönməyəndir.

Məsələn,



yarımreaksifaları dönməyən,

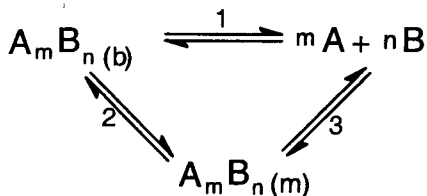


yarımreaksiyası isə dönəndir. Reaksiyaları sürətləndirmək üçün bir neçə üsul mövcuddur. Onlardan biri katalizatorun daxil edilməsidir. Klassik nümunə kimi Mn(II)-nin Cr(III) persulfat ionu ilə oksidləşməsinin Ag⁺ ionları iştirakında sürətlənməsini göstərmək olar (bax. fəsil 4).

6.4. Çöküntü-məhlul sistemində tarazlıq

6.4.1. Həllolma hasilı

Çöküntü A_mB_n və onun doymuş məhlulu arasındakı tarazlığın sadələşmiş sxemini aşağıdakı kimi göstərmək olar



(sadəlik üçün A və B ionlarının yükü göstərilməmişdir). İonlardan ibarət olan kristal qəfəsli maddələr ($BaSO_4$, CaC_2O_4) üçün 1 prosesi, molekulyar kristal qəfəsli maddələr üçün (C_6H_5COOH , Hg_2Cl_2) isə 2 prosesi ödənilir.

1 tarazlığının termodinamikı sabiti (az həllolan birləşmə ilə onun məhluldakı ionları arasındakı tarazlıq) termodinamikı *həllolma hasilı* adlanır K_s^0 və aşağıdakı kimi yazılır

$$K_s^0 = a_A^m a_B^n \quad (6.33)$$

(təmiz bərk maddələr üçün A_mB_n $a = 1$, bax. fəsil 4). (6.33) ifadəsi *həllolma hasilı qaydasıdır*: az həllolan elektrolitin doymuş məhlulunda qüvvətüstü kəmiyyət stexiometrik əmsallara bərabər olmaqla ionların aktivliklərinin hasilı verilmiş həlledici, temperatur, təzyiq üçün sabit kəmiyyətdir.

Bu qayda həm qüvvətli, həm də zəif elektrolitlər, həm ideal, həm də real sistemlər üçün doğrudur. Belə ki, real sistemlərdə aktivliyin yerinə qatılıqdan istifadə etmək daha əlverişlidir. Uyğun olaraq termodinamikı həllolma hasilinin K_s^0 yerinə *real*

$$K_s = [A]^m [B]^n \quad (I \neq 0 \text{ əlavə reaksiyalar baş vermir}) \quad (6.34)$$

və şərti

$$K_s' = c_A^m c_B^n \quad (\text{əlavə reaksiyalar baş verir}) \quad (6.35)$$

qatılıq həllolma hasilindən istifadə olunur.

Müxtəlif həllolma hasiləri arasındakı əlaqəni aşağıdakı formul-
larla ifadə etmək olar

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_A^m \gamma_B^n}, \quad (6.36)$$

$$K_s' = \frac{K_s}{\alpha_A^m \alpha_B^n} = \frac{K_s^0}{\alpha_A^m \alpha_B^n \gamma_A^m \gamma_B^n}. \quad (6.37)$$

6.4.2. Həllolma

Maddənin doymuş məhlulundakı ümumi qatılığı *həllolma* adlanır. Beləliklə, həllolma verilmiş maddənin məhlulda iştirak edən bütün formalarının qatılıqlarının cəmidir. Belə formalar sol-
vatlaşmış ionlar A və B, onların əlavə reaksiyalarının məhsulları və neytral molekullarla $A_m B_n$ əlaqədar olan müxtəlif assosiatlar ola bilər. Məsələn, $Fe(OH)_3$ -ün doymuş sulu məhlulunda Fe^{3+} , $Fe(OH)^{2+}$, $Fe(OH)_3$, $Fe_2(OH)_2^{4+}$ və bir çox digər hissəciklər mövcud ola bilər.

Əvvəlcə məhlulda yalnız çöküntünün ionları və onların əlavə reaksiya məhsullarının olduğu halı nəzərdən keçirək. Onların iştirakı ilə şərtlənən həllolmanı *ion həllolması* adlandırmaq.

$A_m B_n$ maddəsinin eyniadlı ionlarının (A və ya B) artığı olmadan həllolması zamanı məhlula ionlar stexiometrik miqdarda keçəcək: əgər 1 l məhlula s mol $A_m B_n$ keçibsə, onda A və B ionlarının ümumi qatılığı ms və ns mol/l olacaq. Bu qiymətləri (6.35) tənliyində yazmaqla, alırıq:

$$K_s' = (ms)^m (ns)^n. \quad (6.38)$$

Buradan ion həllolması

$$S = \sqrt[m+n]{\frac{K_s'}{m^m n^n}}. \quad (6.39)$$

Eyniadlı ionun, məsələn, A ionunun artığı iştirakında:

$$ns = c_B \quad \text{və} \quad s = \frac{1}{n} \sqrt[n]{\frac{K'_s}{m^m (c_A)^m}}. \quad (6.40)$$

Analoji olaraq B ionunun artığı iştirakında

$$ns = c_B \quad \text{və} \quad s = \frac{1}{m} \sqrt[m]{\frac{K'_s}{n^n (c_B)^n}}. \quad (6.41)$$

(6.39) – (6.41) formulları istənilən real sistemin ion həllolmasının hesablanması üçün doğrudur. Bu formularda daxil olan şərti həllolma hasilinin qiymətini (6.37) formuluna görə cədvəl termodinamiki sabitə K_s^0 əsasən əvvəlcədən hesablamaq lazımdır. Əgər sistemdə əlavə reaksiyalar baş vermirsə ($\alpha_A = \alpha_B = 1$), onda (6.36) formulu ilə K'_s -in yerinə real həllolma hasilini K_s hesablamaq kifayətdir. Ümumi qatılıqların c_A və c_B yerinə isə eyniadlı ionların tarazlıq qatılıqlarından $[A]$ və $[B]$ istifadə etmək olar. Əgər məhlulun ion qüvvəsi çox kiçik və $\gamma_A = \gamma_B = 1$ -sə, onda bilavasitə cədvəl qiymətindən K_s^0 istifadə etmək olar.

Neytral molekulun $A_m B_n$ iştirakı ilə şərtlənən həllolma *molekulyar* həllolma s_0 adlanır. Tarazlığı

$$A_m B_{n(b)} = A_m B_{n(m\text{əh})}, \quad K_0 = [A_m B_{n(m\text{əh})}] = s_0 \quad (6.42)$$

nəzərdən keçirdikdə görünür ki, verilmiş temperatur, təzyiq və həlledici üçün molekulyar həllolma sabit kəmiyyətdir və eyniadlı ionun qatılığından asılı deyil (ion həllolmasından fərqli olaraq).

Tarazlıq sabitinin K_0 qiymətləri nadir hallarda cədvəllərdə göstərilir. Belə ki, onu uyğun elektrolitin həllolma hasilinin cədvəl qiymətindən və davamlılıq sabitindən (az həllolan kompleks birləşmələr üçün) və ya dissosiasiyanın turşuluq sabitindən (az həllolan turşular üçün) asanlıqla hesablamaq olar. Belə ki, AB tərkibli az həllolan kompleks üçün:

$$\beta = \frac{[AB]}{[A][B]}; \quad K_s = [A][B],$$

burada

$$K_0 = s_0 = \beta K_s \quad (6.43)$$

Analoji olaraq az həllolan turşu HA üçün

$$K_0 = s_0 = K_s / K_a. \quad (6.44)$$

Ümumi həllolma (əgər mürəkkəb ion assosiatlarının əmələ gəlməsinə diqqət yetirsək) ion və molekulyar həllolmaların cəmindən ibarətdir. Belə ki, əlavə reaksiyalar və eyniadlı ionların artıq miqdarı olmadıqda

$$s = \sqrt{K_s} + K_0$$

İon və molekulyar həllolmanın nisbi payı elektrolitin təbiətindən asılıdır. Qüvvətli elektrolitlər üçün $\sqrt{K_s} \gg K_0$, çox zəif elektrolitlər üçün isə $K_0 \gg \sqrt{K_s}$. Eyniadlı ionun artığı iştirakında ion həllolma (6.40) – (6.41) tənliklərinə uyğun olaraq azalır. Bu halda molekulyar həllolmanın payı hətta kifayət qədər qüvvətli elektrolit üçün çox vaxt əhəmiyyətli dərəcədə olur.

Az həllolan birləşməni əmələ gətirən ionlar mürəkkəb ion assosiatları əmələ gətirə bilərlər. Bu assosiatların qatılığı molekulyar həllolmaya analoji olaraq hesablanır.

Tutaq ki, AB çöküntüsü B reagentinin artığı ilə AB_2 , AB_3 və s. kompleks formalar əmələ gətirir (yükkləri yazmayaq, belə ki, onlar A və B-nin yükündən asılı olaraq müxtəlif ola bilər). Çöküntünün həllolması tərkibində A saxlayan bütün formaların qatılıqlarının cəminə bərabərdir:

$$s = [A] + [AB] + [AB_2] + [AB_3] + \dots + [AB_n].$$

Məhlulda A ionunun qatılığı K_s üçün olan ifadədən təyin edilir. AB molekulunun qatılığı birləşmənin molekulyar həllolmasıdır s_0 . Ardıcıl kompleksəmələgəlmə reaksiyaları üçün aşağıdakı ifadələri yazmaq olar:

$$A + B = AB(\text{möh}) \quad K_1 = \frac{[AB](\text{möh})}{[A][B]} = \frac{s_0}{K_s};$$

$$AB + B = AB_2 \quad K_2 = \frac{[AB_2]}{[AB][B]} = \frac{[AB_2]}{s_0[B]};$$

$$AB_2 + B = AB_3 \quad K_3 = \frac{[AB_3]}{[AB_2][B]} \quad \text{və s.}$$

s üçün ifadədə uyğun sabitlərdən $[AB_2]$, $[AB_3]$ və s. ifadələrini yazmaqla, alırıq

$$\begin{aligned} s &= \frac{K_s}{[B]} + s_0 + s_0 K_2 [B] + s_0 K_2 K_3 [B]^2 + \dots = \\ &= \frac{K_s}{[B]} + K_1 K_s + K_1 K_2 K_s [B] + K_1 K_2 K_3 K_s [B]^2 + \dots = \\ &= K_s \left(\frac{1}{[B]} + \beta_1 + \beta_2 [B] + \beta_3 [B]^2 + \dots \right) \end{aligned}$$

və ya ümumi halda

$$s = \frac{K_s}{[B]} + K_s \sum_{i=1}^n \beta_i [B]^{i-1}. \quad (6.45)$$

Məsələn, tərkibində ikidən artıq liqand saxlamayan komplekslər əmələ gələrsə,

$$s = \frac{K_s}{[B]} + K_0 + K_s \beta_2 [B].$$

Həllolmanın hesablanmasına dair bir neçə nümunəni nəzərdən keçirək.

1. Az həllolan qüvvətli elektrolitin $Ba(JO_3)_2$ doymuş sulu məhlulunda

$$s = [Ba^{2+}] = \frac{1}{2} [JO_3^-] = \sqrt[3]{\frac{K_s^0}{2^2 \cdot 1^1}} = \sqrt[3]{\frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{4}} = 7,2 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Bu halda ion qüvəsini sıfıra bərabər qəbul etmək və konkuriyent reaksiyanı nəzərə almamaq olar. Belə ki, Ba^{2+} və JO_3^- ionları zəif solvatlaşır və ion cütü əmələ gətirmir. Buna görə termodinamiki sabitdən istifadə etmək doğrudur.

2. Az həllolan birləşmənin $AgCl$ doymuş sulu məhlulunda çöküntünün ionları kompleks $AgCl$ ($\beta_{AgCl} = 5,0 \cdot 10^2$) əmələ gətirir. Buna görə

$$s = [AgCl] + [Ag^+] = [AgCl] + [Cl^-] = K_0 + \sqrt{K_s^0}.$$

K_0 -rı tapaq

$$K_0 = K_s^0 \beta_{AgCl} = 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 5,0 \cdot 10^2 = 9,0 \cdot 10^{-8};$$

$$s = 9 \cdot 10^{-8} + \sqrt{1,8 \cdot 10^{-10}} = 9 \cdot 10^{-8} + 1,3 \cdot 10^{-5} \approx 1,3 \cdot 10^{-5} \text{ M.}$$

Göründüyü kimi kompleksin əmələ gəlməsini nəzərə almamaq olar.

3. Az həllolan, az dissosiasiya edən birləşmə olan benzoy turşusunun doymuş sulu məhlulunda tarazlıq yaranır:



Aydındır ki,

$$s = [C_6H_5COOH] + [C_6H_5COO^-] = K_0 + \sqrt{K_s^0}$$

(6.44) tənliyinə əsasən K_0 -rı tapaq:

$$K_0 = K_s^0 / K_a = 1,4 \cdot 10^{-6} / 6,1 \cdot 10^{-5} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

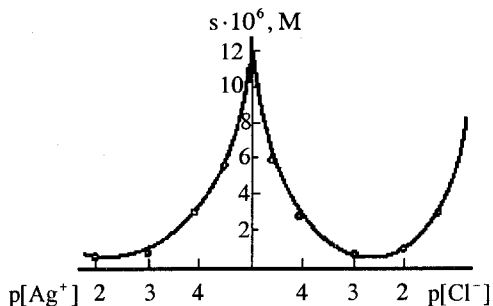
Belə ki,

$$s = 2,3 \cdot 10^{-2} + \sqrt{1,4 \cdot 10^{-6}} = 2,3 \cdot 10^{-2} + 1,2 \cdot 10^{-3} = 2,4 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

Göründüyü kimi ümumi həllolmada dissosiasiya etməmiş C_6H_5COOH molekullarının payı 90% təşkil edir.

6.4.3. Həllolmaya təsir edən amillər

Eyniadlı ionun təsiri (6.40) – (6.41) formullarından gö-ründüyü kimi eyniadlı ionun qatılığı artdıqda həllolma azalır. Bu *eyniadlı ion effekti* adlanır və ondan qravimetrik analizdə az hə-lolan birləşmələrin miqdarı çökdürülməsi üçün geniş istifadə olu-nur. Lakin eyniadlı ionun daha çox artığı iştirakında çöküntünün həllolmasının artması müşahidə oluna bilər. Bu birincisi duz ef-fekti (bax. aşağı), ikincisi həllolan kompleks bir-ləşmələrin (bax (6.45) tən-liyinə) əmələ gəlməsi ilə nəticələnən kimyəvi qarşı-lıqlı təsirlə əlaqədardır. Şəkil 6.10-da nümunə kimi gümüş xloridin həl-lolmasının eyniadlı ionla-rın Ag^+ və Cl^- -in qatı-lığından asılılığı göstəril-mişdir.



Şəkil 6.10. Gümüş və xlor ionlarının gümüş xloridin həllolmasına təsiri

Cl^- ionunun qatılığı artdıqca əvvəlcə həllolma azalır, sonra isə həllolan kompleksin $AgCl_2^-$ əmələ gəlməsi nəticəsində kəskin artır. Ag^+ ionunun qatılığı artdıqca həllolan kompleks əmələ gəlmir və çöküntünün həllolması qanunauyğun olaraq azalır. La-kin Ag^+ -in çox yüksək qatılığında məhlulun ion qüvvəsinin art-ması ilə əlaqədar olaraq bəzən həllolmanın artması və uyğun ola-raq real həllolma hasilinin K_s azalması müşahidə olunur [bax. (6.36) tənliyinə]. İon qüvvəsinin artması ilə şərtlənən həllolmanın artma effekti – *duz effekti* adlanır və həmişə az həllolan birləşmə məhlulunda elektrolitin qatılığının artması zamanı müşahidə olu-nur. Duz effektini miqdarı olaraq verilmiş ion qüvvəsində (real həllolma hasilindən K_s istifadə edərək) və $I=0$ olduqda (termodi-namiki həllolma hasilindən K_s^0 istifadə edərək) hesablanmış həl-

lollmaların nisbəti kimi qiymətləndirmək olar.

Eyniadlı ionun artığı iştirakında ümumi həllolmada dissosiasiya etməmiş molekulların sayı artır. Belə ki, K_0 – məhluldakı ionların qatılığından asılı olmayan sabitdir. Eyniadlı ionun iştirakında həllolmanı qiymətləndirərkən bir qayda olaraq ion qüvvəsinin təsiri nəzərə alınmır. Lakin lazım gəldikdə real həllolma hasilini hesablayaraq onu nəzərə almaq olar. Həmçinin ümumi həllolmada çöküntüdən keçən ionların payı da adətən nəzərə alınmır: onların qatılığı əlavə olunan miqdarla müqayisədə çox azdır. Bir neçə nümunəni nəzərdən keçirək.

Nümunə 2. 0,10 M NaJO_3 iştirakında $\text{Ba}(\text{JO}_3)_2$ -nin doymuş məhlulunda həllolma Ba^{2+} ionlarının qatılığı ilə təyin olunur:

$$s = [\text{Ba}^{2+}] = \frac{K_s}{[\text{JO}_3^-]^2}.$$

Çöküntüdən keçən yodat ionlarının qatılığı NaJO_3 -ün qatılığı ilə müqayisədə nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçik olduğundan $[\text{JO}_3^-] = c_{\text{NaJO}_3} = 0,10 \text{ M}$ qəbul edək. İon qüvvəsini və aktivlik əmsalını hesablayaraq K_s -i tapaq:

$$I = 1/2(0,10 \cdot 1^2 + 0,10 \cdot 1^2) = 0,10; \quad \gamma_{\text{Ba}^{2+}} = 0,44; \quad \gamma_{\text{JO}_3^-} = 0,81;$$

$$K_s = \frac{K_s^0}{\gamma_{\text{Ba}^{2+}} \cdot \gamma_{\text{JO}_3^-}^2} = \frac{1,5 \cdot 10^{-9}}{0,44 \cdot (0,81)^2} = 5,2 \cdot 10^{-9};$$

$$s = \frac{5,2 \cdot 10^{-9}}{(0,10)^2} = 5,2 \cdot 10^{-7} \text{ M}.$$

Bu qiymətləri nümunə 1-də (səh. 243) tapılmış qiymətlərlə müqayisə etsək görərik ki, həllolma iki tərtib azalıb. Əgər biz ion qüvvəsinin təsirini nəzərə almasaq, onda $s = 1,5 \cdot 10^{-7} \text{ M}$ alarıq. Beləliklə, eyniadlı ionun təsiri ion qüvvəsinin təsirindən daha güclüdür.

Nümunə 3. 0,010 M NaCl iştirakında AgCl -in doymuş sulu məhlulunda AgCl ($\beta_1 = 5,0 \cdot 10^2$), AgCl_2^- ($\beta_2 = 1,7 \cdot 10^5$), AgCl_3^{2-}

($\beta_2 = 1,1 \cdot 10^5$) kompleksləri əmələ gəlir. Nümunə 2-də (səh. 244) tapılmış kompleksəmələgəlməni və K_0 -ın qiymətini nəzərə almaqla həllolmanın hesablanması üçün ifadələrdən istifadə edərək alarıq

$$\begin{aligned} s &= [\text{Ag}^+] + [\text{AgCl}] + [\text{AgCl}_2^-] + [\text{AgCl}_3^{2-}] = \\ &= K_s / [\text{Cl}^-] + K_0 + K_s \beta_2 [\text{Cl}^-] + K_s \beta_3 [\text{Cl}^-]^2 = \\ &= \frac{1,8 \cdot 10^{-10}}{1,0 \cdot 10^{-2}} + 9,0 \cdot 10^{-8} + 1,7 \cdot 10^5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-2} + \\ &\quad + 1,1 \cdot 10^5 \cdot 1,8 \cdot 10^{-10} \cdot 1,0 \cdot 10^{-4} = 4,2 \cdot 10^{-7} \text{ M.} \end{aligned}$$

Həllolmada əsas payı AgCl və AgCl_2^- təşkil edir.

Nümunə 4. Az həllolan turşu və əsaslar üçün eyniadlı ionlar həlledici ionlarıdır (sulu məhlullarda H_3O^+ və OH^-). $\text{Mg}(\text{OH})_2$ -nin doymuş sulu məhlulunda

$$s = \sqrt[3]{\frac{K_s}{4}} = \sqrt[3]{\frac{1,8 \cdot 10^{-11}}{4}} = 1,7 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Burada biz suyun dissosiasiyası zamanı alınan OH^- ionlarını nəzərə almırıq. Belə ki, əgər hidroksidin həllolması sox kiçikdirsə, belə etmək olmaz. Məsələn, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -ün sulu məhlulu üçün $[\text{H}_3\text{O}^+] \approx [\text{OH}^-]$ hesab etmək olar, belə ki, $\text{Fe}(\text{OH})_3$ -dən keçən OH^- ionları çox azdır. Buna görə

$$s = \frac{K_s}{[\text{OH}^-]^3} = \frac{4 \cdot 10^{-38}}{(1 \cdot 10^{-7})^3} = 4 \cdot 10^{-17} \text{ M.}$$

Nümunə 5. 0,10 M HCl iştirakında $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$ -in doymuş sulu məhlulunda

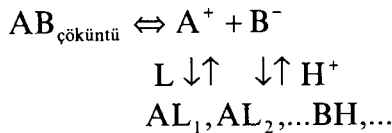
$$s = [\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}_{\text{məh}}] + [\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-] = K_0 + \frac{K_s}{[\text{H}^+]}$$

K_0 -ın səh. 244-də tapılmış qiymətindən istifadə edərək alarıq

$$s = 2.3 \cdot 10^{-2} + \frac{1,4 \cdot 10^{-6}}{0,10} = 2,3 \cdot 10^{-2} \text{ M.}$$

yəni, praktiki olaraq benzoy turşusu tamamilə dissosiasiya etməmiş formadadır. Biz hesablama zamanı sudan alınan hidrogen ionlarını nəzərə almadıq.

Konkuriyent reaksiyaların təsiri. Çöküntünün ionları məhlulun komponentləri ilə – lionium, liat ionları, xüsusi ionlarla, kənar maddələrlə reaksiyada iştirak edə bilər. Bu halda çöküntünün ümumi həllolması onun kation və anionunun əmələ gətirdiyi bütün formaların qatılığından asılı olur. Məsələn, tutaq ki, AB çöküntüsünün anionu protonlaşır, kationu isə L maddəsi ilə komplekslər əmələ gətirir:



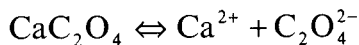
Onda (eyniadlı ionun iştirakı olmadıqda)

$$s = c_A = c_B = [\text{A}^+] + [\text{AL}] + [\text{AL}_2] + \dots = [\text{B}^-] + [\text{BH}] + \dots$$

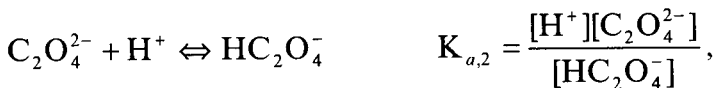
Bu halda çöküntünün həllolmasını hesablamaq üçün əvvəlcə (5.27) – (5.33) formullarından istifadə edərək K_s^0 -a düzəliş (α -əmsallar) vermək yolu ilə K_s' -i hesablamaq lazımdır.

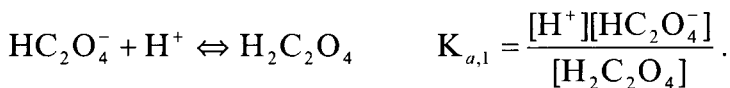
Konkuriyent reaksiyaların iştirakı çöküntünün tam həllolmasına qədər həllolmanın artmasına səbəb olur.

Nümunə 6. CaC_2O_4 məhlulunda



reaksiyası ilə yanaşı turş mühitdə aşağıdakı konkuriyent reaksiyalar baş verə bilər:





Həllolma oksalatın bütün formalarının tarazlıq qatılıqlarından asılıdır:

$$s = c_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = [\text{C}_2\text{O}_4^{2-}] + [\text{HC}_2\text{O}_4^-] + [\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4]$$

(6.39) formuluna əsasən

$$s = \sqrt{K'_s} = \sqrt{K_s^0 / \alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}}}$$

(5.27) formuluna əsasən alırıq

$$\alpha_{\text{C}_2\text{O}_4^{2-}} = \frac{K_{a,1}K_{a,2}}{[\text{H}^+]^2 + [\text{H}^+]K_{a,1} + K_{a,1}K_{a,2}}$$

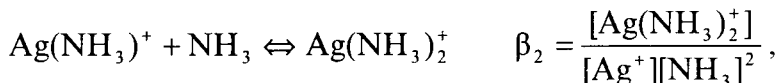
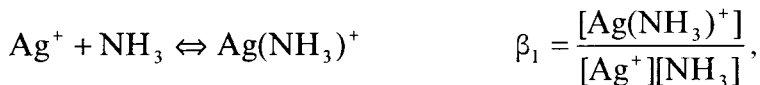
Tapılmış asılılıqdan istifadə edərək istənilən pH-da çöküntünün həllolmasını hesablamaq olar, məsələn, pH 3,0-da: $\alpha = 0,060$,

$$K'_s = 2,3 \cdot 10^{-9} / 0,060 = 4 \cdot 10^{-8}, \quad s = \sqrt{4,0 \cdot 10^{-8}} = 2,0 \cdot 10^{-4} \text{ M.}$$

Nümunə 7. NH_3 iştirakında AgJ məhlulunda



reaksiyası ilə yanaşı aşağıdakı reaksiyalar baş verir:



$$s = c_{\text{Ag}^+} = [\text{Ag}^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)^+] + [\text{Ag}(\text{NH}_3)_2^+],$$

$$K'_s = K_s^0 / \alpha_{\text{Ag}^+},$$

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = \frac{1}{1 + \beta_1[\text{NH}_3] + \beta_2[\text{NH}_3]^2}$$

Məsələn, $c_{\text{NH}_3} = 1 \text{ M}$ olduqda, $[\text{NH}_3] = c_{\text{NH}_3}$ qəbul etmək olar, onda

$$\alpha_{\text{Ag}^+} = 6 \cdot 10^{-3} \text{ və } K'_s = 1,0 \cdot 10^{-18} / 6 \cdot 10^{-3} = 1,7 \cdot 10^{-16},$$

$$s = \sqrt{K'_s} = \sqrt{1,7 \cdot 10^{-16}} = 1,3 \cdot 10^{-8} \text{ M.}$$

Dissosiasiya etməmiş AgJ molekulunun iştirakını nəzərə almamaq olar, belə ki, $K'_s \gg K_0$.

5 və 6 nümunələrində izah edilmiş həllolmanın hesablanması həllolma prosesində pH-ı və ya liqandın qatılığı əhəmiyyətli dərəcədə dəyişən sistemlər üçün tətbiq olunmur. Belə vəziyyət iki halda baş verir: 1) həll olmuş reagentin (turşu və ya əsas və ya kompleksinat) sərfini nəzərə almamaq mümkün olmayan buferləşməmiş məhullarda; 2) çöküntülərin həllolmasının hesablanması zamanı ionlar kifayət qədər dəqiq qüvvətli turşu və ya əsas, həllolma isə kifayət qədər yüksək olduqda hidrolizi nəzərə almaq olmaz (məsələn, fosfatlar, karbonatlar). Analitik ikmya praktikasında belə sistemlər böyük əhəmiyyət kəsb etmir, onların həllolmasının hesablanması isə kifayət qədər mürəkkəbdir.

Buferləşməmiş məhlulda, məsələn, qüvvətli turşuda çöküntünün həllolmasını nəzərdən keçirək.

Nümunə 8. $1 \cdot 10^{-3}$ M HCl məhlulunda kalsium oksalatın həllolmasını hesablayaq. Oksalat turşusunun turşuluq sabitlərinin qiymətlərinə ($K_1 = 5,6 \cdot 10^{-2}$, $K_2 = 5,9 \cdot 10^{-5}$) əsaslanaraq HCl-da CaC_2O_4 -ün həllolması reaksiyasını aşağıdakı kimi göstərmək olar:



Reaksiyanın tarazlıq sabitini tapmaq ($I=0$ olduqda):

$$K = \frac{[\text{Ca}^{2+}][\text{HC}_2\text{O}_4^-]}{[\text{H}^+]} = \frac{K_s}{K_2} = 3,9 \cdot 10^{-5}$$

Reaksiyanın tənliyindən görünür ki,

$$[\text{Ca}^{2+}] = [\text{HC}_2\text{O}_4^-] = s \text{ və } [\text{H}^+] = c_{\text{HCl}} - s.$$

Bu bərabərliyi tarazlıq sabiti üçün ifadədə yerinə yazaraq, müəyyən əməliyyatlar apararaq, alırıq

$$s^2 + 3,9 \cdot 10^{-5} s - 3,9 \cdot 10^{-8} = 0,$$

burada, $s = 1,8 \cdot 10^{-4} \text{ M}$.

pH və liqandın qatılığını tənzimləməklə maddələrin həllolma, çökmə, ayrılma şəraitini seçmək və çökmənin qarşısını almaq olar.

İon qüvvəsinin təsiri. Məhlulun ion qüvvəsinin artması çöküntünün ionlarının aktivlik əmsallarının azalmasına, real həllolma sabitinin artmasına və bunun nəticəsində həllolmanın artmasına səbəb olur. Bu yuxarıda nəzərdən keçirilən duz effektidir. Praktiki-kada ion qüvvəsinin təsiri adətən kifayət qədər zəif olur, nəinki, əlavə reaksiyaların baş verməsi və eyniadlı ionun təsiri.

Temperatur və həlledicini təsiri. Temperatur və həlledici K_s^0 -in qiymətinə və beləliklə həllolmaya təsir edir. İstənilən digər tarazlıq sabiti kimi həllolma hasili də entalpiya və entropiyadan asılıdır:

$$\ln K_s^0 = -\frac{\Delta G^0}{RT} = -\frac{\Delta H^0}{RT} + \frac{\Delta S^0}{R}.$$

Temperaturun K_s^0 -in qiymətinə təsirinin xarakteri ΔH^0 -in işarəsi ilə təyin olunur: $\Delta H^0 < 0$ olduqda (ekzotermiki proseslər), temperaturun artması ilə K_s^0 -in qiyməti azalır, $\Delta H^0 > 0$ olduqda (endotermiki proseslər) isə artır. Əksər hallarda bərk maddələrin həllolma prosesləri endotermikidir. Bu kristal qəfəslərinin dağılması üçün böyük enerji sərfi və həllolmuş hissəciklərin solvatlaşması hesabına ayrılan istiliyin bu enerjini kompensə etməməsi ilə əlaqədardır. Buna görə bir qayda olaraq temperaturun artması ilə az həllolan birləşmələrin həllolması artır. Temperaturun artması ilə həllolmanın azalmasına nadir hallarda rast gəlinir və bu bir qayda olaraq kristallik qəfəsin quruluşunun dəyişməsi ilə əlaqədardır. Məsələn, 20 – 60 °C temperatur intervalında kalsium sulfat $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ formasında olur. Temperaturun 20 °C-dən 60 °C-yə qədər artması onun suda həllolmasının artmasına səbəb olur. 60 °C-

dən sonra o $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ formasına keçir və həllolma azalır.

Qızdırma zamanı çöküntünün həllolmasının artmasından qravimetrik analizdə iri kristal çöküntülər almaq üçün, soyudulma zamanı həllolmanın azaldılmasından isə maddələrin tam çökdürülməsi üçün istifadə olunur.

Çöküntülərin həllolmasına həlledici güclü təsir edir. Qeyri-üzvi ionlardan ibarət olan çöküntülər bir qayda olaraq suda kifayət qədər yaxşı həll olur, nəinki, üzvi həlledicilərdə. Əksinə, tərkibində iki hidrofob üzvi fraqmentlər (nikel dimetilqlioksimat, oksixinolinatlar, dietilditiokarbaminatlar, metalların asetilasetnotları) saxlayan çöküntülər üzvi həlledicilərdə daha yaxşı həll olur. Ayırma və qatılaşıdırmanın bir çox ekstraksiyalı metodları müxtəlif həlledicilərdə maddələrin həllolmasının müxtəlifliyinə əsaslanır. Analiz praktikasında maddələrin həllolmasını artırmaq və ya azaltmaq üçün suya üzvi həlledicilərin əlavə edilməsindən geniş istifadə olunur. Məsələn, sulu məhlullardan kalsium sulfatın tam çökdürülməsi üçün ona etanol əlavə edilir.

Digər amillərin təsiri. Çöküntü – məhlul sistemində tarazlıq anı yaranmır. Məlumdur ki, təzə çökdürülmüş birləşmənin həllolması müəyyən müddət saxlanılmış çöküntünün həllolmasından yüksəkdir. Məsələn, təzə çökdürülmüş BaSO_4 hətta sirkə turşusunda əhəmiyyətli dərəcədə həll olur. Kobalt, nikel duzları məhlullarından hidrogen sulfid buraxdıqda, əvvəlcə sulfidlərin turşularda yaxşı həll olan α -modifikasiyaları alınır. Sonra onlar az həllolan formaya (β - CoS , γ - NiS , β - MnS) keçirlər. Tədricən stabil modifikasiyaya çevrilən daha yaxşı həll olan metastabil formaların əmələ gəlməsi bir çox birləşmələr üçün xarakterikdir və ondan analitik kimyada elementlərin ayrılması üçün istifadə olunur. Metastabil və stabil formalar bəzən rənglərinə görə fərqlənilir. Məsələn, α - MnS – çəhrayı, β - MnS – yaşıl, təzə çökdürülmüş HgS – qara, mineral kinovar HgS isə – qırmızıdır. Metastabil və stabil formaların xassələrinin fərqli olmasının səbəbləri çox müxtəlifdir. Onlardan bəziləri hidratlaşma dərəcəsinə görə (məsələn, $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ və $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ metastabil modifikasiyalardır, onlar zamandan asılı olaraq $\text{CaC}_2\text{O}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ formaya keçir), digərləri kristal qəfəsin quruluşuna görə (HgS kubik

sinqoniyaya malikdir, kinovar isə triqonaldır) fərqlənir.

Həmçinin həllolmaya çöküntünü əmələ gətirən hissəciklərin ölçüləri də təsir edir. Kristalın daxilindəki ionların Gibbs enerjisi səthdəki ionların Gibbs enerjisindən çoxdur. Çöküntünün hissəciklərinin ölçüsü nə qədər kiçik olarsa, bir o qədər onun səthi və miqdarı Gibbs enerjisi böyük və beləliklə həllolması çox olar. Çoxlu sayda kiçik hissəciklərdən ibarət olan sistem metastabildir. Prinsipcə monokristal ideal stabil sistem hesab olunur. Buna görə çöküntünün hissəcikləri nə qədər iri olarsa, bir o qədər stabil və tarazlığa yaxın olar. Həllolmanın hissəciyin radiusundan r asılılığı Ostvald-Freyndlix tənliyi ilə təqribən izah olunur:

$$\frac{RT}{M} \ln \frac{s_r}{s} = \frac{2\sigma}{\rho r},$$

burada, M – molekulyar kütlə; s_r – r radiuslu hissəciklərin həllolması; s – $r \rightarrow \infty$ olduqda həllolma; σ – səthi gərilmə; ρ – çöküntünün sıxlığı.

Çöküntünün öz-özünə iriləşməsindən qravimetrik analizdə istifadə olunur (bax. fəsil 9).

Suallar

§ 6.1

1. Susuz sulfat və qarışqa turşularının, metanolun avtoprotoliz reaksiyalarını yazın. Lionium və liat ionlarını adlandırın.
2. Suda; etanolda; maye ammoniyakda ən qüvvətli turşu və əsaslar hansılardır?
3. pH nədir?
4. Suda, maye ammoniyakda, etanolda neytral mühitin pH-nı göstərin.
5. Həlledicinin nivelirəedici və differensiallayıcı effektlərinə nümunələr göstərin.
6. Nə üçün Na^+ və Cl^- ionlarının iştirakı suda turşu-əsas tarazlığına təsir etmir?
7. Susuz qarışqa turşusunda dietilaminin ($\text{pK}=2,9$) qüvvətliliyi necə

- dəyişəcək?
8. Qlisinin sulu məhlulunda tarazlığı yazın. Qlisin turşu, əsas, yoxsa amfolitdir?
 9. Amfolit məhlullarının bufer təsiri nə ilə izah olunur?
 10. Brensted-Louri nəzəriyyəsi nöqtəyi-nəzərdən hidroliz reaksiyalarını və hidroliz sabitini təyin edin.
 11. Suyun bufer tutumu nəçədir? (Cavab: $4,6 \cdot 10^{-7}$)
 12. Tərkibində yalnız turşu və ya əsas saxlayan məhlulda bufer tutumu minimumdur. Bu hansı sərhədlər daxilində doğrudur?
 13. Hansı hallarda dielektrik nüfuzluğu turşu və əsaslar arasındakı reaksiyalara güclü təsir edir, hansı hallarda isə onun təsiri əhəmiyyət kəsb etmir?

§ 6.2

1. Kompleks birləşmənin əsas əlamətlərini sadalayın. Kompleksmələgətirici, liqand nədir?
2. Metalın maksimum və xarakteristik koordinasiya ədədini hansı amillər təyin edir?
3. Daxili- və xaricisferalı komplekslərin fərqi nədədir?
4. Dimetilqliksimin həndəsi izomerlərindən hansı nikelin təyində reagent kimi istifadə olunur?
5. Üzvi reagentin reaksiya qabiliyyətini təyin edən amilləri sadalayın.
6. Daxili kompleks birləşmə xelatdan nə ilə fərqlənir?
7. Altı-, beş- və dördüzlü xelat tsiklləri əmələ gətirən üzvi reagentlərə nümunələr göstərin.
8. Sərt və yumşaq turşulara aid olan metal ionlarının xassələrini sadalayın.
9. «Sərtlik» və «yumşaq» nöqtəyi-nəzərdən liqandın xassələrini izah edin.
10. Üzvi reagentin selektivliyi onların turşu-əsas xassələrindən necə asılıdır?
11. Xelat effekti nədir?
12. Xelat effektinin entalpiyası hansı amillərdən asılıdır?
13. Komplekslərin davamlılığına liqandın dentatlığı, tsiklin ölçüsü, statistik amil necə təsir edir?
14. Tərkibində O-, N- və S –saxlayan reagentlərlə daha çox reaksiyaya daxil olan metallar qrupunu sadalayın.

15. Komplekslərin davamlılığını hansı amillər təyin edir?
16. Keçid metallarının rəngsiz liqandlarla komplekslərinin rəngi nə ilə izah olunur?
17. Analitik kimyada istifadə olunan komplekslər əmələ gətirən reagentlərə nümunələr göstərin.
18. Komplekslərin suda həllolmasını xarakterizə edən əlamətləri sadalayın.
19. Üzvi reagent molekuluna hidrofilyl qrupların daxil edilməsi komplekslərin həllolmasına necə təsir edir?
20. Kompleks birləşmələrin uçuculuq əlamətlərini sadalayın.
21. Heteropolinüvəli və homopolinüvəli komplekslər nə ilə fərqlənir?
22. Analizdə polinüvəli komplekslərin tətbiqinə nümunələr göstərin.
23. Eyni- və qarışıqlıqandlı komplekslərin fərqli əlamətlərini sadalayın.
24. Qarışıqlıqandlı komplekslərin davamlılığını təyin edən amilləri sadalayın.
25. Qarışıqlıqandlı komplekslər eyniliqandlı komplekslərlə müqayisədə hansı üstünlüklərə malikdir?
26. Daxilisferalı komplekslərin praktiki istifadəsinə nümunələr göstərin.

§ 6.3

1. Nəyə görə oksidləşmə-reduksiya tarazlığını qiymətləndirmək üçün tarazlıq sabitindən deyil, adətən potensialın qiymətindən istifadə olunur?
2. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının dönərliyinin praktiki kriteriyaları hansılardır?
3. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tam getməsinə necə qiymətləndirmək olar?
4. Sulu məhlulda $E^0 > 1,2$ V olan oksidləşdirici və $E^0 < 0$ olan reduksiyaediciyin mövcudluğunu necə izah etmək olar?
5. Standart və formal potensialların qiymətinə hansı amillər təsir edir?
6. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının istiqamətini necə də-yişmək olar? Nümunələr göstərin.
7. Nəyə görə arsenat ionunun yodid ionu ilə reaksiyası turş mühitdə, əks reaksiya isə əsasi mühitdə baş verir? Nəyə görə axırncı halda pH-ın qiyməti 8,0-dan böyük olmamalıdır?

8. Ləng oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarını necə sürətləndirmək olar? Nümunələr göstərin.
9. Nə üçün xromat ionu iştirakında sink ionunu hidrogen sulfidlə müəyyən etmək olmaz?
10. Nəyə görə xlorid ionlarının artığı Mn(II) ionunun permanınat ionuna qədər oksidləşdirilməsi reaksiyası ilə təyininə mane olur? Mn(II) ionunun qatılığı necə təsir edir?
11. a) fosfat ionu daxil etdikdə;
b) pH-ın artması zamanı Fe(III)/Fe(II) sisteminin formal potensialı necə və nəyə görə dəyişəcək?

§ 6.4

1. Az həllolan birləşmənin doymuş məhlulunu nəyə görə ideal hesab etmək olar?
2. Az həllolan qeyri-elektrolitlərə, zəif və qüvvətli elektrolitlərə nümunələr göstərin.
3. Həllolma hasilinin termodinamiki və qatılıq sabitinə hansı amillər təsir edir?
4. Birləşmənin həllolmasına hansı amillər təsir edir?
5. Nəyə görə çöküntünün ayrılması zamanı çökdürücünün kifayət qədər artığından qaçmaq tələb olunur?
6. Hansı hallarda birləşmənin həllolmasını onun həllolma hasilini ilə müqayisə etmək olar?
7. Nəyə görə eyniadlı ionun iştirakında həllolmanın hesablanması zamanı adətən elektrostatik qarşılıqlı təsir nəzərə alınmır?
8. Çöküntünün əmələgəlmə və həllolma şəraitini göstərin.
9. Nə üçün temperaturun artması ilə bir maddənin həllolması artır, digərində isə azalır?
10. Turşularda və qələvilərdə çöküntülərin həllolmasının səbəbləri nədir?
11. Qələvilərdə alüminium hidrogenoksidin həllolmasının səbəbi nədir?
12. Natrium ftoriddə alüminium hidrogenoksidin həllolmasının səbəbi nədir?
13. Az həllolan birləşməni çox həllolan birləşməyə necə çevirmək olar?
14. Nəyə görə təzə çökdürülmüş və məhlulda saxlanılan çöküntülərin həllolması fərqlidir?
15. Az həllolan birləşmənin həllolmasına həlledicinin təsirinə dair nümunələr göstərin.

Fəsil 7. Pərdələmə, ayırma və qatılaşıdırma metodları

Mane olan komponentlərin təsirini əvvəlcədən kənarlaşdırmaq üçün kimyəvi analiz praktikasında tətbiq olunan metod çox vaxt lazım olan komponentin müəyyən edilməsində və təyində nəticələrin etibarlılığını təmin etmir (həmçinin analiz olunan nümunə «matrisasının» tərkibinin əsasını). Mane olan komponentləri iki üsulla kənarlaşdırmaq olar. Onlardan biri pərdələmədir. Bu halda mane olan komponentlər maneedici təsir göstərə bilmədiyi formaya keçirilir. Bu əməliyyatı bilavasitə analiz olunan sistemdə aparmaq olar. Belə ki, mane olan komponentlər həmin sistemdə, məsələn, həmin məhlulda qalır.

Pərdələməni həmişə həyata keçirmək mümkün olmur, xüsusilə, çoxkomponentli qarışıqların analizi zamanı. Bu halda başqa üsuldan – maddələrin ayrılmasından (və ya qatılaşıdırılmasından) istifadə olunur.

7.1. Pərdələmə

Pərdələmə reaksiyanın istiqamətini və ya sürətini dəyişmək qabiliyyətinə malik olan maddələrin iştirakı ilə kimyəvi reaksiyanı zəiflətmək və ya tamamilə dayandırmaq deməkdir. Bu zaman yeni fazanın əmələ gəlməsi baş vermir. Bu pərdələmənin ayırmadan əsas üstünlüyünü təşkil edir. Bu halda bir fazanın digər fazadan ayrılması ilə əlaqədar olan əməliyyat müstəsnaqlıq təşkil edir. Pərdələmənin iki forması fərqləndirilir – termodinamiki (tarazlıqlı) və kinetiki (tarazlıqsız). Termodinamiki pərdələmə zamanı reaksiyanın əhəmiyyətli dərəcədə getməməsi üçün, reaksiyanın şərti sabitinin kifayət qədər azaldılmasına şərait yaradılır. Pərdələnen komponentin qatılığı analitik siqnalın etibarlı qeyd edilməsi üçün kifayət etmir. Kinetiki pərdələmə təyin olunan və pərdələnen maddənin eyni bir reagentlə reaksiya sürətlərindəki fərqin artımına əsaslanır. Məsələn, Fe(II) ionunun iştirakı ilə MnO_4^- və Cl^-

ionları arasında gedən indusirə olunmuş reaksiya fosfat ionlarının təsirindən zəifləyir.

Pərdələyici maddələri bir neçə qrupa ayırmaq olar.

1. Təyin olunan komponentlə müqayisədə mane olan komponentlərlə daha davamlı birləşmə əmələ gətirən maddələr. Məsələn, Fe(III) ionunun tiosianat ionu ilə qırmızı rəngli kompleksinin əmələ gəlməsinin qarşısını məhlulda natrium ftorid daxil etməklə almaq olar. Ftorid ionu Fe(III) ionu ilə $\text{Fe}(\text{CSN})_n^{(n-3)-}$ kompleksinə nisbətən daha davamlı, rəngsiz FeF_6^{3-} kompleksi əmələ gətirir ki, bu təyinat zamanı Fe(III) ionunun maneəedicisi təsirini kənarlaşdırmağa imkan verir. Məsələn, Co(II) ionunun göy rəngli $\text{Co}(\text{CSN})_n^{(n-2)-}$ kompleksi şəklində təyini zamanı Fe(III) ionunu ftorid ionu ilə pərdələmək olar. Trietanolamin kalsium, maqnezium, nikel və sinkin kompleksometrik titrlənməsi zamanı qələvi məhlulunda Mn(II), Fe(III) və Al(III) ionlarının pərdələnməsi üçün məsləhətlidir.

2. Azhəllolan hidrokسيدlərin alınması ilə nəticələnən turşu-əsas reaksiyalarının qarşısını alan maddələr. Məsələn, çaxır turşusunun iştirakında pH 9 – 10-a kimi Fe(III) ionunun hidrat oksidi ammoniyakla çökmür.

3. Mane olan ionun oksidləşmə dərəcəsini dəyişən maddələr. Məsələn, alüminium və dəmirin kompleksometrik titrlənməsi zamanı Cr(III) ionunun maneəedicisi təsirini aradan qaldırmaq üçün onu Cr(VI) ionuna qədər oksidləşdirmək məsləhətdir.

4. Kənar ionları çökdürən maddələr, lakin bu zaman çöküntünü ayırmamaq olar. Məsələn, kalsiumun maqnezium iştirakında kompleksometrik titrlənməsi zamanı maqneziumu hidrokسيد şəklində çökdürürlər, lakin ayırmırlar.

5. Spesifik təsirə malik maddələr. Məsələn, bəzi səthi aktiv maddələrin (SAM) iştirakında polyarografik dalğalar zəifləyir.

Bəzən pərdələmə yuxarıda göstərilən üsulların birləşməsindən ibarət olur. Məsələn, Cu(II) ionunu sianid, tiosulfat ionları ilə pərdələmək olar. Bu zaman Cu(II) ionu Cu(I) ionuna reduksiya edilir, sonra pərdələyici maddənin artığı ilə Cu(I) ionu $\text{Cu}(\text{CN})_4^{3-}$,

$\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$ tərkibli komplekslər əmələ gətirir.

Pərdələmənin effektivliyini qiymətləndirmək üçün *pərdələmə indeksindən* istifadə olunur. Bu kəmiyyət mane olan maddənin ümumi qatılığının onun əlaqələnməmiş qalan qatılığına olan nisbətinin loqarifminə bərabərdir. Pərdələmə indeksini uyğun pərdələyici reaksiyanın şərti tarazlıq sabitini bilməklə hesablamaq olar (bax. bölmə 5.6).

Kimyəvi analizdə çox vaxt aşağıdakı pərdələyici maddələrdən istifadə olunur: komplekslər; oksitürşular (çaxır turşusu, limon turşusu, malon turşusu, salisil turşusu); altı üzvlü xelat quruluşlu komplekslər (natriumun piro- və tripolifosfatları) əmələ gətirmək qabiliyyətinə malik olan polifosfatlar; poliaminlər; qliserin; tio- moçevina; halogenid; sianid; tiosulfat ionu; ammoniyak, həmçinin maddələrin qarışığı [məsələn, $\text{Cu}(\text{II})$ ionunun $\text{Hg}(\text{II})$ ionu iştirakında kompleksometrik titrlənməsi zamanı KJ -un NH_3 -lə qarışığı].

Kimyəvi analizdə pərdələmə ilə yanaşı bəzən depərdələmədən də istifadə olunur. Bu zaman pərdələnmiş maddə adətən ona xas olan reaksiyaya daxil ola biləcəyi formaya keçirilir. Buna pərdələyici maddənin protonlaşması (əgər o zəif əsasdırsa), onun parçalanması və ya kənarlaşmasının (məsələn, qızdırılma zamanı) qarşısının alınması, oksidləşmə dərəcəsinin dəyişdirilməsi, daha davamlı birləşməyə keçirilməsi yolu ilə nail olmaq olar. Məsələn, metal ionlarının NH_3 , OH^- , CN^- , F^- komplekslərindən depərdələnməsini pH -ı azaltmaqla həyata keçirmək olar. Kadmium və sinkin sianid ionu ilə kompleksləri formaldehidin təsirindən parçalanır. Belə ki, formaldehid sianid ionu ilə nitril qlükol turşusu əmələ gətirməklə reaksiyaya daxil olur. Peroksid kompleksləri (məsələn, $\text{Ti}(\text{IV})$ ionunun) turşu məhlulunda qaynadıldıqda parçalanır. Depərdələməni həmçinin, pərdələyici maddəni oksidləşdirməklə (məsələn, EDTA -nın oksidləşməsi) və ya pərdələnən maddənin oksidləşmə dərəcəsinə dəyişməklə ($\text{Fe}^{3+} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$) həyata keçirmək olar.

7.2. Ayırma və qatılaşıdırma

Ayırma və qatılaşıdırmanın zəruriliyi aşağıdakı amillərdən asılı ola bilər: 1) nümunənin tərkibində təyinatə mane olan komponent olarsa; 2) təyin olunan komponentin qatılığı metodun təyinetmə sərhəddindən aşağı olarsa; 3) təyin olunan komponent nümunədə qeyri-bərabər paylanarsa; 4) cihazların dərəcələnməsi üçün standart nümunələrin olmaması; 5) nümunə yüksək zəhərli, radioaktiv və ya bahalı olarsa.

Ayırma başlanğıc qarışığı təşkil edən komponentlərin birinin digərindən ayrılması ilə nəticələnən əməliyyatdır (prosesdir).

Qatılaşıdırma mikrokomponentlərin qatılığının və ya miqdarının makrokomponentin qatılığına və ya miqdarına olan nisbətinin artması ilə nəticələnən əməliyyatdır (prosesdir).

Ayırma zamanı komponentlərin qatılığı həm bir-birinə yaxın ola bilər, həm də fərqlənə bilər. Komponentlərin qatılıqları kəskin fərqləndiyi halda qatılaşıdırma aparılır.

Maddələrin kiçik miqdarının qatılaşıdırılması zamanı ya maddə kiçik həcmə və ya kütləyə keçirilir (*mütləq qatılaşıdırma*), ya da makrokomponentdən elə ayrılır ki, mikrokomponentin qatılığının makrokomponentin qatılığına olan nisbəti artsın (*nisbi qatılaşıdırma*). Nisbi qatılaşıdırmaya ayırma kimi baxmaq olar, lakin fərqli cəhət odur ki, burada komponentlərin başlanğıc qatılıqları kəskin fərqlənir. Mütləq qatılaşıdırmaya suyun, mineral turşu məhlullarının, üzvi həlledicilərin analizi zamanı matrisanın buxarlandırılması nümunə ola bilər. Nisbi qatılaşıdırmanın əsas məqsədi analizi çətinləşdirən bu və ya digər səbəbə görə başlanğıc matrisanın başqa üzvi və ya qeyri-üzvi matrisa ilə əvəz edilməsidir. Məsələn, gümüşdə mikroqarışıqların təyini zamanı matrisa elementi xloroformda O-izopropil-N-etiltiokarbaminatla yüksək təmizliklə ekstraksiya edildikdən sonra maye fazanı kiçik həcmə qədər buxarlandırmaqla mikrokomponentləri istənilən metodla təyin etmək olar.

Qrup halında və individual ayırma və qatılaşıdırmanı fərqləndirirlər: qrup halında ayırma zamanı bir gedişə bir neçə kompo-

nent, individual ayırma zamanı isə nümunədən bir komponent və ya ardıcıl olaraq bir neçə komponent çıxarılır. Çoxelementli təyinat metodlarının istifadəsi zamanı (atom-emission, rentgenfluoresent, qığılcımlı kütlə-spektrometriya, neytron-aktivləşmə) qrup halında ayırma və qatılaşdırma üstünlük təşkil edir. Fotometriya, fluorimetriya, atom-absorbsion metodlar ilə təyinat zamanı əksinə, komponentin individual ayrılması məqsədəuyğundur.

Ayırma və qatılaşdırma həm nəzəri cəhətdən, həm də yerinə yetirilmə texnikasında bir çox ümumi aspektlərə malikdir. Məsələnin həlli üçün metodlar eynidir, lakin hər bir konkret halda maddənin nisbi miqdarı, alınma üsulu və analitik signalın ölçülməsi ilə əlaqədar olaraq modifikasiyalar ola bilər. Məsələn, ayırma və qatılaşdırma üçün ekstraksiya, qoşaçökmə, xromatoqrafiya və s. metodlar tətbiq edilir. Xromatoqrafiya əsasən mürəkkəb tərkibli qarışıqların ayrılması zamanı, qoşaçökmə – qatılaşdırma zamanı (məsələn, radiumun barium sulfatla izomorf qoşaçökməsi) istifadə olunur. Metodların fazanın sayına, onların aqreqlat halına və maddənin bir fazadan digərinə keçidinə əsaslanan təsnifatını nəzərdən keçirmək olar. Maye-maye, maye-bərk, maye-qaz və bərk-qaz kimi iki faza arasında maddənin paylanmasına əsaslanan metodlar üstünlük təşkil edir. Bu zaman bir-cinsli sistemi hər hansı bir köməkçi əməliyyatla (çökmə və qoşaçökmə, kristallaşma, distillə, buxarlanma və s.), və ya köməkçi fazalar – maye, bərk, qazabənzər daxil etməklə ikifazlı sistemə çevirmək olar (xromatoqrafiya, ekstraksiya, sorbsiya metodları belədir).

Komponentlərin bir fazada ayrılmasına əsaslanan metodlar mövcuddur, məsələn, elektrodializ, elektroforez, diffuziya və termomodiffuziya metodları. Beləliklə, burada da komponentlərin şərti olaraq iki «faza» arasında paylanması haqqında danışmaq olar. Belə ki, kənarından verilən enerjinin təsirindən komponentlər bir-birindən izolə oluna bilən iki hissəyə ayrılır, məsələn, yarımkəçirici membran.

Hər bir sfera üçün ayırma və qatılaşdırma metodlarına kimyəvi analizin tətbiqinin öz seçimi var. Neftkimya sənayesində – əsa-

sən xromatoqrafik metodlar, toksikoloji kimyada – ekstraksiya və xromatoqrafiya, elektron sənayesində – distillə və ekstraksiya tətbiq edilir.

Ayırma və qatılaşıdırma metodlarının sayı çoxdur və müntəzəm olaraq artmaqdadır. Məsələnin həlli üçün demək olar ki, maddələrin və proseslərin onlarda baş verən bütün kimyəvi və fiziki xassələrindən istifadə olunur.

7.3. Ayırma və qatılaşıdırmanın miqdarı xarakteristikaları

Əksər ayırma metodları maddənin iki faza (I və II) arasında paylanmasına əsaslanır. Məsələn, A maddəsi üçün aşağıdakı tərzliq halı mövcuddur

$$A_I \Leftrightarrow A_{II}. \quad (7.1)$$

Hər iki fazada A maddəsinin ümumi qatılıqlarının nisbəti *paylanma əmsali D* adlanır:

$$D = \frac{c_{II}}{c_I}. \quad (7.2)$$

Mütləq tam ayırma nəzəri olaraq mümkün deyil. A maddəsinin bir fazadan digərinə ayrılmasının effektivliyini *ayırılma dərəcəsi R* ilə ifadə etmək olar:

$$R = \frac{Q_{II}}{Q_{II} + Q_I}, \quad (7.3)$$

burada, Q – maddənin miqdarıdır; adətən R faizlə ifadə olunur.

Aydın ki, komponentin tam ayrılması üçün R-in qiyməti mümkün qədər 100%-ə yaxın olmalıdır.

Praktikada əgər $R_A \geq 99,9\%$ olarsa, ayrılmanı miqdarı hesab edirlər. Bu o deməkdir ki, A maddəsinin 99,9%-i II fazaya keçməlidir. Maneə olan B komponenti üçün $1/R_B \geq 99,9$ şərti ödənməlidir və ya II fazaya

0,1%-dən az B maddəsi keçməlidir.

I və II fazaları arasında tarazlığı müəyyən etmək üçün *ayrılma əmsalı* ($\alpha_{A/B}$) A və B maddələrinin ayrılmasının miqdarı xarakteristikasıdır:

$$\alpha_{A/B} = \frac{D_A}{D_B}, \quad (7.4)$$

Ayrırma üçün $\alpha_{A/B}$ -nin qiyməti yüksək, $D_A D_B$ -hasilinin qiyməti isə vahidə yaxın olmalıdır. Tutaq ki, $\alpha_{A/B} = 10^4$ -dür. Bu zaman D_A və D_B -nin qiymətlərinin aşağıdakı kombinasiyaları mümkündür:

D_A	D_B	$R_A, \%$	$R_B, \%$
10^5	10	100	90,9
10^2	10^{-2}	99,0	0,99
10^{-1}	10^{-5}	9,1	0,001

Göründüyü kimi $D_A D_B = 1$ olduqda, ayırmaya nail olmaq olar.

Qatılşdırmanın effektivliyini qiymətləndirmək üçün *qatılşdırma əmsalından* S_q istifadə olunur:

$$S_q = \frac{q}{Q} \bigg/ \frac{q_{\text{nümunə}}}{Q_{\text{nümunə}}} \quad (7.5)$$

burada, $q, q_{\text{nüm.}}$ – konsentratda və nümunədə mikrokomponentin miqdarı; $Q, Q_{\text{nüm.}}$ – konsentratda və nümunədə makrokomponentin miqdarıdır.

Qatılşdırma əmsalı konsentratda mikro- və makrokomponentlərin mütləq miqdarlarının nisbətinin başlanğıc nümunədəki bu nisbətlə müqayisədə neçə dəfə dəyişdiyini göstərir.

7.4. Çökmə və qoşaçökmə

Çökmə bir qayda olaraq qeyri-üzvi maddələrin ayrılması üçün tətbiq edilir. Üzvi reagentlərlə mikrokomponentlərin çökməsi, xüsusilə onların qoşaçökməsi yüksək qatılaşdırma əmsalını təmin edir. Bu metodlar bərk nümunədən analitik siqnalın alınmasına hesablanmış təyinat metodlarının kombinasiyasında istifadə olunur, məsələn, atom-emission və rengenofluoresent metodlarla.

Çökmə. Çökmə yolu ilə ayırma əsasən sulu məhlullarda birləşmələrin həll olmasının müxtəlifliyinə əsaslanır. Üzvi və qeyri-üzvi çöküntülər tətbiq olunur. Əgər çökmədən sonra məhlulda A ionunun tarazlıq qatılığı [A] olarsa, onda

$$D = \frac{c_A - [A]}{[A]},$$

burada c_A – başlanğıc qatılıqdır.

Doymuş məhlulda əlavə reaksiyalar getmədikdə ($\alpha=1$)

$$[A] = \frac{K_s}{[L]},$$

burada, [L] – çökdürücünün tarazlıq qatılığıdır.

Beləliklə,

$$D = \frac{c_A[L] - K_s}{K_s}.$$

Ayrılmamanın effektivliyini artırmaq üçün çökmə reaksiyaları turşu-əsas, oksidləşmə-reduksiya və kompleksmələgəlmə reaksiyalarına kombinə edilir. Bu halda D-nin hesablanması üçün şərti həllolma hasilindən istifadə etmək tələb olunur $K_s' = c_A' c_L'$:

$$D = \frac{c_A' c_L' - K_s'}{K_s'} \quad (7.6)$$

A və B ionlarının ayrılma əmsalı

$$\alpha_{A/B} = D_A / D_B .$$

(7.6) bərabərliyindən D -nin ifadəsini nəzərə alsaq, alırıq

$$\alpha_{A/B} = \frac{(c_A c'_L - K'_{s(AL)}) K'_{s(BL)}}{(c_B c'_L - K'_{s(BL)}) K'_{s(AL)}} .$$

$c_A = c_B = c$ və $cc'_L > K_s$ şərtləri ödənildikdə, bərabərlik aşağıdakı kimi olur

$$\alpha_{A/B} = \frac{K'_{s(BL)}}{K'_{s(AL)}} . \quad (7.7)$$

A və B -nin miqdarı ayrılması üçün $\alpha_{A/B}$ -nin qiyməti böyük və $D_A \cdot D_B \approx 1$ olmalıdır.

Qeyri-üzvi ionların çökdürülməsi üçün demək olar ki, bütün selektiv üzvi və qeyri-üzvi reagentlər ayırma üçün yararlıdır.

Çöküntüləri bir neçə qrupa ayırmaq olar.

1. Turşular və hidratlaşmış metal oksidləri (silikat, stannat, volframat turşuları, dəmir(III), alüminium və s. oksidlərin hidratları)
2. Bəzi turşuların az həll olan birləşmələri (sulfatlar, xloridlər, karbonatlar, sulfidlər, fosfatlar, oksalatlar).
3. Üzvi reagentlərlə olan çöküntülər, bura azhəllolan xelatlar və ion assosiatları aiddir (bax. bölmə 6.2).
4. Element halında ayrılan maddələr (civə, tellur, selen, qızıl).

Məsələn, qüvvətli turş mühitdə (HNO_3) silikat, tantalat, niobiat və volframat turşularını praktiki olaraq bütün elementlərdən ayırmaq olar. Sulfat turşusunun duru məhlulunun tətbiqi (bəzən etanolla qarışığı) barium, stronsium, kalsium və qurğuşunu sulfatlar şəklində bütün elementlərdən ayırmağa imkan verir. Turşu məhlulunda fenilarsen turşusunun köməyi ilə sirkonium(IV) ionunu bir çox elementlərdən ayırmaq olar. Çökmə metodları pərdələmə ilə birlikdə geniş istifadə olunur. Məsələn, NH_3 -ün təsirindən Fe(III), Al(III), Ga(III), Ti(IV), Zr(IV), Th(IV) ionları oksidlərin hidratları şəklində çökür, bu zaman Co(II), Ni(II), Zn(II), Cu(II), Cd(II) kimi NH_3 -lə kompleks əmələ gətirən ionlar məhlulda qalır. Az selektiv reagent olan 8-oksixinolinin misalında

elementlərin böyük miqdarının ayrılmasında müxtəlif çökmə şəraitindən necə istifadə edilməsini göstərmək olar.

Çökmə şəraiti	Çökür	Çökmür
Zəif turş mühit (pH 2-5)	Al(III), Fe(III), II, İn(III), Ga(III), Cu(II), Pd(II), Co(II), Ni(II)	Mg(II), Ca(II), Ba(II), Mn(II), Pb(II), Ag(I)
Hidrogen peroksid + +NH ₃ (pH>9)	Al(III), Fe(III) və s.	Ta(V), Nb(V), Mo(VI)
Çaxır turşusu + +NaOH (pH>10)	Cu(II), Zn(II), Ng(II)	Sn(IV), Al(III), Fe(III), Bi(III), Cr(III), Pb(II)

Çökmə metodları ilə qatılaşdırma zamanı adətən mikrokomponenti yox, matrisanı ayırırlar. Mikroqarışıqlardan azad olan çöküntülərin alınması vacibdir, bunun üçün üzvi çökdürücülərdən istifadə etmək daha yaxşıdır. Mikrokomponentlərin çökmə ilə qatılaşdırmasından az istifadə olunur: onların miqdarı o qədər azdır ki, bərk faza əmələ gəlmir. Bu məqsədlə məqsədəuyğun olaraq mikrokomponentlərin qoşa-çökmə metodu tətbiq edilir.

Qoşaçökmə – mikrokomponentin məhlul (maye faza) və çöküntü (bərk faza) arasında paylanması deməkdir. Belə ki, mikrokomponent verilən şəraitdə ayrıca bərk faza əmələ gətirmir (qoşaçökmənin nəzəri aspektləri, bax. fəsil 9). Qoşaçökmə zamanı eyni vaxtda adsorbsiya, ion dəyişmə, okkuluziya, izomorf qoşa-çökmə, kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsi və başqa formalarda mikrokomponentlər çöküntünün komponenti ilə qarşılıqlı təsirdə ola bilər. Mikrokomponentin qoşaçökməsinə məhlulda mikrokomponentin vəziyyəti, çöküntünün kristallokimyəvi xassəsi (quruluşu, səthi və s.), çöküntünün qocalma prosesi, məhlulun turşuluğu, reagentlərin əlavə edilmə ardıcılığı, temperatur, vaxt və başqa amillər təsir göstərir. Mikrokomponent kollektorda qoşa-çökdürülür.

Kollektorlar (daşıyıcılar) – az həll olan üzvi və qeyri üzvi birləşmələrdir. Kollektorlar mikrokomponent və matrisa kompo-

nentlərindən lazım olanlarını tam tutmalı, mane olanları isə tutmamalıdır. Qeyri-üzvi kollektorlar kimi hidrok-sidlərdən, sulfidlərdən, fosfatlardan və s. istifadə olunur, yaxud da böyük aktiv səthə malik amorf çöküntülər əmələ gətirən birləşmələrə üstünlük verilir (cədvəl 7.1).

Üzvi kollektorların əsasən 3 forması fərqləndirilir: iri həcmli üzvi kation və aniondan ibarət olan az həllolan assosiatlar (məsələn, kation kristallik bənövşəyi və ya metilen göyü və tiosianat və ya yodid), xelatlar (ditiokarbaminatlar, ditizonatlar, β-diketona-tlar və s.) və tərkibində kompleksəmələgətirici qruplar saxlamayan indiferent üzvi birləşmələr.

Birinci növ kollektorlar üçün qoşaçökən element bir qayda olaraq kompleks anionun tərkibinə keçir, məsələn, $M(SCN)_n^{m-}$ və ya MJ_n^{m-} . İndiferent kollektorların istifadəsi zamanı məhlula molekulunda müəyyən mikrokomponent və mikrokomponentlər qrupu üçün xarakterik olan funksional analitik qruplar saxlayan üzvi reagent daxil edilir. Bu zaman kollektorda tutula bilən birləşmə əmələ gəlir. Mikroelementlər əsasən xelatlar və ion assosiatları şəklində qoşaçökdürülür (cədvəl 7.2).

C ə d v ə l 7.1. Qeyri-üzvi kollektorlarla mikrokomponentlərin qoşaçökməsi

Təyin olunan element	Kollektor	Analiz obyektı	Təyinat metodu	Təyin olunma sərhəddi
Zr	Alüminium və ya Fe(III) hidrok-sidləri	Silikath süxurlar	Plazma ilə induktiv əlaqələnmiş atom-emission	0,32 mkq/q
NTE (14 element)	Dəmir(III) hidrok-sid	Dağ süxurları, mineral-lar, metie-oritlər, ay torpağı	Neytron-aktivləşmə	$10^{-5} - 10^{-7} \%$

Cədvəl 7.1-in davamı

As, Bi, Ga, In, Ni, Pb, Sb, Sn, Te, Ti	Manqan (IV) oksid	Yüksək təmiz kadmium	Atom- emission	10^{-5} - 10^{-6} %
As	Molibden sulfid	Torpaq- lar, sular	Rentgeno- fluoresent	$3 \cdot 10^{-5}$ %
SO_4^{2-} , Cl^-	Barium xromat və gümüş sianid	Su kəmə- ri suları	Həmçinin	10^{-4} - 10^{-5} M
Se	Arsen elementi	Sürmə və qallium	Dəyişən cə- rəyanlı pol- yaroqrafiya	10^{-5} - 10^{-6} %

Qeyd etmək lazımdır ki, kollektorların bu iki tipləri üçün qoşaçökmənin mexanizmi eyni deyil. Qeyri-üzvi kollektorlarda paylanma hər şeydən öncə kollektorun ion təbiətindən və səth defektlərinin müxtəlifliyinə görə yüklərin səthdə qeyri-bərabər paylanmasından asılıdır. Üzvi kollektorlar isə praktiki olaraq ionların sorbsiya olunmadığı molekulyar qəfəs əmələ gətirir.

Cədvəl 7.2. Üzvi kollektorlarla mikroelementlərin qoşaçökməsi

Təyin olunan element	Kompleksəmə-ləgətirici reagent	İndiferent qoşa-çökdürücü	Təyinat metodu	Analizin xüsusiyyətləri
Hf, Zr	8-Oksi-xinolin	Fenolftalein, β -naftol, difenilamin	Atom-emission	Konsentrat qrafit tozla qarışdırılır

Cədvəl 7.2-nin davamı

Ir, Pd, Pt, Rh	Tioben- zamid	Difenilamin	Atom- emission	Filizləri və dağ süxur- larını ana- liz edirlər
Fe, Ni, Sn	Heksa- metilen- ditiokar- baminat	Heksameti- lenditiokar- baminat am- monium hek- sametilen	Rentge- nofluore- sent	Sirkonium ərintisini analiz edir- lər
Cd, Co, Cr, Cu, Mn, U, Zn	1-Nitro- zo-2-naf- tol	1-Nitrozo-2- naftol	Neytron- aktivləş- mə	Sular, də- niz suyu analiz olu- nur
Zn	Tiosianat	Tiosianat an- tipirin boyası	Atom- emission	
Ag, Au, Bi, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Hg, In, Zn	Tiosianat (və ya yo- did) və kristallik bənövşəyi	2,4-Nitro- anilin	Neytron aktivləş- mə	Qırmızı fosfor ana- liz olunur, konsentrat minerallaş- dırılır

Kollektorlar arasındakı bu fərq üzvi kollektorların yüksək seçiciliyini izah edir. Məsələn, indulin hidroxloridi ilə tərkibində $1:8 \cdot 10^9$ nisbətində qallium və alüminium saxlayan xloridli məhlullardan qalliumu ~90% ayırmaq olar; bu zaman alüminium praktiki olaraq tutulmur. Üzvi kollektorların effektivliyi o qədər yüksəkdir ki, mikrokomponentin selektiv ayrılması onun makrokomponentlə nisbəti $1:10^{15}$ olduqda belə mümkündür. Üzvi kollektorların üstünlüyü həmçinin emalın sadəliyindədir: konsentratdan üzvi maddələri asanlıqla yandırıb çıxarmaq olar; konsentrat üzvi həlledicilərdə yaxşı həll olur.

Qoşaçökmənin aşağıdakı üsullarından istifadə olunur: mikrokomponentin və ona uyğun olan çökdürücü reagentin daxil edilməsi (həm qeyri-üzvi, həm də üzvi); matrisanın qismən çökdürülməsi (nümunədə makrokomponent iştirak etdikdə); su ilə qarışan üzvi həlledicilərdə üzvi birləşmələrin daxil edilməsi (su ilə durulaşmadan sonra qoşaçökdürücü çöküntüyə keçir və özü ilə birlikdə mikroelementlər komplekslərini aparır).

7.5. Ekstraksiya

Ekstraksiya – maddənin iki faza arasında, əsasən qarışmayan iki maye arasında (adətən su və üzvi həlledicilər arasında) paylanmasından ibarət olan fiziki-kimyəvi proses, həmçinin maddələrin uyğun çıxarılma, ayrılma və qatılaşıdırma metodudur. Bəzi hallarda tərkibində üzvi reagent saxlayan (məsələn, 8-oksixinolin) hər hansı bir üzvi birləşmənin (naftalin, difenil, benzofenon) ərintisi ikinci fazanı əvəz edə bilər. Bu halda maddənin paylanmasından sonra fazalar soyudulur, ərinti donur və onu sulu fazadan ayırırlar.

Bir neçə ekstraksiya sistemlərində üzvi və ya sulu faza üçfazlı sistemlər əmələ gətirməklə təbəqələşə bilər. Buna səbəb fazalardan birinin (adətən həcminə görə çox böyük olmayanın) bütün ekstraksiya olunan birləşmələri tərkibində saxlamasıdır. Belə ki, diantipirilmetan və onun halogenli törəmələrinin xloroformda və ya 1,2-dixloretanda məhlulu ilə gümüşün tiosianat komplekslərinin ekstraksiyası zamanı üçüncü faza əmələ gəlir.

Ekstraksiya zamanı aşağıdakı proseslər eyni vaxtda gedir: ekstraksiya olunan birləşmələrin əmələ gəlməsi; ekstraksiya olunan birləşmələrin sulu və üzvi faza arasında paylanması; üzvi fazada gedən reaksiyalar (dissosiasiya, assosiasiya, polimerləşmə). Ekstraksiya olunan birləşmənin əmələ gəlməsinə səbəb olan birləşmə (bu birləşmə adətən üzvi fazada əmələ gəlir) *ekstragent* adlanır. Ekstragentin fiziki və ekstraksiya xassələrini yaxşılaşdırmaq üçün tətbiq olunan xloroform, karbon dörd xlorid, benzol kimi inert üzvi həlledicilər *durulaşdırıcılar* adlanır. Sulu fazadan ayrılmış və tərkibində ekstraksiya olunmuş birləşmə saxlayan üzvi faza *ekstrakt* adlanır. Maddənin üzvi fazadan sulu fazaya keçirilməsi *reekstraksiya*, reekstraksiya üçün istifadə olunan məhlul isə *reekstragent* adlanır.

Ekstraksiya metodu müxtəlif sənaye və təbii obyektlərin analizi zamanı mikrokomponentlərin və ya makrokomponentlərin qatılaştırılması, ayrılması üçün, həmçinin komponentlərin individual və qrup halında çıxarılması üçün yararlıdır. Metod sadə və sürətlidir, ayırma və

qatılaşdırmanın yüksək effektivliyini təmin edir və müxtəlif təyinat metodları ilə əlaqəlidir. Ekstraksiya müxtəlif şəraitlərdə məhlulda maddənin vəziyyətini öyrənməyə, fiziki-kimyəvi xarakteristikalarını, məsələn, turşu və əsasların dissosiasiya sabitlərini, komplekslərin davamlılıq sabitlərini təyin etməyə imkan verir. Bir çox analitik vacib ekstraksiya sistemləri bir neçə mühüm texnoloji ekstraksiya proseslərinin baris nümunəsinə çevrilmişdir.

Maddənin ekstraksiya şəraiti. 1. Metal ionunu və başqa yüklü hissəcikləri üzvi fazaya keçirtmək üçün yükü neytrallaşdırmaq lazımdır. Metal ionu yüksüz kompleks əmələ gətirə bilər; yükə malik kompleksləri ion assosiatlar şəklində ekstraksiya etmək olar.

2. Ekstraksiya olunan birləşmə su ilə müqayisədə üzvi həlledicidə daha yaxşı həll olduqda ekstraksiya mümkündür; solvatlaşma enerjisi nə qədər çox və hidratlaşma enerjisi az olarsa, bir o qədər ayrılma dərəcəsi yüksək olur.

3. Birləşmənin üzvi həlledicidə yaxşı həllolması üçün onun hidrofobluğunu təmin etmək lazımdır, yəni bir qayda olaraq molekulun tərkibində hidrophil qruplar ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$ və s.) olmamalı və xelatin xarici üzvi hissəsi kifayət qədər iri həcmli olmalı və molekulun hidrophil hissəsini təcrid etməlidir.

4. Ekstraksiya olunan molekulun ölçüsü böyüdükcə adətən ayrılma dərəcəsi artır, belə ki, iri molekullar suyun quruluşunu daha çox pozur.

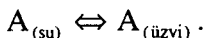
5. Ekstraksiya ekstragent molekullarının «solvatlaşmasına» şərait yaradır. Məsələn, kadmium, kobalt və başqa ikiyüklü ionların CHCl_3 -də 8-oksixinolinlə ekstraksiyası $\text{M}(\text{Ox})_2n\text{HOx}$ tərkibli adduktların əmələ gəlməsini təmin edir.

6. İon assosiatlarının ekstraksiyası zamanı ionların yükü və ölçüsü vacib şərtidir; ionların yükünün artması və ölçüsünün azalması ilə ekstraksiya zəifləyir. Eyni bir şəraitdə adətən biryüklü ionlar iki- və xüsusilə üçyüklü ionlardan daha yaxşı ekstraksiya olunur.

7. Eyni bir şəraitdə davamlılığı yüksək olan komplekslər daha yaxşı ekstraksiya olunur.

7.5.1. Əsas qanunlar və miqdarı xarakteristikalar

İki sərhədlənmiş qarışan maye fazalardan ibarət olan sistemdə tarazlıq halında A maddəsinin paylanmasını aşağıdakı kimi göstərmək olar



Heterogen tarazlıq üçün Gibbs enerjisinin dəyişməsi aşağıdakı tənliklə ifadə olunur (bax. fəsil 4).

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln \frac{(a_A)_{(üz)}}{(a_A)_{(su)}}.$$

Belə ki, tarazlıq şəraitində $\Delta G = 0$, onda

$$\frac{(a_A)_{(üz)}}{(a_A)_{(su)}} = e^{-\Delta G^0/RT} = K_D^0.$$

Buradan görünür ki, sabit temperatur və təzyiqdə həllolan maddənin eyni bir formasının bu fazalarda aktivlikləri nisbəti sabit kəmiyyətdir (Nernstin paylanma qanunu). K_D^0 kəmiyyəti *paylanma sabiti* adlanır. Real şəraitdə, xüsusilə üzvi fazada aktivlik əmsalı az məlum olduğundan, *real paylanma sabitindən* istifadə olunur:

$$K_D = \frac{[A]_{(üz)}}{[A]_{(su)}}. \quad (7.8)$$

$J \rightarrow 0$ olduqda K_D -nin qiyməti maksimum olur və bu qiymət həqiqi paylanma sabitinə yaxındır. Əgər hər iki məhlul fazası bərk fazalara nisbətən doymuşdursa və ekstraksiya olunan maddə bir formada mövcuddursa, onda tarazlıq halında paylanma sabiti aşağıdakı kimi olur

$$K_D = \frac{S_{(üz)}}{S_{(su)}},$$

burada, $S_{(üz)}$ və $S_{(su)}$ – uyğun olaraq maddənin üzvi və su fazada

həll olmasındır.

Ekstraksiya olunan maddə məhlulda müxtəlif formalarda ola bilər. Maddənin hər iki fazada bütün formalarının ümumi qatılıqları nisbəti, yəni paylanma əmsalı praktiki əhəmiyyət kəsb edir

$$D = \frac{c_{(\text{üzvi})}}{c_{(\text{su})}}$$

Paylanma əmsalının qiyməti ekstraksiya şəraitindən (məsələn, pH-dan, ekstragentin qatılığından) asılıdır, lakin paylanma sabiti dəyişməzdir ($I = \text{const}$ olduqda).

Hər bir fazada maddənin miqdarı

$$Q_{(\text{üz})} = c_{(\text{üz})} V_{(\text{üz})} \quad \text{və} \quad Q_{(\text{su})} = c_{(\text{su})} V_{(\text{su})}$$

burada $c_{(\text{su})}$ və $c_{(\text{üz})}$ – fazalardakı qatılıqlar, $V_{(\text{su})}$ və $V_{(\text{üz})}$ – fazaların həcməridir. Bu ifadədən istifadə etməklə paylanma əmsalı D ilə ayrılma dərəcəsi R arasındakı əlaqəni göstərmək olar [bax. (7.3) ifadəsinə]:

$$R, \% = \frac{c_{(\text{üz})} V_{(\text{üz})} \cdot 100}{c_{(\text{su})} V_{(\text{su})} + c_{(\text{üz})} V_{(\text{üz})}} = \frac{D}{D + V_{(\text{su})}/V_{(\text{üz})}} \cdot 100.$$

Paylanma əmsalı hər iki fazada maddənin ümumi qatılıqlarının nisbəti ilə ifadə olunur. Beləliklə, bu kəmiyyət fazaların həcmindən asılı olmayıb paylanma şəraitindən asılı olacaq. D -dən fərqli olaraq ayrılma dərəcəsi R maddənin ümumi miqdardan ekstraksiya olunmuş hissəsi ilə ifadə olunaraq fazaların həcmələri nisbətindən asılıdır və eyni bir paylanma əmsalında maye fazanın həcmi $V_{(\text{su})}$ sabit olduqda, üzvi fazanın həcmi $V_{(\text{üz})}$ nə qədər böyük olarsa maddə bir o qədər tam ayrılır.

8-oksixinolinin su – xloroform sistemində paylanmasını nəzərdən keçirək. Bu paylanma prosesi növbəti tarazlıqlarla göstərilir:





Buna görə paylanma əmsalını

$$D = \frac{[\text{HL}]_{(\text{üz})}}{[\text{L}^-]_{(su)} + [\text{HL}]_{(su)} + [\text{H}_2\text{L}^+]_{(su)}} \quad (7.12)$$

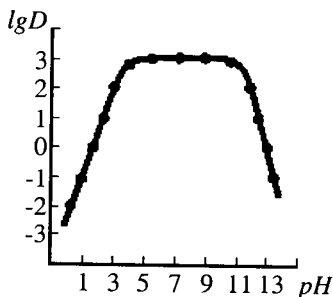
ifadəsi ilə göstərmək olar.

(7.9) – (7.12) tənliklərini cəmləməklə, alarıq

$$D = \frac{K_D^{\text{HL}} K_{a,1} [\text{H}^+]}{[\text{H}^+]^2 + K_{a,1} [\text{H}^+] + K_{a,1} \cdot K_{a,2}} \quad (7.13)$$

Əgər (7.13) tənliyini loqarifmik koordinatlarda qrafiki ifadə etsək, onda qrafik üç xətti sahəyə malik olacaq (şəkil 7.1): birinci sahə (pH < 6)

$$\lg D = \lg K_D K_{a,1} - \lg([\text{H}^+] + K_{a,1})$$



Şəkil 7.1. Su – xloroform sistemində 8-oksixinolinin paylanma əmsalının pH-dan asılılığı:
 $K_D = 460$; $\text{p}K_{a,1} = 5,19$;
 $\text{p}K_{a,2} = 9,82$

tənliyi ilə göstərilir, belə ki, $[\text{H}^+] > K_{a,1}$ və HOx forması dissosiasiyada iştirak etmir; pH 6 – 9 intervalına uyğun gələn ikinci sahədə 8-oksixinolinin praktiki olaraq hər iki fazada yalnız molekulyar formada HOx olur və beləliklə $D = K_D$; üçüncü sahədə (pH > 9, $[\text{H}^+] \ll K_{a,1}$) ayrının düşməsi HOx formasının dissosiasiyası hesabına baş verir və burada

$$\lg D = \lg K_D - \lg \left(1 + \frac{K_{a,2}}{[\text{H}^+]} \right)$$

bərabərliyi ödənilir.

Əgər maddə fazalardan birində aqreqasiya və ya assosiasiya-ya meyillidirsə, məsələn,

$$\begin{aligned} \text{HL}_{(\text{su})} &\Leftrightarrow \text{HL}_{(\text{üzvi})} & K_D &= \frac{[\text{HL}]_{(\text{üz})}}{[\text{HL}]_{(\text{su})}}, \\ n\text{HL}_{(\text{üz})} &\Leftrightarrow (\text{HL})_{n(\text{üz})} & K_{\text{ass}} &= \frac{[(\text{HL})_n]_{(\text{üz})}}{[\text{HL}]_{(\text{üz})}^n} \end{aligned} \quad (7.14)$$

kimi tarazlığa malikdirsə, onda

$$D = \frac{[\text{HL}]_{(\text{üz})} + n[(\text{HL})_n]_{(\text{üz})}}{[\text{HL}]_{(\text{su})}}. \quad (7.15)$$

(7.11) və (7.14) ifadələrindən $[\text{HL}]_{(\text{üz})}$ və $[(\text{HL})_n]_{(\text{üz})}$ -in ifadəsini (7.15)-də yazmaqla, müəyyən əməliyyatlardan sonra alırıq

$$D = K_D + nK_{\text{ass}} \cdot K_D^n [\text{HL}]_{(\text{su})}^{n-1}.$$

Beləliklə, bu halda paylanma əmsalı sulu fazada HL-in qatılığından asılıdır. Əgər paylanma izotermi adlanan

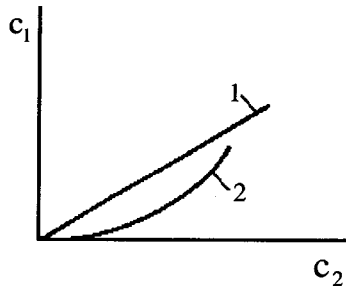
$$c_{\text{HL}(\text{üz})} = f(c_{\text{HL}(\text{su})})$$

asılılığını qursaq, onda xətti asılılıq (şəkil 7.2, əyri 1) sistemdə $D = \text{const}$ olduğunu göstərir; 2 əyrisi üzvi fazada maddənin assosiasiyasını xarakterizə edir.

Yüksüz komplekslərin ML_m ekstraksiyası zamanı sulu fazada bu kompleksin yaxınlığında liqandlarının sayı m -dən az və ya çox olan komplekslər yerləşə bilər, onda

$$D = \frac{[\text{ML}_m]_{(\text{üz})}}{[\text{M}^{m+}]_{(\text{su})} + [\text{ML}^{(m-1)+}]_{(\text{su})} + \dots + [\text{ML}_m]_{(\text{su})} + \dots + [\text{ML}_{m+i}^-]_{(\text{su})}}. \quad (7.16)$$

Bu fazalarda $[\text{ML}_m]$ kompleksinin tarazlıq qatılıqlarının nisbəti paylanma sabiti adlanır:



Şəkil 7.2. Paylanma əyriləri: 1 – $D = \text{const}$; 2 – assosiatın əmələ gəlməsi ($c_1 = c_{(\text{üz})}$; $c_2 = c_{(\text{üz})}$)

$$K_D^{ML_m} = \frac{[ML_m]_{(üz)}}{[ML_m]_{(su)}}$$

Əgər (7.16) bərabərliyinə sulu fazada komplekslərin davamlılıq sabitlərini

$$\beta_1 = \frac{[ML]}{[M][L]}; \dots; \quad \beta_{m+i} = \frac{[ML_{m+i}]}{[M][L]^{m+i}}$$

və liqandın $K_D^{ML_m}$, K_a , K_D^{HL} sabitlərini daxil etsək, müəyyən riyazi əməliyyatlardan sonra alarıq

$$D = \frac{K_D \beta_m c_{HL}^m \alpha^m}{1 + \sum_1^{m+i} \beta_n (\alpha c_{HL})^n}, \quad (7.17)$$

$$\text{burada, } \alpha = \frac{[L]_{(su)}}{c_{HL}} = \frac{K_a}{K_D^{HL} [H^+] + K_a + [H^+]}$$

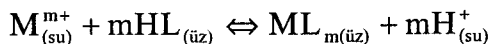
(7.17) bərabərliyi paylanma əmsalının həlledicinin və ekstraksiya olunan komplekslərin xassəsini xarakterizə edən $K_D^{ML_m}$, K_D^{ML} , β_n və K_a sabitlərindən, həmçinin $[H^+]$ və c_{HL} dəyişən kəmiyyətlərindən asılılığını ifadə edir.

Məsələ. D kəmiyyətini hesablayın. Əgər tərkibində $1,0 \cdot 10^{-5}$ M Cu(II) saxlayan 10,0 ml məhlula $4 \cdot 10^{-4}$ M, 10,0 ml ditizonun CCl_4 -də məhlulu əlavə edilərsə; ekstraksiya a) 1,0 M HCl-da, b) 0,1 M HCl-da aparılırsa. Məlumdur ki, $K_D^{HL} = 1,1 \cdot 10^4$; $K_D^{ML_2} = 7 \cdot 10^4$; $K_a = 3 \cdot 10^{-5}$; $\beta_2 = 5 \cdot 10^{22}$ və $m = 2$. Beləliklə, $K_D^{HL} \gg K_a$ və sulu fazada ML^+ kompleksinin əmələ gəlməsini nəzərə almamaq olar, onda

$$D = \frac{K_D^{ML_2}}{1 + \frac{(K_D^{HL})^2 [H^+]^2}{\beta_2 K_a^2 c_{HL}^2}}$$

pH 0 olduqda, $D=3,9 \cdot 10^3$ və pH 1-də $D=0,6 \cdot 10^5$.

Daxili kompleks birləşmənin ML_m ekstraksiyası zamanı tarazlığı aşağıdakı tənliklə göstərmək olar (xelatəmələgətirici reagent əsasən üzvi fazada yerləşir):



Bu tarazlığın sabiti *ekstraksiya sabiti* K_{ex} adlanır və aşağıdakı formaya malikdir:

$$K_{ex} = \frac{[ML_m]_{(üz)} [H^+]_{(su)}^m}{[M^{m+}]_{(su)} [HL]_{(üz)}^m}$$

Bu o deməkdir ki, demək olar ki, bütün hallarda ekstraksiyaya adi, lakin ikifazlı kimyevi reaksiya kimi baxmaq olar.

Əgər qəbul etsək ki, $[M^{m+}]$ -lə müqayisədə metal ionunun müxtəlif formalı komplekslərinin qatılığı nəzərə alınmayacaq dərəcədə kiçikdir, onda

$$c_{(su)} = [M^{m+}], \quad D = \frac{[ML_m]_{(üz)}}{[M^{m+}]_{(su)}} \quad \text{və}$$

$$K_{ex} = D \left[\frac{[H^+]_{(su)}}{[HL]_{(üz)}} \right]^m. \quad (7.18)$$

(7.18) tənliyini loqarifmləyib, xətti tənlik alırıq

$$\lg D = \lg K_{ex} + m \lg [HL]_{(üz)} + mpH$$

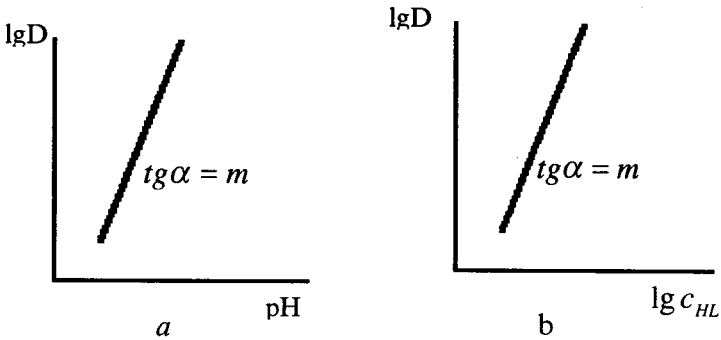
Əgər $[HL]_{(üz)} = \text{const}$ -dirsə, onda paylanma əmsalının loqarifmi pH-dan asılıdır və bu asılılığın meyl bucağının tangensi m -ə bərabərdir; $pH = \text{const}$ olduqda reagentin tarazlıq qatılığı üçün analoji asılılıq qurmaq olar (şəkil 7.3). Adətən reagentin tarazlıq qatılığı onun başlanğıc qatılığı ilə bərabərləşdirilir. Belə ki, metalların miqdarı ayrılması üçün reagentin kifayət qədər artıq miqdarından istifadə etmək lazımdır. Asanlıqla göstərmək olar ki,

$$K_{ex} = K_D^{ML_m} \beta_m \left[\frac{K_a^{HL}}{K_D^{HL}} \right]^n \quad (7.19)$$

(7.18) və (7.19) tənliklərini birləşdirib loqarifmləsək, alarıq

$$\lg D = \lg K_D^{ML_m} + \lg \beta_m - m \lg K_D^{HL} + m \lg K_a^{HL} + m \lg c_{HL} + m \text{pH}. \quad (7.20)$$

Beləliklə, kompleksin davamlılığı, onun paylanma əmsali nə qədər yüksək və $(m \lg K_a^{HL} - m \lg K_D^{HL})$ kəmiyyəti nə qədər kiçik olarsa, yəni reagent nə qədər qüvvətli turşu olarsa və üzvi fazaya nə qədər az keçərsə, daxili kompleks birləşmənin ekstraksiyası bir o qədər yaxşı olar.



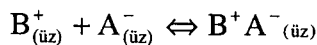
Şəkil 7.3. Daxili kompleks birləşmə şəklində ekstraksiya olunan metal ionunun paylanma əmsalinin sulu fazanın tərzliq pH-ından (a) və xelatəmələgətirici reagentin qatılığından (b) asılılığı

B^+A^- tipli ion assosiatlarının ekstraksiyası zamanı fazalar arasında paylanmanı aşağıdakı kimi göstərmək olar:



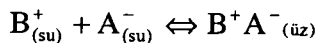
$$K_D = \frac{[B^+]_{(üz)} [A^-]_{(üz)}}{[B^+]_{(su)} [A^-]_{(su)}}$$

və sonra



$$K'_{ass} = \frac{[B^{+} A^{-}]_{(üz)}}{[B^{+}]_{(üz)} [A^{-}]_{(üz)}}$$

Beləliklə, ion assosiatlarının ekstraksiyası ümumi şəkildə aşağıdakı kimi yazılır



$$K_{ex} = K'_D K'_{ass} = \frac{[B^{+} A^{-}]_{(üz)}}{[B^{+}]_{(su)} [A^{-}]_{(su)}}$$

7.5.2. Ekstraksiya sürəti

Ekstraksiya kimyəvi reaksiya vasitəsilə kütlə keçidi prosesi- dir. Ekstraksiyanın sürəti ən ləng prosesin sürətinə görə təyin edil- lir: ya ekstraksiya olunan birləşmənin əmələ gəlmə sürətinə görə (kimyəvi reaksiya), ya müxtəlif birləşmələrin bir fazadan digərinə keçmə sürətinə görə (kütlə keçidi), ya da ekstraksiya qarışıq re- jimdə baş verir (hər iki proseslərin sürətləri bərabərdir).

Əksər hallarda keçid sürəti kifayət qədər yüksək olur (bir ne- çə saniyə). Ekstraksiya tarazlığının yaranma sürəti əsasən kimyəvi reaksiyaların sürətindən asılıdır: ekstraksiyaedici reagentin reak- siya qabiliyyətli formalarının əmələ gəlməsi reaksiyaları; liqand- ların əvəz edilməsi reaksiyaları, məsələn, akvakompleksdə su mo- lekullarının liqandla; hidroliz və polimerləşmə məhsullarının par- çalanması; ekstraksiya olunan kompleksin əmələ gəlməsi; üzvi fazada baş verən reaksiyalar (dissosiasiya, assosiasiya). Məsələn, platin ailəsi metallarının kinetiki inert komplekslərinin, xrom (III), kobalt (III) komplekslərinin iştirakı zamanı ekstraksiya olunan komplekslərin əmələ gəlməsi çox ləng baş verir və buna görə ekst- raksiya sürəti də azdır.

Daxili kompleks birləşmələrin ekstraksiyası zamanı tarazlığın yaranma sürəti, İrvinqin təklif etdiyi empirik tənliklə təyin edilir,

$$v = k[M][L]^N = k[M] \left[\frac{K_a^{HL} [HL]_{(üz)}}{[H^+] K_D^{HL}} \right]^N,$$

burada, k -metalın və liqandın təbiətindən asılı olan sabit kəmiyyətdir.

Bu tənlik ekstraksiya sürətinə müxtəlif amillərin təsirini qiymətləndirməyə imkan verir.

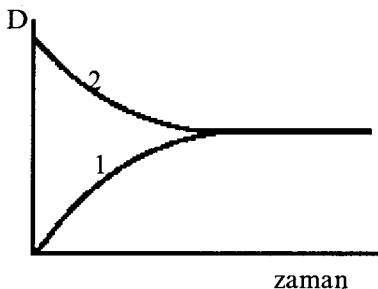
1. Ekstraksiya sürəti reagentin qatılığından asılıdır: reagentin qatılığı nə qədər çox olarsa, tarazlığın yaranmasına bir o qədər az vaxt tələb olunur. Məsələn, asetilasetonun benzolda 0,1 M məhlulunun istifadəsi zamanı tarazlıq bir neçə dəqiqəyə, təmiz asetilasetonun (yəni 10 M) istifadəsi zamanı isə bir neçə saniyəyə yaranır.

2. Ekstraksiya sürətinə reagentin dissosiasiya K_a^{HL} və paylanma K_D^{HL} sabitləri təsir edir. Xəssəcə yaxın olan reagentlər üçün gözləmək olar ki, pK_a^{HL} nə qədər kiçik olarsa, bir o qədər ekstraksiya sürəti böyük olacaq. Eyni zamanda K_D^{HL} -in qiyməti nə qədər böyük olarsa, tarazlığın yaranması üçün bir o qədər çox vaxt tələb olunur. Belə ki, eyni bir şəraitdə (pH , $[HL]_{(üz)}$, durulaşdırıcı) ekstraksiya tarazlığı benzolda asetilasetondan ($\lg K_D = 0,76$) istifadə zamanı bir neçə dəqiqəyə; benzoilaseton məhlulunda ($\lg K_D = 3,14$) –təqribən bir saata; dibenzoilmetan məhlulunda ($\lg K_D = 5,35$) –bir neçə saata yaranır.

Sink ditizonatın CCl_4 -lə ekstraksiyası, $CHCl_3$ -lə ekstraksiyasından ditizonun su və uyğun üzvi fazalar arasında paylanma sabitlərinin fərqi qədər tez baş verir ($\lg K_D = 4,04$ – CCl_4 -də və $\lg K_D = 5,3$ – $CHCl_3$ -də). Bu mənada bu sistemlərdə ekstraksiya sürəti birinci növbədə kompleks-əmələgəlmənin sürətilə təyin olunur, bu da öz növbəsində sulu fazada ditizonun qatılığı ilə mütənasibdir.

3. Reaksiyaların sürətinə pH və pərdələyici maddə təsir göstərir. pH kəmiyyəti reagentin və metal ionunun reaksiyaqabiliyyətli formalarının tarazlıq qatılıqlarını müəyyən edir. Əgər pərdələyici maddə ekstraksiya olunan metal ionu ilə davamlı komplekslər əmələ gətirirsə, onda ekstraksiya tarazlığının yaranması üçün uzun müddət tələb olunur. Məsələn, EDTA üç- və dördyüklü ionlarla davamlı komplekslər əmələ gətirir. Bu halda ekstraksiya tarazlığı bir neçə gün ərzində yarana bilər.

Ekstraksiyanın kinetikasını tədqiq etməklə, ekstraksiyanın mexanizmini və qismən ekstraksiya olunan kompleksin fazaların hansında əmələ gələcəyini aydınlaşdırmaq olar. Məsələn, əgər həlledicinin dəyişilməsi zamanı reagentin K_D -si artarsa və buna görə proses zəifləyर्सə, onda belə nəticəyə gəlmək olar ki, ekstraksiya olunan kompleks sulu fazada əmələ gəlir. Əgər biz əks əsilliyə müşahidə etsək, onda ekstraksiya olunan birləşmənin əmələ gəlməsi maye-maye ayrılma sərhəddində baş verəcək.



Şəkil 7.4. Ekstraksiya (1) və reekstraksiya (2) zamanı paylanma əmsalının fazaların əlaqədə olma müddətindən asılılığı

Praktikada ekstraksiya və reekstraksiya zamanı tarazlığın yaranma müddətini müəyyən etmək üçün kinetiki əyrilər qururlar, məsələn, paylanma əmsalının fazaların əlaqədə olma müddətindən asılılığı (şəkil 7.4). Ekstraksiya sürətindəki müxtəliflikdən istifadə etməklə, metalları ayırmaq olar. Belə ki, turş mühitdə $Hg(II)$ və $Au(III)$ ditizonatları 1 dəqiqə ərzində ekstraksiya olunur, bu zaman $Cu(II)$ ditizonatın ekstraksiyası çox zəif sürətlə baş verir.

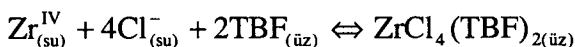
Reekstraksiya mərhələsində kinetiki inert daxili kompleks birləşmə əmələ gətirən $Co(III)$ və $Cr(III)$ -u ekstraksiya mərhələsində ayrılmış digər metallardan ayırmaq olar, belə ki, bu metallar asanlıqla və tez reekstraksiya olunurlar.

7.5.3. Ekstraksiya proseslərinin təsnifatı

Ekstraksiya proseslərinin təsnifatının əsasında müxtəlif əlamətlər dura bilər: ekstragentlərin təbiəti və xassəsi; üzvi fazaya keçən birləşmənin tipi; ekstraksiyanın aparılma üsulları.

Ekstragentlər və durulaşdırıcılar

İstifadə olunan ekstragentin tipinə görə ekstraksiya proseslərini üç qrupa ayırmaq olar: turşu (kationdəyişdirici), əsas (aniondəyişdirici) və neytral ekstragentlərlə ekstraksiya (cədvəl 7.3). Yüksək donorluq qabiliyyətinə malik olan neytral ekstragentlər bir qayda olaraq metal ionlarının Cl^- , Br^- , J^- , SCN^- tipli liqandlarla yüksüz komplekslərinin ekstraksiyası üçün istifadə olunur. Məsələn, sirkonium (IV)-un xloridli məhlullardan ekstraksiyası

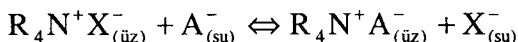


tənliyi ilə göstərilir. Burada, TBF – tributilfosfatdır.

Turşu xassəli ekstragentlərdən xelatəmələgətirici reagentlər və fosforüzvi turşular daha çox istifadə olunur. Bu ekstragentlərin metal ionu ilə reaksiyasını bir neçə sadələşmədən sonra aşağıdakı tənlik şəklində təsvir etmək olar



Əsasi ekstragentlərlə ekstraksiya iondəyişmə mexanizmi ilə gedə bilər:



Adətən bütün ekstragentlər (izoamil spirti, dietil efiri, xloreks və hekson müstəsna olmaqla) onların üzvi həlledicilərdə məhlulları şəklində istifadə olunur. Üzvi həlledici – durulaşdırıcı üzvi fazanın ekstraksiya və fiziki xassələrini yaxşılaşdırır. Durulaşdırıcılara aşağıdakı tələblər verilir: durulaşdırıcının nisbi sıxlığı (suya nisbətən) vahiddən kifayət qədər böyük və ya kiçik olmalıdır, bu halda fazalar yaxşı təbəqələşir; suda zəif həll olmalıdır; az zəhərli (toksik) olmalıdır; maya dəyəri az olmalıdır. Karbon 4-xlorid CCl_4 ($\rho=1,59$), xloroform CHCl_3 ($\rho=1,49$) kimi həlledicilər geniş, benzol C_6H_6 (toksikidir, $\rho=0,88$), heksan ($\rho=0,66$), toluol ($\rho=0,87$) az istifadə olunur.

C ə d v ə l 7.3. Ekstraksiya proseslərinin ekstragentin təbiətinə əsaslanan təsnifatı

Ekstragentin tipi	Birləşmə qrupları
Turşu (kationdəyişdirici)	Xelatəmələgətirici: β -diketonlar, kupferonlar, hidrokсам turşuları, 8-oksixinolin, dimetilqliksim, difeniltiokarbazon, dietilditiokarbaminatlar. Karbon və naften turşuları. Fosforüzvi turşular: di(2-etilheksil)fosfat. Sulfoturşular: dinonilnaftalinsulfoturşu
Əsas (aniondəyişdirici)	Üçlü aminlərin duzları. Dördlü ammonium əsaslarının duzları $-R_4N^+X^-$. Tetrafenilfosfonium və tetrafenilarsonium duzları $-(C_6H_5)_4P^+X^-$ və $(C_6H_5)_4As^+X^-$.
Neytral (koordinasiyon)	Efirlər: dietil, 2,2-dixlordietil (xloreks) Ketonlar: metilizobutilketon (hekson), mezitil oksidi, tsikloheksanon Fosfatlar $-(RO)_3PO$; fosfonatlar $-(RO)_2RPO$; fosfinatlar $-(RO)_2R_2PO$; fosfinoksidlər $-R_3PO$; fosfinlər $-(C_6H_5)_3P$ Diantipirilmetan və onun analoqları. Sulfidlər $-RR'S$; sulfoksidlər $-RR'SO$. Tiomoçevinanın törəmələri $-(RNH)(R'NH)CS$

Ekstraksiya olunan birləşmələrin tipləri

Ekstraksiya olunan birləşmələrin tipinə görə təsnifat ekstraksiya proseslərinin mexanizmi haqqında daha geniş təsəvvür verir.

Ekstraksiya olunan birləşmələrin iki tipini ayırd etmək olar: ionlaşmamış (bircinsli- və qarışıqlıqandlı komplekslər) və ion assosiatlar. Hər bir tipə öz növbəsində quruluşuna, rabitənin təbiətinə və ekstragentlə qarşılıqlı təsirin xarakterinə görə fərqlənən birləşmələr daxildir (cədvəl 7.4).

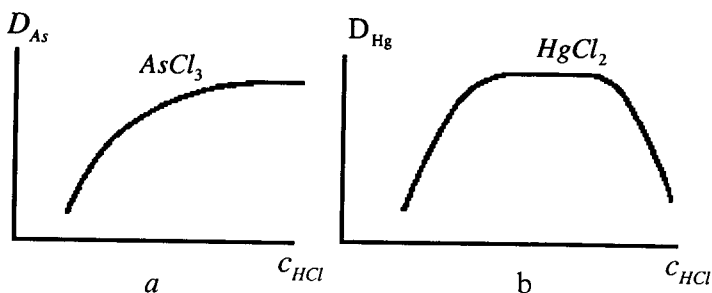
C ə d v ə l 7.4. Ekstraksiya olunan birləşmələrin tipləri və qrupları

Birləşmələrin əsas tipləri	Birləşmələrin qrupları
İonlaşmamış	<p>Kovalent rabitəli kordinasion-solvatlaşmamış birləşmələr: J_2; xloridlər ($HgCl_2$, $AsCl_3$, $SbCl_3$, $GeCl_4$); bromidlər ($HgBr_2$, $AsBr_3$, $SbBr_3$, $GeBr_4$, $SeBr_4$); yodidlər (HgJ_2, AsJ_3, SbJ_3, SnJ_4); oksidlər (RuO_4, OsO_4)</p> <p>Daxili kompleks birləşmələr: 8-oksixinolinatlar, dietilditiokarbaminatlar, ditizonatlar, β-diketonatlar və s.</p> <p>Koordinasion-solvatlaşmış neytral komplekslər: xloridlər MCl_nL_x ($M=Sc(III)$, $Zr(IV)$, $Hf(IV)$, $Th(IV)$, $Au(III)$ və başqaları);</p> <p>Nitratlar $M(NO_3)_nL_y$ ($M=UO_2^{2+}$, $Zr(IV)$ və başqaları);</p> <p>L – neytral ekstragentdir</p>
İon assosiatları	<p>Koordinasion-solvatlaşmamış ion assosiatlar: $[B^+][A^-]$, burada B^+ -əəsi ekstragentlər, A^- - ClO_4^-, ReO_4^-, MnO_4^-, JO_4^- və s.</p> <p>Kompleks turşular: $H_{p-q}MX_p$ ($HFeCl_4$, H_2CdJ_4, $HSbCl_6$ və s.);</p> <p>əəsi və neytral ekstragentlər</p>

Koordinasion-solvatlaşmamış neytral birləşmələr. Bu qrupa əsasən kovalent rabitəli birləşmələr aiddir, buna görə də onlar əhəmiyyətli dərəcədə hidratlaşmır və solvatlaşmır. Oxşar birləşmələrin paylanması paylanma qanunu ilə yaxşı izah olunur. Bu birləşmələr müxtəlif təbiətli həlledicilərlə ekstraksiya olunur, inert həlledicilərlə (benzol, karbon 4-xlorid) isə seçici ekstraksiya olunur. Koordinasion-solvatlaşmamış neytral birləşmələrin turşuların qatılığında (məsələn, xlorid turşusunun) asılı olaraq paylanma ayrılıqlarının forması birləşmələrin təbiəti və onların bu turşula-

rın anionları ilə kation və ya anion tipli komplekslər əmələ gətirmək qabiliyyəti ilə müəyyən olunur.

Belə ki, AsCl_3 və GeCl_4 komplekslərinin əmələ gəlməsi aralıq kation komplekslərinin alınması ilə mərhələli baş verir. Qüvvətli turş mühitdə AsCl_3 və GeCl_4 -ün koordinasiya-doymuş kompleksləri əmələ gəlir və HCl -un qatılığının sonrakı artımı ekstraksiyanın artmasına səbəb olmur (şəkil 7.5). Hg(II) ionları üçün HCl -un qatılığının artması ilə həm kation HgCl^+ , neytral HgCl_2 , həm də anion HgCl_3^- və HgCl_4^{2-} komplekslərinin əmələ gəlməsi xarakterikdir, buna görə belə komplekslər üçün paylanma əyrisi maksimumla xarakterizə olunur.



Şəkil 7.5. İntertüzvi həlledicilərlə ayrılma zamanı As(III) (a) və Hg(II) -nin (b) paylanma əmsallarının xlorid turşusunun qatılığından asılılığı

Analiz praktikasında arsen, germanium və civə halogenidlərin ekstraksiyasından istifadə olunur.

Daxili kompleks birləşmələr (DKB). Qeyd edək ki, DKB tsiklik kompleks birləşmələrə, yəni xelatlarla aiddir. Belə ki, DKB əmələ gəlməsi həmişə ən azı bir hidrogen ionunun çıxarılması ilə əlaqədardır.

Yüksüz DKB əmələ gəlməsi zamanı kompleksəmələgətiricinin valent rabitələr əmələ gətirmək imkanı tükənir, lakin koordinasiya rabitə əmələ gətirmək imkanı tamamilə istifadə olunmaya bilər. Metal ionunun daxili koordinasiya sferası tamamilə üzvi liqandlarla tutulmuş – koordinasiya-doymuş DKB və tərkibinə üzvi liqandlarla bərabər digər, adətən monodentat liqandlar daxil olan qarışıqlıqlı DKB-ləri (eks-

traksiyaedici reagentə nisbətən koordinasiya-doymamış) fərqləndirirlər. Əgər koordinasiya-doymamış DKB sulu məhlullarda əmələ gəlsə, onda boş koordinasiya yerləri su molekulları tutur. Belə DKB-lərin ekstraksiyasını təmin etmək üçün suyu kənarlaşdırmaq və ya onu suya nisbətən koordinasiya (və ya hidrogen rabitəsi əmələ gətirməsinə görə) aktiv olan hər hansı bir üzvi birləşmə ilə, məsələn, TBF və ya tərkibində oksigen saxlayan həlledicilərlə təcrid etmək lazımdır. Bu halda ekstraksiya həlledicinin təbiətindən əhəmiyyətli dərəcədə asılı olmalıdır. Koordinasiya-doymuş komplekslərin ekstraksiyası üçün həlledicinin təbiəti az əhəmiyyət kəsb edir.

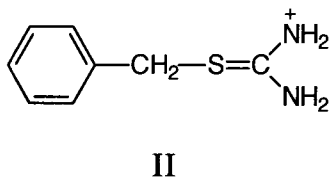
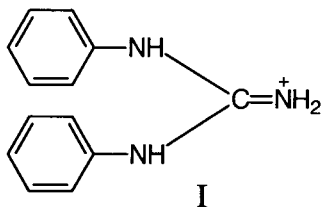
Koordinasiya-doymuş komplekslərə nümunə kimi xloroformda, pH 4,5 – 11 intervalında tamamilə ekstraksiya olunan $Al(Ox)_3$ tərkibli alüminium 8-oksixinolinatı göstərmək olar. Alüminium üçün $K_{\Theta} = 6$ -dır və 8-oksixinolinin üç bidentat liqandı alüminium ionunun daxili koordinasiya sferasını tamamilə doyurur. Kalsium, kadmium, kobalt və başqa iki yüklü ionların 8-oksixinolinlə kompleksləri adətən $M(Ox)_2$ tərkibə malik olurlar, onların molekullarında su və ya reagent molekulları ilə tutula bilən koordinasiya boş yerlər qalır. Belə ki, $CaL_2(HL)_2$, $CdL_2(HL)_2$ və $CoL_2(HL)_2$ kompleksləri xloroformla yaxşı ekstraksiya olunurlar. Aydındır ki, daxili koordinasiya sferasından su molekulu çıxarıb çıxarmaq qabiliyyətinə malik olan koordinasiya aktiv həlledici ilə $CoL_2(H_2O)_2$ tipli hidratlaşmış xelatların ekstraksiyasını təmin etmək olar. $CoL_2(TBF)_2$ kompleksini ekstraksiya etmək üçün metilizo-butilketon və ya TBF-dən istifadə etmək olar.

Yüksüz DKB-lərdən başqa müsbət və mənfi yüklü komplekslər də var. Kation DKB-ləri iri hidrofob kationlar daxil etməklə ekstraksiya etmək olar. Məsələn, indium(III) 1-(2-piridilazo)-2-naftolla InL_2^+ və InL^{2+} tərkibli komplekslər əmələ gətirir; hidrofob anionların (məsələn, turşu xassəli boyaların anionları – naftalinsulfonat, tetrafenilborat) daxil edilməsi bu komplekslərin ekstraksiyasını təmin edir. Metal ionlarının tərkibində $-SO_3H$ qrupları saxlayan arsenazo I və arsenazo III kimi reagentlərlə komplekslərini əks ion kimi tetrafenilarsonium, tetrafenilfosfonium və başqa hidrofob kationlar əlavə etməklə ekstraksiya etmək olar.

Koordinasion-solvatlaşmış neytral komplekslər. Belə komplekslərdə metal ionunun daxili koordinasiya sferasına adətən qeyri-üzvi liqand (Cl^- , Br^- , J^- , NO_3^-) və ekstragent daxil olur, məsələn, $\text{ScCl}_3(\text{TBF})_3$, $\text{Zr}(\text{NO}_3)_4(\text{TBF})_2$, $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{TBF})_2$, $\text{UO}_2\text{Br}_2(\text{TBFO})_2$, burada TBFO-tributilfosfinoksiddir. Beləliklə, oxşar komplekslərin əmələ gəlməsi və ekstraksiyası zamanı tərkibində elektrodonor atomlar (məsələn, oksigen, azot, kükürd) olan ekstragentlər iştirak etməlidir. Belə ekstragentlərə neytral ekstragentlər daxildir. Qeyri-üzvi liqandın və ekstragentin seçilməsi zamanı sərt və yumşaq turşu və əsas prinsipinə əsaslanmaq əlverişlidir (bax. bölmə 6.2).

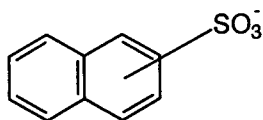
Qeyri-üzvi liqandın və ekstragentin əlverişli əlaqələndirilməsi üçün onların sərtlik və yumşaqılıq dərəcəsidəki fərq vacibdir. Məsələn, sərt metalların ekstraksiyası zamanı çox sərt əsaslar (ftorid ionu kimi) tərkibində oksigen saxlayan sərt ekstragentlərlə praktiki əlaqələnmir; demək olar ki, bu metallar həmişə $[\text{BH}^+][\text{MF}_n^-]$ ion assosiatları şəklində ekstraksiya olunurlar. Əgər liqandlar arasındakı sərtlik dərəcəsi böyük deyilsə (Cl^- və ya Br^- və TBF), onda komponentlərin qatılığından asılı olaraq həm qarışıqlıqandlı komplekslər, həm də ion assosiatlar ekstraksiya oluna bilər.

Koordinasion-solvatlaşmamış ion assosiatlar. Bura iki hidrofob kationların (məsələn, tetrafenilarsonium) ClO_4^- , ReO_4^- , MnO_4^- , JO_4^- ionları və başqa iri anionlarla əmələ gətirdiyi birləşmələr daxildir. Bu birləşmələr solvatlaşmır və ya çox cüzi, nəzərə alınmayacaq dərəcədə solvatlaşır. Böyük ölçülü üzvi kationların təchizçisi əsasi boyalar – trifenilmetan, antipirin və ksanten boyaları; difenilquanidin (I) və benztiuron (II) ola bilər:

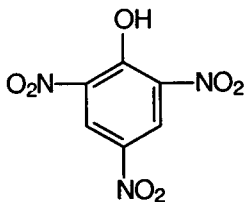


Kation boyalar qatılaşdırma və AuCl_4^- , AuBr_4^- , TlCl_4^- , SbCl_6^- , FeCl_4^- tipli anionların ekstraksiyalı-fotometrik təyini üçün istifadə olunur.

Böyük ölçülü anionların təchizçisi naftalinsulfoturşu (III), pikrin turşusu (IV), tetrafenilborat $(\text{C}_6\text{H}_5)_4\text{B}^-$ ola bilər:



III

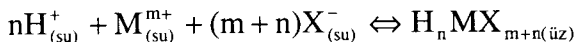


IV

Belə ki, ağır qələvi metalların, xüsusilə seziyumun ayrılması üçün tetrafenilborat və pikratdan istifadə olunur.

Belə assosiatların ekstraksiyası onların tərkibinə daxil olan kation və anionun ölçüsünün artması, sonuncuların hidrofobluğu və həlledicinin dielektrik nüfuzluğunun artması ilə artır.

Ümumi formulu $\text{H}_n\text{MX}_{m+n}$ olan **kompleks turşular** (burada m – metal ionunun yükü, n – isə adətən 1 və ya 2-yə bərabər olur), məsələn, HFeCl_4 , H_2CdJ_4 , HNbF_6 , HSbCl_6 yalnız turş mühitdə protonlaşma qabiliyyətinə malik olan ekstragentlərlə, həmçinin dördlü ammonium əsaslarının duzları ilə ekstraksiya olunur. Kompleks turşular həm makro-, həm də mikromiqdarda yaxşı ayrılırlar ki, bu da mikroelementləri və matrisanı üzvi fazaya keçirməyə imkan verir. Ekstraksiya aşağıdakı tənliklə göstərilir

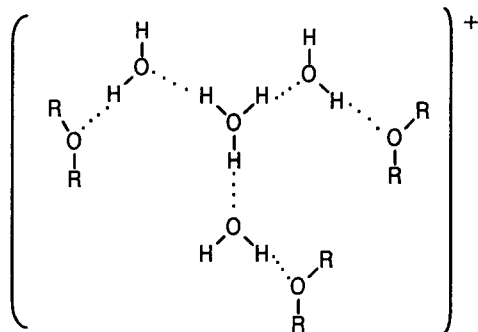


burada

$$K_{\text{ex}} = \frac{[\text{H}_n\text{MX}_{m+n}]_{(\text{üz})}}{[\text{H}^+]_{(\text{su})}^n [\text{M}^{m+}]_{(\text{su})} [\text{X}^-]_{(\text{su})}^{m+n}} \quad \text{və} \quad D = K_{\text{ex}} [\text{H}^+]_{(\text{su})}^n [\text{X}^-]_{(\text{su})}^{m+n}$$

Kompleks turşuların tərkibində oksigen saxlayan ekstragent-

lərlə ekstraksiyası hidrat-solvat mexanizmi ilə gedir. Hidratlaşmış proton ekstraksiya prosesində böyük ölçülü üzvi kation əmələ gətirməklə solvatlaşır. Əmələ gələn kation turşuların anionu ilə qarşılıqlı təsirdə olaraq assosiat – $[H_3O(H_2O)_p S_b]_n [MX_{m+n}]$ əmələ gətirir. Bu cür ion assosiatların kation hissəsi sxematik olaraq aşağıdakı kimi göstərilə bilər:



Kompleks turşuların ekstraksiyası yüksək əsasi xassəli, tərkibində oksigen saxlayan ekstragentlərlə (dietil efiri, metilizobutilketon, TBF, TBFO və s.) və aminlərlə (RNH_2 , R_2NH , R_3N) həyata keçirilir.

Kompleks turşuların ekstraksiyası aşağıdakı amillərdən asılıdır: 1) anionun yükü nə qədər az olarsa, hidratlaşma bir o qədər az və kompleks turşuların tərkibində oksigen saxlayan həlledicilərlə ayrılması bir o qədər yaxşılaşır. Ən pis üçüyükli anionlar ekstraksiya olunurlar;

2) kompleks anionun ölçüsünün artması ekstraksiyanı asanlaşdırır;

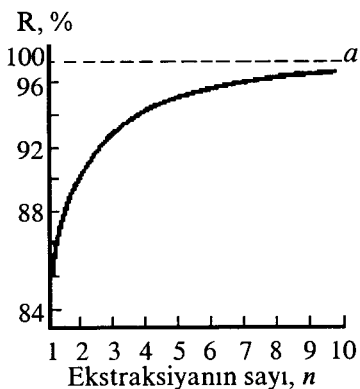
3) kompleks anionunun davamlılığının artması ilə qeyri-üzvi liqandın və hidrogen ionlarının qatılıq intervalı genişlənir, bu da tam ekstraksiya aparmağa imkan verir;

4) kompleksin periferik atomlarının elektromənfiliyinin artması su molekulları ilə hidrogen rabitəsinin əmələ gəlməsinə şərait yaradır, yəni kompleksin hidratlaşmasını artırır və ekstraksiyanın azalmasına səbəb olur;

5) protonun hidratına nisbətən ekstragentin solvatlaşma qabiliyyətinin azalması ekstraksiyanın azalmasına səbəb olur, ekstragentin şaxəli radikalı xətti radikalla müqayisədə adətən ekstraksiyanın pisləşməsinə

şərait yaradır.

Ekstraksiyanın aparılma üsulları



Şəkil 7.6. Ekstragentin ümumi həcmində ayrılma dərəcəsi ayrıca ekstraksiyaların sayının funksiyası kimi $\sum V_{(üz)} = 5V_{(su)}$; $D=1$; a – bu hal üçün maksimum mümkün olan ayrılma dərəcəsi

Dövri ekstraksiya ekstragentin ayrıca hissəsi ilə sulu fazadan maddənin ekstraksiyası kimi özünü göstərir. Paylanma əmsalının kifayət qədər yüksək qiymətində birqat ekstraksiya maddəni miqdarı olaraq üzvi fazaya keçirməyə imkan verir. Birqat ekstraksiyanın effektivliyini ayrılma dərəcəsi ilə xarakterizə etmək olar:

$$R, \% = \frac{D}{D + \frac{V_{(su)}}{V_{(üz)}}} \cdot 100,$$

əgər birqat ekstraksiya kifayət qədər ayrılma dərəcəsinə təmin etmirsə, onda R-i $V_{(üz)}$ -ni artırmaq hesabına və ya çoxqatlı ekstraksiya hesabına artırmaq olar.

Birinci ekstraksiyadan sonra sulu fazada maddənin qalan hissəsi aşağıdakı tənliklə hesablanır

$$(1 - R) = \frac{c_{(su)} V_{(su)}}{c_{(su)} V_{(su)} + c_{(üz)} V_{(üz)}} = \frac{1}{D \frac{V_{(üz)}}{V_{(su)}} + 1}.$$

İstənilən n-qat ekstraksiyadan sonra maddənin sulu fazada qalan hissəsini aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$(1 - R) = \frac{1}{\left[D \frac{V_{(üz)}}{V_{(su)}} + 1 \right]^n}$$

Buradan, n-qat ekstraksiyadan sonra ayrılma dərəcəsi bərabərdir:

$$R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{\left[D \frac{V_{(üz)}}{V_{(su)}} + 1 \right]^n} \right]$$

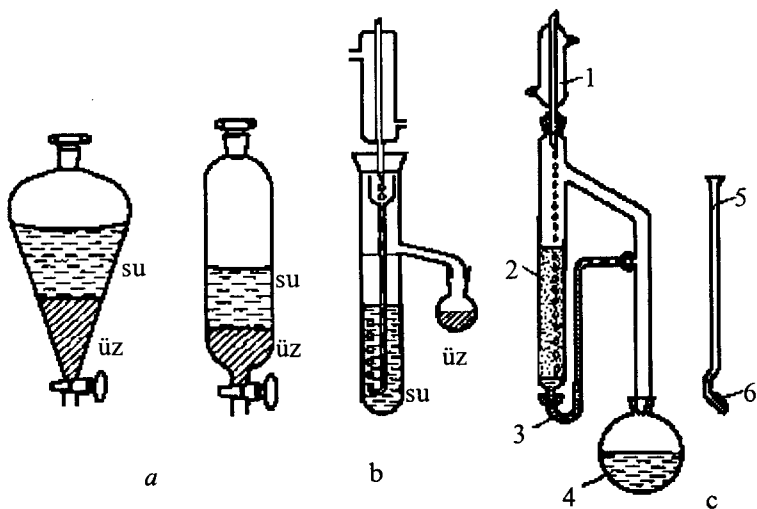
Ekstraksiyanın sayından asılı olaraq maddənin paylanması hesablanması göstərir ki, maksimum ekstraksiya dərəcəsinə çatmaq üçün ardıcıl ekstraksiyaların sayı 5 – 6-dan çox olmur (şəkil 7.6).

Nümunə. Su – benzol sistemində əvəz olunmuş fenolun paylanma əmsalı D doqquza bərabərdir. Maddənin ekstraksiya olduğu sulu fazanın həcmi 25 ml-dir. Ayrılma dərəcələrini müqayisə edin: a) 25 ml benzolla birqat ekstraksiyanın; b) 100 ml benzolla birqat ekstraksiyanın; c) benzolun 25 ml porsiyaları ilə 4-qat ekstraksiyanın:

$$\text{a) } R, \% = \frac{9 \cdot 100}{9 + 1} = 90\%; \quad \text{b) } R, \% = \frac{9 \cdot 100}{9 + \frac{25}{100}} = 97\%;$$

$$\text{c) } R, \% = 100 \left[1 - \frac{1}{(9 + 1)^4} \right] = 99,9\%.$$

Dövri ekstraksiya əsasən ayırıcı qıfda aparılır (şəkil 7.7, a). Ayırıcı qıfa tərkibində ekstraksiya olunan birləşmə saxlayan sulu məhlul və su faza ilə qarışmayan üzvi həlledici daxil edilir. Sonra fazaların yaxşı əlaqəsini təmin etmək üçün qıf möhkəm (güclü) silkələnir. Silkələnmədən sonra fazaları ayırırlar.



Şəkil 7.7. Fasiləsiz ekstraksiya üçün ayırıcı qıflar (a) və cihazlar (b, c) (ekstragentin sıxlığı suyun sıxlığından az (b) və çox (c) olduqda):

1 – soyuducu; 2 – ekstraksiya olunan maye; 3 – ekstragent qayıdan trubka; 4 – ekstragent üçün rezervuar; 5 – həlledicini dispersləşdirmək üçün qıf; 6 – məsaməli şüşə disk

Fasiləsiz ekstraksiya hər iki fazanın fasiləsiz və nisbətən qarışdırılması ilə həyata keçirilir; fazalardan biri, adətən su faza hərəkətsiz saxlanılır. Şəkil 7.7, b, c-də sıxlığı suyun sıxlığından az və çox olan ekstragentlər üçün münasib cihazlar göstərilmişdir.

Əksaxınlı ekstraksiya. Əksaxınlı paylanmada əməliyyatların ardıcılığı onunla fərqlənir ki, yuxarı, bir qayda olaraq üzvi faza ardıcıl olaraq seriyalarla ekstraksiya trubkasından keçirilir və onların hər biri tarazlıq yaranana qədər aşağı maye fazanın yeni porsiyaları ilə əlaqədə olur. Beləliklə, hər bir mərhələdə maddənin hər iki fazanın yeni porsiyaları arasında paylanması baş verir. Tarazlığın yaranması və keçid prosesləri n dəfə təkrar edilir.

Əksaxınlı ekstraksiya metodunun effektivliyi yüksəkdir; hətta ayrılacaq maddələrin paylanma əmsallarının qiymətlərində az fərq olduqda

belə keçidlərin və tarazlıqların sayını artırmaq yolu ilə onların miqdarı ayrılmasına və çıxarılmasına nail olmaq olar. Məsələn, $D=2,0$ və $D=0,1$ olan iki maddənin miqdarı ayrılması cəmi on mərhələyə başa çatır. Daha effektiv ayrılma paylanma əmsallarının nə çox kiçik, nə də çox böyük olmadığı şəraitdə baş verir. Əgər ayrılan maddələrin paylanma əmsalları kiçikdirsə, onda ayrılma effektiv olmur. Belə ki, hər mərhələdə hər bir maddənin kiçik miqdarı keçəcək. Paylanma əmsalının böyük qiymətlərində mərhələlərin sayının çox olması tələb olunur. Belə ki, maddə sulu fazada pis tutulur.

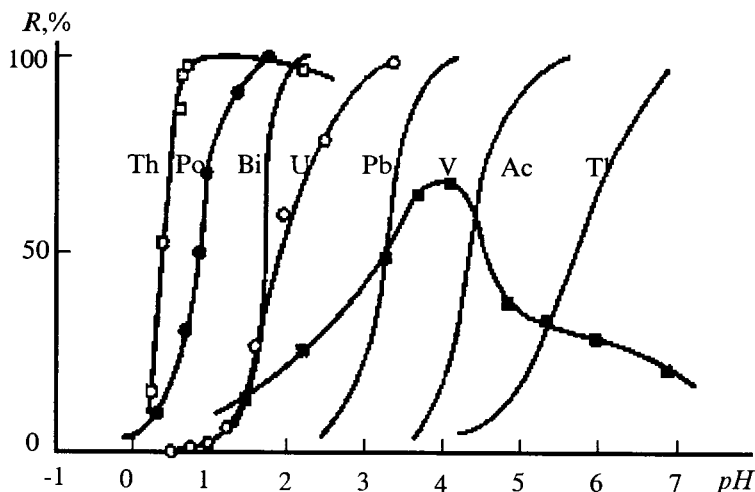
Əksaxınlı ekstraksiya mürəkkəb qarışıqların ayrılması üçün, həmçinin böyük həcmli başlanğıc materialdan komponentlərin kiçik miqdarının çıxarılması üçün tətbiq olunur. Məsələn, 40 trubkadan ibarət olan cihazın köməyi ilə 4 ton mal və donuz qara ciyərindən protogen ayrılmışdır. Əksaxınlı ekstraksiyanın həyata keçirilməsinin başqa üsulları da var.

7.5.4. Ekstraksiyanın praktiki istifadə olunması

Maddələrin ayrılması. Ekstraksiya elementlər qarışığının ayrılması üçün daha geniş istifadə olunur. Bu məqsədlə əsasən seçici ekstragentlər tətbiq olunur. Məsələn, tərkibində kükürd saxlayan ekstragentlər (ditizon, ditiokarbaminatlar) kükürd donor atomuna hərislik göstərən elementləri (Cu, Ni, Co, Hg, Bi və s.) ayırır və maqneziumu, alüminiumu, skandiumu, nadir torpaq elementlərini, sirkoniumu, hafniumu heç bir şəraitdə ekstraksiya etmir. Belə ki, bu elementlər tərkibində kükürd saxlayan reagentlərlə qarşılıqlı təsirdə olmurlar.

Qrup ekstragentlərindən istifadə zamanı ekstraksiya şəraitini (pH, sistemin komponentlərinin qatılığı, durulaşdırıcı) dəyişməklə elementləri ayırmaq olar. Elementlərin ayrılması üçün daha çox 8-oksixinolin, ditizon, dietilditiokarbaminatlar, β -diketonlar tətbiq olunur. Belə ki, tenoiltriflorasetonun benzolda məhlulunun köməyi ilə və sulu fazanın pH-nı dəyişməklə Th, Bi, U, Pb, Ac, Tl-u ayırmaq olar (şəkil 7.8). Əgər ekstragent kimi durulaşdırıcı

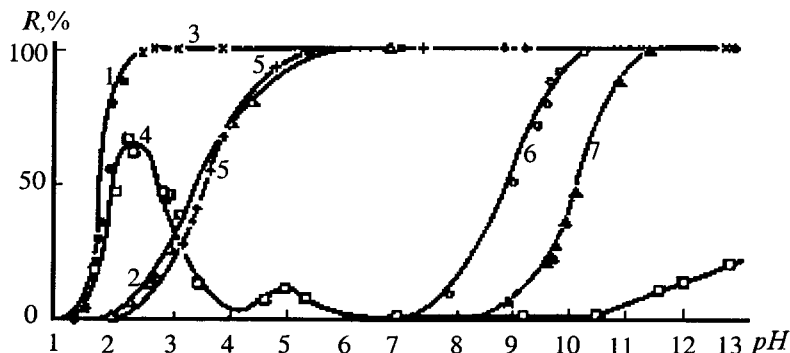
sız asetilasetondan istifadə etsək, onda volfram ekstraksiya olunmur. Vanadium (V) asetilasetonun butanolda məhlulunda daha effektiv ekstraksiya olunur, nəinki, asetilasetonun xloroformda məhlulunda.



Şəkil 7.8. Tenoiltriflorasetonun benzolda 0,20-0,25 M məhlulu ilə torium, polonium, vismut, uran (VI), qurğuşun, vanadium (V), aktinium və talliumun (I) ekstraksiyasına pH-in təsiri

Elementlərin ayrılmasını yaxşılaşdırmaq üçün ekstraksiya pərdələyici maddələrin iştirakında aparılır (bax. bölmə 7.1). Şəkil 7.9-da 8-oksixinolinlə Cu(II) komplekslərinin ekstraksiyasına müxtəlif pərdələyici maddələrin təsiri göstərilmişdir. pH 9,4-də 8-oksixinolinin xloroformda məhlulu ilə ekstraksiya zamanı çitrat ionu iştirakında niobiumu tantal, volfram və molibdendən ayırmaq olar. Elementlərin ayrılmasına həmçinin, elementlərin oksidləşmə dərəcəsinə dəyişməklə, kinetiki amillərdən (bax. bölmə 4.2) və mübadiləedici (dəyişdirici) ekstraksiyadan istifadə etməklə nail olmaq olar. Belə ki, dəmir(III) komplekslərinin əksəriyyəti turşu məhlullarından ekstraksiya olunurlar; dəmir(III) ionunun ikivalentli vəziyyətə qədər reduksiya olunması ekstraksiya olunmayan komplekslərin əmələ gəlməsinə səbəb olur, bu komplekslər yalnız

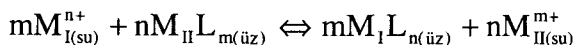
qələvi mühitdə ekstraksiya olunurlar.



Şəkil 7.9. Cu(II) ionunun 8-oksixinolinin xloroformda məhlu-
lu ilə ekstraksiyasına pH-ın təsiri:

1 – kompleksmələğətirici maddələrin iştirakı olmadan; 2 – 0,01 M oksalat turşusu; 3 – 0,01 M çaxır turşusu; 4 – hidrogensianid turşusu; 5 – 0,01 M nitriltrisirkə turşusu; 6 – 0,01 M EDTA; 7 – 1,2-diaminotsikloheksantetrasirkə turşusu iştirakında

Əgər ekstragent kimi ekstraksiyaedici reagentin metal ionu ilə kompleksindən istifadə olunarsa, onda bu halda yalnız ekstraksiyaedici reagentlə daha davamlı kompleks əmələ gətirən elementlər ekstraksiya olunacaq. Komplekslər üçün dəyişmə reaksiyasının tənliyi aşağıdakı kimi olacaq

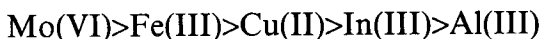


Onda dəyişmə sabitini aşağıdakı kimi ifadə etmək olar

$$K_{d\ddot{u}y} = \frac{K_{ex, M_I L_n}^m}{K_{ex, M_{II} L_m}^n}$$

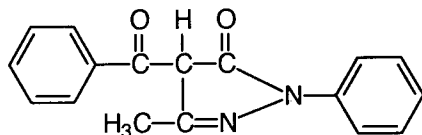
Beləliklə, əgər $K_{ex, M_I L_n}^m \gg K_{ex, M_{II} L_m}^n$ -sə, onda M_I^{n+} ionu M_{II}^{m+} metal ionunu sıxışdırıb çıxaracaq (əvəz edəcək). Belə ki, K_{ex} kompleksin davamlılıq sabitindən asılıdır [bax. (7.19) tənliyinə], onda ekstraksiyaedici reagentin metal ionları ilə komplekslərinin davamlılıq sabitlərinin qiymətinə görə metalların bir-biri ilə əvəz-

olunma ardıcılığını qurmaq olar. Məsələn, kupferon üçün aşağıdakı sıranı göstərmək olar:

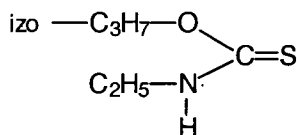


Qatılaşıdırma. Mikrokomponentlərin təyin olunma sərhədinin aşağı salınmasını, makrokomponentlərin çıxarılmasını, həmçinin bəzən mikrokomponentlərin ayrılmasını qatılaşıdırma ilə təmin edirlər.

Mikrokomponentlərin qatılaşıdırılması üçün xelatəmələgətirici ekstraksiyaedici reagentlər, məsələn, ditiokarbaminatlar, ditiizon, 8-oksixinolin geniş tətbiq edilir. Adətən xelatəmələgətirici reagentlər bir neçə elementi ayırır (qrup halında qatılaşıdırma). Belə ki, pirazolon sinif reagentlər, 4-benzoil-3-metil-1-fenilpirazolon-5



50-dən çox elementləri ayırır. Konsentratda mikroelementləri selektiv fiziki analiz metodlarından istifadə etməklə (atom-absorbsion, atom-emission, rentgenofluoresent) təyin edirlər. Selektiv ayrılma üçün, məsələn gümüşün dağ süxuru, filiz və minerallardan ayrılması üçün trifenilfosfindən $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$ istifadə olunur, bu zaman $\text{AgX}(\text{Ph}_3\text{P})$ tərkibli koordinasiya solvatlaşmış birləşmə ekstraksiya olunur, burada X-halogenid ionudur. İndividual qatılaşıdırma üçün qrup reagentlərindən də istifadə etmək olar. Bu zaman ekstraksiya şəraitini (pH, pərdəleyici maddənin daxil edilməsi) dəyişməklə ayrılmanın selektivliyinə nail olmaq olar. Adətən komponentlər həcmi sulu fazanın həcmindən bir neçə dəfə kiçik olan üzvi fazaya keçirilir. Başqa variant da ola bilər – matrisanın ayrılması və sulu fazada mikrokomponentlər ekstraktının alınması. Matrisa nisbətən sadə tərkibə malik, üzvi fazanın tutumu (həcmi) kifayət qədər böyük və ekstragent matrisaya qarşı selektiv olan halda bu üsuldən istifadə olunur. Belə ki, O-izopropil-N-etiltiokarbaminat



gümüşün makro- və mikromiqdarına qarşı yüksək ekstraksiya qabiliyyətinə malikdir. Bu reagentin xloroformda məhlulu ilə bir əməliyyata 99,9% gümüş ayrılır, bu zaman bir çox elementlər (Al, As, Ba, Be, Bi, Zn, Cd, Ni, Co, Cr, Cu, Fe, Ga, In, Mn, Pb, Sn, Te, Tl, V, Zr) sulu fazada qalır.

Tarazlığın öyrənilməsi. Metal ionunun paylanma əmsalının müxtəlif dəyişənlərdən (pH, sistemin komponentlərinin qatılığı) asılılığını ölçməklə (öyrənməklə) kompleks birləşmələrin tərkibini və davamlılıq sabitlərini təyin etmək olar. Belə ki, əgər ekstraksiya prosesində ML_n tərkibli kompleks əmələ gəlsə, onda (7.20) tənliyinə görə birləşmiş liqandların sayını n və kompleksin davamlılıq sabitini β_n hesablamaq olar. Xüsusi ədəbiyyatlarda yazılmış metodların köməyi ilə ümumi forması $M_mL_n(OH)_l(HL)_p(H_2O)_tS_r$ olan komplekslərin tərkibini və davamlılıq sabitlərini təyin etmək olar.

7.6. Sorbsiya

Sorbsiya maddələrin ayrılması və qatılaştırılması üçün geniş istifadə olunur. Sorbsion metodlar adətən ayrılmanın yaxşı selektivliyini, qatılaştırma əmsalının yüksək qiymətini təmin edir.

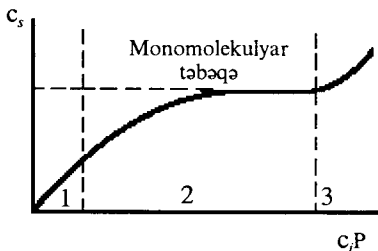
Qatılaştırma əmsalının daha yüksək qiymətinə mikrokomponentlərin bilavasitə sorbent fazada atom-emission, atom-absorbsion, atom-fluoresent və rentgenofluoresent metodlarla təyini zamanı nail olmaq olar.

Sorbsiya prosesini istiqamətləndirmək nisbətən asandır, belə ki, eksperimentin şəraitini dəyişdirməklə miqdari sorb-siya-desorbsiyanı həyata keçirmək və bu prosesə nəzarət etmək olar. Sorbsion metodların həyata keçirilməsi üçün mürəkkəb cihazlar, ekstremal şərait tələb olunmur. Buna

görə bu qrup metodlar təbii şəraitdə iş aparmaq üçün rahatdır və onları komponentlərin növbəti təyini metodları ilə əlaqələndirmək asandır. Sorbsion metodlar yüksək texnolojiliyi və asan avtomatlaşdırılması ilə fərqlənirlər. Təkcə qatılaşıdırma əməliyyatını yox, həm də təyinatın özünü də (məsələn, xromatoqrafik (bax. fəsil 8) və protoçno-injekçion metodlarda) avtomatlaşdırmaq olar.

7.6.1. Sorbsiyanın mexanizmi

Sorbsiya – qazların, buxarların və həllolmuş maddələrin bərk və ya maye uducularla bərk daşıyıcılarda (sorbentlərdə) udulma prosesidir. Sorbsion metodların təsnifatı maddələrin sorbentlərlə qarşılıqlı təsir mexanizminin müxtəlifliyinə əsaslanır. Adsorbsiyanı (fiziki adsorbsiya və xemosorbsiya) – iki qarışmayan faza (həlledici və sorbentdəki maye faza) arasında maddələrin paylanması və kapillyar kondensləşməni – maddə buxarlarının udulması zamanı bərk sorbentin məsələlərində və kapillyarlarında maye fazanın əmələ gəlməsini fərqləndirirlər. Göstərilən mexanizmlərdən heç biri təmiz halda reallaşmır və adətən qarışıq mexanizmlər müşahidə olunur.



Şəkil 7.10. Sorbsiya izotermi. Tətbiq olunma sahəsi: 1 – Henri tənliyi; 2 – Freyndlix və Lənqmür tənliyi; 3 – Brunauer-Emmet-Teller tənliyi

Statik şəraitdə sorbsiya prosesi sorbsiya olunan maddənin miqdarı c_s və maye fazada (qazabənzər) maddənin qatılığı və ya qazabənzər fazada təzyiği p ilə əlaqədar olan və sorbentin və sorbsiya olunan maddənin xassəsinin kimyəvi və həndəsi qeyri-bircinsliliyini nəzərə alan tənliklərlə ifadə olunur. $c_s=f(c)$ qrafiki asılılığı sorbsiya izotermi adlanır (şəkil 7.10). Aşağı qatılıq sahəsində və sorbentin səthi bircinsli olduqda Henri bərabərliyi doğrudur:

$$c_s = ac \quad \text{və ya} \quad c_s = a'p$$

burada, a və a' – maddələr üçün xarakterik olan sabitlər; p – parsial təzyiqdır. Qatılığın bu sahəsində paylanma əmsalı sabit qalır. Henri sahəsindən sonra empirik paylanma sabiti sorbsiya olunan maddənin tarazlıq qatılığından asılı olur və bu halda sorbsiya izotermi Lənqmür tənliyi ilə izah oluna bilər:

$$c_s = \frac{b_1c}{1 + b_2c} \quad \text{və ya} \quad c_s = \frac{b_1'p}{1 + b_2'p}$$

burada, b_1 , b_2 , b_1' və b_2' – sabitlərdir.

Qeyri-bircinsli səthlərdə monomolekulyar təbəqənin əmələ gəlməsi zamanı adsorbsiya proseslərinin izahı üçün Freyndlix tənliyi tətbiq edilir:

$$c_s = zc^n \quad \text{və ya} \quad c_s = z'p^n$$

burada, z , z' və n – sabitlərdir.

Polimolekulyar təbəqələr üçün Brunauer-Emmet-Teller tənliyi doğrudur:

$$V = \frac{V_m K p}{(p_0 - p)[1 + (K - 1)p/p_0]}$$

burada, V – p təzyiqində sorbsiya olunmuş qazın həcmi; V_m – monomolekulyar təbəqəyə uyğun gələn qazın həcmi; K – verilmiş maddə üçün xarakterik olan sabit; p_0 – sorbsiya olunan maddə buxarının təzyiqidir.

Fiziki adsorbsiya zamanı sorbsiya olunan maddə molekulu-
nun sorbentin səthi ilə qarşılıqlı təsiri əsasən bir-birinə yaxın olan molekullarda elektronların uyğun hərəkəti ilə əlaqədar olan dispersion qüvvələrlə müəyyən olunur. Sorbsiyanın belə mexanizmi aktivləşdirilmiş kömür üçün xarakterikdir. Bəzi sorbentlər üçün (məsələn, silisium 4-oksidi, alüminium oksidi, seolitlər) elektrostatik qüvvələr əhəmiyyət kəsb edir: sabit elektrostatik yük daşıyan səthdə polyar molekulların adsorbsiyası zamanı əmələ gələn orientasiya qüvvələri və sorbsiya olunan molekullarda səthin yükü-

nə doğru istiqamətlənmiş dipol momentlərinin əmələ gəlməsi ilə və ya sorbentdə sorbsiya olunan molekulların dipollarına doğru istiqamətlənmiş dipol momentlərinin əmələ gəlməsi ilə şərtlənən induksiya qüvvələri. Fiziki adsorbsiya asanlıqla dönəndir.

Səthi hidrokso- və oksid qruplarla örtülmüş sorbentlərlə (məsələn, silsiüm 4-oksidi, alüminium oksidi) suların, spirtlərin, ketonların, aminlərin və başqa birləşmələrin sorbsiyası zamanı qeyri-spesifik (dispersion və elektrostatik) qarşılıqlı təsirdən başqa molekullararası hidrogen rabitəsinə malik komplekslərin əmələ gəlməsi baş verir. Bu halda qarışıq mexanizm mövcud ola bilər.

Nəhayət sorbsiya səth və sorbsiya olunan birləşmə arasında davamlı kimyəvi rabitənin yaranması və beləliklə, səthdə yeni kimyəvi birləşmənin əmələ gəlməsi ilə müşahidə oluna bilər (*xemosorbsiya*). Belə mexanizm ionogen və xelatəmələgətirici qruplara malik təbii və sintetik sorbentlərlə həyata keçirilir. Fiziki adsorbsiyadan fərqli olaraq xemosorbsiya tam dönən deyil. İonogen və xelatəmələgətirici qruplara malik sintetik sorbentlərin istifadəsi daha effektivdir və onlar makro- və mikrokomponentlərin selektiv ayrılması, mikrokomponentlərin qrup halında və selektiv qatılşdırılması üçün geniş tətbiq olunurlar.

Üzvi birləşmələrin sorbsiyası zamanı «maye» faza ilə kimyəvi aşılənmiş sorbentlər geniş tətbiqə malikdir (uzun alkil və ya alkilsilil qrupları ilə aşılənmiş sorbentlər). Bu halda ayrılma həll olmuş maddənin iki maye faza arasında (məhlul – sorbent səthindəki monotəbəqə) paylanması zamanı tarazlığın yaranmasına bənzəyir.

Ekstraksiyada olduğu kimi sorbsiyanın da əsas miqdarı xarakteristikaları paylanma əmsalı və ayrılma dərəcəsidir. Belə ki, paylanma əmsalı sorbent fazada maddənin qatılığının (C_{bark}) onun sulu fazadakı qatılığın (C_{su}) olan nisbətində bərabərdir:

$$D = \frac{C_{bark}}{C_{su}}$$

Əgər paylanma əmsalı məlumdursa, onda verilmiş sorbentlə maddənin ayrılması haqqında suala cavab vermək olar. Sorbsiya

prosesi iki metodla həyata keçirilir: statik və dinamik. Axırını xromatografik ayrılma metodunun əsasını təşkil edir (bax. fəsil 8). Analizdə müxtəlif sorbentlərdən istifadə edirlər: aktivləşdirilmiş kömür, iondəyişdirici və xelatəmələgətirici sintetik qətranlar, adi və kimyəvi modifikasiya olunmuş silisium 4-oksidi və sellüloza, qeyri-üzvi əsaslı sorbentlər.

7.6.2. Aktivləşdirilmiş kömür

Aktivləşdirilmiş kömür aktiv olmayan kömürə 850 – 950 °C-də su buxarı və ya CO₂ ilə təsir etməklə alınır. Bu zaman kömürün bir hissəsi yanır və radiusu 1 nm-dən kiçik olan son dərəcə nazik məsaməli aktiv kömür alınır. Səth əsasən oksid qrupları ilə örtülür və oksidlərin tərkibinin qeyri-bircinsliliyinə görə səthdə fiziki adsorbsiya həm kation-, həm də aniondəyişmə prosesi kimi müşahidə oluna bilər. Selektiv polifunksional kationdəyişdirici hesab olunan oksidləşmiş aktiv kömürlər xüsusi əhəmiyyətə malikdir. Onlar kimyəvi, termiki və radiasiya təsirlərinə qarşı son dərəcə davamlıdır və onları almaq və regenerasiya etmək asandır.

Aktiv kömür atmosfer havasından qurğuşunun; qələvi, duz və başqa birləşmələrin qatı məhlullarından Ca, Ba və Sr-un; sulardan və cıvə elektrolizinin duzlu sularından Cr, Mo, V-un ayrılması üçün effektiv sorbent kimi istifadə olunur. Bir qayda olaraq elementlərin təyini bilavasitə konsentratda yekunlaşır: konsentrat birbaşa spektral kömür elektrodlu kanalda (boruda) yandırılır və ya konsentrat neytronlar seli ilə şüalandırılır və ya konsentratda elementləri rentgenofluoresent metodla təyin edirlər. Analizin yekunu başqa cür də ola bilər: sorbentin tərkibində olan sorbsiya olunmuş komponentləri ayırdıqdan sonra nitrat turşusu ilə təsir edilir və alınan məhlulda komponentləri atom-absorbsion, spektrofotometrik və başqa metodlarla təyin edirlər.

Ayrırma və qatılaşdırmanın effektivliyini tədqiq olunan məhlulda kompleksəmələgətirici maddələr əlavə etməklə artırmaq olar.

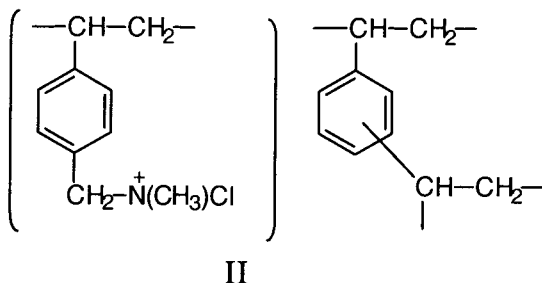
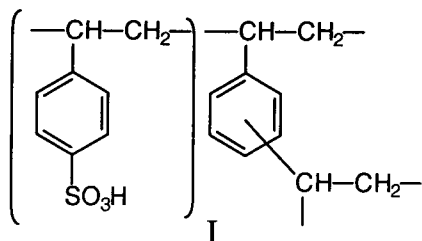
Belə ki, metallik gümüşün və tallium nitratın analizi zamanı Bi, Co, Cu, Fe, In, Pb-nun mikromiqdarını filtrdə təbəqə şəklində ksilenol narıncısı yerləşdirilmiş aktiv kömürlə sorbsiya edərək davamlı komplekslər şəklində ayırmaq olar. Cədvəl 7.5-də mikroelementlərin qatılaşdırılmasına aid bir neçə nümunə göstərilmişdir. Aktiv kömür müxtəlif sinif zərdablardan və qan plazmasından, sidikdən, öd kisəsi və müxtəlif orqanların ekstraktlarından bioloji aktiv maddələrin ayrılması üçün son dərəcə effektivlik göstərir.

C ə d v ə l 7.5. Aktiv kömürlə mikroelementlərin komplekslər şəklində qatılaşdırılması

Təyin olunan element	Analiz obyektı	Reagent	Qatılaşdırmanın xüsusiyyəti	Təyinat metodu
Ag, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Volfram	Natrium dietilditiokarbaminat	Nitrat turşusu ilə desorbsiya	Atom-absorbsion və rengenofluoresent
Ag, Bi, Cd, Co, Cu, In, Ni, Pb, Tl, Zn	Xrom(III) duzları	Heksametilen ammoniumun heksametilenditiokarbaminatı	Sorbsiya filtri, HNO ₃ -lə desorbsiya	Atom-absorbsion
Cd, Co, Cu, Pb	Duzların sulu məhlulları (NaCl, MgCl ₂ , CaCl ₂)	Ditizon, difenilkarbazid, 8-oksixinolin, antranil turşusu	Sorbsiya filtri, HNO ₃ -lə desorbsiya	Atom-absorbsion və atom-emission
Cd, Co, Cu, Cr, Fe, Hg, Hf, Mn, Ni, Pb, Re, Zn, NTE	Təbii sular	8-oksixinolin	Qatılaşdırma əmsalı 1·10 ⁴	Fotometriya, atom-absorbsion və rengenofluoresent, neytronaktivləşdirmə və γ-aktivləşmə analizi

7.6.3. Üzvi matrisalı iondəyişdiricilər və xelat- əmələgətirici sorbentlər

İondəyişdiricilər. Sintetik üzvi iondəyişdiricilər əsasən tərkibində turşu ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$ və s.) və ya əsasi ($-\overset{+}{\text{N}}(\text{CH}_3)_3$, $-\overset{+}{\text{N}}\text{H}_3$, $=\overset{+}{\text{N}}\text{H}_2$ və s.) qrupları saxlayan doymamış üzvi birləşmələrin polimerləşmə və polikondensləşmə məhsullarıdır. Turşu qruplu iondəyişdiricilər kationları dəyişmək qabiliyyətlidirlər və *kationdəyişdiricilər* adlanırlar. Əsasi qruplu sorbentlər anionları dəyişdirirlər və bunlar *aniondəyişdiricilərdir*. Nümunə kimi KU-2 kationdəyişdirici (I) və AB-17 aniondəyişdiricinin (II) quruluşlarını nəzərdən keçirək

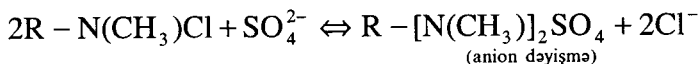
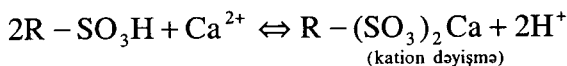


İondəyişdiriciləri narın dənəvər toz, lif, parça, membran və kağızlar şəklində hazırlamaq olar. Bəzən sorbentlərin kiçik dənəcikləri hər hansı bir inert material kütləsinə daxil edilir (doldurulmuş sorbent) və ya sorbent başqa materialdan olan kürəciyin səthinə nazik təbəqə şəklində çəkilir.

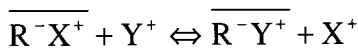
İonların sorbsiyası onların qətran hissəciklərinin daxilinə dif-

fuziyası, həmçinin adsorbsiya və elektrostatik qarşılıqlı təsir nəticəsində baş verir. Bu mənada eyni yüklü ionların selektiv sorbsiyası sorbsiyanın üstünlük təşkil edən tipi ilə təyin olunacaq. Beləliklə, elektrostatik qarşılıqlı təsir üstünlük təşkil etdiyi halda, ionunun yükünün solvatlaşmış formasının radiusuna olan nisbətinin yüksək qiyməti ilə xarakterizə olunan ionlar selektiv sorbsiya olunacaq. Asan polyarlaşan ionların sorbsiyası zamanı böyük radiuslu ion daha yüksək dəyişilmə qabiliyyətinə malik olacaq. Əgər ionların ölçüləri bir-birindən fərqlənərsə, onda ayrılma ionların iondəyişdiricinin quruluşuna nüfuz etmə qabiliyyətinin müxtəlifliyinə əsaslanma bilər.

İondəyişmə proseslərini aşağıdakı tənliklərlə göstərmək olar:



Məsələn, kationdəyişmə üçün tarazlığı ümumi halda aşağıdakı kimi göstərmək olar



onda dəyişmə sabiti:

$$K' = \frac{[\overline{Y^+}][X^+]}{[\overline{X^+}][Y^+]}$$

İondəyişmə tarazlığının izahına bir neçə yanaşmalar məlumdur. Kütlələrin təsiri qanununun və ya membran paylanması tətbiqinə əsaslanan nəzəri konsepsiya daha çox istifadə olunur. İondəyişmə tarazlığının izahına olan yanaşmaların heç biri ciddi hesab edilmir.

Qeyd etmək lazımdır ki, iondəyişmə praktiki nöqtəyi nəzərdən çox selektiv proses deyil. İondəyişdiricilərlə ayırma daha çox məhlulda ionun formasını dəyişmək, məhlulun pH-nı dəyişmək və ya məhlula ionları komplekslərdə saxlayan kompleksmələgə-

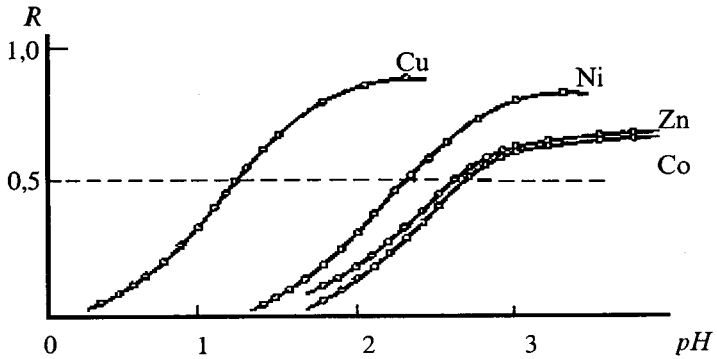
tirici maddə daxil etmək yolu ilə aparılır. Məsələn, qələvi məhlulunda $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ kompleksi şəklində olan alüminiumu qələvi-torpaq elementlərindən aniondəyişdiricilərlə ayırmaq olar. Xlorid turşusu mühitindən $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Al}(\text{III})$, $\text{Y}(\text{III})$, $\text{Th}(\text{IV})$ ionları anion tip xlorid komplekslər əmələ gətirməyincə aniondəyişdiricilərlə sorbsiya olunmur. Bu ionlar xlorid kompleksləri əmələ gəldikdən sonra dəyişmə sabitinin qiymətində əhəmiyyətli fərq əmələ gətirməklə metalların əksəriyyəti kimi sorbsiya olunurlar.

İondəyişdiricilər mikroelementlərin sorbsiyası üçün və matri-sa elementlərinin udulması üçün tətbiq olunur. Məhlulların böyük həcmli ilə işləmək lazım gəldikdə onların tətbiqinin çətinləşməsi nadir hal deyil. Lakin, bir çox laboratoriyalarda mikroelementlərin ayrılması üçün mikrokolonkalarla iş zamanı iondəyişdiricilər kifayət qədər geniş istifadə olunur.

Xelatəmələgətirici sorbentlər. Bura polimerin tərkibinə daxil olan funksional-analitik qrupların müxtəlifliyindən asılı olaraq kompleksəmələgətirici və ya eyni zamanda iondəyişdirici və kompleksəmələgətirici xassələrə malik olan üçölçülü tikilmiş polimerlər aiddir. Xəssəsi yaxşı məlum olan atomlar qrupunun və ya üzvi reagent molekulunun bu və ya digər üsulla polimer matri-saya tikilməsi yüksək selektivliyə malik sorbentlərin alınmasına imkan verir.

Sorbentlərin sintezi üçün polimer matrisa kimi müxtəlif birləşmələrdən istifadə olunur: polikondensləşmə və polimerləşmə reaksiyaları ilə alınmış xətti və fəza quruluşlu polimerlər, təbii üzvi polimerlər (məsələn, sellüloza və sintetik liflər).

Xelatəmələgətirici sorbentlərin selektivliyi əsasən onların tərkibində olan xelatəmələgətirici qrupların təbiəti ilə təyin olunur. Bundan başqa sorbsiyanın selektivliyi sorb-siya şəraitindən asılıdır: məhlulun pH-ı, birləşmənin məhlulda qatılığı və vəziyyəti, kompleksəmələgətirici maddələrin iştirakı və duz fonu. Xelatəmələgətirici sorbentlər əsasən əvvəldə göstərilən metodlarla elementlərin ayrıca təyini zamanı analizin mərhələlərində elementlərin seçici qatılaşdırılması və ayrılması üçün istifadə olunur. Xelatəmələgətirici sorbentlər həmçinin məhlulların (məsələn, turşu,



Şəkil 7.11. İminodiasetat qruplu sorbentlə Cu, Ni, Zn və Co ionlarının ayrılma dərəcəsinin pH-dan asılılığı

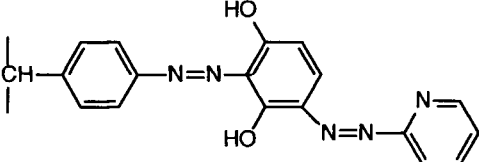
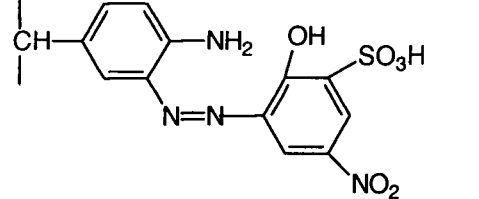
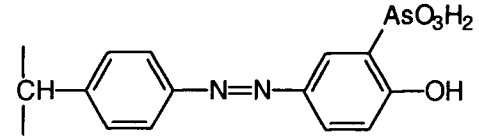
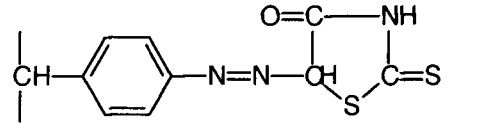
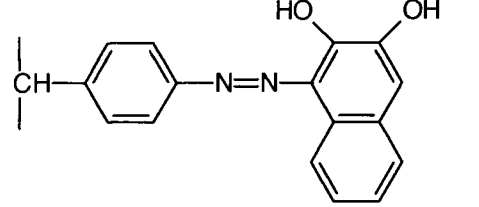
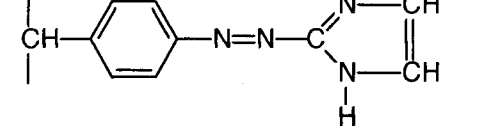
əsas və müxtəlif metalların duzlarının) incəliklə təmizlənməsi üçün tətbiq olunur.

Komponentlərin seçici qatılaşdırılması və ayrılması üçün istifadə oluna bilən bir çox xelatəmələgətirici sorbentlər məlumdur (cədvəl 7.6). Təyin olunmuş xelatəmələgətirici qruplu sorbent və sorbsiya şəraitini seçməklə paylanma əmsalının lazımi qiymətinə nail olmaq olar. Şəkil 7.11-də iminodiasetat qruplu sorbentdə pH-ı seçməklə Cu və Ni, Cu və Zn, Cu və Co-ın ayrılmasının mümkünlüyü göstərilmişdir.

Cədvəl 7.6. Xətti quruluşlu polistirol əsəşli xelatəmələgətirici sorbentlər

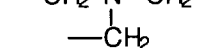
Sorbentin adı	Xelatəmələgətirici qrupa malik sorbent zvenosunun quruluşu	Sorbsiya olunan elementlər
Polistirol-azoarsen-azo		Am, Be, Cm, Hf, Mo, Nb, Pa, Pu, NTE, Se, Th, U

Cədvəl 7.6-nin davamı

<p>Polistirol-azo-PAR</p>		<p>Be, Cu, Hf, Mo, Nb, NTE, V, U</p>
<p>Polinitroksaminazo</p>		<p>Au, Pd</p>
<p>Polistirol-o-oksifenilarson turşusu</p>		<p>Au, Hf, Nb, Pa, Pd, Pt, Zr</p>
<p>Polistirol-azorodanin</p>		<p>Ag, Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru</p>
<p>Polistirol-azo-2,3-dioksinaftalin</p>		<p>Mo, W</p>
<p>Polistirol-azoimidazol</p>		<p>Au, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru</p>

Matrisa kimi təkcə sintetik polimerlər yox, həmçinin təbii polimerlər, xüsusilə sellüloza geniş istifadə olunur. Tərkibində iki aminoqrup və ya aminoqrup və ditiokarbonat qrupu saxlayan sellülozadan istifadə etməklə, təbii suların analizi zamanı mikroelementlərin qatılaşıdırılması metodu işlənib hazırlanmışdır.

Sənaye məhlullarından və mis-nikel şlamlarının emalı məhsullarından qiymətli metalların ayrılması üçün heterozəncirli polimer sorbentlər geniş istifadə olunur. Bu sorbentlərdə aktiv atomlar qrupu matrisanın öz komponentləridir; belə mərkəzlər polimer zəncirin tərkibinə daha çox heteroatomlar kimi daxil olurlar. Məsələn, $-\text{CH}_2-\text{S}-$ fraqmenti saxlayan tioefir polimerlər və ya



fraqmentli üçlü amin polimerləri. Qeyd etmək lazımdır ki, üçlü amin polimerləri platin ailəsi metallarını qızdırılmadın və SnCl_2 tipli labilləşdirici əlavə daxil etmədən ayırır. Heterozəncirli polimer sorbentlər həmçinin ağır metalların təbii sular və başqa obyektlərdən ayrılması üçün tətbiq olunur; konsentratda metalların təyini rentgenofluoresent və atom-absorbsion spektroskopiyası metodları ilə həyata keçirilir.

Üzvi xelatəmələgətirici reagentlər ümumi halda hökm deyil ki, sorbentlə kimyəvi yolla birləşdirilsin; onları iondəyişdiricilərin səthində ikinci əks ion təbəqəsi kimi və ya inert matrisaya xelatəmələgətirici qrupları mexaniki presləməklə birləşdirmək olar. Kompleksəmələgətirici reagentlərlə modifikasiya olunmuş sorbentlərin çoxlu sayda hazırlanma üsulları məlumdur. Modifikasiya olunmuş sorbentlər həmçinin penopoliuretan köpüyü əsasında alınır. Penopoliuretanlar böyük xüsusi səthə malik, yüksək məsaməli materiallardır. Cədvəl 7.7-də modifikasiya olunmuş sorbentlərin istifadəsinə nümunələr göstərilmişdir.

C ə d v ə l 7.7. Modifikasiya olunmuş sorbentlərin köməyi ilə mikroelementlərin qatılaşıdırılması

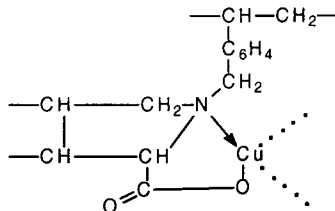
Təyin olunan elementlər	Analiz obykti	Kompleksəmələgətirici reagent	Matrisa
Hg	Dəniz suyu	Ditizon, tenoiltriftoaseton	Polistiroldan hazırlanmış businlər (2%-li divinilbenzol)

Cədvəl 7.7-nin davamı

Cd, Hg	Məhlullar	Natrium dietil ditiokarbaminat	Xromosorb
Cr, Cu, Fe, Pb, Ni, Zn	»	Dimetilqliksim, 8-oksixinolin, ikiəvzli natrium fosfat, qələvilər	OH ⁻ -formalı AB-17 və AB-18 aniondəyişdiricilər
Cd, Cu, Hg, Mn, Zn	»	1-(2-Piridilazo)-2-naftol, trikrezilfosfat	Polivinilxloriddən hazırlanmış membran
Platin ailəsi metalları	Platin ailəsi metallarının istehsalat tullantıları	Tionalid	Kağız
Hg	Məhlullar	Ditizon	Poliuretan köpükləri
Au	Məhlullar	Tributilfosfat, tiomocəvina	Poliuretan köpükləri
Co, Fe, Mn	»	1-(2-Piridilazo)-2-naftol	»

Son zamanlar liqandların ayrılması üçün xelatəmələgətirici sorbentlərin kompleksləşmiş formaları tətbiq olunur. Metal ionu ilə sorbentin xelatəmələgətirici qrupunun qarşılıqlı təsiri zamanı sterik çətinlik nəticəsində metal ionunun daxili koordinasiya sferası bu qrupların donor atomları ilə tam tutulmur. Metal ionunun boş koordinasiya yerləri həlledici molekulları və ya məhlulda olan digər liqandlarla tutula bilər. Bu liqandlar və həlledici molekulları müxtəlif liqandlarla asanlıqla əvəz oluna bilər.

Liqand dəyişmənin selektivliyi optiki aktiv liqandların, məsələn, amin turşuların optiki izomerlərinin tanınmasında (ayırıl edilməsində) aydın təzahür edir. Belə ki, L-prolinlə tikilmiş optiki aktiv sorbent mis sulfat məhlulu ilə işləndikdə aşağıdakı quruluşlu polimer əmələ gəlir:



bu polimer aminturşunun D-izomerinə yüksək hərislik göstərir, L-izomerlər asanlıqla su ilə yuyulur.

7.6.4. Kremnezmlər və kimyəvi modifikasiya olunmuş kremnezmlər

Kremnezem – bu silisium dioksidin bütün formalarıdır: kristallik, amorf və ya hidratlaşmış. Amorf məsaməli kremnezem daha universaldır. Belə ki, onun quruluş xarakteristikalarını (səth kəmiyyəti, məsamənin diametri və həcmi, hissəciklərin ölçüsü və onların möhkəmliyi) geniş intervalda dəyişmək olar. Amorf kremnezem aşağıdakı formalara malikdir: $a e r o s i l l \ddot{e} r$ – kremnezemin yüksək temperaturda alınmış susuz, amorf hissəcikləri; $a e r o s i l o g e l l \ddot{e} r$ (siloxromlar) – $70 - 150 m^2/q$ xüsusi səthə malik kremnezemin çox təmiz və həndəsi bircinsli forması; $s i l i k a g e l l \ddot{e} r$ – polisilikat turşularının quru gelləri (amorf kremnezemin sənayedə istehsal edilən ən mühüm formalarından biri); $m \ddot{e} s a m \ddot{e} l i \ddot{s} \ddot{u} \ddot{s} \ddot{e}$ – amorf kremnezemin xüsusi forması.

Kremnezmlərdə iondəyişmənin mexanizmi, yəni səthdəki $\equiv Si-OH$ qruplarının protonu ilə kationun əvəz olunması kifayət qədər rahat izah olunur. Belə ki, metal ionlarının kremnezemin səthinə hərisliyi elektrostatik qüvvələrlə, həmçinin bir neçə əlavə donor-akseptor qarşılıqlı təsirlərlə təyin oluna bilər. Bu nöqtəyə nəzərdən baxdıqda kremnezemin səthində ionların fərqli sorbsiya olunmasının səbəbi belə izah oluna bilər: eyni bir şəraitdə o ionlar daha çox hərislik göstərir ki, səthdəki qruplarda $\equiv Si-O \dots Me^{n+}$ rəbitəsi qismən kovalent xarakterə malik olsun. Qeyd etmək lazımdır ki, kremnezemin hidroksid məhlulu ilə işlənilməklə alınmış kation forması kifayət qədər çox tətbiq olunur. Belə ki, kremnezemin H-forması ilə müqayisədə onlar yüksək sorbsiya tutumu və seçiciliyə malikdirlər.

Kremnezmlərdə kimyəvi xassəcə yaxın olan elementləri, məsələn, sirkonium və hafniumu ayırırlar. Hafniumun böyük radiusa və kiçik ion-

laşma potensialına malik olması nəticəsində onun kompleksmələgətmə qabiliyyəti zəif ifadə olunur. Bu 10 M HCl mühitindən hafniumun neytral komplekslər şəklində sorbsiyasına imkan verir, bu şəraitdə sirkonium əsasən anion komplekslər şəklində olur və onun sorbsiyası əhəmiyyətli dərəcədə az baş verir.

Kremnezemlərin radiasiyaya qarşı yüksək davamlılığı onların sərt radiasiya şəraitində radiokimyə sənayesinin tullantılarından radioaktiv elementlərin ayrılması və qatılaşdırılması üçün uzun müddət istifadə olunmasına, təmiz nuklidlərin (məsələn ^{95}Zr və ^{95}Nb) ayrılması və alınmasına, həmçinin müxtəlif oksidləşmə dərəcəli individual formaların (məsələn, Pa(IV) və Pa(V) , Pu(IV) və Pu(VI) və s.) alınmasına imkan verir.

Kremnezemlər havadan üzvi qarışıqların udulması üçün istifadə olunur; onlar sulu məhlullardan polyar molekulları çox aktiv sorbsiya edirlər.

Üzvi birləşmə molekulları ilə kimyəvi modifikasiya olunmuş (aşılanmış) kremnezemlər (KMK) analitik kimyada, biokimyada geniş tətbiq olunur. KMK-lərin bir neçə üstünlüklərini göstərək: sorbsiya tarazlığının yaranmasının yüksək sürəti (bu karkasın möhkəmliyi və tikilmiş təbəqənin qalınlığının az olması ilə izah olunur), hissəciklərin mexaniki davamlılığı və şişməməsi (bu nümunənin götürülmə müddətini kifayət qədər azaltmağa imkan verir), həlledicilərin kiçik həcmi ilə sorbsiya olunmuş komponentlərin asan və tam desorbsiya olunması.

Alkil qrupları ilə aşılanmış kremnezemlər daha ətraflı öyrənilmişdir və praktikada geniş istifadə olunur. Hansı alkil qrupları kremnezemlərin səthinə tikilir? Uzun alkil zəncirli (adətən C_8 və C_{18}) kremnezemlər daha çox tətbiq olunur. Son zamanlar daha kiçik alkil qrupları C_4 və C_3 tikilmiş kremnezemlərin, xüsusilə bioloji vacib yüksək molekullu birləşmələrin analizi üçün istifadə olunan geniş məsələli kremnezemlərin papulyarlığı artır. Aril qrupları ilə tikilmiş (aşılanmış) kremnezemlər alkil qruplu kremnezemlərə nisbətən çox vaxt yüksək selektivliyə malik olmalarına baxmayaraq az tətbiq olunurlar.

Alkil qruplu kremnezemlərlə sorbsiyanın mexanizmi mürəkkəbdir, qarşılıqlı təsirin əsasən üç forması ayırd edilir: sorbsiya

olunan molekulun tikilmiş təbəqənin xarici səthində adsorbsiyası, tikilmiş təbəqə ilə molekulun absorbsiyası və sorbsiya olunan molekulun silanol qruplarının səthi ilə qarşılıqlı təsiri.

Tərkibində ionogen və kompleksmələğətirici qruplar saxlayan KMK-lərin səthi ilə ionların qarşılıqlı təsiri əsasən iondəyişmə və kompleksmələğəlmə mexanaizmi ilə baş verir.

KMK-lərin tətbiq sahələri çox müxtəlifdir. Hələ 1971-ci ildə okta-desil qrupları ilə tikilmiş kremnezem havadan üzvi maddə buxarlarının götürülməsi üçün tətbiq edilmişdir. KMK-lərin köməyi ilə havanın üzvi sənaye çirkənlərindən təmizlənməsi aparılır.

Alkil qrupları ilə aşılınmış kremnezemlər dəniz və çay sularından üzvi birləşmələrin qatılaştırılması üçün istifadə olunur. Alkil qrupları ilə aşılınmış kremnezemlərin islanmaması və beləliklə onların üzümə qabiliyyətinə malik olması bu sorbentlərin su hövzələrinin səthindəki təbəqədən nümunənin differensial götürülməsi üçün tətbiqinə imkan verir. Belə ki, heksadesiltrişilorsilanla modifikasiya olunmuş siloxrom C-80-in köməyi ilə Yapon dənizində neft məhsulları təbəqəsinin tərkibi öyrənilmişdir. Aparılmış eksperimentlər təsdiq edir ki, alkil qrupları ilə aşılınmış KMK-lər dənizin səthindəki üzvi maddə təbəqələrinin qatılaştırılması üçün uğurla tətbiq oluna bilər və ekstraksiya metoduna nisbətən KMK-lərlə işləmək daha asandır.

Alkil qrupları ilə aşılınmış kremnezemlər həmçinin zərdab və qan plazmalarından, sidikdən, öd kisəsi və müxtəlif orqanların ekstraktlarından müxtəlif sinif bioloji aktiv maddələrin ayrılması üçün son dərəcə effektivlik göstərir. Onlar həmçinin, steroidlərin, peptidlərin, bəzi vitaminlərin, nukleotidlərin, prostaqlandinlərin, şəkərlərin, metabolitlərin sırasının və dərman preparatlarının qatılaştırılması üçün istifadə olunur.

Məhlullardan metal ionlarının ayrılması üçün əsasən kompleksmələğətirici qruplara malik KMK-lərdən istifadə olunur. İminodiasetat, etilendiamintriasetat və hidroksum turşusu, həmçinin, mono- və poliamin qrupları və neokuproin, 1,10-fenontrolin, dietilditiokarbaminat, formazanlar və s. kimi üzvi reagentlərlə aşılınmış sorbentlər effektiv sorbentlərdir. Platin ailəsi metalları Pd(II), Pt(IV), Ru(IV), Ir(III) və qızıl durulaştırılmış xlorid turşusu məhlullarından tərkibində mono- və poliamin qrupları saxlayan KMK-lərin köməyi ilə yüksək effektivliklə sorbsiya olunurlar.

Kompleksəmələgətirici qruplarla aşılanmış kremnezəmlər dəniz sularından metal ionlarının ayrılması üçün tətbiq olunur. Məsələn, etilendiaminli və iminodiasetatlı sorbentlərlə dəniz sularından uranın selektiv və Cu(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) ionlarının qrup halında ayrılması həyata keirilmişdir.

7.6.5. Qeyri-üzvi sorbentlər

Verilmiş xassələrə malik qeyri-üzvi sorbentlərin seçilmə və sintez imkanları praktiki olaraq araşdırılmamışdır. Bu onunla əlaqədardır ki, qeyri-üzvi birləşmələrin bir çox siniflərindən (oksidlər, hidrokisidlər, sulfidlər, fosfatlar, alümosilikatlar, heteropoliturşular və onların duzları, ferrosianidlər və s.) sorbent kimi istifadə etmək olar. Bu zaman birləşmə individual, yəni eyni növ atomlar birləşdirən [Ti(IV), Zr(IV), Sn(IV), Si(IV), Sb(V), Nb(V), Ta(V), Mo(VI), W(VI) və s] və ya təbiətinə görə fərqlənən iki və daha çox atom saxlayan qarışıq ola bilər. Qeyri-üzvi sorbentlər amorf, kristallik, şüşəyəbənzər ola bilər. Bu sorbentlərin praktiki istifadəsi hər şeydən öncə onların yüksək selektivliyi ilə, həmçinin, kimyəvi, termiki və radiasiyaya qarşı davamlılığı ilə əlaqədardır.

Bu sorbentlərlə sorbsiya həm dispersion, həm də elektrostatik qüvvələrlə təyin olunur, həmçinin, iondəyişmə reaksiyaları, ion matrisaları ilə kimyəvi birləşmələrin əmələ gəlməsi və faza çevrilmələri ilə (quruluşun dəyişməsi, yeni fazaların əmələ gəlməsi) müşahidə olunur. Qeyri-üzvi sorbentlər üçün ələk effekti xarakterikdir. Buna görə mütəhərrik əks ionların paylandığı kanal və boşluqlardan keçən əks ionların yükləri və ümumi yük arasında uyğun olaraq sorbsiya olunan ionların yük və konfigurasiyası, ölçüsü, polyarlaşma qabiliyyəti kimi amillər əhəmiyyət kəsb edir.

Bəzi qeyri-üzvi sorbentlərin qiymətli xassəsi onların yüksək selektivliyidir. Belə ki, Mn(IV), Ti(IV) və Nb(V)-un oksihidratları əsasında litiumun selektiv sorbsiyası üçün sorbentlər sintez edilmişdir. Bu sorbentlərin selektivliyi ona görə yüksək olur ki, qələvi və qələvi-torpaq

metallarının qatılığı doymuş məhlula çatana qədər litium ionunun sorbsiyasına mane olmur. Mürəkkəb tərkibli sənaye məhlullarından, dəniz sularından keçid metalları ionlarının (gümüş, qızıl, rutenium, osmium, uran, molibden, volfram məhlulları) seçici ayrılması üçün müəyyən qədər qeyri-üzvi sorbentlər təklif edilmişdir. Qeyri-üzvi sorbentlərin kimyəvi, termiki və radiasion davamlılığı çirkab sularından toksiki elementləri kənarlaşdırmaq, yüksək radioaktiv maddələri ayırmaq və qatılaşıdırmaq, qida məhsullarından, qandan və başqa bioloji mayelərdən radioaktiv və toksiki maddələrin çıxarılması üçün istifadə etməyə imkan verir. Bu sorbentlərdən istifadə etməklə əridilmiş duzlar mühitində, hidrotermal şəraitdə sorbsiyanı həyata keçirmək olar.

7.7. Elektrokimyəvi ayırma metodları

Elektrolitik ayırma və sementasiya (sementləmə). Daha geniş yayılmış metod elektroayırmaadır. Bu zaman ayrılan və ya qatılaşıdırılan maddə bərk elektrodlar üzərində element halında, yaxud da hər hansı bir birləşmə şəklində ayrılır. *Elektrolitik ayırma (elektroliz)* sabit (nəzarət olunan) potensiallı elektrik cərəyanı ilə maddənin çökməsinə əsaslanır. Metalların katodda çökmə variantı daha geniş yayılmışdır; anodda çökmə (məsələn, PbO₂-oksid şəklində) az istifadə olunur. Elektrodların materialı karbon (qrafit, şüşə kömür), platin, gümüş, mis, volfram, platinin iridiumla ərintilərindən ola bilər.

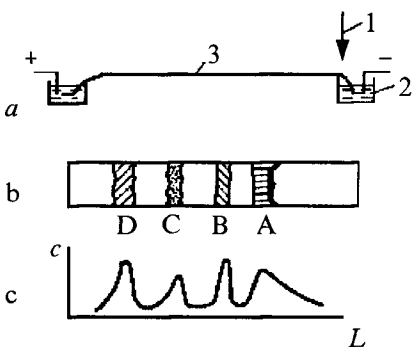
Çox vaxt ayırma civə mikrokatodda aparılır. Ayrılan birləşmənin tərkibi elektroayırmanın şəraitindən, komponentlərin xassələrindən və elektrodun materialından asılıdır. Məsələn, 5 – 40 mV potensialda, qrafit elektrodada bəzi elementlər element halında (Ag, Bi, Cd, Cu, Pb), bir qismi oksidlər (Co, Cr, Fe, Mn), hidrok-sidlər və ya elementlərin ərintiləri (Ba, Ca, Mg, Mo, Ti, V) şəklində ayrılırlar. Əgər katod platindən olarsa, onda Ni, Ag, Bi, Cd, Co, Pb, Tl metalları, anod platindən hazırlanarsa, onda Co, Pb, Tl, Ni oksidləri ayrılır.

Metodun müxtəlif variantları mövcuddur. Onlardan biri uyğun olaraq mühiti, məhlulun tərkibi və potensialı seçməklə la-

zım olan komponentin selektiv ayrılmasıdır; digəri potensialı geniş intervalda dəyişməklə, komponentlər qrupunu ayırmaq, sonra isə selektiv metodlarla onların miqdarını təyin etməkdir. Atom-absorbsion və atom-emission spektroskopiyaya, rentgenofluoresent analiz daha geniş yayılmışdır. Belə ki, As, Cd, Fe, Hg, Ni, Pb, Sr və Zn metallarını elektroçökdürmə ilə qatılaşırdıqdan sonra bu elementləri $n \cdot 10^{-7}\%$ təyin olunma sərhəddi ilə rentgenofluoresent metodla təyin etmək olar.

Təyin olunan komponentin elektrokimyəvi aktiv olmayan maddələrdən (NaCl, AlCl₃ və s.) və ya katodda ayrılmaq qabiliyyətinə malik olmayan maddələrdən (üzvi birləşmə) ayrıldığı halda tam ayırmaya nail olmaq olar.

Qatılaşıdırma zamanı mikrokomponentlərin elektrolitik ayrılma variantı daha əlverişlidir, nəinki matrisa komponentlərinin ayrılması. Bu şəraitdə matrisaların ayrılması zamanı mikrokomponentlərin mexaniki tutulma hesabına, həmçinin bərk məhlulların və intermetallik birləşmələrin əmələ gəlməsi hesabına nail olmaq olur, bəzən isə mikrokomponentlərin qismən ayrılması ilə



Şəkil 7.12. Kağız üzərində elektroforetik ayırma:

- a – elektroforez üçün qurğu (1-start; 2 – bufer məhlul; 3 – kağız zolağı);
 b – doldurucu zolaq (A, B, C, D – ayrılacaq maddələrin zolağı);
 c – miqdarı qiymətləndirmə əyrisi

kifayətlənirlər. Bu halda elektrolizin seçilmiş zaman intervalında mikrokomponentin ayrılma dərəcəsi onun məhluldakı qatılığından asılı olmamalıdır. Praktikada bu şərtə çox vaxt əməl olunmur. Belə ki, elektroliz zamanı nazik kömür disk üzərində Co, Cr, Fe, Mn-ın oksidlər şəklində, həmçinin Ba, Ca, Mg, Mo, Ti-nın oksidlər, hidrokidlər və ərintilər şəklində ayrılma dərəcəsi onların miqdarının $1 \cdot 10^{-7}$ -dən $1 \cdot 10^{-5}$ q-a qədər dəyişməsi zamanı 2 – 5 dəfə azalır.

İnversion voltamperomet-

riyada daha geniş yayılmış elektrolitik ayrılma bir çox hallarda elektroanalitik kimyanın inversion metodlarının ayrılmaz mərhələsini təşkil edir. Bəzən inversion elektroanalitik metodlarda analizin əvvəlcədən elektroayırılma mərhələsi civə və ya bərk elektrodların səthində ayrılmış konsentratın növbəti elektrokimyəvi çevrilməsi ilə əlaqədar olur. Təyinat elektrodun səthində əvvəlcədən ayrılmış maddənin həll olması ilə bağlı olur (nəticələnir). Belə ki, stasionar elektrod səthində təyin olunan maddənin qatılığı onun ilkin məhluldakı qatılığından bir neçə dəfə böyük, həllolma zamanı yaranan cərəyan qatılaşdırmaya qədərki maksimal cərəyandan kifayət qədər böyük olur. Bu metodla maddələrin $10^{-7} - 10^{-8}$ M qatılıq intervalında təyininə nail olmaq olur.

Elektroayırmanı təkcə matrisaların və ya qarışıqların ayrılması zamanı yox, həm də elektrokimyəvi aktiv matrisaların həll olması zamanı həyata keçirtmək olar.

Sementasiya metodu (daxili elektroliz) elektromənfi metalların amalqamalarının və ya kifayət qədər mənfi potensiallı metalların (alüminium, sink, maqnezium) səthində komponentlərin (adətən kiçik miqdarlarının) reduksiyasından ibarətdir. Sementasiya (səmentləmə) zamanı eyni vaxtda iki proses baş verir: katod (komponentin ayrılması) və anod (səmentləşdirici metalın həll olması). Nümunə kimi səmentləşdirici metalların (Al, Mg, Zn) səthində sudan mikroelementlərin ayrılmasını göstərmək olar. Bu zaman sadə emission spektr alınır və mikroelementlərin bilavasitə konsentratda atom-emission təyini asanlıqla həyata keçirmək olur.

Elektroforez. Bu metod müxtəlif yüklü, formalı və ölçülü hissəciklərin elektrik sahəsində hərəkət sürətinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Hərəkət sürəti v yükdən, sahənin gərginliyindən və hissəciyin radiusundan asılıdır:

$$v = zH/6\pi r\eta,$$

burada, η - mühitin özlülüyüdür.

Məhlullar üçün hissəciklərin effektiv radiusu a_i ($a_i = r + l$, l - hidrat təbəqəsinin qalınlığıdır) və ion atmosferi nəticəsində ionun yükündən kiçik olan effektiv yükdən z' istifadə etmək lazımdır.

Hissəciklərin hərəkət sürəti *mütəhərrikliklə*, yəni $1V/cm$ gərginlikli elektrik sahəsinin təsiri ilə bir saniyə ərzində hissəciyin keçdiyi məsafə ilə xarakterizə olunur.

Elektroforezin iki variantını fərqləndirirlər: frontal (sadə) və zona (doldurucularda). Birinci halda ayrılacaq komponentlər saxlayan məhlulun kiçik həcmi elektrolit məhlulu olan trubkaya yerləşdirilir. İkinci halda hərəkət (yerdəyişmə) stabilizədirici mühitdə (hansı ki, elektrik sahəsi qoşulduqdan sonra hissəciklər yerindəcə hərəkətlərini dayandırır) baş verir (şəkil 7.12).

Hissəciklərin hərəkət sürətinə məhlulun tərkibi güclü, selektivliyi artırmaq üçün istifadə olunan pH isə qismən təsir edir. Biokimyəvi analiz (zülalların, nuklein turşularının, fermentlərin, alkaloidlərin ayrılması) elektroforezin əsas tətbiq sahəsidir.

Metodun müasir variantı – kapilyarda elektroforez 80-ci illərin əvvəllərindən geniş inkişaf etdirilmişdir. Bu ayırıcı kapilyarın daxili diametrinin əhəmiyyətli dərəcədə kiçildilməsi (50 – 100 mkm-ə qədər) və komponentlərin bir neçə kapilyarda spektrofotometrik dedektəsinə keçidlə əlaqədar olmuşdur. Metodun əsas üstünlüklərindən aşağıdakıları qeyd etmək lazımdır: mayenin kapilyarda təzyiqin təsiri altında parabolik profilli hərəkətindən fərqli olaraq müstəvi profilli hərəkəti nəticəsində yüksək effektivliyi; cihaz təchizatının sadəliyi – ayırmanı yüksək gərginlik mənbəyindən istifadə etmədən (15 – 30 kV) kapilyarda və spektrofotometrik detektorda aparmaq olar.

Kapilyarda elektroforez metodu daim təkmilləşdirilir. Eyni elektroforetik mütəhərriklikli neytral molekulların, ionların ayrılma metodları təklif edilmişdir. Təyinatın həssaslığını artırmaq üçün detektətmənin digər üsullarından istifadə olunur: fluoresent, elektrokimyəvi, kütlə spektrometriyası.

7.8. Buxarlandırma metodları

Distillə. Distillə metodları maddələrin uçuculuğunun müxtəlifliyinə əsaslanır. Maddə maye haldan qazabənzər hala keçir, sonra isə yenidən maye və ya bəzən bərk faza əmələ gətirməklə kondensləşir.

İdeal çoxkomponentli sistemlər üçün i -ninci komponentin parsial təzyiqinin təmiz komponentin doymuş buxar təzyiqindən P_i^0 və maye fazada x_i komponentinin mol payından asılılığı Raul qanunu ilə ifadə olunur:

$$p_i = P_i^0 x_i \quad (7.21)$$

Çoxkomponentli maye sistemin üzərindəki buxar təzyiqi bütün komponentlərin parsial təzyiqlərinin cəmindən ibarətdir:

$$p = \sum_1^n x_i P_i^0$$

Tutaq ki, müxtəlif qaynama temperaturlarına malik olan A və B maddələrinin qarışığı qızdırılır. Qaz (buxar) faza daha uçucu A komponenti ilə zənginləşir. Hər iki fazada komponentlərin mol payı aşağıdakı ifadə ilə əlaqədardır

$$\frac{y_A}{y_B} = \alpha \frac{x_A}{x_B}, \quad (7.22)$$

burada, y_A və y_B – qaz fazada mol hissələri; α – əmsaldır (*nisbi uçuculuq*). Uğurlu ayırma üçün $\alpha \gg 1$ olmalıdır. Nəzərə alsaq ki, $x_B = 1 - x_A$ və $y_B = 1 - y_A$, onda aşağıdakı ifadəni alarıq

$$\frac{y_A}{1 - y_A} = \alpha \frac{x_A}{1 - x_A}.$$

Beləliklə, nisbi uçuculuğun artması zamanı buxar faza daha uçucu komponentlə zənginləşir. α -kəmiyyətinin tərsi paylanma əmsalidir

$$D = \frac{1}{\alpha} = \left(\frac{x}{1-x} \right) \bigg/ \left(\frac{y}{1-y} \right).$$

Əgər distillə makrokomponeinti kənarlaşdırmaq üçün istifadə olunarsa, onda maye fazada mikrokomponent qatılışır. Onda belə hesab etmək olar ki, mikrokomponentin paylanma əmsalı qarışıqın tərkibindən asılı deyil və verilmiş temperaturda $D = x/y$ kəmiyyəti sabitdir. Bu sadələşmə o halda doğrudur ki, mikrokomponentin miqdarı makrokomponeentin miqdarından bir neçə dəfə az olsun və beləliklə, $x \ll 1$ və $y \ll 1$.

(7.21) və (7.22) ifadələrinin müqayisəsindən görünür ki, ideal sistem üçün

$$\alpha = \frac{P_A^0}{P_B^0}. \quad (7.23)$$

Doymuş buxarın təzyiqini Klauzis-Klapeyron tənliyi ilə qiymətləndirmək olar:

$$\frac{dp}{dT_{1/2}} = \frac{\Delta H_{1/2}}{T_{1/2}(V_2 - V_1)}, \quad (7.24)$$

burada, $\Delta H_{1/2}$ – 1 fazasının 2 fazasına keçidinin molyar entalpiyası; $T_{1/2}$ – keçidin temperaturu; V_1 və V_2 – 1 və 2 fazalarının molyar həcməlidir.

(7.23) və (7.24) tənlikləri α -nın $T_{qay,A}$ və $T_{qay,B}$ -nin funksiyası kimi təxmini ifadə olunmasına imkan verir:

$$\lg \alpha = 8,9 \frac{T_{qay,B} - T_{qay,A}}{T_{qay,B} + T_{qay,A}}. \quad (7.25)$$

(7.25) tənliyi yalnız kimyəvi oxşar mayelər üçün doğrudur. İdeal qarışıqlar distillə ilə tam ayrıla bilər, real qarışıqlardan daha uçucu komponentin ayrılması bəzən tərkibini dəyişmədən qovulan azeotrop qarışıqlar alınana qədər baş verir. Məsələn, tərkibində 99% (mol payı) etanol saxlayan etanol – su sistemində distillə tərkibində 89% (mol payı)

etanol saxlayan azeotrop qarışıq alınana qədər baş verir. Praktikada azeotrop qarışıq çox vaxt əmələ gəlmir, lakin bu o qədər də nadir hal deyil ki, onun əmələ gəlməsini tam nəzərə almamaq olsun.

Qaynama temperaturlarında böyük fərq olduqda maddələrin ayrılması üçün distillə kifayət qədər sadədir: məsələn, arsen, osmium və ruteniumu $AsCl_3$ və ya $AsBr_3$, OsO_4 və RuO_4 şəklində bir çox ionlardan ayırmaq olar. Birmərhələli distillədə bir çox nümunələr üzvi maddələrin identifikasiyası ilə bağlıdır. Sistem çoxlu sayda yaxın qaynama temperaturu komponentlərdən ibarət olduqda çoxmərhələli ayırmaya, yəni doldurulmuş boşqablar da və ya pilyonkalı kalonlarda həyata keçirilən rektifikasiyadan istifadə olunur. Rektifikasiya kalonunda fraksiyalı distillənin prinsipi kondensatın rektifikasiya kalonuna qayıdan hissəsi ilə yuxarı qalxan buxar arasında intensiv dəyişmənin baş verməsidir. Bu zaman buxar daha uçucu komponentlə zənginləşir. Distillə kalonkasının effektivliyi nəzəri boşqabların sayı ilə xarakterizə olunur. Təyinatə görə nəzəri boşqab maye və buxar arasında tam termodinamiki tarazlığın yarandığı vahid kalonkaya uyğun gəlir.

Nəzəri boşqabların sayını aşağıdakı tənliklə hesablamaq olar

$$\frac{y_n}{1 - y_n} = \alpha^{n+1} \frac{x_1}{1 - x_1}, \quad (7.26)$$

burada, x_1 – başlanğıc mayədə komponentin mol payı; y_n – distillatda komponentin mol payıdır.

(7.26) tənliyi əgər α tərkibdən asılı deyilsə, nəzəri boşqabların sayı n olan kalonkada distillə üçün doğrudur. Qüvvətüstü kəmiyyətin n deyil $(n+1)$ olması kalonkada sıfır nəzəri boşqabının nəzərə alınması ilə əlaqədardır.

Nümunə. Əgər başlanğıc qarışıqda xlorbenzol və brombenzolun nisbəti 40:60 (mol nisbəti) olarsa, kalonkanın yuxarı hissəsində tərkibində 99,9% xlorbenzol saxlayan buxar almaq üçün lazım olan nəzəri boşqabların sayını hesablayaq. Xlorbenzol və brombenzolun qaynama temperaturları uyğun olaraq $132^\circ C$ və $156^\circ C$ -dir.

(7.25) tənliyindən alarıq ki,

$$\lg \alpha = 8,9 \frac{429 - 405}{429 + 405} = 0,256, \quad \alpha = 1,8.$$

$y_n = 0,999$ və $x_s = 0,40$, onda (7.26) tənliyindən

$$(n + 1) \lg 1,8 = \lg \frac{0,999(1 - 0,40)}{0,001 \cdot 40}, \quad n = 11,4 \text{ boşqab.}$$

Aşağı termiki davamlılığa malik maddələrin distilləsi təzyiqin azaldılması ilə aparılır, bu zaman məhlulun qaynama temperaturu aşağı düşür. Əgər maddə 1,3 – 1,8 kPa və daha kiçik təzyiqdə ayrılırsa, belə proses *molekulyar distillə* və ya *yüksək vakuumda distillə* adlanır. Molekulyar distillə zamanı buxarlanma və kondensləşmə səthləri ayrılacaq maddələrin molekulları arasındakı boşluğun ölçüsündən (20 – 30 mm) kiçik məsafədə yerləşmişdir.

Qovma. Sadə qovma (buxarlandırma) birmərhələli ayırma və qatılaşdırma prosesidir. Buxarlandırma zamanı hazır uçucu birləşmə formasında olan maddə kənarlaşdırılır (ayrılır). Bu makrokomponentlər (matrisaların qovulması) və mikrokomponentlər ola bilər, axırıncıların qovulması daha az tətbiq olunur. Matrisaların buxarlandırılmasından uçucu halogenidlərin ($AsCl_3$, PCl_3 , $SbCl_5$, $TiCl_4$ və s.) analizi zamanı, üzvi həlledicilərdə və başqa uçucu üzvi maddələrdə elementlər qarışığının təyini zamanı istifadə olunur. Matrisanın qovulması zamanı mikrokomponentlərin qaz fazası ilə nümunənin mexaniki itkisi (oğurlanması), mikrokomponentlərin asan uçucu formalarının buxarlanması və buxarlandırma zamanı istifadə olunan qabların səthində sorbsiyası hesabına itki ilə müşahidə oluna bilər.

Buxarlandırmanı müxtəlif üsullarla aparmaq olar, məsələn, zəif (su hamamının köməyi ilə) və ya güclü (infraqırmızı lampaların təsiri altında) qızdırmaqla. İQ-lampalarda buxarlandırma zamanı adətən itki az olur. Su hamamında buxarlandırma zamanı itki bəzən 50 – 70%-ə çatır.

Buxarlandırmanın çoxşəkilliliyi – dondurulmuş halda vakuum altında qurutma (*liofil qurutma*). Bu metod müəyyən üstünlüklərə malikdir, o analiz zamanı asan uçucu maddələrin

(məsələn, suyun) itkisini azaltmağa imkan verir.

Əvvəlcədən kimyəvi çevrilmə etməklə, yəni makro- və ya mikrokomponenti kimyəvi reaksiya nəticəsində asan uçucu birləşməyə çevirdikdən sonra qovma geniş yayılmışdır. Bu metodlardan biri üzvi və bioloji nümunələrin yandırılmasıdır (*quru və yaş minerallaşdırma*) (bax. fəsil 2). Bu metod element üzvi analizdə geniş istifadə olunur. Məsələn, hava və ya oksigenlə əlaqədə olduqda nümunələrin oksidləşməsi baş verir və uçucu birləşmələr əmələ gəlir (CO, CO₂, N₂, SO₂, SO₃, H₂O). Yandırma prosesləri müxtəlif konstruksiyalı trubkalı sobalarda həyata keçirilir. Uçucu komponentlər adsorbsion sistemin köməyi ilə tutulur və təyin edilir.

Quru minerallaşdırma metodunun bir çox çatışmamazlıqları var: uçucu komponentlərin itkisi ola bilər, uçucu olmayanlar isə qaz fazada aerozollar əmələ gətirməklə itkiyə səbəb ola bilər. İtkinin qarşısını almaq üçün minerallaşdırmanı oksigen atmosferində avtoklavlarda aparırlar. Quru minerallaşdırma üçün aşağı temperaturlu oksigen plazmasından istifadə etmək olar.

Yaş minerallaşdırma zamanı asanuçucu komponentlərin itkisi adətən az olur. Maddələri məhlula keçirtmək üçün qatı turşular və onların qarışığı, turşu və qələvi mühitində müxtəlif oksidləşdiricilər (H₂O₂, KClO₃, KMnO₄) tətbiq olunur. Çətin həllolan maddələri tam və tez həll etmək üçün yüksək temperaturlu və təzyiqli avtoklavlardan istifadə edirlər.

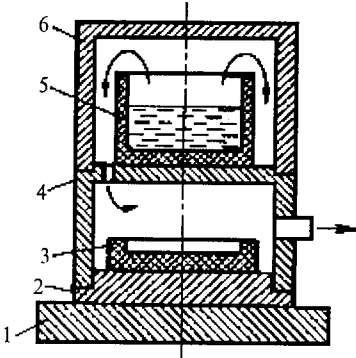
Makro- və mikrokomponentləri uçucu birləşmələrə çevirmək üçün qazabənzər, maye və bərk maddə tətbiq olunur: F₂, Cl₂, Br₂, HCl, HF, CCl₄, BBr₃, AlCl₃. Cədvəl 7.8-də ayırma və qatılaşdırma üçün əlverişli olan uçucu birləşmələr göstərilmişdir.

C ə d v ə l 7.8. Buxarlandırma ilə elementlərin ayrılması

Elementin buxarlandırılan forması	Buxarlandırılan elementlər
Element	H, Hg, N, halogenlər
Hidridlər	As, Bi, Ge, Pb, Sb, Sc, Sn, Te, S, Cl, Br, J
Ftoridlər	B, Si, Ti, Nb, Ta, V, Mo, W

Xloridlər və oksixloridlər	Al, As, Cr, Ge, Hg, Sb, Sn, Ta, Ti, V, Mo, Zr, Cd, Zn
Bromidlər	As, Hg, Bi, Sb, Se, Sn
Yodidlər	As, Sb, Sn, Te
Oksidlər	As, Os, Ru, Re, Se, Te, S, C, H
Metilborat	B

Qovmanı çox vaxt xüsusi cihazlarda aparırlar. Məsələn, makrokomponentləri mineral turşu buxarlarında, qismən haloqenidlər şəklində qovmaq üçün xüsusi qrafit kameradan istifadə edirlər (şəkil 7.13).



Şəkil 7.13. Turşu buxarlarında matrisaları qovmaq üçün cihaz:
1 – elektroqızdırıcı; 2 – dayaq (altlıq); 3 – içərisində nümunə olan puta; 4 – reaksiya kamerası; 5 – içərisində turşu olan puta; 6 – kameranın qapağı

həll olur və buna görə də qovmaqla və ya kristallaşdırmaqla ayırmaq mümkün olmur. Bərk hissəciklərin həcmində diffuzion proseslər çox zəif baş verir, sublimə zamanı tarazlığın yaranması komponentlərin paylanması bircinsliliyindən və hissəciklərin ölçüsündən asılıdır. Buna görə daha yaxşı nəticəni makrokompo-

Asan uçucu birləşmənin alınması və onların təyindən ibarət olan avtomatlaşdırılmış sistemlər daha effektivdir. İnduktiv əlaqələnmiş plazmalı atom-emission spektroskopiya istifadə etməklə hidratəmələgətirici elementlərin təyini üçün avtomatlaşdırılmış metodlar məlumdur.

Qovma (sublimə). Maddənin bərk haldan qazabənzər hala keçməsi və onun yenidən bərk formada (cüzi miqdarda maye faza) çökməsi sublimə adlanır. Bir qayda olaraq sublimə vasitəsilə ayırmadan o halda istifadə olunur ki, ayrılacaq komponentlər çətin əriyir və ya çətin

nentlərin subliməsi zamanı və ya nümunənin incə (dəqiq) xırda-
lanması zamanı əldə etmək olar.

Metodun istifadəsi sublimə oluna bilən matrisaların sayının nisbətən az olması ilə məhdudlaşır. Bundan başqa, metod mikro-
komponentlərin hissəciklərin dərinliyindən səthə zəif (ləng) diffu-
ziyası, həmçinin sorbsion proseslərlə əlaqədar olaraq mürəkkəb-
ləşir.

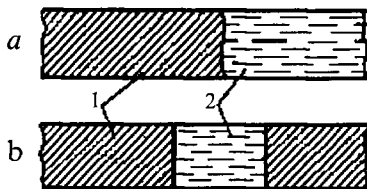
7.9. İstiqamətlənmiş kristallaşma

Məhlulun, ərintinin və ya qazın soyudulması zamanı bərk
fazanın rüseymləri əmələ gələrək kristallaşma baş verir. Kristal-
laşma istiqamətlənməmiş (həcmi) və istiqamətlənmiş ola bilər.
istiqamətləndirilməmiş kristallaşma zamanı kristallar bütün
həcmdə öz-özünə əmələ gəlir. İstiqamətlənmiş kristallaşma zama-
nı proses xarici şəraitə (temperatur, fazaların hərəkət istiqaməti
və s.) nəzarət edilməklə baş verir.

İstiqamətlənmiş kristallaşmanın iki formasını fərqləndirirlər:
istiqamətlənmiş kristallaşma (ve-
rilmiş istiqamətdə) və *zonada*
əritmə (verilmiş istiqamətdə bərk
maddədə maye zonanın qarışdı-
rılması).

İstiqamətlənmiş kristallaşma
zamanı bərk maddə və maye
arasında yalnız bir ayrılma sərhəddi – kristallaşma sərhəddi
əmələ gəlir. Zonada əritmədə iki
sərhəd: kristallaşma sərhəddi və
ərimə sərhəddi (şəkil 7.14).

İstiqamətlənmiş kristallaşma zamanı sərhəddin hərəkəti yu-
xarıdan aşağı, aşağıdan yuxarı və üfüqi istiqamətdə ola bilər.
Müəyyən olunmuş istiqamətdə hərəkət etməklə qarışıqın kompo-
nentləri maye və bərk faza arasında yenidən paylanır. Proses çox-



Şəkil 7.14. İstiqamətlənmiş kris-
tallaşma (a) və zonada əritmə (b):
1 – bərk maddə; 2 – ərinti (maye)

lu sayda təkrar olunur və paylanma qanununa tabe olur. Ayrılmanın effektivliyi paylanma əmsalı ilə müəyyən olunur:

$$D = \frac{c_{\text{bərk}}}{c_{\text{maye}}},$$

burada, $c_{\text{bərk}}$ və c_{maye} – bərk və maye fazalarda komponentin qatılıqlarıdır. Zonada əritmə zamanı materialın bir hissəsi əridilir, həm də ərimə zonası qarışdırılır (bax. şəkil 7.14).

İstiqamətlənmiş kristallaşmanın hər iki formasında maye fazanın mikrokomponentlərlə zənginləşməsi baş verir. Belə ki, zonada əritmə atom-emission metodun köməyi ilə metallik vismutda Ag, Al, B, Co və bundan əlavə 13 mikroqarışığı $10^{-4} - 10^{-5} \%$ təyin olunma sərhəddi ilə təyin etməyə imkan verir. Bu zaman mikrokomponentlərin qatılaşıdırma əmsalları 20 – 30-a bərabər olur.

İstiqamətlənmiş kristallaşma metodu 900 – 1000 °C-dən aşağı temperaturda əriyən qələvi və qələvi-torpaq metallarının halogenidlərinin analizi zamanı uğurla tətbiq olunur. Məsələn, yuxarıdan aşağıya doğru şaquli istiqamətlənmiş kristallaşmadan istifadə etməklə (natrium yodiddə mikroqarışıqları alovlu atom-emissiya metodu ilə təyin etməklə) aşağıdakı təyin olunma sərhədlərinə nail olmuşlar (%): Li – $1 \cdot 10^{-5}$; K – $3 \cdot 10^{-6}$; Rb – $2 \cdot 10^{-6}$; Cs – $2 \cdot 10^{-6}$.

7.10. Ayırma və qatılaşıdırmanın digər metodları

Diffuzion metodlar. Bu metodlar qazabənzər və maye halında olan maddələrin ayrılması üçün istifadə olunur. Qazabənzər və maye halında olan maddə molekulları fasiləsiz, nizamsız hərəkətdə olurlar. Qaz hissəciklərinin orta kinetik enerjisi onların orta sürəti (v) və molekul kütləsi (M) ilə əlaqədardır:

$$E = \frac{1}{2} Mv^2 = \frac{3}{2} kT,$$

burada, k – Bolsman sabitidir.

Eyni bir temperaturda bütün hissəciklərin orta kinetik enerjisi bərabərdir, beləliklə, iki müxtəlif qaz üçün

$$\frac{v_1}{v_2} = \frac{\sqrt{M_2}}{\sqrt{M_1}}. \quad (7.27)$$

Buna görə qazlar qarışığının təzyiq və qatılıq gradientinin təsiri altında məsaməli maddədən keçməsi zamanı müxtəlif molekul kütləli hissəciklərin ayrılması baş verir (uyğun olaraq *transfuziya* və *diffuziya* metodları).

Həmçinin temperatur gradienti əsasında da ayırma mümkündür (*termodiffuziya*). Ağır molekularda molekulaların hərəkət miqdarı Mv böyükdür. Temperaturun artması ilə ağır və yüngül molekulalar üçün Mv kəmiyyətinin qiymətlər fərqi artır. Buna görə ağır molekulalar daha aşağı temperatur istiqamətində yerini dəyişir, sonra istiqamətini və hərəkət sürətini saxlayır. Bu qanunauyğunluq həmçinin maye molekulaları üçün də ödənilir. Termodiffuziya metodu ilə tək-cə müxtəlif kütləli yox, həm də müxtəlif formalı hissəcikləri ayırmaq olar. Buna görə onu əsasən üzvi birləşmələrin izomerlərinin və izotopların ayrılması üçün istifadə edirlər.

Filtrləmə. Maye və ya qazlarda olan bərk hissəciklər məsaməli mühitdən keçirilərkən tutulur. Bu zaman filtrin materialını seçməklə aeroxollardan və kolloid məhlullardan çox kiçik hissəcikləri ayırmaq olar, gel-filtrləmədən (bax. bölmə 8) istifadə zamanı isə hətta molekulaları onların ölçülərinə görə ayırmaq olar.

Filtrlərin materialları müxtəlifdir. Onlar kağız, qrafit, məsaməli şüşə, kvarts, şüşə lif, sintetik materiallar ola bilər. Kimyəvi reaksiyaların baş verdiyi materiallar da mövcuddur. Məsələn, otaqların havasında civənin təyini zamanı onu yod hopdurulmuş şüşə lifli kağız filtrlərdə qatılaşıdırırlar. Bundan sonra filtrdə yığılmış təyin olunacaq komponentlərin təyini üçün müxtəlif üsullardan istifadə edirlər. Məsələn, filtrin materialı kağızdırsa, onu közərtmək və sonra atom-emission spektroskopiyaya metodu ilə elementləri təyin etmək olar.

Sedimentasiya və ultrasentrifugaləşdırma. Sedimentasiya ağırlıq qüvvəsinin təsiri altında kobud dispersli hissəciklərin çökməsinə əsaslanır. Daha mütəhərrik (hərəkəti) kiçik ölçülü hissəcikləri çökdürmək üçün daha yüksək sürətləndirmə lazımdır. Bu halda sedimentasiya üçün sürətləndirmə aşağıdakı tənliklə izah olunur

$$b = q(1,117n^2r),$$

burada, q – ağırlıq qüvvəsinin sürətləndirməsi; n – ultrasentrifuqanın dövrlərinin sayı; r – hissəciklərin radiusudur.

Sedimentasiya metodu kolloid halında və suspenziya şəklində olan maddələrin ayrılması üçün istifadə olunur.

Dializ. Bu metod hissəciklərin membrandan keçmə sürətinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Əgər ayrılacaq maddə ionlardırsa, onda elektrodializdən (gərginliyin verilməsi ilə dializ) istifadə etmək olar. Müxtəlif molekullu kütləli iki maddənin dializ sürəti analogi olaraq eyni formalı hissəciklər üçün doğru olan (7.27) tənliyinə tabe olur. Bu sferik simmetrik hissəciklər üçün daha ciddi ödənilir. Tədqiq olunan maddənin dializ sürətlərini müqayisə etməklə, naməlum maddənin molekullu kütləsini hesablamaq olar.

Dializ metodunun tətbiqinin vacib sahələrindən biri də zülallardan duzların və kiçikmolekullu qarışıqların kənarlaşdırılmasıdır.

Pirometallurgiya metodları. Bu metod analitik kimyaya pirometallurgiya sənayesindən gəlməsinə baxmayaraq onlardan bəziləri analitik kimyada uzun müddətdir uğurla istifadə olunur. Əhəmiyyətini itirməyən qədim metodlardan biri - *sınaq şüşəsində əritmədir*.

Sınaq şüşəsində əritmədə əridilmiş qurğuşun və ya digər kollektorların (Ag, Cu, Ni, Sn və s.) nəcib metalları həll etmək (asanəriyən və havanın oksigeni ilə tez oksidləşən ərintinin alınması ilə nəticələnən) xassəsindən istifadə olunur. Nümunə oksidləşdirici (şora, sülügən, qlət) və ya reduksiyaedici (kağız, kömür, un, şəkər və s.), flyus və kollektorla qarışdırılır, əridilir və alınmış ərinti oksidləşdirici mühitində yandırılır. Flyus kimi kvarts, xırdalanmış şüşə, $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, Na_2CO_3 və s. istifadə olunur.

Sınaq şüşəsində əritmə nəcib metalların qatılaşdırılmasının əsas metodudur. Qravimetrik, atom-əbsorbsion, atom-emission, neytronaktivləşmə metodları ilə birlikdə sınaq şüşəsində əritmədən ən müxtəlif obyektlərdə analiz üçün geniş istifadə olunur. Məsələn, metod mineralarda, əlvan metallurgiya məhsullarında qızılın təyini üçün, kvarts filizlərinin, şlakların, mis, pirit və sink konsentratların, arsenli məhsulların və s. analizi üçün tətbiq olunur.

Suallar

1. Paylanma əmsalından asılı olan amilləri sadalayın.
2. Göstərilən parametrlərdən hansı (qatılıq, məhlulun pH-ı, pərdələyici maddə, temperatur) paylanma əmsalının qiymətinə təsir edir?
3. Ayrılma əmsalının və paylanma əmsalının hansı qiymətlərində maddələrin miqdarı ayrılmasına nail olmaq olar?
4. Paylanma əmsalları $D_A = 10^3$ və $D_B = 10^{-1}$ olarsa, A və B maddələrinin miqdarı ayrılmasına nail olmaq olarmı?
5. Maddənin maye fazadan üzvi fazaya keçməsi üçün hansı şəraiti yaratmaq lazımdır?
6. Paylanma sabiti və əmsalı arasındakı fərqi göstərin.
7. Hissəciklərin hansı tipi üçün paylanma sabiti və əmsalı adətən bərabər olur?
8. Maddənin ayrılma dərəcəsi hansı amillərdən asılıdır?
9. Tarazlığın hansı tipi üçün ekstraksiya sabiti tətbiq olunur?
10. Skandium və sirkoniumun xlorid komplekslərinin ekstraksiyası üçün hansı ekstragentlərdən istifadə olunur?
11. Koordinasion-doymuş və koordinasion-doymamış daxili kompleks birləşmələrin ekstraksiyası üçün hansı həlledicilərdən istifadə olunur?
12. H_nMX_{m+n} tipli kompleks turşuların ekstraksiyası üçün göstərilən üzvi həlledicilərdən (benzol, xloroform, dietil efiri, metilzobutilketon) hansından istifadə etmək lazımdır?
13. Ekstraksiya ilə 100,0 ml sulu məhluldan həll olmuş maddənin 95% ayrılmasını təmin etmək üçün minimal paylanma əmsalı nə qədər olmalıdır: 1) iki porsiya – 25,0 ml-lik; 2) beş porsiya – 10,0 ml-lik?
14. Əgər məhlulun pH-ı 5-ə bərabər; $c_{Al} = c_{Mg} = 0,01 M$, $pK_a = 9,8 (HOx)$ olarsa, alüminium və maqneziumun 8- oksidinlə çökdürülməsi zamanı ayrılma əmsalını hesablayın.
15. Mikrokomponentlərin birgə çökdürülməsi zamanı amorf çöküntünün kristallik çöküntüdən üstünlüyünü izah edin.
16. Mikrokomponentlərin birgə çökdürülməsi zamanı üzvi kollektorlar hansı üstünlüyə malikdir?
17. Xelatəmələgətirici sorbentlərin iondəyişdiricilərdən üstünlüyünü izah edin.
18. Maddə və sorbent arasında hansı qarşılıqlı təsir formaları möv-

cuddur?

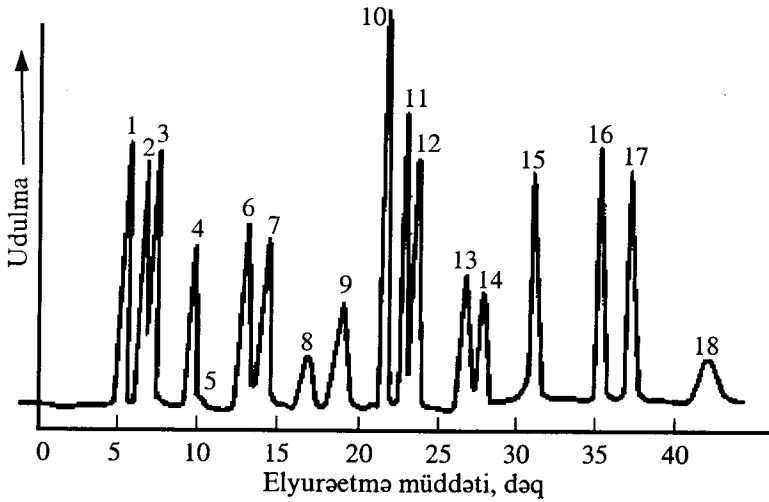
19. Hansı şəraitdə maddələrin tam elektrolitik ayrılmasına nail olmaq olar?
20. Hansı şəraitdə distillə aşağı termiki davamlılığa malik maddələrin tam ayrılmasını təmin edir?
21. Distillə və qovma arasındakı fərqi göstərin.
22. İstiqamətlənmiş kristallaşma və zonada əritmə arasındakı fərqi göstərin.

Fəsil 8. Xromatoqrafik metodlar

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

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

Analiz olunan qarışıqın komponentləri hərəkətli faza ilə birlikdə stasionar faza boyunca hərəkət edir. Adətən axıncını *kalonka* adlanan şüşə (və ya metallik) trubkada yerləşdirirlər. Sorbentin səthi ilə qarşılıqlı təsirin gücündən asılı olaraq (adsorbsiya və ya hər hansı bir digər mexanizm hesabına) komponentlər kalonka boyunca müxtəlif sürətlə yerlərini dəyişir. Komponentlər-



Şəkil 8.1. Zülalların hidrolizi məhsullarının tərkibinə daxil olan amin turşularının süni qarışığının xromatoqramması:

1 – asparqin turşusu; 2 – treonin; 3 – serin; 4 – qlutamin turşusu; 5 – prolin; 6 – qlisin; 7 – alanin; 8 – sistin; 9 – valin; 10 – metionin; 11 – izoleysin; 12 – leysin; 13 – tirazin; 14 – fenilalanin; 15 – qistidin; 16 – lizin; 17 – ammoniyak; 18 – arqinin (kalonkanın diametri 1,75 mm; iondəyişdirici – durrum C-A4 (8 mkm); nümunə – 10 nmol qarışıq; axın sürəti 6–10 ml/saat, təzyiq 83,5 atm.)

dən biri sorbentin xarici təbəqəsində qalır, digəri sorbentlə qarşılıqlı təsir dərəcəsinin kiçik olması ilə əlaqədar olaraq kalonkanın aşağı hissəsində toplanır, bəziləri hərəkətli faza ilə birlikdə kalonkanı tərk edir. Beləliklə, komponentlər ayrılır.

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

Komponentlərin fazalar arasında paylanmasına əsaslanan xromatoqrafiya digər metodlardan fərqli olaraq ayrılan komponentlərin çoxqatlı sorbsiya – desorbsiya aktlarını təmin edən di-

namik metoddur. Belə ki, ayrılma hərəkətli faza axınında baş verir. Statik şəraitdə sorbsiya və ekstraksiya metodları ilə müqayisədə xromatoqrafik metodun yüksək effektivliyi bununla şərtlənir. Buna görə də xromatoqrafik metodla mürəkkəb qarışıqları qısa müddətdə ayırmaq olar, məsələn, amin turşuları və ya nadir torpaq elementlərini (şəkil 8.1).

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

8.1. Xromatoqrafik metodların təsnifatı

Çoxsaylı xromatoqrafik metodların ümumi qəbul edilmiş təsnifatının əsasında aşağıdakı əlamətlər durur: hərəkətli və hərəkətsiz fazaların aqreqat halı, sorbent – sorbat qarşılıqlı təsirinin

mexanizmi, sorbent təbəqəsinin forması (yerinə yetirilmə texnikası), xromatoqraflaşdırmanın məqsədi.

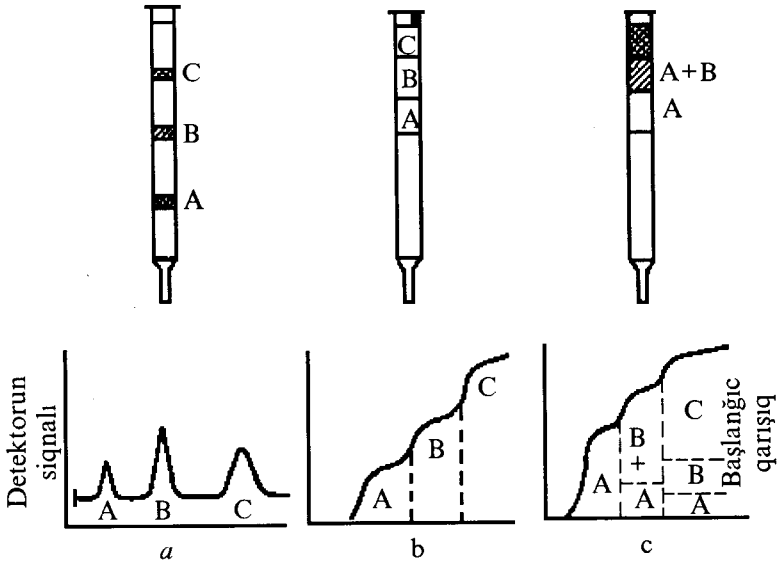
Fazaların a q r e q a t h a l ı n a g ö r ə xromatoqrafiyanı qaz və maye xromatoqrafiyaya ayırırlar. Qaz xromatoqrafiyaya qaz-maye və qaz-bərk, maye xromatoqrafiyaya maye-maye, maye-bərk və maye-gel xromatoqrafiyası daxildir. Metodun adındakı birinci söz hərəkətli fazanın, ikinci söz hərəkətsiz fazanın aqreqat halını xarakterizə edir.

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

Bu növlər ayrılmanın bütün mexanizmlərini əhatə etmir, məsələn, ayrılan maddələrin sorbentlə həllolması müxtəlif olan çöküntülər əmələ gətirməsinə əsaslanan *çökdürücü xromatoqrafiya*, sorbent fazasında və ya səthində müxtəlif davamlılıqlı koordinasiya birləşmələrin əmələ gəlməsinə əsaslanan *adsorbsion-kompleksəmələgətirici xromatoqrafiya* və s. mövcuddur. Qeyd etmək lazımdır ki, mexanizmə görə təsnifat son dərəcə şərtidir: ondan üstünlük təşkil edən mexanizm məlum olduğu halda istifadə edilir; çox vaxt ayrılma prosesi ani olaraq bir neçə mexanizmlə

baş verir.

Yerinə yetirilmə texnikasına görə *kalonkalı* xromatoqrafiyanı – ayırma xüsusi kalonlarda aparılır – və *səthi* xromatoqrafiyanı – ayırma xüsusi kağızlarda (*kağız xromatoqrafiyası*) və ya nazik sorbent təbəqəsində (*nazik təbəqəli xromatoqrafiya*) aparılır – fərqləndirirlər.



Xromatoqraflaşdırmanın məqsədinə görə *analitik* xromatoqrafiyanı (vəsfı və miqdari analiz); *preparativ* xromatoqrafiyanı (maddələri təmiz halda almaq üçün, mikroqarışıqların qatılaşdırılması və kənarlaşdırılması üçün); proseslərin idarə edilməsinin avtomatlaşdırılması üçün *sənaye* (istehsalat) xromatoqrafiyasını (bu zaman məqsədli məhsul kalonkadan ötürücüyə keçir) fərqləndirirlər. Xromatoqrafiya məhlulların, katalitik proseslərin, kimyəvi proseslərin kinetikasının və s. tədqiqi üçün geniş istifadə olunur.

8.2. Xromatoqramın alınma üsulları

Hərəkətsiz faza təbəqəsinə daxil olan hərəkətli faza *elyuent*, kalonkadan çıxan və tərkibində ayrılan komponent saxlayan hərəkətli faza isə *elyuat* adlanır. Elyuatda komponentlərin miqdarı bu və ya digər üsulla təyin edilir. Kalonka boyunca ayrılan maddələrin ayrıca zolaqlar (sahə) şəklində paylanması daxili xromatoqramdır (şəkil 8.2, a). Maddələrin elyuatda paylanmasının qrafiki təsviri (çox vaxt özüyazanın köməyi ilə alınır) xarici xromatoqram və ya sadəcə xromatoqram adlanır.

Xromatoqramın alınma üsuluna görə elyuantlı, sıxışdırıcı və frontal xromatoqrafiyanı fərqləndirirlər.

Elyuantlı (aşkarlayıcı) xromatoqrafiya. Xromatoqrafik kalonka istənilən ayrılan maddədən az sorbsiya olunmaq qabiliyyətinə malik olan elyuentlə (məhlul və ya həlledici ilə) yuyulur. Sonra kalonkaya elyuentdə həll edilmiş ayrılan maddə daxil edilir və fasiləsiz olaraq elyuentin kalonkadan keçirilməsi davam etdirilir (elyurətmə prosesi). Bu zaman ayrılan maddələr onların sorbsiya olunmaq qabiliyyətinə uyğun olaraq kalonka boyunca müxtəlif sürətlə hərəkət edirlər. Əgər komponentlərin yerdəyişmə sürətləri kifayət qədər fərqlənirsə, onda kalonkanın çıxışından əvvəlcə ən az sorbsiya olunan komponent, sonra növbəti komponent və s. çıxır. Bu halda xromatoqram qauss əyrilərinin formasına malik olan bir neçə piklər şəklində alınır (bax. şəkil 8.2, a).

Elyurətmənin ən sadə variantı *izokratik* variantdır. Bu zaman elyuentin tərkibi dəyişmir. Ondən hərəkətsiz fazaya hərisliyi yaxın olan birləşmələrin ayrılması zamanı istifadə olunur. Bəzi hallarda *dərəcəli elyurətmədən* istifadə olunur. Bu zaman komponentlərin ayrılması prosesində elyuentin tərkibi verilmiş qanunla dəyişir. Bu halda hərəkətli fazanın elyurədedici qüvvəsi artır, nəticədə güclü sorbsiya olunan maddələrin tutulma müddəti azalır və qarışığın ayrılması yaxşılaşır.

Bundan sonra yalnız müasir xromatoqrafik analizdə daha geniş yayılmış elyuentli xromatoqrafiyanı nəzərdən keçirəcəyik.

Xromatoqramın alınmasının digər üsullarını qısaca olaraq nəzərdən keçirək.

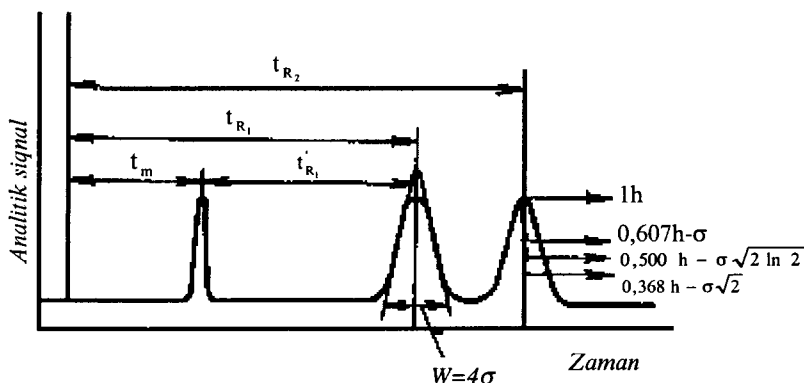
Sıxışdırıcı xromatoqrafiya. Əvvəlcə kalonkaya ayrılan maddə məhlulunun kiçik miqdarı daxil edilir. Sonra kalonkadan fasiləsiz olaraq istənilən ayrılan maddədən daha yaxşı sorbsiya olunmaq qabiliyyətinə malik olan maddə məhlulu (sıxışdırıcı) keçirilir (şəkil 8.2, b). Kalonka boyunca elyuent hərəkət edərkən C maddəsini, o isə öz növbəsində B maddəsini və s. sıxışdırıb çıxarır. Nəticədə analiz olunan qarışıq sıxışdırıcı sərhəddindən əvvəldə hərəkət edir və maddələrin hərəkət sürəti sıxışdırıcının hərəkət sürətinə bərabər olur. Ayrılan maddələr həm kalonkada, həm də elyuatda bir-birinin ardınca paylanır. Komponentlərin hər biri təmiz halda, lakin miqdarı olmayaraq ayrılır. Belə ki, komponentlər sahələri təmiz sorbent zolaqlarına ayrılmayıb.

Frontal xromatoqrafiya. Kalonkaya fasiləsiz olaraq sorbsiya olunmaq qabiliyyəti $A < B < C$ sırasında artan ayrılan maddələrin məhlulu daxil edilir. Kalonkadan əvvəlcə həlledici çıxır, sorbent ən az sorbsiya olunan A maddəsi ilə doyduqdan sonra elyuatda A maddəsi olur. Sorbent B maddəsi ilə doyduqdan sonra elyuatın tərkibində hər iki maddə (A və B) olur və s. (şəkil 8.2, c). Sorbent qarışığın bütün komponentləri ilə tam doyduqda elyuatın tərkibi kalonkaya daxil edilən məhlulun tərkibi ilə üst-üstə düşür. Frontal üsulla xromatoqramın alınması zamanı təmiz halda yalnız bir maddəni almaq olar. Belə ki, xarici xromatoqram analiz olunan məhlulda komponentlərin sayı haqqında məlumat verir.

8.3. Xromatoqrafik parametrlər

Şəkil 8.3-də iki maddə qarışığının ideallaşdırılmış xromatoqramması göstərilmişdir. Absis oxu üzərində xromatoqraflaşma müddəti göstərilmişdir (elyuatın həcmi də göstərmək olar), ordinat oxunda isə maddələrin elyuatdakı qatılığından asılı olaraq (A qalığı), analitik signal göstərilmişdir. Maddələrin kalonkada xassələrini xarakterizə edən əsas xromatoqrafik parametrləri nəzərdən keçirək.

Pikin maksimumunun qeydə alındığı ana qədər analiz olunan



Şəkil 8.3. İki maddə qarışığının xromatoqramması

nümunənin daxil edildiyi vaxt *tutulma (elyurə olunma) müddəti* t_R adlanır. Tutulma müddəti iki tərkibdən – maddənin tərpənən t_m və tərpənməyən t_s fazalarda qalma müddətindən ibarətdir:

$$t_R = t_m + t_s \quad (8.1)$$

t_m -in qiyməti faktiki olaraq sorbsiya olunmamış komponentin kalonkadan keçmə müddətinə bərabərdir. t_R -in qiyməti isə nümunənin miqdarından asılı deyil, amma maddənin və sorbentin təbiətindən, eləcə də sorbentin qablaşdırılmasından asılıdır və kalonkadan kalonkaya dəyişə bilər. Ona görə də həqiqi tutulma qabiliyyətini xarakterizə etmək üçün düzəlişli tutulma müddəti – t'_R daxil etmək lazımdır:

$$t'_R = t_R - t_m \quad (8.2)$$

Tutulmanı xarakterizə etmək üçün çox vaxt *tutulan həcm* V_R – hərəkətli fazanın həcmi anlayışından istifadə edirlər. Belə ki, bu həcm maddəni elyurə etmək üçün kalonkadan müəyyən sürətlə keçirilməlidir:

$$V_R = t_R F, \quad (8.3)$$

burada, F – axının həcmi sürəti, $\text{cm}^3 \cdot \text{san}^{-1}$.

Sorbsiya olunmamış komponentin yuyulması üçün həcm – ölü həcm aşağıdakı ifadə ilə müəyyən olunur

$$t_m : V_m = t_m F .$$

Buraya sorbentlə tutulmamış kalonkanın həcmi, nümunənin kalonkaya qədər və kalonkadan detektora qədər daxil edildiyi kommunikasiya həcmi daxildir. *Düzəlişli tutulma həcmi* uyğun olaraq aşağıdakı kimidir

$$V'_R = V_R - V_m \quad (8.4)$$

Sabit xromatoqraflaşdırma şəraitində (axın sürəti, təzyiq, temperatur, fazanın tərkibi) t_R və V_R -in qiyməti təkrarlanandır və maddələrin identifikasiya edilməsi üçün istifadə oluna bilər.

Kalonkadan yuyulan maddənin kütləsini elyurə olunma əyrisi ilə məhdudlanan sahədən tapmaq olar:

$$m = \int_0^{\infty} c dV ,$$

burada, c – qatılıq, mmol/ml; V – həcm, ml.

Xromatoqrafiyada əhəmiyyətli parametr maddənin hərəkət sürətinin hərəkətli fazanın hərəkət sürətinə nisbəti ilə ifadə olunan tutulma əmsalidir R (ləngimə):

$$R = \frac{L/t_R}{L/t_m} = \frac{t_m}{t_R} ,$$

burada, L – kalonkanın uzunluğudur. R -in qiyməti maddənin hərəkətli fazada qalma müddətini göstərir. (8.1) ifadəsini nəzərə alsaq, alarıq

$$R = \frac{t_m}{t_m + t_s} = \frac{1}{1 + t_s/t_m} . \quad (8.5)$$

Tutulmamış maddə üçün $t_R = t_m$ və $R = 1$. Əgər maddənin hərəkətli və hərəkətsiz fazalarda qalma müddəti eynidirsə ($t_m = t_s$), onda $R = 0,5$. Aydınadır ki, R -i V_R -lə ifadə etmək olar:

$$R = \frac{V_m}{V_R}. \quad (8.6)$$

İstənilən maddənin iki faza arasında paylanma prosesi *paylanma əmsalı* D ilə xarakterizə olunur (bax. fəsil 7). Bu halda $D = c_s/c_m$, burada c_m və c_s uyğun olaraq maddənin hərəkətli və hərəkətsiz fazalardakı qatılığıdır. Paylanma əmsalı xromatoqrafik parametrlərlə əlaqədardır. Həqiqətən də maddənin hərəkətli və hərəkətsiz fazalarda qalma müddətinin nisbəti maddənin fazalardakı miqdarları cV nisbətinə bərabərdir:

$$\frac{t_s}{t_m} = \frac{c_s V_s}{c_m V_m} = D \frac{V_s}{V_m}. \quad (8.7)$$

(8.5) bərabərliyini nəzərə alsaq, alarıq

$$R = \frac{1}{1 + D \frac{V_s}{V_m}} = \frac{V_m}{V_m + DV_s}. \quad (8.8)$$

Digər tərəfdən, (8.6) ifadəsindən

$$V_R = V_m + DV_s. \quad (8.9)$$

$D \frac{V_s}{V_m}$ – hasili *tutum əmsalı* k' adlanır. Təcrübi nəticələrə əsasən onu aşağıdakı formulla hesablayırlar

$$k' = \frac{V_R - V_m}{V_m} = \frac{V'_R}{V_m} \quad \text{və ya} \quad k' = \frac{t'_R}{t_m}. \quad (8.10)$$

Bu qiymət maddənin hərəkətli faza ilə müqayisədə hərəkətsiz fazada neçə dəfə çox qaldığını göstərir; k' -in optimal qiyməti 1,5 – 4 arasında yerləşir. Əgər paylanma əmsalı kiçikdirsə, onda k' -in də qiyməti kiçikdir, yəni maddə zəif tutulur və praktiki olaraq hərəkətli fazanın sürəti ilə kalonkada hərəkət edir. Əgər tutum əmsalı çox böyükdürsə, onda maddənin kalonkada qalma müddəti çox olacaq və analizə daha çox vaxt tələb olunacaq.

Göründüyü kimi düzəlişli tutulma həcmi D ilə sadə tənliklə əlaqədəardır:

$$V'_R = V_R - V_m = DV_s. \quad (8.11)$$

(8.9) və (8.11) tənlikləri xromatoqrafiyanın əsas tənlikləridir, bu onu göstərir ki, V'_R D kəmiyyəti və kalonkanın hərəkətsiz fazasının həcmi V_s ilə mütənəsbdir. V_s kəmiyyəti kalonkanın uzunluğu və diametrindən, sorbentin vahid həcminə və ya kütləsinə daxil edilmiş hərəkətsiz fazanın miqdarından asılıdır. İki A və B maddələri üçün V'_R -in qiymətləri arasında böyük fərqin olması, onların tamamilə ayrıldığını göstərir.

Əgər A və B maddələri üçün $D_A = 15,0$ və $D_B = 75,0$, $V_s = 15$ ml, $V_m = 3,0$ ml, onda $V'_{R(A)}$ və $V'_{R(B)}$ -ni hesablamaq olar. (8.9) bərabərliyində uyğun qiymətləri yerinə yazsaq, alarıq:

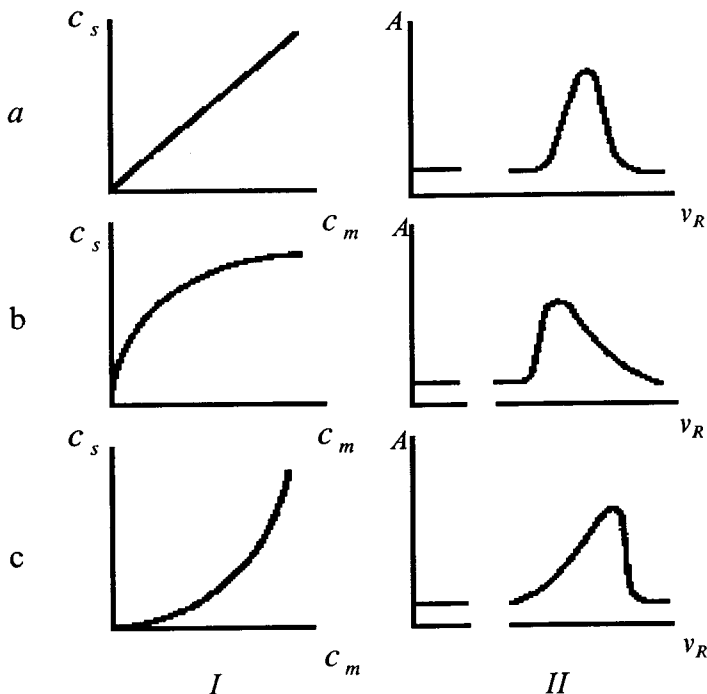
$$V'_{R(A)} = 15 \cdot 1,5 + 3,0 = 25,5 \text{ ml}; \quad V'_{R(B)} = 75,0 \cdot 1,5 + 3,0 = 115,5 \text{ ml}$$

Beləliklə, A maddəsi birinci elyurə olunur, B maddəsi isə ikinci və yəqin ki, tutulma həcmələri müxtəlif olduğuna görə onların tamamilə ayrılması baş verəcəkdir.

8.4. Xromatoqrafik ayrılma nəzəriyyəsi

Xromatoqraflaşdırma zamanı eyni vaxtda maddələrin ayrılması və ayrılan maddələrin xromatoqrafik piklərinin yayılması baş verir ki, bu da ayrılmanı pisləşdirir. Xromatoqrafiyanın bu iki əks proseslərini izah edən nəzəri yanaşma üzərində dayanaq. Xromatoqrafiya nəzəriyyəsi piklərin yayılma səbəblərini aydınlaşdırmaq və maddələr qarışığının ayrılma effektivliyini proqnozlaşdırmaq üçün istifadə edilir.

Xromatoqrafik ayrılma qarışığın komponentlərinin sorbsiyasının müxtəlifliyi ilə müəyyən olunur ki, bu da sorbentin və ay-



Şəkil 8.4. Xromatoqrafik piklərin formasının (II) sorbsiya izotermələrinin növündən asılılığı (I)

rılan maddələrin təbiəti ilə əlaqədardır. Sorbsiyanın termodinamikasına aid məlumatlara əsasən (adsorbsiya, həllolma və ya ion mübadiləsi) maddələr qarışığının ayrılmasını müəyyən etmək olar. Yayılmanı izah edən xromatoqrafik nəzəriyyə sabit temperaturda maddənin hərəkətsiz fazadakı miqdarı ilə c_s onun hərəkətli fazadakı qatılığı c_m arasındakı qrafiki asılılığın, yəni sorbsiya izotermələrinin formalarının öyrənilməsinə əsaslanır. İzoterm-lər xətti (a), qabarıq (b) və ya çökük (c) ola bilər (şəkil 8.4). İzoterm-in meyl bucağı paylanma əmsali ilə təyin olunur

$$D = dc_s / dc_m .$$

Əgər izoterm xəttidirsə ($D = \text{const}$), sahə (zona) simmetrikdir. Maddənin qatılığı zonanın mərkəzində maksimaldır və sim-

metrik olaraq uclara doğru azalır. Zonanın hər bir komponenti sabit sürətlə qarışır. Belə ki, miqrasiyanın xətti sürəti v axının sürəti F (sabit sürətli) və D -dən asılıdır:

$$v = F/V_R = F/(V_m + DV_s)$$

Bu sürətlə də simmetrik olaraq bütün zona qarışır. Beləliklə, xromatoqramdakı pik də simmetrikdir. Belə piklər xətti xromatoqrafiya üçün xarakterikdir. Bu ideal haldır. Təcrübədə simmetrik piklər kalonkaya daxil olan maddələrin miqdarı az olduqda alınır. İzotermin qabarıq xarakteri kiçik qatılıqlı maddələrdə D -nin qiymətinin kiçik olması ilə izah edilir. Beləliklə, zonanın böyük qatılıqlı hissəsi kiçik qatılıqlı hissəsinə nisbətən daha tez qarışır. Nəticədə xromatoqramın arxa sərhəddi yayılır, pik isə qeyri-simmetrik alınır (şəkil 8.4, b). Çökük izotermdə isə əksinə, zonanın sərhəddi yayılır, pik isə qeyri-simmetrik alınır (şəkil 8.4, c).

Gələcəkdə biz yalnız sorbsiyanın xətti izotermi ilə xarakterizə olunan xətti xromatoqrafiya nəzəriyyəsini nəzərdən keçirəcəyik. Belə ki, əksər hallarda izotermin xətti sahəsində işləməyə can atılır. Amma xromatoqrafik ayrılma proseslərində çox vaxt piklərin yayılması baş verir. Xromatoqrafiya üçün spesifik olan yayılma prosesini izah etmək üçün adətən nəzəri boşqablar nəzəriyyəsi və kinetik nəzəriyyədən istifadə edilir.

8.4.1. Nəzəri boşqablar nəzəriyyəsi

Nəzəri boşqablar nəzəriyyəsi bütün çoxmərhləli proseslər üçün (məsələn, əksaxınlı ekstraksiya) ümumdür, ilk dəfə distillə prosesini əks etdirmək üçün təklif olunmuşdur. Martin və Sinc onu xromatoqrafik sistemdə inkişaf etdirmişdirlər. Nəzəriyyə bir sıra sadələşmələrə əsaslanır: 1) kalonka müəyyən sayda nəzəri boşqablardan ibarətdir; 2) hər bir boşqabda tarazlığın yaranması hərəkətli fazanın başqa boşqaba yerdəyişdiyi an hesab edilir, yəni tarazlıq ani olaraq yaranır; 3) hər hansı bir boşqabda istənilən zaman anında sorbsiya olunmuş nümunə komponentlərinin mo-

lekullarının (ionlarının) sayı, sorbsiya olunmuş elyuent molekullarının (ionlarının) sayından azdır, yəni daxil edilən nümunə az, izoterm isə xətti olmalıdır; 4) kalonkadakı bütün proseslər qarşılıqlı asılı olmadan gedir. *Nəzəri boşqab* hündürlüyü iki faza arasında tarazlığın yaranmasına səbəb olan hipotetik zonadır. Kalonkada nəzəri boşqabların sayı nə qədər çox olarsa, yəni tarazlıq nə qədər tez yaranarsa, kalonka da o qədər effektiv olur. Kalonkanın effektivliyi kalonkanın nəzəri boşqablarının sayı və hündürlüyü ilə müəyyən olunan keyfiyyət xarakteristikasıdır. Belə ki, xromatoqrafik proses fasiləsiz və tarazlıqsızdır, xromatoqrafiya–da nəzəri boşqablar haqqında olan təsəvvürlər isə formal xarakter daşıyır. Bu nəzəriyyə komponentin maksimal qatılığında zonanın hərəkətini təsvir etməyə, təcrübi olaraq zolağın enini (xromatoqrafik zolağın yayılma dərəcəsini) müəyyən etməyə və kalonkanın effektivliyini qiymətləndirməyə imkan verir. O, komponentin zolağının kalonkada hərəkətinin riyazi modelini verir, yəni elyurə olunmuş zolaq Qaussun normal paylanma eninə və formasına malikdir:

$$\frac{c}{c_{\max}} = e^{-\frac{(\beta-N)^2}{2N}},$$

burada, c_{\max} – əyrinin maksimumundakı qatılıq; β – c qatılığının yaranmasına uyğun gələn hərəkətli fazanın kalonkasından keçən nisbi həcmidir; N – nəzəri boşqabların sayıdır.

Xromatoqramın qauss xarakteri xromatoqrafik kalonkada həll olan çoxlu miqdar maddə hissəciklərinin nizamsız hərəkəti ilə əlaqədardır. Hər bir fazada qalma müddəti az və ya çox qısa ola bilər. Müəyyən hissəciklər kalonka ilə aşağıya doğru tez, digərləri isə gec qarışa bilər. Bu təsadüfi proseslərin nəticəsində qarışma sürətinin orta qiymət ətrafında simmetrik səpələnməsi baş verir. Zolağın eni hərəkətli fazanın kalonkada qalma müddəti ilə mütənasibdir və onun irəliləmə sürəti ilə tərs mütənasibdir.

Belə ki, qauss əyrisinin eni standart kənarəyixmə ilə σ

müəyyən olunur, pikin eni w üçbucağın oturacağına 4σ bərabərdir (maksimumdan $\pm 2\sigma$ intervalında üçbucağın sahəsi əyri ilə sərhədlənən sahənin 96%-ini təşkil edir). Beləliklə, xromatoqrama əsasən alınan σ kəmiyyəti zonanın yayılması üçün miqdarı ölçü rolunu oynayır. σ -nın qiymətini xromatoqramın sərhədlərinə çəkmiş toxunanın sıfır xətti ilə kəsişməsinə əsasən qiymətləndirmək olar (bax. şəkil 8.3). Pikin enini istənilən hündürlükdə ölçmək olar, belə ki, qauss əyrisi üçün pikin eni və hündürlüyü arasındakı münasibət məlumdur. Beləliklə, hündürlüyün yarısında pikin eni $w_{1/2} = 2,35\sigma$ bərabərdir. Aydındır ki, σ -nın yayılması nə qədər az olarsa, eyni bir vaxtda ayrılan maddələrin daha çox piklərini xromatoqramda yerləşdirmək olar.

Xromatoqrafik kalonkanın effektivliyinin miqdarı ölçüsünü ekvivalent nəzəri boşqab, nəzəri boşqabların sayı N və hündürlük H təşkil edir.

Nəzəri boşqabların sayını, pikin enini w və komponentin kalonkada qalma müddətini t_R müqayisə etməklə asanlıqla xromatoqramdan birbaşa hesablamaq olar,

$$N = 16 \left(\frac{t_R}{w} \right)^2 = \left(\frac{t_R}{\sigma} \right)^2 \quad (8.12)$$

və ya

$$N = 5,55 \left(\frac{t_R}{w_{1/2}} \right)^2. \quad (8.13)$$

N -i təyin etməklə və kalonkanın uzunluğunu bilməklə H -ı hesablamaq olar:

$$H = \frac{L}{N},$$

burada, L – kalonkanın enidir, cm.

Uzunluğu 20 cm olan kalonka üçün $t_R = 1,5$ dəq və $w = 12,1$ -dir.

Nəzəri boşqabların sayını və H-in qiymətini (8.12) və (8.13) tənliklərinə əsasən təyin etmək olar:

$$N = 16 \left(\frac{90,0}{12,1} \right)^2 \approx 885; \quad H = \frac{20}{885} = 2,2 \cdot 10^{-2} \text{ cm} .$$

Yüksək effektiv kalonka halında zolaqların yayılması çox deyil, piklər ensizdir, H-in qiyməti 0,3 – 0,1 mm-dir. İdeal halda H sorbentin hissəciyinin diametrinə d_p yaxınlaşır. İki kalonkanın effektivliyini müqayisə etmək üçün, *boşqabın gətirilmiş hündürlüyündən* istifadə etmək olar:

$$h = \frac{H}{d_p} . \quad (8.14)$$

H-in qiyməti azaldıqca elyurə olunma əyrisindəki maksimum daha iti olur.

Nəzəri boşqablar nəzəriyyəsi müxtəlif kalonkaların effektivliyini müqayisə etməyə, sorbentin keyfiyyətini qiymətləndirməyə və kalonkanın dolmasını müəyyən etməyə imkan verir. Lakin bu nəzəriyyə N və H-in hərəkətli fazanın sürətindən asılılığını müəyyən etməyə imkan vermir, eyni zamanda sorbentin təbiəti və dənəvərliyinin təyini, xromatoqrafik piklərin yayılmasının qarşısının alınması barədə məlumat vermir.

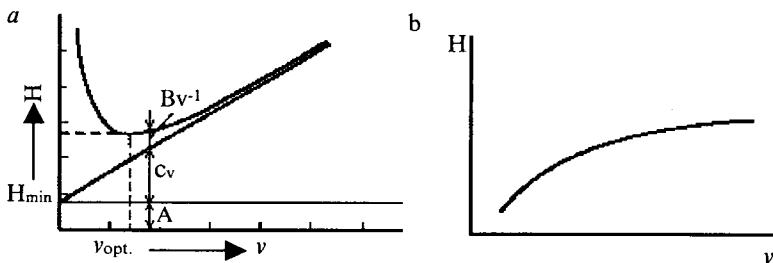
8.4.2. Xromatoqrafiyanın kinetik nəzəriyyəsi

Xromatoqrafiyanın kinetik nəzəriyyəsi Danimarka kimyaçıları Van-Deemter və Klinkenberq tərəfindən təklif edilmişdir. Bu nəzəriyyəyə əsasən xromatoqrafik piklərin yayılması əsasən üç asılı olmayan (sərbəst) proseslə şərtlənir. Bunlardan hər biri Van-Deemter tənliyi ilə qiymətləndirilə bilər:

$$H = A + B/v + Cv , \quad (8.15)$$

burada, A, B/v, Cv – uyğun olaraq hərəkətli fazanın qeyri-bərabər hərəkətini (burulğanlı diffuziya), molekulyar diffuziyanı

və sorbsion tarazlıqdan kənar çıxmanı nəzərə alan üzvlərdir; v – axının xətti sürətidir.



Şəkil 8.5. Ekvivalent nəzəri boşqabların hündürlüyünün axının xətti sürətindən asılılığı:

Hər bir prosesin H -ın qiymətinə təsirini araşdıraraq. *Burulğanlı diffuziya* A sorbentin strukturundan asılıdır və kalonkanın uzunluğu boyunca dəyişir. Hərəkətli fazanın hərəkət etdiyi doldurucunun hissəcikləri arasındakı boşluqlar kapillyar formaya malikdir, onun divarlarında və mərkəzində axının sürəti müxtəlifdir. Hissəciklərin ölçüləri müxtəlifdir, buna görə də kapillyarların uzunluğu və bunlara uyğun olaraq hərəkətli fazanın bu kapillyarlarda qarışma sürəti də müxtəlifdir. Burulğanlı diffuziya hərəkətli fazanın xətti axın sürətinin onun orta qiyməti ilə müqayisədə dəyişməsinin nəticəsidir. Hərəkətli fazanın nizamsız axını nəticəsində zonanın yayılmasını aşağıdakı tənliklə göstərmək olar

$$A = 2\lambda d_p, \quad (8.16)$$

burada, λ – kalonkanın materialının homogenlik əmsalındır; d_p – sorbent hissəciklərinin diametridir. Adətən λ -nın qiyməti 0,1-dən 0,8-ə qədər dəyişir. Pis qablaşdırılma və kanal-əmələgəlmə λ -nın artmasına və uyğun olaraq burulğanlı diffuziya hesabına zolağın genişlənməsinə gətirib çıxarır. Zolağın yayılmasını azaltmaq üçün kalonkanı eyni ölçülü, xırda və imkan daxilində eyni növlü dispers hissəciklərlə doldurmaq lazımdır. A faktiki olaraq $H = d_p$ olduqda, kalonkanın son (maksimum) effektivliyini müəyyən edir (praktikada H adətən

3-dən $5d_p$ -yə qədər olur). Şəkil 8.5-dən görünür ki, H-da burulğanlı diffuziyanın payı axın sürətindən v asılı deyil.

Molekulyar (uzununa) diffuziya B/v . Molekulyar diffuziya hesabına zolağın yayılması, molekulların hərəkətli fazada zolağın böyük qatılıqlı sahəsindən kiçik qatılıqlı sahəsinə doğru hərəkəti ilə şərtlənir və aşağıdakı tənliklə ifadə olunur

$$B = 2\gamma D_m / v, \quad (8.17)$$

burada, γ – kalonkanın doldurucusu ilə diffuziyanın məhdudlaşmasını nəzərə alan əmsəlidir, onun qiyməti 1-dən kiçikdir; D_m – hərəkətli fazada xromatoqraflaşdırılan maddənin diffuziya əmsəlidir. Kalonkanın effektivliyi kalonkanı xırda və ölçüləri bir-birinə yaxın olan hissəciklərlə doldurduqda, axının yüksək xətti sürətində diffuziya əmsəli kiçik olan hərəkətli fazalardan istifadə etdikdə artır. Bir halda ki, hərəkətli maye faza qaz fazaya nisbətən böyük sıxlığa və özlülüyə malikdir, mayədə diffuziya əmsəli D_m qazdakına nisbətən (3 – 4 tərtib) aşağıdır. Bu MX-da QX ilə müqayisədə kütlə mübadiləsinə ləngidir, Van-Deemter tənliyi bir qədər öz formasını dəyişir və effektivliyin H axının xətti sürətindən qrafik asılılığı şəkil 8.5, b-də göstərildiyi kimi olur. Bu onunla əlaqədardır ki, uzunua diffuziyanı nəzərə alan (8.15) tənliyindəki B həddi MX-da rol oynamır ($D_m \ll D_q$), $H = f(v)$ əyrisində MX-da minimum yoxdur.

Kütlə keçidinin müqaviməti C_v . Van-Deemter tənliyindəki C_v həddi maddənin fasiləsiz olaraq hərəkətli fazadan hərəkətsiz fazaya və əksinə keçməsi zamanı kütlə keçidinə müqavimət nəticəsində piklərin yayılmasını nəzərə alır. Beləliklə, C_v -nin qiyməti maddənin iki faza arasında paylanma sürətini xarakterizə edir və aşağıdakı tənliklə ifadə olunur

$$C_v = \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} v. \quad (8.18)$$

Hərəkətsiz fazanın plyonkası d_s nə qədər qalın və hərəkətsiz fazaya maddənin diffuziya əmsəli D_s nə qədər kiçik olarsa,

hərəkətsiz fazada kütlə keçidinin ləngiməsi hesabına pik bir o qədər çox yayılır. Belə ki, kalonkanın tutum faktoru k' hərəkətsiz fazanın həcmi ilə mütənəsbdir, yayılma hərəkətsiz fazanın həcmnin artması ilə azalmalıdır. Əgər bu zaman hərəkətsiz fazanın qalınlığı artırsa və d_s^2 -nin təsiri üstünlük təşkil edirsə, onda yayılma artır. Bu amilin təsiri birmənalı deyil.

Beləliklə, Van-Deemter tənliyindən alınır

$$H = 2\lambda d_p + \frac{2\gamma D_m}{v} + \frac{8}{\pi^2} \frac{k'}{(1+k')^2} \frac{d_s^2}{D_s} v. \quad (8.19)$$

Aydındır ki, xromatoqrafik kalonkanın effektivliyinin hərəkətli fazanın axın sürətindən asılılığı mürəkkəb xarakter daşıyır və minimumu optimal qiymətə v uyğun olan hiperbola ilə göstərilir. Təcrübəçinin məqsədi axının optimal sürətini tapmaqdır. Şəkil 8.5, a -da H -ın axının sürətindən asılılığı gös-tərilmişdir. Əyridəki minimum onu göstərir ki, axının sürəti az olduqda H kəmiyyətinə diffuziyanın təsiri daha çoxdur, böyük sürətlərdə isə kütlə keçidinin təsiri üstünlük təşkil edir. Əyridəki minimum hərəkətli fazanın optimal sürətinə uyğundur, bu halda kalonka daha effektiv işləyir. Xatırladaq ki, H nə qədər kiçikdirsə kalonka da o qədər effektivdir. Hiperbolanın altındakı sahəni Van-Deemter tənliyindəki üç həddə uyğun olaraq üç hissəyə bölmək olar. Buradan belə nəticə çıxır ki, kalonkanın effektivliyini artırmaq üçün hökmən hissəciklərin ölçüsünü kiçiltmək, qablaşdırmanı yaxşılaşdırmaq, axına optimal xətti sürət (H minimumdur) lazımdır və özlülüyü az olan hərəkətsiz faza (onların qalınlığı QMX-da çox olmamalıdır) seçmək lazımdır.

Uzunluğu 2 m olan qaz-maye xromatoqrafik kalonka $F = 15$ ml/dəq-də 2450 boşqab olduqda və $F = 15$ ml/dəq-də 2200 boşqab olduqda effektivliyə malikdir. Axının optimal sürəti nəyə bərabərdir və axının bu sürətində kalonkanın effektivliyi təqribən nə qədər olacaq?

Van-Deemter tənliyini bu halda aşağıdakı kimi yaza bilərik:

$$H = A' + B'/F + C'F.$$

Bu tənliyi differensiallayıb, törəməni sıfıra bərabərləşdirir və F-ə nəzərən həll edirlər

$$\frac{dH}{dF} = B'/F^2 + C' = 0$$

buradan

$$F_{\text{opt}} = \sqrt{B'/C'}.$$

B' və C'-i tapmaq üçün F_1 və F_2 axınlarının H_1 və H_2 -si təyin edilir

$$H_1 = 200/2450 = 0,0816 \text{ cm}; \quad H_2 = 200/2200 = 0,0909 \text{ cm}$$

və iki məchullu iki tənlik qurulur:

$$0,0816 = B'/15 + C' \cdot 15; \quad 0,0909 = B'/40 + C' \cdot 40$$

Buradan

$$B' = 0,83; \quad C' = 1,7 \cdot 10^{-3}, \quad F = 0,83/(1,7 \cdot 10^{-3}) = 22,09 \text{ ml/dəq}$$

Onda:

$$H = 0,83/22,09 + 1,7 \cdot 10^{-3} \cdot 22,09 = 0,075 \text{ cm};$$

$$N = L/H = 200/0,075 = 2666 \text{ boşqab.}$$

8.4.3. Xromatoqrafik zolaqların yayılmasının qiymətləndirilməsi

Xromatoqrafiya nəzəriyyəsi izah etməklə yanaşı xromatoqrafik zolağın yayılmasının statik şərtlərini miqdarı qiymətləndirməlidir. Xromatoqrafik piklərin örtülməsinə səbəb olan yayılma həm kalonkada, həm də kalonkanın xaricində (kalonka xarici yayılma) gedir. Xromatoqrafik kalonkada birləşmələrin yayılma səbəbləri daha ətraflı nəzəri boşqablar nəzəriyyəsində (bax. bölmə 8.4.1) və kinetik nəzəriyyədə (bax. bölmə 8.4.2) göstərilmişdir. Kalonka xarici yayılma nümunənin işə salınma mexanizmində, nümunənin işə salınma mexanizmindən kalonkaya qədər olan kommunikasiyalarda, kalonkadan detektora qədər və eləcə də detektorun özündə baş verir. Xromatoqrafiya nəzəriyyəsi bu amillərin hər birinin zolağın yayılmasına, yəni pikin eninə təsirini qiymətləndirməyə imkan verir $w = 4\sigma$. Pikin standart kənarçıxması (σ) və ya dispersiya (σ^2) yayılmaya səbəb olan molekulyar səviyyədə bütün təsadüfi proseslərin yekunudur. Qauss paylanmasına görə kalonkanın effektivliyi (H , N) dispersiya ilə əlaqədardır. Ekvivalent nəzəri boşqabların hündürlüyü (ENBH) kalonkanın vahid uzunluğundakı (L , mm) dispersiya kimi təyin oluna bilər:

$$H = \frac{\sigma^2}{L}, \quad (8.20)$$

həm də σ da H -ın vahidləri ilə (uzunluq, zaman və ya həcm) ifadə olunur. Belə ki, $N = L/H$, onda

$$H = \frac{\sigma^2}{H^2}. \quad (8.21)$$

Nəzəriyyə göstərir ki, standart kənarçıxmada fərqli olaraq dispersiya statistik additivdir. Buna görə də yayılmaya səbəb olan, müxtəlif amillərin qarşılıqlı asılı olmaması şəraitində müşahidə olunan σ^2 kəmiyyəti (miqdarı olaraq) aşağıdakı kimi göstərilə bilər:

$$\sigma = \sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2 \quad (8.22)$$

burada, $\sigma_1^2 + \sigma_2^2 + \dots + \sigma_n^2$ – dispersiyadır. Bu dispersiya komponentin kalonka boyunca hərəkəti zamanı tarazlıqlı yayılması, kütlə keçidinin müqaviməti, hərəkətli və hərəkətsiz fazalardakı diffuziya prosesləri, hərəkətli faza axınının hərəkətsiz faza hissəcikləri arasında (və ya sorbentin məsamələrində) nizamsız qarışması ilə əlaqədar olan qeyri-tarazlıqlı və ya dinamik yayılması eləcə də kalonka xarici yayılma amilləri ilə əlaqədardır. Onda zolağın yekun standart kənarçıxmasını $\sigma = \frac{w}{4}$ belə hesablayırlar:

$$\sqrt{\sum \sigma_i^2}.$$

(8.20) və (8.22) tənliklərini kombinə edərək piklərin yayılmasını müəyyən edən və dispersiyaların cəmi kimi yazılan amilləri H-ın qiyməti ilə ifadə etmək olar:

$$H = \frac{\sigma^2}{L} = \frac{\sigma_1^2}{L} + \frac{\sigma_2^2}{L} + \dots + \frac{\sigma_n^2}{L}. \quad (8.23)$$

Bu hər bir kinetik yayılma mexanizminin ENBH-ə təsirini müəyyən etməyə imkan verir (bax. şəkil 8.5, a).

Hər bir amilin ayrılıqda pikin yayılmasına təsiri xromatoqrafik sistemin təbiətindən asılıdır: Van-Deemter tənliyini qaz və maye xromatoqrafiya üçün müqayisə edin. Praktikada nəzərə almaq lazımdır ki, yaxşı konstruksiyalı xromatoqraflarda kalonka xarici yayılma minimuma gətirilir, məsələn, sistemin ölü həcmnin azalması hesabına. Xromatoqraflaşdırma şəraitini isə elə seçirlər ki, H zolağın yayılmasının bir və ya iki əsas amili ilə əlaqədar olsun.

Nümunə 1. Yayılmanın bir neçə amili ilə əlaqədar olan xromatoqrafik pikin standart kənarçıxması – 0,005; 0,011; 0,009 və 0,045 cm təşkil edir. Hesablayın: a) pikin eninin standart kənarçıxmasını; b) uzunluğu 10 cm olan kalonkanın effektivliyini (H, cm); c) pikin yayılmasında hər bir amilin payını, %.

a) $\sigma^2 = 0,005^2 + 0,011^2 + 0,009^2 + 0,045^2 = 0,00225 \text{ cm}^2$, onda

$\sigma = 0,047$ cm , yəni pikin eninin standart kənarçıxması, standart kənarçıxması yayılmaya təsir edən daha mühüm amillərlə əlaqədar olan standart kənarçıxmadan (0,045) bir qədər çoxdur;

$$b) H = \sigma^2 / L = 2,25 \cdot 10^{-4} \text{ cm};$$

c) $100\sigma_1^2 / \sigma^2 = 1,1\%$, $5,4\%$, $3,6\%$ və 91% miqdarı dispersiya, yəni ENBH praktiki olaraq zolağın yayılmasının müəyyən bir amili ilə əlaqədardır.

8.4.4. Selektivlik və piklərin ayrılması

Xromatoqrafik ayırma sorbent – elyuent sistemində sorbentin selektivliyinə və xromatoqraflaşdırılan maddələrin termodinamiki xassələrinin müxtəlifliyinə əsaslanır. Qarışıqların individual maddələrə xromatoqrafik ayrılması məsələsini həll etmək üçün onların xromatoqrafik parametrlərini müqayisə etmək lazımdır. Bu məqsədlə *selektivlik əmsalından α və mümükünlükdən R_s* istifadə edilir. Selektivlik əmsalı ayrılan maddələrin nisbi hərəkətlik və ya nisbi tutulma ölçüsüdür:

$$\alpha = \frac{t'_{R_2}}{t'_{R_1}} = \frac{V'_{R_2}}{V'_{R_1}} = \frac{D_2}{D_1} = \frac{k'_2}{k'_1} \quad (8.24)$$

Bu termodinamik xarakteristika sabit temperaturda yalnız ayrılan maddələrin təbiətindən və hərəkətli və hərəkətsiz fazaların xassələrindən asılıdır.

$\alpha = 1$ olduqda, verilən şəraitdə ayrılma mümükün deyil. Belə ki, verilən maddənin kalonkada qarışma zonasının sürəti paylanma əmsalı ilə tərs mütənəsbdir. D-si müxtəlif olan maddələr kalonka boyunca müxtəlif sürətlə qarışacaq, bu isə onların xromatoqrafik ayrılmasına səbəb olacaq. Ayırma üçün hərəkətli və hərəkətsiz fazaları elə seçmək lazımdır ki, $D_1 \neq D_2$ olsun. D, V_s həmçinin V_m -i variasiya etməklə k' -in qiymətini dəyişmək olar. k' kiçik olduqda komponentlər kalonkada pis tutulur və ayrılma pisləşir. k' -in böyük qiymətlərində ayrılma yaxşılaşır, lakin xroma-

toqraflaşma müddəti artır. k' -in optimal qiyməti $k'=1,5-4$.

İki qonşu pikin ayrılması **mümkünlük** R_s (piklərin ayrılması) ilə xarakterizə olunur və aşağıdakı tənliklə ifadə olunur

$$R_s = \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(w_2 + w_1)/2} = 2 \frac{t_{R_2} - t_{R_1}}{(w_2 + w_1)}, \quad (8.25)$$

burada, w_1 və w_2 – piklərin enidir. İki yaxın pik üçün $w_1 = w_2$ olarsa, onda

$$R_s = \frac{\Delta t_R}{w_2} = \frac{\Delta t_R}{w_1}. \quad (8.26)$$

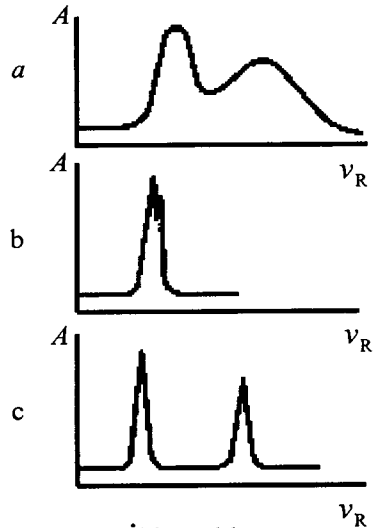
(8.25) bərabərliyindən görünüyü kimi piklərin mümkünlüyü onların enindən və piklərin maksimumları arasındakı məsafədən asılıdır. (8.7), (8.21) və (8.24) tənliklərindən belə nəticəyə gəlmək olar: mümkünlük effektivliyin N , selektivlik əmsalının α və kalonkanın tutumunun k' funksiyasıdır:

$$R_s = \frac{1}{4} \sqrt{N} \left(\frac{\alpha - 1}{\alpha} \right) \left(\frac{k'}{1 + k'} \right). \quad (8.27)$$

Bu tənliyin köməyi ilə asanlıqla verilmiş mümkünlüklə ayrılma üçün lazım olan nəzəri boşqabların sayını hesablamaq olar:

$$N = 16 R_s^2 \left(\frac{k'+1}{k'} \right)^2 \left(\frac{\alpha}{\alpha-1} \right)^2. \quad (8.28)$$

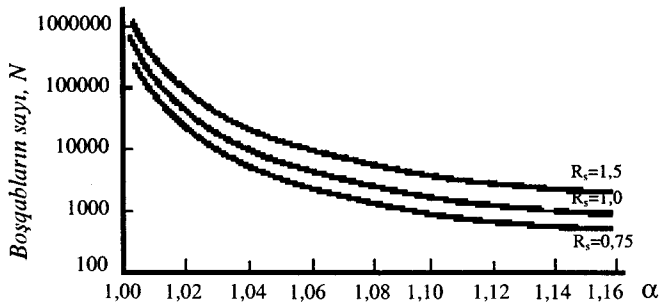
Şəkil 8.6-da iki maddə qarışığının ayrılmasına kalonkanın effektivliyinin və sorbentin selektivliyinin təsiri göstərilmişdir. Ayrıl-



Şəkil 8.6. İki maddə qarışığının ayrılma dərəcəsinin kalonkanın effektivliyindən və sorbentin selektivliyindən asılılığı:
a – yüksək selektivlik, lakin aşağı effektivlik; b – yüksək effektivlik, lakin aşağı selektivlik; c – yüksək effektivlik, kifayət qədər selektivlik

manın optimallaşdırılması (8.28) tənliyindəki parametrlərin daha yaxşı uyğunlaşdırılmasına əsaslanır. Məsələn, R_s -i artırmaq üçün effektivliyi N iki dəfə artırmaq və ya kalonkanın uzunluğunu L dörd dəfə artırmaq lazımdır. R_s -in qiymətinə daha çox selektivlik əmsali təsir edir: α -nın 1,02-dən 1,04-ə qədər dəyişməsi R_s -in iki dəfə artmasına səbəb olur. Güclü tutulan maddələr üçün $k' \gg 1$ olduqda, nəzəri boşqabların sayı ($R_s = 1$) aşağıdakı kimi hesablanır:

$$N = \frac{16\alpha^2}{(\alpha - 1)^2}.$$



Şəkil 8.7. A və B maddələrinin ayrılması üçün lazım olan nəzəri boşqabların sayının α -dan asılılığı

Şəkil 8.7-dən görüldüyü kimi (R_s parametri sabit olduqda) selektivlik əmsali α nə qədər kiçik olarsa, iki maddənin ayrılması üçün lazım olan N -in sayı da bir o qədər çox olur.

Komponentlərin miqdarı ayrılması üçün $R_s = 1,5$ (6σ – ayrılma) olması kifayətdir. Bu zaman piklər praktiki olaraq sıfırıncı xəttə qədər ayrılmış olur. Əgər $R_s = 1$ -dirsə, onda piklər arasındakı məsafə 4σ -dir (4σ – ayrılma). Miqdarı analiz üçün bu tam kifayətdir. Belə ki, piklərin sahəsinin yalnız 2%-i örtülür.

Xromatoqrafik kalonkanın effektivliyi $N = 4200$ boşqab, komponentlərin tutulma vaxtı $t_{R_1} = 15,05$ və $t_{R_2} = 14,82$ dəq-dir. Bu bir-

ləşmələrin kalonkada tutulma dərəcələri necədir? Nə qədər nəzəri boşqab lazımdır ki, bu zaman mümkün tutulma müddəti vahidə bərabər olsun?

Nəzərə alaq ki, yaxın piklər üçün $w_1 = w_2$, $R_s = \Delta t_R / w$ və $\Delta t_R = 0,23$ dəq. Sonra pikin enini tapaq:

$$N = \left(\frac{t_R}{w} \right)^2.$$

Buradan,

$$w = \frac{4t_R}{\sqrt{N}} = 4 \cdot 15,05 / \sqrt{4200} = 0,92 \text{ dəq}; R_s = 0,23 / 0,92 = 0,25$$

Əgər $\Delta t_R = w = 0,23$ dəq-dirsə, onda $R_s = 1$ olur. Bu halda $N = 16(15,05/0,23)^2 = 68506$ boşqab.

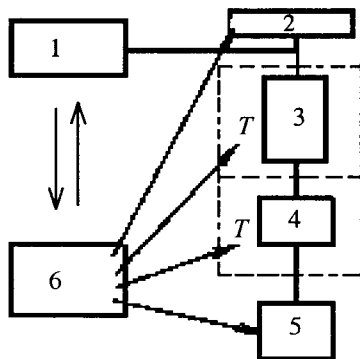
8.5. Cihazlar və xromatoqramın işlənməsi

8.5.1. Xromatoqrafın sxemi

Xromatoqrafik ayrılmanı cihazlarda – xromatoqraflarda aparırlar. Xromatoqrafın blok-sxemi şəkil 8.8-də göstərilmişdir. Müasir xromatoqraflarda mikroprosessorlar və EHM geniş tətbiq olunur. Xromatoqrafın əsas mərkəzi kalonkadır. Kalonkalar metaldan, şüşədən və plastikdən olur. Kalonkadan çıxan maddənin miqdarını detektorun köməyi ilə qeydə alırlar, xromatoqram isə avtomatik olaraq detektorun siqnalı əsasında diaqramlı lentdə yazılır.

Müasir xromatoqraf bir neçə kalonka və müxtəlif detektorlardan, eləcə də nümunənin hazırlanması və daxil edilməsi üçün avtomatlaşdırılmış qurğudan ibarət ola bilər. Xromatoqrafa birləşdirilmiş, yaddaş qurğusuna malik və xromatoqrafik məlumatlar bankı olan kompüter analitikə zəngin informasiya verir.

Xromatoqrafik texnikaya güclü prosessorların və yaddaş qurğularının sürətlə tətbiqi identifikasiyanı təkmilləşdirməyə və xromatoqrafik pikləri miqdarı işləməyə imkan verir. Bunun üçün bütün xromatoqrafik sxemin işi bir-birilə uzlaşmalıdır: nümunənin daxil edilməsi, kalonkanın düzgün doldurulması, hərəkətli fazanın və detektorun düzgün seçilməsi. Bundan əlavə, bütün xromatoqrafik proseslər avtomatlaşdırılmalıdır. Bu subyektiv səhvlərin qarşısını alır və nəticələrin işlənməsini sürətləndirir.



Şəkil 8.8. Xromatoqrafın blok-sxemi:

1 – hərəkətli fazanın verildiyi sistem (qazla dolu balon, hərəkətli maye faza üçün nasos); 2 – dozator; 3 – kalonka; 4 – detektor; 5 – qeydedici (özüyazan, EHM); 6 – mikroprosessor, EHM; T – termostatlaşdırılmış zona

8.5.2. Detektorlar haqqında ümumi məlumat

Detektor – fasiləsiz təsirə malik olan cihazdır. O elyuatdakı birləşmə haqqında məlumat (analitik signal) verməlidir. Detektorlar müəyyən sinif birləşmələrə həssas olan – selektiv (və ya spesifik), bir sıra maddələri qeydə alan – universal, həmçinin destruktiv və qeyri-destruktiv (analiz olunan nümunəyə nisbətən) detektorlara ayrılır. Qeyri-destruktiv detektorlardan istifadə etdikdə elyuatı yığmaq və istifadə etmək olar.

Detektorun əsas xarakteristikaları:

1) detektorun siqnalının maddənin miqdarına münasibətini xarakterizə edən – həssaslıq;

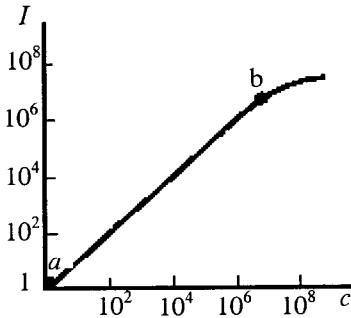
2) detektətmənin sərhəddi (müəyyən etmə) təyin edilən maddənin minimal miqdarı elə götürülür ki, ona detektorun iki dəfə (bəzən üç dəfə) artırılmış səs siqnalı uyğun gəlsin (şəkil 8.9);



Şəkil 8.9. Detektorun şumu və birləşmənin ən kiçik dedektə oluna bilən miqdarı:

N – şumun hündürlüyü; $2N$ – birləşmənin ən kiçik dedektə oluna bilən miqdarı

3) xəttlilik (detektorun siqnalı o vaxt xətti hesab edilir ki, iki nümunəyə uyğun olan detektorun siqnalı bu nümunələrdə olan maddənin miqdarı ilə mütənasib olsun; istənilən detektor maddə miqdarının müəyyən sərhəddində xətti diapazona malikdir, şəkil 8.10);



Şəkil 8.10. Detektorun cavab reaksiyasının maddənin qatılığından loqarifmik asılılığı:
 ab – xətti sahədir

rından və təbiətindən asılı olsun. i maddəsinə detektorun siqnalını A_i aşağıdakı tənliklə göstərmək olar

4) təkrarlılıq, təkrarlılığın miqdarı ölçüsü eyni bir nümunəni xromatoqrafa daxil etdikdə detektorun siqnal seriyasının standart kənaraxımasıdır;

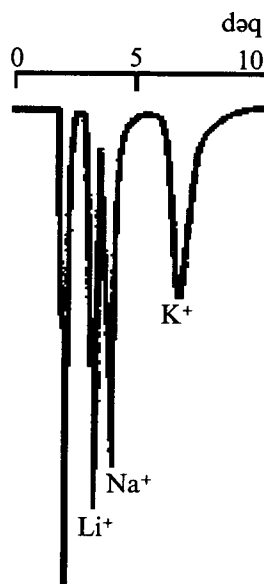
5) işin stabilliyi (temperatur dəyişməsinə və mayenin axın sürətinə olan aşağı həssaslıq).

Detektətmə üsulları. Detektorların işi hərəkətli fazanın və təyin edilən maddələrin elə fiziki və fiziki-kimyəvi xassələrinin öyrənilməsinə əsaslanır ki, onlar maddənin miqdarından

$$A_i = k[a_{i0}(c) - a_0], \quad (8.29)$$

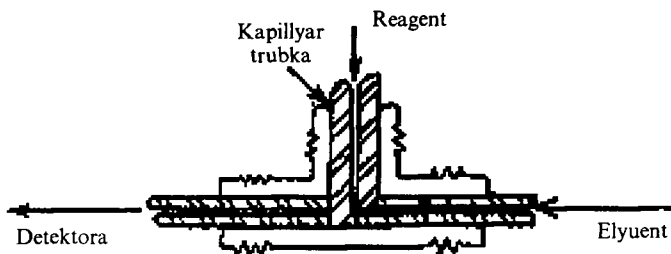
burada, k – mütənasiblik əmsalı; $a_{i0}(c)$ – hərəkətli fazada elyuentin analitik siqnalının a_{i0} verilən maddənin qatılığından c asılılığını göstərən funksiyadır; a_0 – hərəkətli fazanın analitik siqnalıdır. Siqnalın qiymətini A_i miqdarı analizdə yalnız o zaman istifadə etmək olar ki, $A_i = kc$ olsun, praktiki olaraq bu asılılıq $A_i = kc^x$ formasında göstərilə bilər, burada x – göstərilən asılılığın xəttildəndən kənar çıxma dərəcəsini xarakterizə edən ədəddir.

Detektətmənin üç üsulu mövcuddur: birbaşa, dolayı (vasitəli detektətmə) və kalonkadan kənar baş verən reaksiyalarla. Birbaşa detektətməni təyin edilən maddənin zonası detektordan keçdikdə detektorun siqnalının A_i (bax. (8.29) tənzimləyinə) artmasına əsasən (optiki sıxlıq, elektrik keçiriciliyi, istilik keçiriciliyi və s.) aparırlar. Bu halda hərəkətli fazanın (elyuentin) siqnalı a_0 minimum olmalıdır ($a_0 \ll a_{0i}(c)$). Dolayı detektətməni təyin edilən maddənin zonasının detektordan keçməsi zamanı detektorun siqnalının A_i azalmasına əsasən aparırlar. Dolayı detektətmədə detektora sabit cavab reaksiyası verən elyuentdən istifadə edirlər, $a_0 \gg a_{0i}(c)$. Belə ki, detektordan ayrılan maddələr keçdikdə zəifləyir və belə cavab reaksiyası verə bilmir. Məsələn, spektrin UB sahəsində udulmayan qələvi metalların kationlarını duru mis sulfat məhlulu (0,25 mM) ilə elyurə edirlər, burada mis ionu yüksək udulmaya malikdir (şəkil 8.11).



Şəkil 8.11. Qələvi metal kationlarının xromatoqramı. Dolayı detektətmə ($\lambda=220$ nm). Zıpx SCX kalonkasi; 4,6 x 120 mm. Axın sürəti 0,5 ml/dəq

Kalonkadan kənar reaksiyanı təyinatın həssaslığını və selektivliyini artırmaq üçün aparırlar. Bu üsuldən maye xromatoqrafiyada üzvi (amin turşular və s.) və qeyri-üzvi (kationlar, anionlar) birləşmələri təyin etmək üçün, eləcə də qaz xromatoqrafiyasında (bax. bölmə 8.6.3) istifadə edirlər. Kalonkadan keçən elyuatda kalonkadan kənar reaksiya aparmaq üçün, məsələn, spektrofotometrik reagent daxil edirlər. Reagent və elyuent, kalonka və detektor arasında qurulan qarışdırıcı kamerada qarışır. Kameranın sxemi şəkil 8.12-də göstərilmişdir. Kalonkadan çıxan birləşmələrin kimyəvi modifikasiyası nəticəsində rənglənmə və ya flüorosensiya edən törəmələr əmələ gəlir, təyinatın həssaslığı isə artır. Detektətmənin nəzərdən keçirilən prinsipləri (üsulları) müxtəlif tip detektorlardan istifadə etməklə həm maye, həm də qaz xromatoqrafiyasında həyata keçirilə bilər.



Şəkil 8.12. Kalonkadan kənar reaksiyanın aparılması üçün qarışdırıcı kameranın kəsiyi

Detektorun seçilməsinə ümumi yanaşma. Qaz və maye xromatoqrafiyasında detektorun seçilməsi təyin edilən maddələrin sayından, qarışıqda onların qatılığından və analizin arzu olunan vaxtından asılıdır. Bir nümunədə çoxlu sayda birləşmələri təyin etmək üçün universal detektordan istifadə olunur. Əgər xassələri bir-birinə yaxın olan bir neçə birləşməni təyin etmək lazımdırsa, bu zaman məsələni selektiv detektorla həll edirlər. Selektivliyi artırmaq və analiz müddətini azaltmaq üçün, universal və selektiv detektorların kombinasiyasından istifadə edirlər (bax. fəsil 8.5.3). Nəzərə alsaq ki, xromatoqrafiya çoxkomponentli analiz metodudur, onda bu metodda universal detektorlardan istifadə edilməsi məqsədəuyğundur.

Qaz xromatoqrafiyasında onlarla detektor göstərilir. Qaz xromatoqrafiyasının tam komplektinə 4 – 6 detektor birləşdirirlər. Ən çox universal detektorlardan istifadə edilir – istilikkeçirən (katarometr) və alov-ionlaşma, selektiv – elektron tutucu (ET), termoion və alov-fotometriya detektorları. Maye xromatoqrafiyada çox vaxt spektrofotometrik, lüminisent və elektrokimyəvi (kanduktometrik, polyaroqrafik) detektordan istifadə edilir. Qaz və maye xromatoqrafiyasında detektorların təsir prinsipi bölmə 8.6.4- və 8.6.7-də ətraflı şərh edilmişdir.

8.5.3. Analiz və xromatoqramın hesablanma metodları

Xromatoqrafiya qarışıqın komponentlərini ayırmağa imkan verməklə yanaşı, həm də onun keyfiyyətini və miqdarı tərkibini təyin etməyə imkan verir. Belə ki, xromatoqrafik sistem üçün xromatoqrafik pikin xromatoqramdakı vəziyyəti (tutulmuş həcm, tutulma müddəti) maddənin təbiətini xarakterizə edir, bu əyri və detektorun sıfır xətti ilə sərhədlənən sahə isə detektordan keçən maddənin miqdarı ilə mütənasıbdır.

V ə s f i a n a l i z. Xromatoqrafik metodlarla identifikasiya – bu hər şeydən öncə tutulma parametrlərinə görə (t_R , V_R) yaxşı təkrarlıqla xarakterizə olunan (nisbi standart kənarçıxma 2%-dən çox olmur) identifikasiyadır. Standart və naməlum birləşmələrin tutulma qiymətlərinin üst-üstə düşməsi, onu göstərir ki, bu birləşmələr identik ola bilər. Əgər müxtəlif maddələr eyni tutulma müddətinə malikdirsə, onda daha düzgün olması üçün identifikasiya məlum və naməlum maddələrin xromatoqrafik parametrlərinin müqayisəsi daha kəskin fərqlənən şəraitlərdə aparılır. Məsələn, müxtəlif hərəkətsiz fazalara malik kalonkada onların xromatoqrafik xassələri haqqında məlumat alınmışdır. Əgər bu halda standart və naməlum maddələrin xromatoqrafik xassələri identikdirsə, identifikasiyanın etibarlılığı 99%-ə qədər yüksəlir. Müxtəlif nümunələrdən alınmış xromatoqramların müqayisəsi zamanı səhvlərə yol verməmək üçün identifikasiyada düzəlişli tutulma müddəti və düzəlişli tutulma həcmindən istifadə edilir. Çox

vaxt identifikasiyanı nisbi tutulmaya t_{nis} əsasən aparırlar, yəni təyin olunan komponentin tutulma həcminin maddənin tutulma həcminə nisbəti standart qəbul edilir:

$$t_{nisb} = t'_R / t_{R,st} = V'_R / V_{R,st} .$$

Bu qiymət hərəkətli və hərəkətsiz fazaların tərkibindən asılıdır.

Vəsfı identifikasiya üçün Kovaçın tutulma indeksindən istifadə etmək əlverişlidir. Belə ki, bu indeks də mahiyyətə tutulmanın nisbi parametrıdır. Bu halda standart kimi iki qonşu alkan götürürlər, onlardan biri əvvəl, ikincisi isə tədqiq olunan birləşmədən sonra elyurə olunur, yəni

$$t'_{R(z)} < t'_{R(x)} < t'_{R(z+1)} ,$$

burada, z – alkandakı karbon atomlarının sayıdır. Tutulmanın loqarifmik indeksi aşağıdakı formulla hesablanır:

$$I = 100 \frac{\lg t'_{R(x)} - k' t'_{R(z)}}{\lg t'_{R(z+1)} - \lg t'_{R(z)}} + 100z . \quad (8.30)$$

İstənilən n -alkan üçün $I = 100z$. Bütün başqa birləşmələr üçün Kovaç indeksini n -alkanların ölçü şkalasına nisbətən təyin etmək olar, bu zaman məlumat cədvəllərindən istifadə olunur.

Naməlum birləşmənin düzəlişli tutulma müddəti $t'_{R(x)} = 19,5$ dəq-dir. Bu şəraitdə n -heksan və n -heptanın düzəlişli tutulma müddəti uyğun olaraq 13,7 və 29,3 dəq-dir. Bu verilənlərə əsasən (8.30) tənliyindən istifadə etməklə birləşmənin Kovaç indeksini hesablayın:

$$I = 100 \frac{\lg 19,5 - \lg 13,7}{\lg 29,3 - \lg 13,7} + 100 \cdot 6 = 648,2$$

Məlumat cədvəlindən tapırıq ki, indeksin alınmış qiyməti benzola uyğundur ($I = 650$).

Nisbi tutulma həcmələrinə nisbətən tutulma indekslərinə əsasən identifikasiya daha etibarlıdır. Buna görə də onları təkcə

identifikasiya üçün deyil, həm də hərəkətsiz fazaların selektivliyinin müqayisəli qiymətləndirilməsi üçün də istifadə edirlər. Üzvi birləşmələrin homoloji sırasında tutulma parametrlərinin (V'_R , t'_R) qanunauyğun dəyişməsi identifikasiya üçün əsas verir. Məsələn, QX-da düzəlişli tutulma həcminin loqarifminin birləşmələrdəki karbon atomlarının sayından z və ya kalonkanın sabit temperaturunda qaynama temperaturundan (T_{qay}) asılılığından istifadə edirlər:

$$V'_R = A + Bz \quad (8.31)$$

$$V'_R = A + BT_{qay}, \quad (8.32)$$

burada, A və B – analiz şəraitindən və homoloji sıranın funksional qruplarından asılı olan sərbəst sabitlərdir.

Əgər birləşmənin verilən homoloji sıraya aid olduğu müəyyən edilibsə, onda onun identifikasiyası üçün homoloji sıranın bir neçə üzvünün tutulma xarakteristikasını bilmək kifayətdir. Qrafiki tapılmış və ya (8.31) və (8.32) tənliklərinə əsasən hesablanmış T_{qay} və ya tutulma indeksləri 100z homoloqları identifikasiya etmək üçün istifadə edilir.

Nümunə 2. Əgər 80 °C-də SE-30 hərəkətsiz fazaya malik Chromaton N sorbentində qazdaşıyıcı axının sürəti 90 ml·dəq⁻¹ olduqda aşağıdakı nəticələr alınmışsa, doymuş karbohidrogenin qaynama temperaturunu təyin edək:

Karbohidrogen	t_R , san	T_{qay} , °C
C_6H_{14} (6)	70	68,8
C_7H_{16} (7)	120	98,5
C_8H_{18} (8)	210	125
C_xH_{2x+2} (x)	380	?

Tutulmayan komponentin piki xromatoqramda 25 san-dən sonra yaranır.

A və B əmsallarını tapmaq üçün (8.32) tənliyindəki karbohidrogenlərin düzəlişli tutulma parametrlərini t'_R və $\lg t'_R$ hesablamak, tənliklər sistemi tərtib etmək və həll etmək lazımdır:

Karbohidrogen	t'_R , san	$\lg t'_R$ (y)	T_{qay} , °C
(6)	45	1,6532	68,8
(7)	95	1,9777	98,5
(8)	185	2,2672	125
(x)	355	2,5502	?

Tənliklər sistemi kimi aşağıdakını götürək:

$$\begin{cases} \lg t'_R(6) = A + B \cdot 68,8 \\ \lg t'_R(7) = A + B \cdot 98,5 \end{cases}$$

$$\begin{cases} A = 1,6532 - 68,8B \\ 1,9777 = 1,6532 - 68,8B + 98,5B \end{cases}$$

Onda, $\lg t'_R(x) = 0,9019 + 0,01092T_{qay}$, buradan $T_{qay} = 150,9$ °C.

A və B əmsallarını, eləcə də karbohidrogenin qaynama temperaturunu $y = A + Bx$ düz xəttini ən kiçik kvadratlar metodu ilə işləyərkən daha dəqiq tapmaq olar.

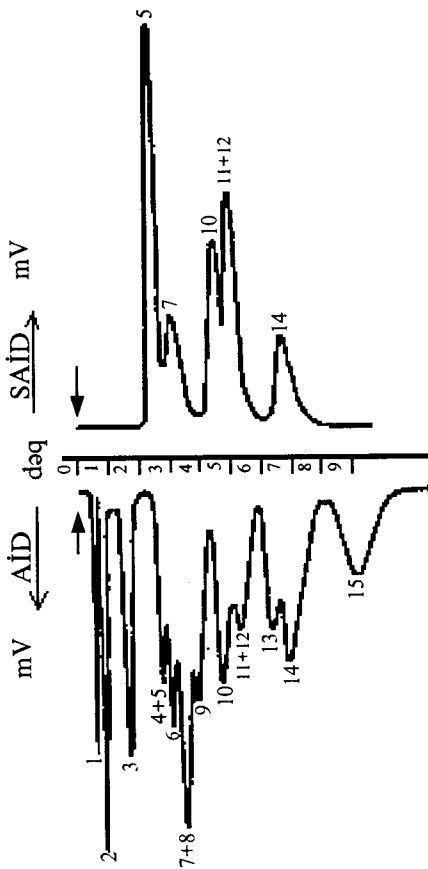
İdentifikasiyanın başqa bir üsulu da var. Bu üsul iki detektordan eyni vaxtda istifadəyə əsaslanır. Bir detektor spesifik deyil (katarometr, refraktometr), digər detektorun siqnalının intensivliyi isə maddənin təbiətindən asılıdır, məsələn, qaz xromatoqrafiyasında ET detektor, maye xromatoqrafiyasında UB detektor. İki detektorun köməyiylə alınan xromatoqramların müqayisəsi üzvi maddələrin tərkibi və funksional qruplar haqqında məlumat verir.

Selektiv olmayan (alov-ionlaşdırıcı) və selektiv (alov-ionlaşdırıcı – qələvi metallı) detektorlara aid birləşmələr şəkil 8.13-də göstərilmişdir. İkinci qoyulan selektiv detektor, praktiki olaraq karbohidrogenlərə heç bir cavab reaksiyası vermir, selektiv olmayan detektor isə onları qeydə alır (halogenli karbohidrogenlərlə birlikdə). Bu vəsfi identifikasiya üsu-

lu üçün sadə misaldır: selektiv detektorun cavab reaksiyası göstərmədiyi qarışıqın komponentləri karbohidrogenlər sinfinə aiddir. Belə ki, cavab reaksiyasında belə müxtəliflik həmişə müşahidə olunmur. Adətən selektiv və qeyri-selektiv detektorların cavab reaksiyaları nisbəti $10 - 10^3$ arasında yerləşir.

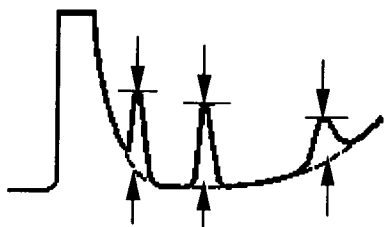
Bəzən identifikasiya məqsədi ilə xromatoqraflaşmadan əvvəl və ya sonra kimyəvi reaksiyalardan istifadə edirlər. Sonuncu halda elyuatdan götürülmüş fraksiyanı bu və ya digər komponentin iştirakında kimyəvi və ya fiziki metodlarla analiz edirlər.

Miqdari analiz. Miqdari analiz üçün xromatoqrama detektorun siqnalı elektron qurğu ilə ötürülərək rəqəmli formaya salınır və ya özüyazanın köməyi ilə diaqram lentinə köçürülür. Sonuncu halda miqdari analizi pikin hündürlüyünü və ya sahəsini ölçməklə aparırlar. Belə ki, bu parametrlər xromatoqrafik zonadakı maddələrin qatılığı və ya miqdarı ilə mütənasibdir.

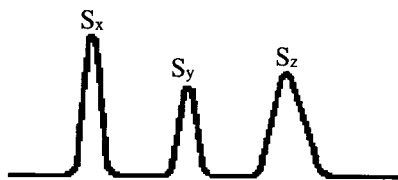


Şəkil 8.13. Alov-ionlaşdırıcı detektorun (AİD) selektiv alov-ionlaşdırıcı detektorla (SAİD) birləşməsindən alınan xromatoqramın nümunəsi:

1 – metan; 2 – pentan; 3 – tsikloheksan; 4 – etilasetat; 5 – tetraxlorometan; 6 – metanol; 7 – metilenxlorid; 8 – etanol; 9 – benzol; 10 – trixloretilen; 11 – xloroform; 12 – tetra-xloretilen; 13 – toluol; 14 – 1,2-dixloretilen; 15 – izoamilasetat



Şəkil 8.14. Pikin hündürlüyünün ölçülməsi



Şəkil 8.15. Normallaşdırma metodu ilə komponentlərin təyini

Piklərin hündürlüyünün ölçülməsi daha dəqiq və asandır, nəinki, piklərin sahəsinin ölçülməsi, xüsusilə, kiçik tutulma müddətinə və simmetrik piklərə malik olan maddələr üçün. t_R nə qədər kiçik olarsa, pik bir o qədər iti olar.

Lakin, sahəni daha tez-tez ölçürlər. Çünki, pikin sahəsi bir çox qeyri-stabil təcrübə şəraitində dəyişmir. Sahəni ölçmək üçün bir neçə üsuldən istifadə edirlər (şəkil 8.14). Adətən pikin sərhədlərinə toxunan çəkirlər və onları sıfır xəttinə paralel olan xəttlə birləşdirirlər. Alınan üçbucağın sahəsi nümunədəki maddənin miqdarı ilə mütənasibdir və həqiqi qiymətin 96%-ini təşkil edir. Simmetrik piklərin sahəsinə hesablamaq üçün pikin hündürlüyünün onun yarımənəsinə olan hasilini tapırlar. Bu hasil pikin sahəsinin 84%-ini təşkil edir. Pikin sahəsinin dəqiq ölçülməsi pikin hündürlüyünün onun eninə nisbətindən asılıdır (optimal nisbət 2-dən 10-a qədərdir).

Xromatoqramın hesablama metodları. Piklərin hündürlüyü və sahəsi haqqında olan məlumatlara əsasən nümunənin miqdarı tərkibini normallaşdırma (düzəliş əmsallarından istifadə edərək və ya etməyərək), xarici standartlaşdırma (mütləq dərəcələmə) və daxili standartlaşdırma metodları ilə hesablamaq olar.

Praktikada daha çox *normallaşdırma metodundan* istifadə edirlər (şəkil 8.15). Ondan istifadə etmək üçün xromatoqramda analiz olunan qarışıqın tərkibinə daxil olan bütün komponentlər qeydə alınmalıdır. Pikin sahəsinin hissəsi kütlə faizi ilə komponentin miqdarına uyğundur. Üç komponentin qarışıqının analizi

zamanı komponentin nisbi miqdarını, məsələn, xromatoqramda x pikinə uyğun gələn aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$x, \% = \frac{S_x}{S_2 + S_y + S_z} \cdot 100,$$

burada, S_x , S_y , S_z – piklərin sahəsidir. Bu formuldan o vaxt istifadə edirlər ki, detektor ayrılan qarışıqın komponentlərinin hər birinə qarşı eyni həssaslığa malik olsun, yəni eyni miqdarda götürülmüş qarışıq komponentləri eyni bir pik sahəsinə malik olsun.

Əgər detektorun həssaslığı nümunənin komponentlərinin hər birinə qarşı müxtəlifdirsə, onda verilən komponentə qarşı detektorun həssaslığını nəzərə alan düzəliş əmsallarından f_x, f_y, f_z istifadə edirlər. Bu halda aşağıdakı formuldan istifadə olunur:

$$x, \% = \frac{S_x f_x}{\sum S_n f_n} 100.$$

Düzəliş əmsalları standart seriyaların analizindən alınır və aşağıdakı formulla hesablanır:

$$f_x = \frac{S_{st} \cdot c_x}{S_x c_{st}} f_{st},$$

burada, S_x , S_{st} – təyin edilən və standart maddənin piklərinin sahəsidir; c_x , c_{st} – təyin edilən və standart maddənin qatılığıdır; f_{st} – standart maddənin düzəliş əmsəlidir.

Xarici standart metodundan ayrıca maddələrin və ya sadə qarışıqların analizində, eləcə də mikroqarışıqların təyində istifadə edilir. Təyin edilən komponentin iki standart məhlulunu hazırlayırlar, onlardan eyni miqdar xromatoqrafa daxil edirlər və piklərin sahəsinə (S_1 və S_2) təyin edirlər. Nəticələr ya qrafiki (şəkil 8.16), ya da aşağıdakı formulla göstərilir:

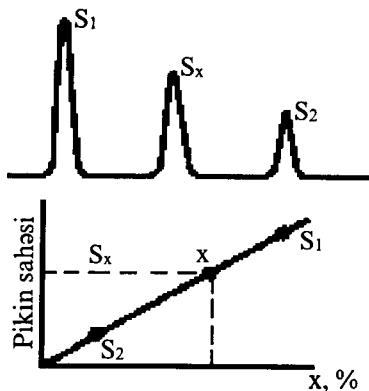
$$x, \% = S_x k.$$

Dərəcələnmə əmsalını k qarışıqın standart seriya nümunələrinin analizi zamanı təyin edirlər:

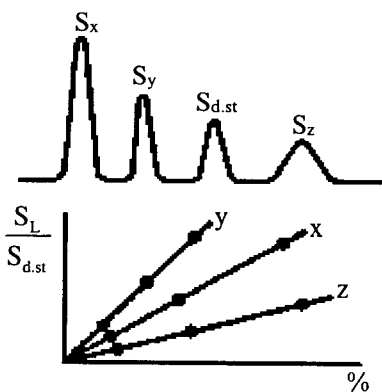
$$k = S/x, \%$$

Daxili standart metodundan analiz edilən qarışıqın komponentlərindən bir neçəsinin pikinin xromatoqramda müşahidə edilmədiyi halda istifadə edirlər. Metod analiz edilən qarışıqda standart maddənin müəyyən miqdarının daxil edilməsinə əsaslanır. Bu maddə kimyəvi inert olmalıdır, təyin edilən nümunədə olmamalıdır və qarışıqın digər komponentlərindən tamamilə ayrılmalıdır; onun tutulma müddəti təyin

olunan komponentlərin t_R -nə yaxın olmalıdır; onun qatılığı təyin olunan komponentlərin qatılığına yaxın, pik isə simmetrik olmalıdır. Düzəliş əmsallarını (normalaşdırıcı vuruqları) təyin etmək üçün hər bir komponent üçün daxili standartlı müxtəlif qarışıqlar (məlum tərkibli) hazırlanır; belə qarışıqların xromatoqramı alınır. Piklərin sahəsini təyin edirlər və hər bir komponent üçün düzəliş əmsalını aşağıdakı formulla hesablayırlar:



Şəkil 8.16. Xarici standart metodu ilə komponentlərin təyini



Şəkil 8.17. Daxili standart metodu ilə komponentlərin təyini

$$k = \frac{S_{d.st}}{S_x} \frac{c_x}{c_{d.st}},$$

burada, $S_{d.st}$, S_x – daxili standartın piklərinin və təyin edilən komponentin sahəsi; $c_{d.st}$, c_x – standartda və süni qarışıqlarda təyin edilən maddənin qatılığı. Düzəliş əmsallarını bilməklə, komponentin tərkibini aşağıdakı formulla hesablayırlar:

$$x, \% = kr \frac{S_x}{S_{d.st}} 100,$$

burada, $r = m_{d.st} / m_{n\ddot{u}m\ddot{u}n\ddot{a}}$ (m – kütlə, q).

Nəticələri qrafiki olaraq göstərə bilərik (şəkil 8.17).

Qaz xromatoqrafiyasının köməyi ilə tsikloheksan və toluol saxlayan 0,09 q təmizlənmiş məhsulun analizi aparılmışdır. Daxili standart kimi n-heptan götürülür. Təcrübi qiymətlər cədvəldə göstərilmişdir:

Maddə	Standart qarışıq		Tədqiq edilən məhsul	
	m, q	pikin hündürlüyü, cm	m, q	pikin hündürlüyü, cm
Tsikloheksan	0,06	3,60	x_1	4,60
Toluol	0,06	4,70	x_2	2,10
n-Heptan	0,06	4,50	0,045	4,12

Əvvəlcə tsikloheksan κ_1 və toluol κ_2 üçün düzəliş əmsallarını uyğun piklərin hündürlüklərindən istifadə etməklə hesablayaq:

$$k_1 = (h_{d.st} / h_x)(m_x / m_{d.st}) = (4,50 / 3,60) \cdot (0,06 / 0,06) = 1,25;$$

$$k_2 = (4,50 / 4,70) \cdot (0,06 / 0,06) = 0,95.$$

Analiz olunan məhsulda tsikloheksan və toluolun tərkibi aşağıdakı formulla tapılır

$$x, \% = k \frac{m_{d.st}}{m_x} \frac{h_x}{h_{st}}.$$

Onda

$$x_1, \% = (1,25 \cdot 0,045 / 0,09) \cdot (4,60 / 4,12) \cdot 100 = 69,78;$$

$$x_2, \% = (0,95 \cdot 0,045 / 0,09) \cdot (2,10 / 4,12) \cdot 100 = 24,71.$$

8.5.4. Nəticələrin etibarlılığı və xəta mənbələri

Miqdari xromatoqrafik analizin xətalarına daxildir: təqdim edilən nümunənin seçilməsi və hazırlanması, onun qeyri-homogenliyi (belə ki, nümunənin kiçik həcmi ilə işləyirlər); cihazlar (detektorun qeyri-xəttiliyi, nümunənin komponentlərinə qarşı onun həssaslığının müxtəlifliyi); xromatoqramın işlənməsi. Çox vaxt optimal şəraitdə quraşdırılmış xromatoqraflar nəticələrin xətasına böyük təsir göstərmir. Ona görə də təsadüfi xətalara hesablayarkən analizin ümumi dispersiyasına nümunənin seçilməsi və pikin sahəsinin ölçülməsi ilə əlaqədar olan dispersiyaya daxil edirlər. Piklərin sahəsinin təyininin təkrarlılığı nisbi standart kənar çıxma ilə ifadə olunan üçbucaqların qurulması metodunda 4%, hündürlüyün yarısında ölçülmüş enin (yarımının) hündürlüyə hasili metodunda 2,5%, rəqəmli elektron inteqratorun köməyi ilə 0,4% təşkil edir.

8.6. Qaz xromatoqrafiyası

Qaz xromatoqrafiyası uçucu birləşmələrin ayrılma metodudur. Hərəkətli faza rolunu hərəkətsiz fazadan axan və böyük səthə malik olan inert qaz (qaz daşıyıcısı) oynayır. Hərəkətli faza kimi hidrogen, helium, azot, arqon, karbon qazı götürülür. Qaz daşıyıcısı ayrılan maddələrlə və hərəkətsiz faza ilə qarşılıqlı təsirdə olmur.

Hərəkətsiz fazanın aqreqat halından asılı olaraq qaz xromatoqrafiyasının iki növünü fərqləndirirlər – qaz-bərk (hərəkətsiz faza – bərk daşıyıcı: silikagel, kömür, alüminium oksid) və qaz-maye (hərəkətsiz faza – maye: inert daşıyıcıya hopdurulmuş).

Ayrılma prosesi ayrılan komponentlərin uçuculuğunun (bax. bölmə 7.8) və həll olmasının (və ya adsorbsiyasının) müxtəlifliyinə əsaslanır. Xromatoqrafik kalonkadan o komponent daha tez keçir ki, onun hərəkətsiz fazada həll olması kiçik olsun, verilən temperaturda uçuculuğu isə böyük olsun.

Qaz xromatoqrafiyası metodu ilə molekul kütləsi 400-dən kiçik olan qazabənzər, maye və bərk maddələr analiz edilə bilər. Lakin, bu maddələr aşağıdakı tələblərə cavab verməlidir: uçuculuq (buxar elastikliyi), termostabillik, inertlik və asan alınma. Daha tez və tam ayrılma üçün buxarın elastikliyi kalonkanın işçi temperaturunda 1 – 4 mm olmalıdır. Buxarının elastikliyi yüksək olan maddə uçucu hesab edilir. Miqdarı analizi yalnız o halda aparmaq olar ki, maddə termodavamlı olsun, yəni dozatorda təkrarlıqla buxarlansın və parçalanmadan elyurə olunsun. Maddə parçalandıqda xromatoqramda parçalanma məhsullarına aid olan yalançı piklər əmələ gəlir. Maddə hərəkətsiz maye fazada həll olan zaman davamlı solvatlar əmlə gətirməməlidir və xromatoqrafın detallarının hazırlandığı materiallarla qarşılıqlı təsirdə olmamalıdır. Miqdarı çıxımla alınan birləşmələrlə işləmək daha məqsədəuyğundur. Bu tələbləri çox vaxt üzvi birləşmələr ödəyir, buna görə də QX-sından çox vaxt üzvi birləşmələrin seriyalı analiz metodu kimi istifadə edirlər. Bu metodla həmçinin, uçucu komplekslər şəklində dövri sistemin bütün elementlərini təyin etmək olar (bax. bölmə 6.2.5).

8.6.1. Qaz-bərk xromatoqrafiya

Qaz-bərk (qaz-adsorbsiya) xromatoqrafiya (QAX) metodunun üstünlüyü ondan ibarətdir ki, burada hərəkətsiz faza rolunu yüksək xüsusi səthə malik ($10 - 1000 \text{ m}^2 \cdot \text{q}^{-1}$) adsorbent oynayır və maddənin hərəkətli və hərəkətsiz fazalar arasında paylanması adsorbsiya prosesi ilə əlaqədardır.

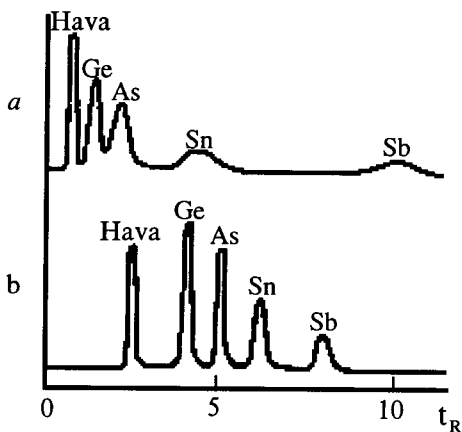
Qaz fazadan molekulların adsorbsiyası, yəni onların bərk və qazabənzər fazaların ayrılma sərhəddində qatılaşdırılması elektrostatik təbiətə malik olan molekullararası qarşılıqlı təsir nəticəsində (dispersion, oriyentasiyon, induksion) baş verir. Hidrogen rabitəsinin əmələ gəlmə ehtimalı da var. Bu tip qarşılıqlı təsir nəticəsində temperaturun artması ilə tutulma həcmi kifayət qədər azalır. Qaz-bərk xromatoqrafiyada maddələrin selektiv ayrılması üçün kompleksəmələgəlmədən çox az hallarda istifadə edirlər.

Analitik praktika üçün səthdə adsorbsiya olunan maddənin miqdarı c_s , bu maddənin

qaz fazasındakı qatılığı c_m ilə mütənasib olması vacibdir:

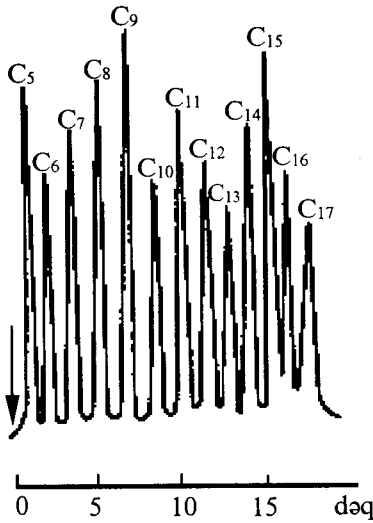
$$c_s = kc_m,$$

yəni, paylanma adsorbsiyasının xətti izoterminə uyğun olaraq baş versin (k – sabitdir). Bu halda hər bir komponent onun qatılığından asılı olmayaraq kalonka boyu sabit sürətlə qarışacaq. Maddələrin ayrılması onların müxtəlif sürətlə qarışması ilə şərtlənir. Buna görə də QAX-da adsorbentin seçilməsi verilən temperaturda selektivliyi təmin

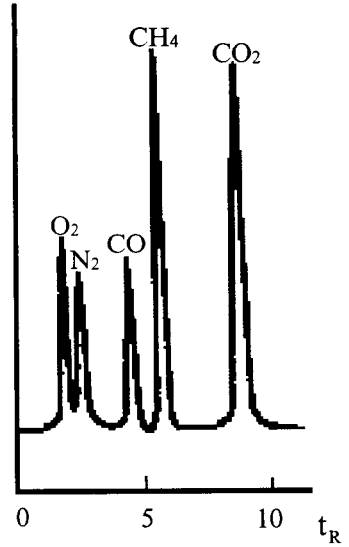


Şəkil 8.18. Porapaklı kalonkada qaz-xromatoqrafiyası metodu ilə elementlərin hidridlərinin ayrılması:

a – kalonkanın sabit temperaturunda – 85 °C; b – temperaturun 75-dən 120 °C-yə (8 °C/dəq) qədər proqramlaşdırılması (qaz daşıyıcısı – azot)



Şəkil 8.19. Temperaturun 50-dən 250 °C-yə qədər proqramlaşdırılması zamanı $C_5 - C_{17}$ n-alkanların C-80 siloxromlu kalonkada alınan xromatoqramı; qazdaşıyıcı azotun sürəti $2,1 \text{ cm}^3/\text{dəq}$ -dir.



Şəkil 8.20. Qaz xromatoqrafiyası metodu ilə qeyri-üzvi qazların gil əsaslı seolit mineralında ayrılması (kalonkanın temperaturu 78-dən 70 °C-yə qədər proqramlaşdırılır)

edən səthin sahəsi və təbiəti vacib hesab edilir.

Temperaturun artması ilə tutulmanın asılı olduğu adsorbsiya istiliyi $\Delta H/T$ və uyğun olaraq t_R azalır. Analiz praktikasında bundan istifadə olunur. Əgər sabit temperaturda uçuculuğu bir-birindən kəskin fərqlənən birləşmələr ayrılırsa, onda aşağı temperaturda qaynayan maddələr tez elyurə olunur, tezqaynayan maddələr böyük tutulma müddətinə malikdir, onların xromatoqramdakı pikləri daha alçaq və enli olacaq və bu halda analiz çox vaxt aparır. Əgər xromatoqraflaşma prosesində kalonkanın temperaturunu sabit sürətlə artırısaq (proqramlaşdırılmış temperatur), onda eni bir-birinə yaxın olan piklər xromatoqramda bərabər yerləşəcək (şəkil 8.18).

QAX-sı üçün adsorbent kimi əsasən aktiv kömür, silikagellər, alüminium oksid və məsaməli şüşədən istifadə olunur. QAX-ın əsas çatışmamazlığı aktiv adsorbentlərin səthinin qeyri-bircinsliliyi və güclü adsorbsiya olunan polyar molekulların təyininin qeyri-mümkünlüyü ilə əlaqədardır. Lakin, həndəsi və kimyəvi cəhətdən eynicinsli, makroməsaməli adsorbentlərdə güclü polyar maddələr qarışığının analizini aparmaq olar. Son illər səthi bu və ya digər dərəcədə eynicinsli olan adsorbentlər, məsələn, məsaməli polimerlər, makroməsaməli silikagellər (siloxrom, porasil, sferosil), məsaməli şüşələr, seolitlər istehsal olunur.

Qaz adsorbsion xromatoqrafiya metodunda daha çox tərkibində aktiv funksional qruplar saxlamayan qaz qarışıqlarının və aşağı temperaturda qaynayan karbohidrogenlərin analizində istifadə olunur (şəkil 8.19). Belə molekulların adsorbsiya izotermələri daha yaxın və xəttidir. Məsələn, O₂, N₂, CO, CH₄, CO₂-ni ayırmaq üçün gilli materiallardan uğurla istifadə olunur (şəkil 8.20). Analiz müddətini azaltmaq üçün tez qaynayan qazların t_R -ni azaltmaqla, kalonkanın temperaturunu proqramlaşdırırlar. Molekulyar ələklərdə bütün məsamələri təqribən eyni ölçüyə malik olan (0,4 – 1,5 nm) yüksəkməsaməli təbii və sintetik kristallik materiallarda hidrogenin izotoplarını ayırmaq olar. Porapak adlanan sorbentlərdən metalların hidridlərini (Ge, As, Sn, Sb) ayırmaq üçün istifadə edirlər (bəx. şəkil 8.18). QAX metodu məsaməli polimer sorbent və ya karbonlu molekulyar ələklərin köməyi ilə suyun üzvi və ya qeyri-üzvi materiallarda, məsələn, həlledicilərdə ən tez və əlverişli təyini üsuludur.

8.6.2. Qaz-maye xromatoqrafiya

Analitik praktikada ən çox qaz-maye xromatoqrafiya metodu (QMX) istifadə olunur. Bu hərəkətsiz maye fazaların son dərəcə müxtəlifliyi ilə əlaqədardır. Bu da öz növbəsində verilən analiz üçün selektiv fazanın seçilməsini asanlaşdırır. Qatılığın daha geniş intervalında paylanma izotermələrinin xəttliliyi böyük nümu-

nələrlə işləməyə imkan verir.

Komponentlərin daşıyıcı və hərəkətsiz maye faza arasında paylanma mexanizmi onların maye fazada həll olmasına əsaslanır. Selektivlik iki amildən asılıdır: təyin edilən maddənin buxar elastikliyindən və onun maye fazadakı aktivlik əmsalından. Raul qanununa görə həll olma zamanı məhlul üzərində maddənin buxar elastikliyi p_i verilən temperaturda onun aktivlik əmsalı γ , məhluldakı molyar hissəsi N_i və təmiz maddənin buxar təzyiqi P_i^0 ilə düz mütənasibdir:

$$p_i = \gamma N_i P_i^0.$$

Belə ki, tarazlıqlı buxar fazada i -ninci komponentin qatılığı onun parsial təzyiqi ilə müəyyən olunur, qəbul etmək olar ki, $p_i \sim c_m$, $N_i \sim c_s$. Onda

$$D = \frac{c_s}{c_m} = \frac{N_i}{p_i} = \frac{1}{\gamma P_i^0},$$

selektivlik əmsalı isə

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{\gamma P_1^0}{\gamma P_2^0}.$$

Beləliklə, maddənin qaynama temperaturu nə qədər aşağı olarsa (P_i^0 böyük olduqca), o xromatoqrafik kalonkada bir o qədər zəif tutulur. Əgər maddələrin qaynama temperaturları eynidirsə, onda onları hərəkətsiz maye faza ilə qarşılıqlı təsirlərinin müxtəlifliyindən istifadə etməklə ayırırlar: qarşılıqlı təsir nə qədər güclüdirsə, aktivlik əmsalı bir o qədər kiçik, tutulma isə böyükdür.

Hərəkətsiz maye fazalar. Kalonkanın selektivliyini təmin etmək üçün, hərəkətsiz maye fazanı düzgün seçmək lazımdır. Bu faza qarışığın komponentləri üçün yaxşı həlledici olmalıdır (əgər həllolma azdırsa, komponentlər kalonkadan çox tez çıxır), uçucu olmamalıdır (kalonkanın işçi temperaturunda buxarlanmamalı-

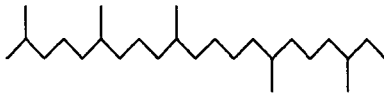
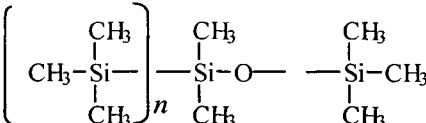
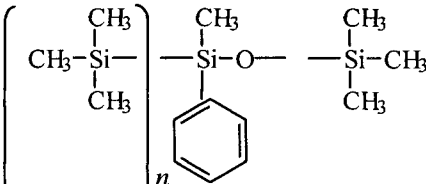
dır), kimyəvi inert olmalıdır, özlülüyə malik olmalıdır (əks halda diffuziya prosesi zəif sürətlə gedir), daşıyıcı ilə sıx birləşmiş bərabər ölçülü plyonka əmələ gətirməlidir. Verilən nümunənin komponentləri üçün hərəkətsiz fazanın ayırma qabiliyyəti maksimum olmalıdır.

Maye fazanın üç tipini fərqləndirirlər: qeyri-polyar (doymuş karbohidrogenlər və s.), az polyar (mürəkkəb efirlər, nitrillər və s.) və polyar (poliqlikollar, hidroksilaminlər və s.).

Hərəkətsiz maye fazanın xassələrini və ayrılan maddələrin təbiətini bilməklə (məsələn, sinfi, quruluşu), verilən qarışığın ayrılması üçün daha münasib selektiv maye faza seçmək olar. Bu zaman nəzərə almaq lazımdır ki, əgər, stasionar fazanın polyarlığı və analiz olunan maddə nümunəsinin polyarlığı yaxındırsa, onda komponentlərin tutulma müddəti analiz üçün münasib olacaq. Yaxın polyarlığa malik həll olan maddələr üçün elyurə olunma sırası adətən qaynama temperaturu ilə əlaqəlidir. Əgər temperaturlar fərqi kifayət qədər yüksəkdirsə, tam ayrılma mümkündür. Yaxın qaynamaya malik müxtəlif polyarlıqlı maddələrin ayrılması üçün stasionar fazadan istifadə olunur. Bu faza dipol-dipol qarşılıqlı təsiri nəticəsində bir və ya bir neçə komponenti selektiv tutub saxlayır. Maye fazanın polyarlığının artması ilə polyar birləşmələrin tutulma müddəti artır. Cədvəl 8.1-də maye fazalar və onların istifadəsinin maksimum temperaturları göstərilmişdir.

Maye fazanı bərk daşıyıcıya bərabər daxil etmək üçün onu tezuçucu həlledici ilə, məsələn, efirlə qarışdırırlar. Bu məhlula bərk daşıyıcı əlavə edirlər. Qarışığı qızdırırlar, həlledici buxarlanır maye faza isə daşıyıcıda qalır. Bu yolla hərəkətsiz maye fazanın daxil edildiyi quru daşıyıcı ilə kalonkanı doldururlar, boşluqların əmələ gəlməsinin qarşısı alınır. Bərabər qablaşdırma üçün kalonkadan qaz axını buraxılır və eyni vaxtda kalonkanı döyəcləyirlər ki, yaxşı dolsun. Sonra isə detektora birləşdirilənə qədər onu istifadə ediləcəyi nəzərdə tutulan temperaturdan 50 °C yüksək temperatura qədər qızdırırlar. Bu halda maye fazada itki ola bilər, lakin bu zaman kalonka stabil iş rejiminə keçir.

Cədvəl 8.1. Qaz-maye xromatoqrafiyada hərəkətsiz fazalar

Ad	Quruluş	$T_{max}, ^\circ C$
Skvalan		125
Apiezon	Qarışıq karbohidrogenlər	300
Silikon E-30		325
Silikon CU-17		325
Karbovaks 20M	$HO-(CH_2-CH_2-O)_n-H$	210
DE	$HO-CH_2-(CH_2-O-CO-CH_2CH_2-CO-O-CH_2)_n-CH_2OH$	200

Hərəkətsiz maye fazaların daşıyıcıları. Hərəkətsiz maye fazanı bircins, nazik plyonka şəklində dispersiya etmək üçün bərk daşıyıcılar mexaniki möhkəm, ən az xüsusi səthə malik olmalı (m^2/q), hissəciklərin ölçüsü eyni və kiçik olmalı, həmçinin bərk və qaz fazaların ayırıcı səthində adsorbsiyanın minimum olması üçün kifayət qədər inert olmalıdırlar. Ən az adsorbsiya silanizə edilmiş xromosorbdan, şüşə dənəciklərindən və flüoropakdan olan daşıyıcılarda müşahidə olunur. Bundan əlavə bərk daşıyıcılar temperaturun artmasına reaksiya verməməlidirlər və maye faza ilə asanlıqla islanmalıdırlar. Qaz xromatoqrafiyasında bərk daşıyıcı xelatları kimi ən çox silanizə olunmuş ağı diatomit daşıyıcılar – diatomit mineralı və ya kizelqur istifadə olunur. Di-

atomit tərkibində su, silisium dioksid olan mikroamorfudur. Belə daşıyıcılara xromosorb W, qazoxrom Q, xromaton N və s. aid edirlər. Bunlardan başqa şüşə kürəciklər və teflondan da istifadə olunur.

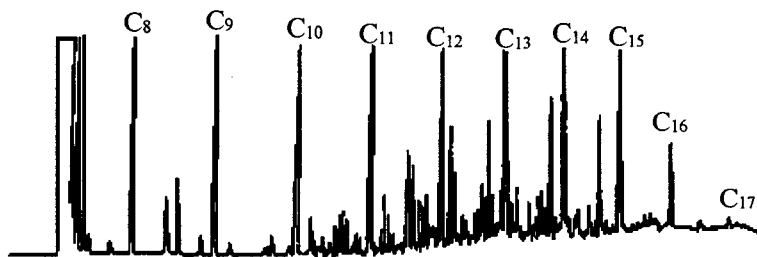
Kimyəvi əlaqələnmiş fazalar. Çox vaxt «maye faza» ilə kovalent rabitəli, modifikasiya olunmuş daşıyıcılardan istifadə edilir. Bu zaman stasionar maye faza hətta kalonkanın yüksək temperaturunda belə səthdə möhkəm saxlanılır. Məsələn, diatomit daşıyıcısını müəyyən polyarlığa malik uzunzəncirli əvəzedicisi olan xlorasilanla emal edirlər. Kimyəvi əlaqəli hərəkətsiz maye faza daha effektivdir.

8.6.3. Qaz xromatoqrafiyasının tətbiq sahələri

QX-sı ən müasir, çoxkomponentli analiz metodlarından biridir. Onun fərqli xüsusiyyətləri: ekspresslik, yüksək dəqiqlik, həssaslıq, avtomatlaşdırma. Metod bir çox analitik problemləri həll etməyə imkan verir. Miqdarı QX analizinə eyni bir sinfə (karbohidrogenlər, üzvi turşular, spirtlər və s.) aid olan maddələrin ayrılmasında daha effektiv olan sərbəst analitik metod kimi baxmaq olar. Neft kimyasında bu metod əvəzəlməzdir (benzinin tərkibində yuzlülə, kerosin və yağların tərkibində isə minlərlə birləşmələr var), ondan pestisidləri, dərman maddələrini, vitaminləri, narkotikləri və s. təyin etmək üçün istifadə edirlər. Mürəkkəb çoxkomponentli qarışıqların analizində kapillyar xromatoqrafiya metodundan uğurla istifadə olunur. Belə ki, 100 m-lik kalonka üçün nəzəri boşqabların sayı bu halda $(2 - 3) \cdot 10^5$ -ə çatır. Şəkil 8.21-də kapillyar kalonkadan istifadə etməklə alınmış işlənmiş avtomobil qazlarının xromatoqramı verilmişdir.

Reaksiyalı qaz xromatoqrafiyasından (RQX) istifadə etdikdə QX metodunun imkanları əhəmiyyətli dərəcədə genişlənir. Belə ki, bir çox uçucu olmayan, termiki davamsız və ya aqressiv maddələr xromatoqrafik kalonkaya daxil edilməmişdən əvvəl bilavasitə kimyəvi

reaksiyaların köməyiylə başqa maddələrə – daha uçucu və davamlı



Şəkil 8.21. İşlənmiş avtomobil qazları konsentratının kapilyar kalonkadan ($l = 50$ m) istifadə etməklə alınmış xromatoqramı; hərəkətsiz faza – SP-400; $1,5$ $^{\circ}\text{C} \cdot \text{dəq}^{-1}$ sürətlə temperaturun 50 -dən 200 $^{\circ}\text{C}$ -yə qədər proqramlaşdırılması

maddələrə çevrilə bilər. Kimyəvi çevrilmələri çox vaxt xromatoqrafik kalonkanın girişində və ya xromatoqrafik kalonkada, bəzən isə onun detektorun qarşısındakı çıxışında həyata keçirirlər. Çevrilməni xromatoqraftan kənarında aparmaq daha əlverişlidir. RQX metodunun çatışmamazlığı yeni səhv mənbələrinin əmələ gəlməsi və analizin vaxtının çox olması ilə əlaqədardır.

Reaksiyalı xromatoqrafiyadan çox vaxt suyun mikromiqdarını təyin etmək üçün istifadə edirlər. Su metal hidridləri, kalsium karbid, metallik natrium və s. ilə qarşılıqlı təsirdə olur, reaksiya məhsulları (hidrogen, asetilen) alov-ionlaşdırıcı detektorla yüksək həssaslıqla detektə olunur. Su buxarına qarşı bu detektor az həssasdır. Kimyəvi çevrilmələrdən termiki davamsız bioloji birləşmələrin analizində geniş istifadə olunur. Adətən aminturşu törəmələrini, yağların tərkibinə daxil olan turşuların $C_{10} - C_{20}$, şəkərlərin, steoridlərin qarışıqlarını analiz edirlər. Yüksək molekullu birləşmələri (oligoqomerlər, polimerlər, kauçuklar, qatranlar və s.) onların parçalanma məhsullarını öyrənmək üçün əsasən pirolitik xromatoqrafiyadan istifadə olunur. Bu metodda nümunənin buxarlanmasını pirolizlə əvəz edirlər. Metalların karbonatlarını ayrılan karbon dioksidi turşularla işləməklə analiz etmək olar.

Qaz xromatoqrafiyası metodu ilə metalları uçucu xelatlara çevirməklə təyin etmək olar. Xromatoqrafiya üçün əsasən 2, 3- və

4- valentli metalların β -diketonla xelatları əhəmiyyətlidir. Be(II), Al(III), Sc(III), V(III), Cr(III)-un β -diketonatları yaxşı xromatoqrafik xassələr göstərir. Xelatların qaz xromatoqrafiyası başqa instrumental metodlarla rəqabət apara bilər.

QX-dan həmçinin kimyəvi preparatları təmizləmək üçün preparativ məqsədlə, qarışıqlardan individual maddələrin ayrılması üçün istifadə oluna bilər. Metod fiziki-kimyəvi tədqiqatlarda geniş tətbiq olunur: adsorbentlərin xassələrinin təyini, adsorbsiyanın termodinamiki xarakteristikalarının və adsorbsiya istiliyinin, bərk maddə səthinin ölçüsünün, eləcə də tarazlıq sabitinin, aktivlik əmsalının və s. təyini üçün.

«Venera – 12» kosmik stansiyasında quraşdırılmış qaz xromatoqrafının köməyi ilə Veneranın atmosfer tərkibi müəyyən edilmişdir. Qaz xromatoqrafları kosmik gəminin insanlar olan hissəsində quraşdırılır: insan orqanizmi çoxlu zərərli maddələr ayırır və onların yığılması böyük təhlükəyə səbəb ola bilər. Zərərli maddələr yol verilən normanı keçdikdə xromatoqrafın avtomatlaşdırılmış sistemi cihaza komanda verir və hava təmizlənir.

Aşağı uçuculuqlu, termiki qeyri-stabil maddələri *səthi kritik flyuidik xromatoqrafiya* metodu ilə analiz etmək olar. Bu metodda hərəkətli faza kimi yüksək təzyiq və temperaturda səthi kritik vəziyyətdə olan maddələrdən istifadə olunur. Bu karbon dioksid, n-pentan, izopropanol, dietil efiri və s. ola bilər. Çox vaxt karbon dioksiddən istifadə olunur, onu asanlıqla səthi kritik vəziyyətə keçirmək olur, o zəhərli deyil, alovlanmır, ucuz məhsuldur. YEMX metodu ilə müqayisədə bu metodun üstünlüyü ekspresslikdir. Bu da səthi kritik vəziyyətdə fazaların özlülüyü və sıxlığının az olması ilə şərtlənir. Hərəkətli fazanın axın sürəti yüksəkdir və nümunənin komponentlərinin tutulma müddəti 10 dəfədən çox azalır. Belə ki, flyuidin təmizliyi istənilən həlledicinin təmizliyindən böyükdür, flyuidli xromatoqrafiya metodu ilə YEMX metodundan fərqli olaraq daha təmiz fraksiyalar alınır. Bu metodda uzunluğu 10 – 15 m olan kapillyar kalonkalardan, spektrofotometrik, termoion və kütlə-spetrometrik detektorlardan istifadə olunur.

8.6.4. Qaz xromatoqraflarının xüsusiyyətləri

Qaz xromatoqraflarının xüsusiyyətləri üzərində dayanaq (bax. şəkil 8.8). Qazdaşıyıcı xüsusi quraşdırılmış klapanların köməyi ilə balondan müəyyən sabit təzyiqlə verilir. Kalonkanın ölçüsündən asılı olaraq axının sürəti $20 - 50 \text{ ml} \cdot \text{dəq}^{-1}$ təşkil edir. Nümunə kalonkaya daxil edilməzdən əvvəl dozatora verilir. Maye nümunəni qaz-daşıyıcı axınına (buxarlandırıcıya) xüsusi injeksiyon şprislərlə ($0,5 - 20 \text{ mkl}$) daxil edirlər. Bərk nümunələri daxil etmək üçün xüsusi alətlərdən istifadə olunur. Nümunə praktiki olaraq ani buxarlanmalıdır, əks halda xromatoqramdakı piklər genişlənir və analizin dəqiqliyi azalır. Buna görə də xromatoqrafin dozatoru qızdırıcı ilə təchiz edilmişdir. Bu dozatorun temperaturunun kalonkanın temperaturuna nisbətən təqribən $50 \text{ }^\circ\text{C}$ yuxarı olmasına imkan verir.

İki tip ayırıcı kalonkadan istifadə olunur: doldurulmuş və kapillyarlı. Diametri $2 - 6 \text{ mm}$ və uzunluğu $0,5 - 20 \text{ m}$ olan doldurulmuş kalonkaları bor-silikat şüşələrindən, teflon və ya metaldan hazırlayırlar. Kalonkaya stasionar faza yerləşdirirlər: qaz-bərk xromatoqrafiyasında bu adsorbentdir, qaz-maye xromatoqrafiyasında isə bu nazik təbəqəli maye fazası olan daşıyıcıdır. Düzgün hazırlanmış kalonkanı yüzrlə təyinatda istifadə etmək olar. Hərəkətsiz maye fazanın fiksəsinə görə kapillyar kalonkaları iki tipə ayırırlar: bilavasitə kalonkanın daxili səthində olan nazik plyonkalı hərəkətsiz maye fazaya ($0,01 - 1 \text{ mkm}$) malik kalonkalar və daxili təbəqəsinə sorbent və ya hərəkətsiz maye fazanın daşıyıcısı rolunu oynayan məsaməli bərk maddə qatı ($5 - 10 \text{ mkm}$) daxil edilmiş nazik təbəqəli kalonkalar. Kapillyar kalonkaları kvarsdan hazırlayırlar; kapillyarın diametri $0,2 - 0,5 \text{ mm}$, uzunluğu $10 - 100 \text{ m}$ -dir.

Kalonkaların temperaturu nümunənin uçuculuğu ilə müəyyən olunur və $-196 \text{ }^\circ\text{C}$ -dən $350 \text{ }^\circ\text{C}$ -ə qədər dəyişə bilər ($-196 \text{ }^\circ\text{C}$ maye azotun qaynama temperaturudur). Kalonkanın temperaturuna bir neçə on dərəcə dəqiqliklə nəzarət edirlər və termostatın köməyi ilə sabit saxlayırlar. Cihaz xromatoqraflaşdırma prosesində

temperaturu sabit sürətlə artırmağa imkan verir (temperaturun xətti proqramlaşdırılması).

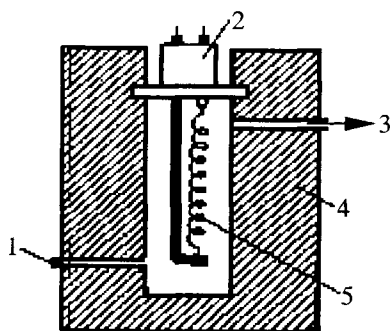
Kalonkadan elyurə olunan maddənin qeydə alınması üçün qaz xromatoqrafının komplektinə bir neçə müxtəlif detektorlar daxildir. Cədvəl 8.2-də detektorların müqayisəli xarakteristikaları verilmişdir.

Cədvəl 8.2. Qaz xromatoqrafiyası detektorlarının müqayisəli xarakteristikaları

Detektor	Təyin olunma sərhəddi	Detektorun xəttlik diapazonu
Katarometr	10^{-12} q/ml	10^5
Alov-ionlaşdırıcı	10^{-12} q/c	10^7
Elektron tutucu	10^{-14} q/ml	10^4
Termoion	10^{-15} q/c	10^3
İQ-spektrometr	> 1 mkq	10^3
Kütlə-spektrometriya	$10^{-12} - 10^{-14}$ q	10^6

İstilik keçirmə detektoru (katarometr). QX-

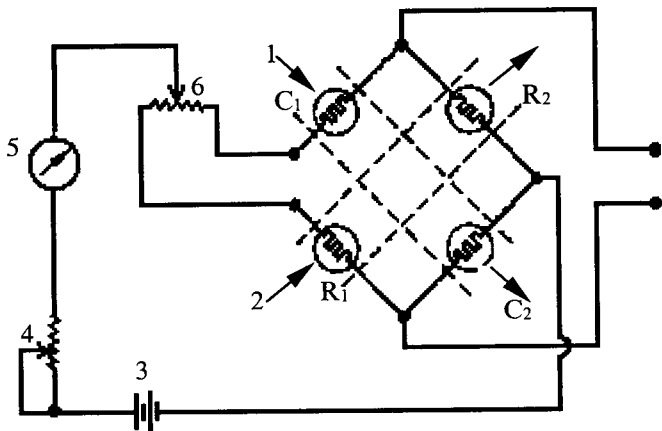
da daha geniş istifadə olunan universal detektordur. Metallik blokun boşluğuna yüksək termiki davamlılığı olan (Pt, W, Ni) metal spiral yerləşdirilmişdir (şəkil 8.22). Spiraldan sabit cərəyan keçir, nəticədə o qızır. Əgər spiral təmiz qaz-daşıyıcı ilə yuyulursa, onda spiral sabit miqdarda temperatur itirir və onun temperaturu sabit qalır. Əgər qaz-daşıyıcının tərkibində qarışıqlar olarsa, onda qazın istilik keçirməsi və uyğun olaraq spiralın temperaturu dəyi-



Şəkil 8.22. Katarometrin sxemi:

1 - kalonkadan qazın keçirilməsi; 2 - izolyasiya; 3 - atmosferə çıxış; 4 - metallik blok; 5 - müqavimət sapı

şir. Bu Uitston körpüsünün köməyi ilə ölçülən sapın müqavimətinin dəyişməsinə gətirib çıxarır (şəkil 8.23). Qazdaşıyıcının uyğun axını R_1 və R_2 özəklərinin saplarını yuyur, kalonkadan daxil olan qaz isə C_1 və C_2 ölçücü özəklərinin saplarını yuyur. Əgər sapların dördünün də temperaturları eynidirsə (müqavimətləri eynidirsə), onda körpü tarazlıqda olur. Kalonkadan çıxan qazın tərkibi dəyişdikdə C_1 və C_2 özəklərinin saplarının müqaviməti dəyişir, tarazlıq pozulur və çıxan siqnal generasiya olunur. Katarometrin həssaslığına qaz-daşıyıcının istilik keçirməsi güclü təsir edir. Buna görə də maksimum istilik keçiriciliyinə malik olan qaz-daşıyıcılardan istifadə etmək lazımdır, məsələn, helium və ya hidrogen.

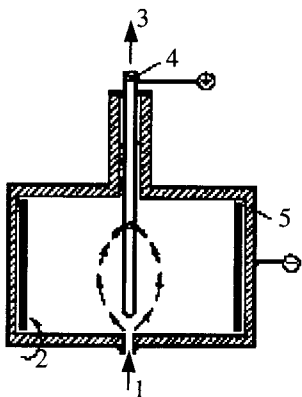


Şəkil 8.23. Uitston körpüsünün sxemi:

1 – qazın kalonkadan çıxışı; 2 – təmiz qaz-daşıyıcının daxil edilməsi; 3 – cərəyan mənbəyi; 4 – sapdan keçən cərəyanın tənzimlənməsi; 5 – milliampermetr; 6 – sıfıra gətirici

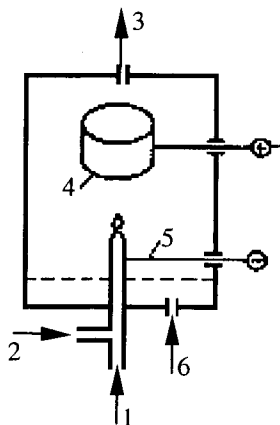
Elektron tutucu detektor iki elektrodlu özəkdən (ionlaşdırıcı kamera) ibarətdir ki, bura xromatoqrafik kalonkadan çıxan qaz-daşıyıcı daxil olur (şəkil 8.24). O kamerada sabit β -elektron seli ilə şüalandırılır. Belə ki,

elektrodlardan biri şüalanma mənbəyi hesab olunan materialdan (^{63}Ni , ^3H , ^{226}Ra) hazırlanmışdır. Daha münasib şüalanma mənbəyi adsorbsiya olunmuş tritium saxlayan titan folqadır. Detektorda sərbəst elektronlarla müəyyən tip molekullar arasında stabil anionların əmələ gəlməsi ilə reaksiya gedir:



Şəkil 8.24. Elektron-tutucu detektorun sxemi:

1 – qazın daxil edilməsi;
2 – şüalanma mənbəyi;
3 – atmosferə çıxış; 4, 5 – elektrodlar



Şəkil 8.25. Alov-ionlaşdırıcı detektorun sxemi:

1 – qazın kalonkadan keçirilməsi; 2 – hidrogenin daxil edilməsi; 3 – atmosferə çıxış; 4 – toplayıcı elektrod; 5 – katod; 6 – havanın verilməsi

İonlaşdırılmış qaz-daşıyıcıda (N_2 , He) əks yüklü hissəciklər kimi yalnız elektronlar iştirak edir. Elektronu tuta bilən birləşmələr iştirak etdikdə detektorun ionlaşma cərəyanı azalır. Bu detektor tərkibində halogenlər, fosfor, kükürd, nitratlar, qalay, oksigen olan birləşmələrə reaksiya verir; bir çox karbohidrogenlərlə reak-

siyaya daxil olmur.

Alov-ionlaşdırıcı detektorlar (AİD). AİD-in sxemi şəkil 8.25-də göstərilmişdir. Kalonkadan çıxan qaz hidrogenlə qarışır və detektorun qızdırıcı forsunkasına daxil olur. Alovda əmələ gələn ionlaşmış hissəciklər elektrodlararası fəzanı doldurur, nəticədə müqavimət azalır cərəyan isə kəskin artır. AİD-in stabilliyi və həssaslığı istifadə olunan bütün qazların axın sürətinin seçilməsindən asılıdır (qaz-daşıyıcı ~30 – 50 ml/dəq, H_2 ~30 ml/dəq, hava ~ 300 – 500 ml/dəq). AİD H_2 , inert qazlar, O_2 , N_2 , azot oksidləri, karbon oksidləri, kükürd oksidləri, eləcə də sudan başqa demək olar ki, bütün birləşmələrlə qarşılıqlı təsirdə olur. Bu detektor cavab reaksiyasının geniş xətti sahəsinə (6 – 7 tərtib) malikdir, buna görə də o izləri təyin etmək üçün daha əlverişlidir.

8.7. Maye kalonkalı xromatoqrafiya

Maye xromatoqrafiya (MX) hərəkətli fazası maye olan, mürəkkəb maddələr qarışığının ayrılma və analiz metodudur. MX metodu QX metoduna nisbətən daha geniş maddələr sinfini ayırmağa imkan verir. Belə ki, əksər maddələr uçucu deyil, onlardan çoxu yüksək temperaturda davamsızdır (əsasən də yüksək molekullu birləşmələr) və qazabənzər hala keçdikdə parçalanır. MX-da ayrılma çox vaxt otaq temperaturunda gedir. MX-nın bütün növlərinin xüsusiyyətləri maye fazanın mövcudluğu ilə əlaqədardır.

Maye və qaz elyuentdən komponentlərin sorbsiyasını müxtəlif cür aparırlar. Yalnız nəqliyyat funksiyasını yerinə yetirən və hərəkətsiz faza ilə sorbsiya olunmayan qazdan fərqli olaraq maye hərəkətli faza – aktiv elyuent molekulları səthdə sorbsiya olunur. Kalonkadan keçdikdə elyuentdə olan, bizi maraqlandıran komponentin molekulları sorbent səthindən elyuent molekullarını çıxartmalıdır, bu isə maddə molekullarının sorbent səthi ilə qarşılıqlı təsir enerjisinin azalmasına səbəb olur. Buna görə də V_R -in qiyməti ΔG (sərbəst enerjinin dəyişməsi) ilə

mütənasibdir, həmçinin V_R -in qiyməti QX ilə müqayisədə MX-da kiçikdir; MX-da sorbsiya izotermninin xəttilik diapazonu böyükdür.

Müxtəlif elyuentlər tətbiq etməklə xromatoqrafik sistemin selektivliyini və tutulma parametrlərini dəyişmək olar. Dərəcəli elyurətmədən istifadə etmək olar. MX-da QX-dan fərqli olaraq selektivlik bir deyil, iki amillə – hərəkətli (elyuent) və hərəkətsiz fazaların təbiəti ilə müəyyən edilir.

MX-nın klassik variantında uzunluğu 1 – 2 m olan kalonkanı sorbentlə doldururlar (hissəciklərin ölçüsü ≥ 100 mkm), analiz olunan nümunəni daxil edirlər və elyuenti kalonkaya verirlər. Ağırliq qüvvəsinin təsiri altında elyuentin keçmə sürəti kiçikdir, analizin davam etmə müddəti isə kifayət qədərdir. Klassik variant hələ də laboratoriya praktikasında tətbiq edilir. Belə ki, o çox da bahalı cihazlar tələb etmir. Dənəciklərinin ölçüsü 10 – 30 mkm olan sorbentlərdən, hissəciklərinin ölçüsü 5 – 10 mkm olan səthi- və həcmi məsələli sorbentlərdən, doldurucu nasoslardan, həssas detektorlardan istifadə nəticəsində klassik formadan yüksək effektiv maye xromatoqrafiyaya (YEMX) keçid baş verdi. Yüksək effektiv ayrılma nəticəsində kütlə keçidinin sürətlə baş verməsi imkan verir ki, YEMX molekulların ayrılmasında və təyində, ionların ayrılması və təyində (iondəyişmə, ion, ion-buxar), makromolekulların ayrılmasında (eksklyuzion xromatoqrafiya) istifadə edilsin. Affin və liqanddəyişmə xromatoqrafiyası metodları ilə bioloji-aktiv molekulları və optiki izomerləri ayırmaq olur.

8.7.1. Adsorbsion xromatoqrafiya

Maye xromatoqrafiyanın adsorbsion variantında hərəkətli və hərəkətsiz fazaların polyarlığından asılı olaraq normal fazalı (NFX) və dönən fazalı xromatoqrafiyanı (DFX) fərqləndirirlər. NFX-da polyar adsorbent və qeyri-polyar hərəkətli faza, DFX-da isə qeyri-polyar adsorbent və polyar hərəkətli fazadan istifadə

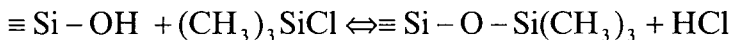
olunur. Hər iki halda hərəkətli fazanın seçilməsi hərəkətsiz fazanın seçilməsindən daha vacibdir. Hərəkətsiz faza ayrılan maddələri tutub saxlamalıdır. Hərəkətli faza, yəni həlledici kalonkanın müxtəlif tutumunu və nəzərdə tutulan vaxtda effektiv ayrılmanı təmin etməlidir.

Hərəkətsiz fazalar. Müxtəlif tip adsorbentlər (polyar və qeyri-polyar) ayrılan birləşmələrə qarşı eyni selektivlik göstərmir. Adsorbent kimi xüsusi səthi $50 \text{ m}^2 \cdot \text{q}^{-1}$ olan xırda dispersli, məsələli materiallardan istifadə olunur.

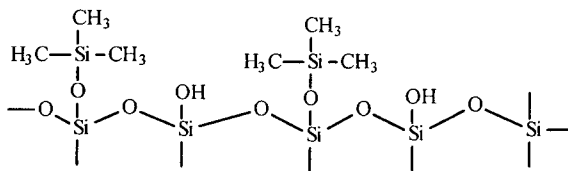
Polyar adsorbentlər (SiO_2 , Al_2O_3 , metal oksidləri, florisil və s.) səthində əsasi xassəli maddələri tutmaq qabiliyyətinə malik zəif turşu xassəli, tərkibində $-\text{OH}$ qrupları saxlayan maddələrdir. Bu adsorbentlərdən qeyri-polyar və orta polyar birləşmələri ayırmaq üçün istifadə edirlər.

Polyar adsorbentlərin çatışmamazlığı həlledicilərdə olan suya qarşı yüksək həssaslığın olmasıdır: məsələn, SiO_2 -nin səthində olan $-\text{Si}-\text{O}-\text{Si}-$ siloksan qrupları su iştirakında silanol qrupuna $\equiv\text{Si}-\text{OH}$ keçir, bu zaman səthin xassələri və nəticələr dəyişir. YEMX-da polyar qruplarla (aminlər, diollar və s.) aşılannmış polyar sorbentlər götürülür. Bu işə uyğun elyuent seçməklə selektivliyi dəyişməyə imkan verir.

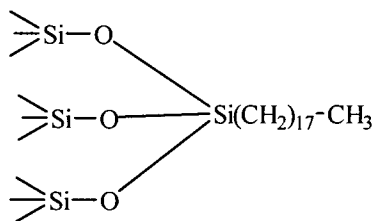
Qeyri-polyar adsorbentlər (kizelqur, diatomit, qrafitləşdirilmiş dudu) polyar molekullara qarşı selektivlik göstərmirlər. Həmçinin qeyri-polyar faza ilə aşılannmış sorbentlərdən, məsələn, $\text{C}_2 - \text{C}_{22}$ alkilsilil qruplu silikagellərdən də istifadə edilir. Silikagelə qeyri-polyar hərəkətsiz fazanı asanlıqla aşılamaq üçün SiO_2 -ni trimetilxlorasilanla silanlaşdırırlar:



və aşağıdakı tip birləşmə alınır



Silikagelin silanol –OH qruplarını ekranlaşdırmaq alifatik kabo-hidrogenlərin C₃ və C₄ köməyiylə mümkündür. Daha yüksək tutuma k' və tutulmanın böyük qiymətinə nail olmaq üçün daha uzun zəncirli alkillərdən, məsələn, C₁₈-dən istifadə etmək lazımdır. Məsələn, silikagelin səthi uzun karbohidrogen zənciri ilə örtülmüş sorbent:



Belə sorbentlərdən bir çox birləşmələri təyin etmək üçün uğurla istifadə edirlər.

Göstərilən sorbentlərlə yanaşı səthi məsaməli daşıyıcılardan (SMD) da istifadə olunur. Bu aktiv polyar və ya qeyri-polyar sorbentin nazik məsaməli qatı ilə örtülmüş sərt məsaməsiz daşıyıcılar (şüşə kürələr) ola bilər. Belə sorbentlər axına az müqavimət göstərir, nəticədə isə analiz sürəti artır.

Hərəkətli fazalar. Qeyd edildiyi kimi MX-da hərəkətli fazanın seçilməsi vacib məsələdir. Belə ki, o ayrılmanın selektivliyinə, kalonkanın effektivliyinə və xromatoqrafik zolağın hərəkət sürətinə böyük təsir göstərir. Hərəkətli faza analiz edilən nümunəni həll etməlidir, az özlüliyə malik olmalıdır (analiz olunan komponentlərin diffuziya əmsalı kifayət qədər böyük olmalıdır), ayrılan komponentlərin ondan çıxarılması mümkün olmalıdır. Hərəkətli faza xromatoqrafın bütün hissələrinin materialına qarşı inert olmalıdır, təhlükəsiz, ucuz olmalı və detektora uyğun olmalıdır.

Qeyd olunduğu kimi, ayrılmaya hərəkətli fazanın – həlledicinin elyurətmə qüvvəsini dəyişməklə nail olurlar. *Həlledicinin elyurətmə*

qüvvəsi – verilən elyuentin sorbsiya enerjisinin, standart kimi seçilmiş elyuentin (məslən, n-heptan) sorbsiya enerjisindən neçə dəfə çox olduğunu göstərir. Həllediciləri (elyuentləri) qüvvətli və zəif həlledicilərə ayırırlar. Zəif həlledicilər hərəkətsiz faza tərəfindən zəif adsorbsiya olunur, buna görə də sorbsiya olunan maddələrin (sorbata) paylanma əmsalları yüksək olur. Qüvvətli həlledicilər güclü adsorbsiya olunur, ona görə də sorbatın D-si aşağıdır. Həlledici nə qədər güclü olarsa, analiz olunan nümunənin onda həll olması və eyni zamanda həlledici – sorbat qarşılıqlı təsiri də bir o qədər güclü olar.

Müxtəlif adsorbentlər üçün həlledicilərin nisbi gücü haqqında məlumatlar var. SiO₂ üçün həlledicinin gücü aşağıdakı sıra ilə artır: pentan (0) < CCl₄ (0,11) < benzol (0,25) < CHCl₃ (0,26) < CH₂Cl₂ (0,32) < aseton (0,47) < dioksan (0,49) < asetonitril (0,5).

Elyurətmə qüvvəsi həlledicinin polyarlığı ilə müəyyən olunur. Normal fazalı xromatoqrafiyada həlledicinin elyurətmə qüvvəsi həlledicinin polyarlığının artması ilə artır, dönən fazalı variantda isə azalır. Nisbi polyarlığın ölçüsü kimi Qildebrand parametrindən P istifadə olunur. Elyurətmə qüvvəsinin artması ilə həlledicilərin yerləşdirilməsi *elyuotrop sıra* adlanır. Maye adsorbsion xromatoqrafiyada Snayderin elyuotrop sırası aşağıdakı şəkildədir (mötərizədə elyurətmə qüvvəsinin qiyməti göstərilmişdir): pentan (0) < n-heksan (0,01) < heptan (0,01) < tsikloheksan (0,04) < CCl₄ (0,18) < benzol (0,32) < CHCl₃ (0,38) < aseton (0,51) < etanol (0,88) < su, CH₃COOH (çox böyük).

Dönən fazalı xromatoqrafiya üçün C₁₈ elyuotrop sırası aşağıdakı kimidir: metanol (1,0) < asetonitril (3,1) < izopropanol (8,3) < n-propanol (10,1) < dioksan (11,7). Ən mühüm həlledicilərin xassələri cədfəl 8.3-də verilmişdir.

Çox vaxt fərdi həlledicidən deyil, onların qarışığından istifadə edirlər. Başqa həlledicinin, xüsusilə suyun müəyyən miqdarının əlavə edilməsi elyuentin elyurətmə qüvvəsinin artmasına səbəb olur. Məsələn, n-pentan (0,00), n-pentan+10% izopropilxlorid (0,10), n-pentan+4% efir (0,2) və s.

C ə d v ə l 8.3. Adsorbsion xromatoqrafiya üçün vacib olan həlledicilərin xassələri

Elyuent	Al ₂ O ₃ üçün elyu-rəedici qüvvə	Dielek-trik nüfuz-luğu	Özlülük cP (20 °C)	Refrak-siya gös-təricisi (20 °C)	UB detek-torun dal-ğa uzun-luğu, nm
n-pentan	0,00	1,84	0,235	1,358	200
n-heksan	0,01	1,88	0,33	1,375	200
n-heptan	0,01	1,92	0,42	1,388	200
İzooktan	0,01	1,94	0,50	1,391	200
Tsikloheksan	0,04	2,02	0,98	1,426	210
Karbon tetraxlorid	0,18	2,24	0,97	1,466	265
Diizopropil efiri	0,28	3,8	0,37	1,368	220
Toluol	0,29	2,38	0,59	1,496	290
n-propilxlorid	0,30	7,7	0,35	1,389	225
Benzol	0,32	2,28	0,65	1,501	290
Etilbromid	0,37	9,34	0,39	1,421	230
Etil efiri	0,38	4,33	0,23	1,353	220
Xloroform	0,40	4,8	0,57	1,443	250
Metilənxlorid	0,42	8,93	0,44	1,424	250
Tetrahidrofuran	0,45	7,58	0,46	1,407	220
Etilənxlorid	0,49	10,7	0,79	1,445	230
Metiletiketone	0,51	18,5	0,4	1,379	330
Aseton	0,56	21,4	0,32	1,359	330
Dioksan	0,56	2,21	1,54	1,422	220
Etilasetat	0,58	6,11	0,45	1,370	260
Metilasetat	0,60	6,68	0,37	1,362	260
Nitrometan	0,64	35,9	0,65	1,382	380
Asetonitril	0,65	37,5	0,37	1,344	210
Piridin	0,71	12,4	0,94	1,510	310
n-propanol	0,82	21,8	2,3	1,38	200
Etanol	0,88	25,8	1,2	1,361	200
Metanol	0,95	33,6	0,6	1,329	200
Qlikol	1,11	37,7	19,9	1,427	200
Su	Çox	80,4	1,00	1,333	180
Formamid	böyük	110	3,76	1,448	
Sirkə turşusu		6,1	1,26	1,372	

Çoxkomponentli qarışıqların ayrılmasında elyuent kimi götürülən bir faza nümunənin bütün komponentlərini ayırmaya bilər. Bu halda pilləli və ya dərəcəli elyurətmə metodundan istifadə olunur. Xromatoqraflaşdırma prosesində elyuentin qüvvəsini artırmaq üçün ardıcıl olaraq daha güclü elyuentlərdən istifadə olunur. Bu güclü tutulan maddələri qısa bir vaxtda elyurə etməyə imkan verir.

Elyuentin seçilməsinə kömək edən bir neçə empirik qaydalar müəyyən edilmişdir. Sorbsiya bir qayda olaraq birləşmələrdə ikiqat rabitələrin və $-OH$ qruplarının sayının artması ilə artır. Üzvi birləşmələrin aşağıdakı sırasında sorbsiya azalır: turşular > spirtlər > aldehidlər > ketonlar > mürəkkəb efirlər > doymamış karbohidrogenlər > doymuş karbohidrogenlər. Müxtəlif polyarlıqlı maddələri və müxtəlif sinif birləşmələri ayırmaq üçün normal fazalı xromatoqrafiyadan istifadə olunur: qeyri-polyar hərəkətli faza ilə müxtəlif sinif birləşmələr polyar adsorbentli kalonkadan müxtəlif vaxtlara çıxırlar (müxtəlif funksional qruplu birləşmələrin tutulma müddəti qeyri-polyar birləşmələrdən zəif polyar birləşmələrə keçdikdə artır). Güclü polyar molekullar üçün t_R o qədər böyükdür ki, qeyri-polyar elyuentdən istifadə etdikdə analiz mümkün olmur. Polyar sorbentlərin tutulma müddətini azaltmaq üçün polyar elyuentlərə keçirlər. Dönən fazalı variantda hərəkətsiz dönən faza polyar elyuentlərdən qeyri-polyar komponentləri güclü adsorbsiya edir, məsələn, sudan. Daha az polyar həlledici (metanol) əlavə edərək elyuentin polyarlığını azaltmaqla, komponentlərin tutulmasını azaltmaq olar.

MX-da tutulma mexanizmi çox vaxt qarışıq olur, yəni tutulma adsorbsion, eksklyuzion, paylayıcı mexanizmlərlə baş verir. Adsorbsion xromatoqrafiyada sorbatın hərəkətli maye və hərəkətsiz bərk faza arasında paylanması iki tip qarşılıqlı təsir nəticəsində baş verir: qeyri-spesifik (dispersion, induksion, oriyentasion) və spesifik. Belə ki, bunlar tutulmanın qiymətinə güclü təsir edir. Tutulma mexanizmi sorbentin təbiətindən asılıdır. Polyar adsorbentlərdə

nümunə komponentlərinin tutulması onların adsorbentin hidrosil qrupları ilə (silikagel, alminium oksid və s.) hidrogen rabitəsi əmələ gətirməklə qarşılıqlı təsirinə əsaslanır. Polyar molekullar qeyri-polyar molekullarla müqayisədə daha güclü tutulur. Dönən fazalı sorbentlərdə (fazası C_{18} -lə aşılınmış) tutulma mexanizmi daha mürəkkəbdir. Aşılınmış C_{18} molekulları qeyri-spesifik qarşılıqlı təsir nəticəsində sorbatı tutub saxlayır. Bundan başqa stərik çətinliklər nəticəsində oktadesilsilanla qarşılıqlı təsirdə olmayan silanol qruplarının həlledici molekulları, həmçinin metalla və başqa komponentlərlə iondəyişmə mexanizmi ilə qarşılıqlı təsiri mümkündür. Həmçinin qeyd edilmişdir ki, adsorbsiya nəticəsində «fırçalı» sorbentin səthində maye fazanın təbəqəsi tutulur, yəni bu təbəqənin tərkibi hərəkətli fazanın tərkibindən fərqlənir və ayrılma komponentlərin iki qarışmayan maye arasında paylanması hesabına gedir. Buna görə də «fırçalı» sorbentlərdə ayrılmanı paylayıcı xromatoqrafiyaya aid edirlər. Adsorbsion və paylayıcı xromatoqrafiyanı dəqiq fərqləndirmək çətindir.

8.7.2. Paylayıcı xromatoqrafiya

Paylayıcı və ya maye-maye xromatoqrafiyası maddələrin iki qarışmayan mayədə paylanmasına əsaslanır. Bu iş çoxqatlı mərhələli ekstraksiyanı xatırladır. Qaz-maye xromatoqrafiyasında olduğu kimi hərəkətsiz maye fazanı məsələli, inert sorbentə daxil edirlər və onunla ayırıcı kalonkanı doldururlar. Hərəkətli maye fazanı kalonkadan keçirdikdə hərəkətsiz maye fazada həllolmanın müxtəlifliyinə əsasən qarışıq qaz xromatoqrafiyasında olduğu kimi eyni mexanizmlə komponentlərə ayrılır. Adətən nümunə komponentlərinin müxtəlif polyarlıqlı hərəkətli və hərəkətsiz fazalarda həll olması müxtəlif olur. Əgər nümunənin həll olması hərəkətsiz fazada yüksəkdirsə, komponentlərin tutulma müddəti artır, əgər hərəkətli fazada həll olma yüksəkdirsə, onda tutulma müddəti

sorbsiya olunmayan komponentin tutulma müddətinə t_m yaxın ola bilər. Ayrılmaya nail olmaq üçün hərəkətsiz faza ilə doymuş hərəkətli fazaya üçüncü komponent əlavə edirlər. Bu komponent hərəkətli və hərəkətsiz fazaların polyarlıqları arasındakı fərqi azaldır, məsələn, qeyri-polyar (heksan) və polyar (su) həlledicilər qarışığına spirt əlavə edirlər. Yalnız bu halda qarışıq komponentlərinin ayrılması üçün optimal şərait seçmək mümkün olur.

Adətən polyar həlledici (su, spirt) bərk daşıyıcıda – siliqagel, diatomit, sellüloza, alüminium oksiddə fiksə olunur. Bu halda hərəkətli faza qeyri-polyar həlledici – izooktan, benzol və s. olur. Belə sistemlərdən *normal fazalı paylayıcı xromatoqrafiyada* istifadə edilir.

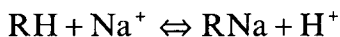
Əgər daşıyıcıda qeyri-polyar həlledici və hərəkətli faza kimi polyar həlledici (su, spirt, bufer məhlullar, qüvvətli turşular) istifadə edilirsə, onda belə variant *dönən fazalı paylayıcı xromatoqrafiya adlanır*.

Əlavə edilmiş maye fazalar böyük çatışmamazlıqlara malikdir. Onlar daşıyıcının səthindən hərəkətli faza ilə tez yuyulurlar, xüsusilə də belə sistemlərdən YEMX-da istifadə etdikdə, yəni kalonkada təzyiqi artırıqda. Ona görə də maye fazaları daşıyıcıya aşılırlar. Normal fazalı paylayıcı xromatoqrafiyada hərəkətsiz maye faza daşıyıcısı kimi nitrillərlə, aminlərlə və başqa qruplarla aşılanmış siliqagellərdən istifadə edirlər. Dönən fazalı paylayıcı xromatoqrafiyada C_2 -dən C_{22} -yə qədər olan alkilsilil qrupları ilə aşılanmış siliqagellərdən istifadə edilir. Belə sorbentlərdə tutulma mexanizmi mürəkkəbdir (bax. bölmə 7.6.3).

8.7.3. İondəyişmə, ion, ion-cütü xromatoqrafiyaları

İondəyişmə, ion, ion-cütü xromatoqrafiyalarının əsasını hərəkətsiz faza ilə əlaqəli olan elyuent ionları ilə dinamiki əvəz edilmə prosesi təşkil edir. Xromatoqrafik prosesin əsas məqsədi eyni işarəli yükə malik üzvi və qeyri-üzvi ionların ayrılmasıdır. Xromatoqrafiyanın bu növündə tutulma iondəyişmə reaksiyasının sərbəst enerjisinin dəyişməsi ilə müəyən olunur. İondəyişmə tarazlığı məhlulda və sorbent fazada mübadilə olunan ionların qatılıqları nisbəti ilə müəyən olunur.

İondəyişdiricilərin bəzi fiziki-kimyəvi xassələri. Bəzi maddələr (iondəyişdiricilər) məhlula elektrolit daxil etdikdə məhlula ekvivalent miqdarda eyni işarəli yükə malik başqa ionlar ayırmaqla məhluldakı kation və ya anionları udurlar. Bu proses iondəyişmə prosesi adlanır. Kationdəyişdirici və məhlul arasında kation mübadiləsi, aniondəyişdirici ilə məhlul arasında isə anion mübadiləsi baş verir. Kationdəyişdiricilər öz strukturunda turşu xassəli ionogen qruplar ($-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{COOH}$, $-\text{OH}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{AsO}_3\text{H}_2$) saxlayan, suda həll olmayan, xüsusi sintez olunmuş polimer maddələrdir. Kationdəyişdiricilərin kimyəvi formulunu sxematik olaraq belə seçmək olar: RSO_3H ; RSO_3Na və ya sadəcə olaraq R-H , R-Na . Birinci halda kationdəyişdirici H-formada, ikinci halda isə Na-formadadır; R-polimer matrisadır. Kationdəyişmə reaksiyalarını adətən heterogen kimyəvi reaksiyalar kimi yazırlar:



Aniondəyişdiricilər öz strukturunda əsasi xassəli qruplar saxlayır: $-\text{N}(\text{CH}_3)_3^+$; $=\text{NH}_2^+$; $\equiv\text{NH}^+$ və s. Onların kimyəvi formulları belə göstərilə bilər: RNH_3OH və RNH_3Cl (və ya R-OH , R-Cl). Birinci halda aniondəyişdirici OH formada, ikinci halda isə Cl formadadır. Aniondəyişmə reaksiyasını aşağıdakı kimi yazmaq olar:



Tərkibində turşu və əsasi xassəli qruplar olan amfoter iondəyişdiricilər də mövcuddur. Tərkibində eynitipli turşu (əsas) qrupları (məsələn, $-\text{SO}_3$) saxlayan iondəyişdiriciləri monofunk-

sional adlandırılır; tərkibində müxtəlif tip (məsələn, $-\text{SO}_3\text{H}$ və $-\text{OH}$) turşu (əsas) qrupları saxlayanları isə polifunksional adlandırılır. İonogen qrupların xassələrini potensiomətrik titrləmə metodu ilə asanlıqla müəyyən etmək olur (kationdəyişdiriciləri qələvilərlə, aniondəyişdiriciləri isə turşularla titrləyirlər). İondəyişdiricilərin titrləmə ayrıləri həll olan qüvvətli turşuların, zəif turşuların və onların qarışığının titrləmə ayrılərinə analojidir.

İondəyişdiriciləri polikondensləşmə və ya polimerləşmə reaksiyalarının köməyi ilə alırlar. Polifunksional iondəyişdiriciləri çox vaxt polikondensləşmə, monofunksional iondəyişdiriciləri isə polimerləşmə reaksiyaları ilə alırlar. Polikondensləşmə və ya polimerləşməni elə aparmaq lazımdır ki, alınan xətti zəncirlər çox şaxələnsin və bir-biri ilə «körpüçüklərlə» bağlı olsun. Polimerləşmə ilə kationdəyişdiricilərin alınması zamanı tikici agent kimi çox vaxt divinilbenzol (DVB) götürülür. İondəyişdiricinin məsələliliyi (tor şəkilliliyi) matrisanın tikilmə dərəcəsiindən asılıdır. Bu sintez üçün istifadə olunan polistirol qarışığında DVB-un %-lə miqdarını xarakterizə edir. Tikilmə prosesi idarə olunandır. Ona görə də istənilən məsələliliyə malik iondəyişdirici almaq mümkündür. DVB-un miqdarı adətən 1 – 16% təşkil edir. Daha geniş istifadə olunan iondəyişdiricilərdə isə DVB 4 – 9% təşkil edir.

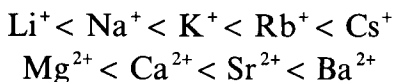
İondəyişdiricini tikə bilən ionların maksimum miqdarı onun nəzəri tutumu ilə müəyyən olunur. Sonuncu isə iondəyişdiricidə olan ionogen qruplarla üst-üstə düşür. Tutumu adətən vahid kütlə və ya həcmə aid edirlər və 1 q quru və ya 1 ml şişmiş iondəyişdiricininin (H və ya Cl formada) milliekvivalent və ya millimolları ilə ifadə edirlər.

İondəyişdiricilər suda həll olmur, lakin əgər quru iondəyişdiricini suya salsaq o suyu udacaq və onun şişməsi baş verəcək. Şişmənin səbəbi iondəyişdiricininin quruluşunda hidrofıl ionogen qrupların olmasıdır. Onlar nə qədər çox olarsa, sorbentin tutumu çox olar və o şişməyə meyilli olar. Şişmə yalnız ionogen qrupların miqdarından deyil, həmçinin onların təbiətindən, ionlaşma dərəcəsiindən, xarici məhlulun qatılığında da asılıdır (qatılıq nə qədər az olarsa şişmə bir o qədər çox olar). Əlbəttə matrisanın sıx-

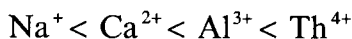
lığı nə qədər böyük olarsa (yəni DVB-un miqdarı) iondəyişdiricinin şişməsi də bir o qədər az olar. Analitik praktikada şişmə mənfəi rol oynaya bilər – kalonkanın qablaşdırılması pozulur (təbəqə «nəfəs alır»). Buna görə də yüksək effektiv iondəyişmə, ion və ioncütü xromatoqrafiyasında kiçik tutumlu, möhkəm quruluşlu matrisaya malik (praktiki olaraq şişməyən) iondəyişdiricilərdən istifadə olunur.

İondəyişmənin selektivliyi. Öz quruluşunda qüvvətli turşu və ya qüvvətli əsasi qruplar saxlayan iondəyişdiricilər yükünün işarəsi əks ionun yükünün işarəsi ilə eyni olan bütün məhlul ionları ilə dəyişmə reaksiyasına daxil olurlar. Belə iondəyişdiriciləri universal adlandırırlar.

Təcrübi olaraq iondəyişdiricilərə münasibətinə görə ionların hərəkət və ya selektivlik sırası müəyyən edilmişdir. Məhlulun kiçik qatılığında qüvvətli turşu kationdəyişdiricilərə eyni yüklü ionlar aşağıdakı ardıcılıqla sorbsiya olunur:



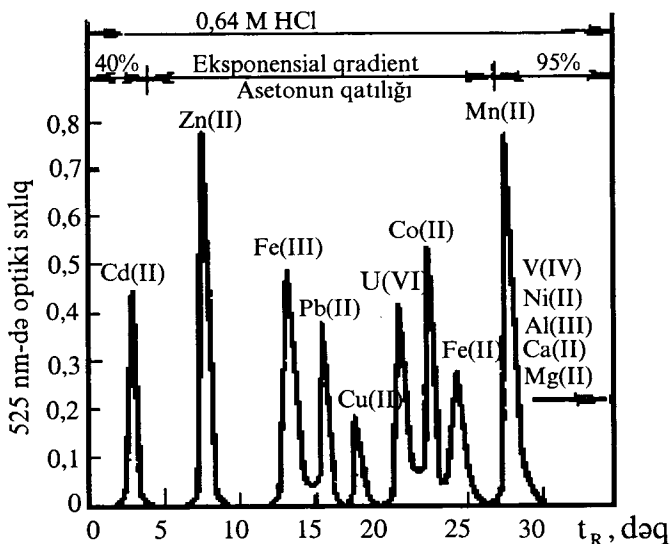
Müxtəlif yüklü ionlar üçün sorbsiya yükün artması ilə artır:



İondəyişmə reaksiyasının şəraitini dəyişməklə bu sıraların dəyişməsinə müşahidə etmək olar. Hərəkət sırası aniondəyişdiricilər üçün də müəyyən edilmişdir, məsələn, qüvvətli əsasi aniondəyişdirici üçün anionların sorbsiyası aşağıdakı sıra üzrə artır:



Praktiki məsələləri həll etmək üçün müvafiq hərəkətli fazalar seçməklə elementlərin ayrılma şəraitini (qatılıq, pH, ion qüvvəsi, tərkib) variyasiya edirlər. Selektivliyə nail olma üsulları müxtəlifdir (məsələn, hərəkətli fazada üzvi həlledicinin iştirak etməsi); ayrılan komponentlərin komplekslərinin tərkibinə və davamlılığına təsir etməklə bir çox elementləri ayırmaq olar (şəkil 8.26).



Şəkil 8.2.6. Amberlit – 200 aniondəyişdiricisində tərkibində aseton olan HCl məhlulu ilə dərəcəli elyurətmədən istifadə etməklə Cd, Zn, Fe(III), Pb, Cu, V(VI), Mn, Ni, U(VI), Co(II), Fe(II)-nin anion-xlorid komplekslərinin ayrılması

İondəyişdiricinin selektivliyini başqa yolla da artırmaq olar. Sorbentin məsaməliliyini dəyişməklə, yəni matrisada olan eninə əlaqələrin sayını artırmaqla, bir çox ionları özündən keçirən, bəzilərini isə keçirməyən ionit ələkləri də yaratmaq olar. Həmçinin ionogen qrupların təbiətini və qarşılıqlı yerləşməsini də dəyişmək olar, eyni zamanda kompleksmələgəlmə nəticəsində iondəyişdirici fazada selektiv kimyəvi reaksiyalara qadir olan sorbentlər də almaq olar.

Tərkibində üzvi reagentlərin (dimetilqliksim, ditizon, 8-oksixinolin və s.) kompleksmələgətirici qrupları olan xelatəmələgətirici iondəyişdiricilər yüksək selektivliyə malikdir (bax. bölmə 6.2.4).

Tərkibində kraun efirləri saxlayan sorbentlər qələvi, qələvi-torpaq və bir sıra başqa elementlərin ionlarını udmaq qabiliyyətinə malikdirlər. Bütün hallarda iondəyişmə tarazlığı əks ionun matrisada olan ionogen qruplarla, məhluldakı kationlarla və hər iki fazada olan su molekulları ilə üstünlük təşkil edən reaksiyasına əsasən təyin edilir.

Hərəkətsiz fazalar. İondəyişmə, ion və ion-cütü xromatoqrafiyasında hərəkətsiz faza kimi üzvi və qeyri-üzvi iondəyişdiricilərdən istifadə edirlər. Sintetik makro- və mikrotikilmiş (torşəkilli) iondəyişdiricilər daha çox əhəmiyyət kəsb edir. Bu iondəyişdiricilər daha böyük dəyişmə tutumuna (3 – 7 mmol/q) malikdirlər, onlardan klassik iondəyişmə xromatoqrafiyasında, eləcə də ion xromatoqrafiyasında kompensasiya kalankalarında istifadə edirlər. Mikrotikilmiş iondəyişdiricilər yalnız şişmiş vəziyyətdə iondəyişmə qabiliyyətinə malikdirlər, makrotikilmişlər isə həm şişmiş, həm də şişməmiş vəziyyətdə. İondəyişdiricilərin digər struktur tipinə səthi plyonkalı iondəyişdiricilər daxildir. Stiroil və divinilbenzol sopolimerlərindən, şüşə və ya silikageldən hazırlanmış bərk hissəciklərin səthi iondəyişdiricinin nazik plyonkası ilə əhatə olunur. Plyonkanın qalınlığı 1 mkm, hissəciklərin ümumi diametri 40 mkm olur. Belə sorbentlərin çatışmamazlığı onların hissəciklərinin böyük diametrə, kiçik xüsusi səthə malik olması və tutumunun az olmasıdır. Bu isə daha az nümunə və daha həssas detektorlarla işləməyi tələb edir. Bu sorbentlər çox tez zəhərlənir və onları regenerasiya etmək olmur.

YEMX-da hissəciklərinin diametri 5 – 10 mkm olan həcmiməsəmli sorbentlər daha geniş yayılmışdır. Buna görə də ion xromatoqrafiyasında $d_p \sim 10$ mkm olan həcmiməsəmli polistiroil iondəyişdiricilərdən, $d_p \sim 5 - 10$ mkm olan həcmiməsəmli kremnezemlərdən, tutumu 0,02 – 0,05 mmol/q olan, praktiki olaraq şişməyən səthiməsəmli iondəyişdiricilərdən, həmçinin tutumu 0,01 – 0,2 mmol/q, hissəciklərinin diametri 40 – 60 mkm olan sulfo- və aminoqruplara malik stiroil və divinilbenzolun şişməyən sopolimerlərindən ibarət, səthi modifikasiya olunmuş iondəyişdiricilərdən istifadə olunur. Məsələn, lateks aniondəyişdiricisinin dənəcikləri üç qatdan ibarətdir. Nüvə stiroil və DVB-un inert sopolimerindən ibarətdir, sonra solvatlaşmış sulfoqrupların kationdəyişdirici qatı; sonuncu qat (ionogen) qalınlığı 0,1 – 0,5 mkm olan aminləşdirilmiş lateksdir.

İon-cütü xromatoqrafiyasında dönmə faza ilə – C₂, C₈, C₁₈ aşılınmış silikagellərdən – «fırçalı» sorbentlərdən istifadə olunur

(bax. bölmə 8.7.1). Bu faza hərəkətli fazadan səthi-aktiv ionogen maddələr, məsələn, alkilsulfatlar və ya dördlü ammonium əsaslı duzlar udduqda asanlıqla kation- və ya aniondəyişdiriciyə çevrilir.

Hərəkətli fazalar. İondəyişdiricilərdən istifadə etməklə xromatoqrafik ayrılmanı çox vaxt sulu məhlullarda aparırlar. Belə ki, su yaxşı həlledicilik qabiliyyətinə və ionlaşdırıcı xassəyə malikdir. Suyun təsiri ilə nümunə molekulları ani olaraq ionlara dissosiasiya edirlər, iondəyişdiricilərin ionogen qrupları hidratlaşır və eyni zamanda tamamilə və ya qismən dissosiasiya etmiş formaya keçirlər. Bu əks ionların sürətlə mübadiləsinə şərait yaradır. Hərəkətli fazanın elyurətmə qüvvəsinə əsasən pH, ion qüvvəsi, bufer məhlulun təbiəti, üzvi həlledicinin və ya səthi-aktiv maddənin tərkibi təsir göstərir.

pH-ın qiymətini ionogen qrupların və matrisanın təbiətindən asılı olaraq seçirlər. Qüvvətli turşu və qüvvətli əsasi iondəyişdiricilərlə pH 2 – 12 intervalında, zəif turşu iondəyişdiricilərlə pH 5 – 12, zəif əsasi iondəyişdiricilərlə pH 2 – 6 intervalında işləmək olar. Kremnezem əsaslı sorbentlərdən matrisanın həll olmasına görə pH ≥ 9 intervalında istifadə etmək olmaz. Zəif əsaslari ayırmaq üçün $\text{pH} = \text{pK} - 1,5$, zəif turşuları ayırmaq üçün isə $\text{pH} = \text{pK} + 1,5$ götürülür. Hərəkətli fazanın ion qüvvəsi iondəyişdiricinin tutumuna təsir edir. Adətən ion qüvvəsi artdıqda ionların sorbsiyası azalır, hərəkətli fazanın elyurətmə qüvvəsi isə artır. Buna görə də ayrılmanın əvvəlində hərəkətli fazanın ion qüvvəsi kiçik (0,05 – 0,1), son qiyməti isə 2-ni keçməməlidir. Dərəcəli elyurətmədə çox vaxt artan ion qüvvəsinə malik buferlərdən istifadə edirlər.

Udulmuş ionların selektiv elyurə olunması üçün bufer məhlullardan (fosfat, asetat, borat, hidrokarbonat), sudan, üzvi və mineral turşu məhlullarından (fenol, limon turşusu, süd turşusu, çaxır turşusu, EDTA) istifadə edilir. Elyuentin seçilməsinin asanlaşması onunla əlaqədardır ki, bir çox elementlərin maksimum ayrılma əmsalları əksər kompleksmələğətirici reagentlərin sulu məhlulları ilə standart tipli iondəyişdiricilər arasında təyin edilmişdir və cədvəllərdə göstərilmişdir.

İondəyişmə tarazlığı. İondəyişmə prosesi dönəndir və stexiometrikdir. Sistemdə yaranan tarazlıq vəziyyəti iondəyişmə tarazlığı adlanır:



burada, A, B – məhluldakı ionlar; \bar{A} , \bar{B} – iondəyişdirici fazadakı ionlar. Termodinamiki tarazlıq sabiti aşağıdakı kimi təyin olunur:

$$k_{B/A} = \frac{a_{\bar{B}} a_A}{a_{\bar{A}} a_B} = \frac{x_{\bar{B}} x_A \gamma_{\bar{B}} \gamma_A}{x_{\bar{A}} x_B \gamma_{\bar{A}} \gamma_B}, \quad (8.33)$$

burada, a_A , a_B , $a_{\bar{A}}$, $a_{\bar{B}}$ – uyğun olaraq məhluldakı və iondəyişdirici fazasındakı ionların aktivlikləri; γ_A , γ_B , $\gamma_{\bar{A}}$, $\gamma_{\bar{B}}$ – aktivlik əmsalları; $x_{\bar{A}}$, $x_{\bar{B}}$ – A və B əks ionlarının iondəyişdiricidəki ekvivalent hissəsi; x_A , x_B – həmin ionların məhluldakı ekvivalent hissəsi; $x_A + x_B = 1$, $x_{\bar{A}} + x_{\bar{B}} = 1$.

Tarazlığın miqdarı hesablanması bir qədər çətindir. Belə ki, iondəyişdirici fazada aktivlik əmsallarının nisbətini təyin etməyə imkan verən sərbəst üsullar yoxdur (bax. fəsil 7.6.3). İondəyişmə tarazlığını müəyyən etmək üçün selektivlik əmsalından, düzəlişli selektivlik əmsalından və paylanma əmsalından istifadə edirlər.

S e l e k t i v l i k ə m s a l ı məhlul fazasında və iondəyişdirici fazadakı bütün qarşılıqlı təsirlərin yekun nəticəsini göstərir, həmçinin iondəyişdiricinin verilən məhluldakı iki iondan birini ayırmaq qabiliyyətini xarakterizə edir, yəni hər iki fazanın miqdarı olaraq nisbi ion tərkibini əks etdirir.

Müxtəlif yüklü əks ionların mübadiləsi üçün selektivlik əmsalı aşağıdakı formanı alır

$$k_{B/A} = \frac{x_{\bar{B}}^a x_{\bar{A}}^b}{x_{\bar{A}}^b x_{\bar{B}}^a}, \quad (8.34)$$

burada, a və b – A və B ionlarının yüküdür. Selektivlik əmsalını təcrübi verilənlərə əsasən hesablayırlar. Əgər mübadilə olunan

ionlar qiymətcə eyni yükə malikdirlərsə, onda $k_{B/A}$ -nın qiyməti hər iki fazadakı qatılığın ölçüsündən asılı olur. Məhlulda qatılığı ifadə etmək üçün adətən molyal və ekvivalent hissədən, iondəyişdirici faza üçün isə molyar və ya ekvivalent hissədən istifadə edirlər.

Düzəlişli selektivlik əmsalını selektivlik əmsalının ifadəsindəki A və B ionlarının ekvivalent hissəsini onların məhluldakı aktivlikləri ilə əvəz etməklə alırlar:

$$k'_{B/A} = \frac{a_A x_B}{a_B x_A} = \frac{x_B x_A \gamma_A}{x_A x_B \gamma_B} \quad (8.35)$$

γ_A/γ_B nisbəti onu göstərir ki, B ionunun məhlul fazanı tərk etmək qabiliyyəti A ionu ilə müqayisədə nə qədər az və ya çoxdur. Biz selektivlik əmsalı əvəzinə düzəlişli selektivlik əmsalından istifadə etməklə, selektivliyin məhlulun xassələrindən və məhluldakı qarşılıqlı təsirlərdən asılı olan hissəsini istisna edirik.

İondəyişmə tarazlığını əks etdirmək üçün praktikada çox vaxt statik və ya dinamik şəraitdə təyin olunan *paylanma əmsalından* D istifadə edirlər. Paylanma əmsalından istifadə etməklə ayrılan ionların tutulma həcmələrini hesablayırlar:

$$V_R = V_m + DV_s.$$

İondəyişmə və ion xromatografiyası proseslərini yaxşı başa düşmək üçün təkcə iondəyişmə tarazlığını deyil, həm də onun yaranma sürətini də nəzərə almaq lazımdır.

İondəyişmənin kinetikası. İondəyişmə zamanı məhlulda və iondəyişdirici fazada olan əksionların fazaların ayırıcı sərhəddinə və əksinə keçidi baş verir. İonların məhluldan fazaların ayırıcı səthinə keçməsinə qarışdırılma səbəb olur. Belə ki, hətta məhlulun ən effektiv qarışdırılması zamanı belə iondəyişdiricinin hissəcikləri qalınlığı $10^{-3} - 10^{-2}$ cm olan hərəkətsiz maye plyonkası məhlulu ilə əhatə olunur. İondəyişdirici hissəcikləri ilə yaxşı qarışdırılan məhlul arasında baş verən iondəyişmə prosesi üç ardıcıl mərhələyə səbəb olur: mübadilə olunan əksionların iondəyişdi-

ricinin hissəciyini əhatə edən stasionar plyonkadan diffuziyası (Nernst plyonkası); onların iondəyişdiricinin hissəciyinə diffuziyası; kimyəvi dəyişmə. Sonuncu mərhələ praktiki olaraq ani baş verir. Buna görə də iondəyişməyə sırf diffuzion proses kimi baxırlar. Bu proses sürəti ən ləng olan mərhələdir: ya hissəciyin plyonkasına diffuziya (plyonkalı diffuziya), ya da hissəciyin daxilinə diffuziya (gel kinetikası).

Plyonkalı diffuziya fiksə olunmuş ionların yüksək qatılığının, nüvənin kiçik ölçülərinin, məhlulun aşağı qatılığının ($< 0,01 M$), iondəyişdiricinin eninə əlaqələrinin az olduğu sistemlərdə sürəti müəyyən edə bilən mərhələ ola bilər. Qatı məhlullarda ($>0,01 M$) mübadilə zamanı, limitləşdirici mərhələ bir qayda olaraq gel diffuziyasıdır. Əksər xromatoqrafik kalonkalarda mübadilə sürəti hissəciyin daxilinə diffuziya ilə müəyyən olunur. Kalonkada hərəkətli fazanın axın sürətinin orta qiymətində və paylanma əmsalının böyük qiymətlərində ləng mərhələni plyonkalı diffuziya təşkil edir. Hərəkətli fazanın axın sürəti artdıqda Nernst plyonkasının qalınlığı azalır, kütlə keçidinin sürəti isə artır.

İonogen təbəqəsinin qalınlığı $1 - 3$ mkm olan səthi-plyonkalı sorbentlərdən və ya ionogen təbəqəsinin qalınlığı $0,1 - 0,5$ mkm olan səthi-modifikasiya olunmuş lateks aniondəyişdiricilərindən istifadə etdikdə, mübadilə olunan ionların diffuziya yolu çox qısa olduğundan sürətli kütlə keçidi baş verir.

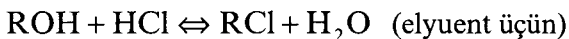
İon xromatoqrafiyası metodunun xüsusiyyətləri. Bu üzvi və qeyri-üzvi birləşmələrin ekspress ayrılma metodudur. Bu mətdod yüksək həssaslığa malik kanduktometrik detektətmə ilə iondəyişməyə əsaslanan ayrılma metodudur. Kanduktometrik detektətmə isə yalnız aşağı elektrik keçiriciliyi fonunda mümkündür. Bir- və ya iki kalonkalı variantlardan istifadə olunur.

Metodun əsasını aşağıdakılar təşkil edir: aşağı tutuma malik iondəyişdirici ilə doldurulmuş ayırıcı kalonkada kation və anionların elyuentli iondəyişmə ayrılması; yüksək tutuma malik iondəyişdirici ilə doldurulmuş kalonkada (kompensasion) elyuentin fon siqnalının verilməsi; ayrılmadan sonra ionların kanduktometrik detektə edilməsi (ikikalonkalı variant).

Kationların ayrılması zamanı elyuent kimi 0,001 M HCl götürdükdə kationdəyişdirici ilə doldurulmuş ayırıcı kalonkada iondəyişmə



və kationların ayrılması baş verir. OH formada olan kompensasion kalonkada elyuent və ayrılan duzların anionları ilə aniondəyişdiricinin OH qrupları arasında dəyişmə baş verir:

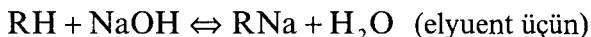


Nəticədə elyuent suya, ayrılan ionlar M^+ isə hidrokisidlər şəklində (qüvvətli elektrolitlər) kanduktometrik detektə olunur.

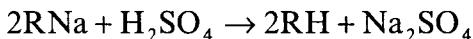
Aniondəyişdirici ilə doldurulmuş ayırıcı kalonkada anionların ayrılması üçün elyuent kimi 0,001 M NaOH götürdükdə, aniondəyişmə baş verir və anionlar ayrılır:



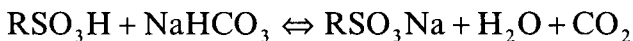
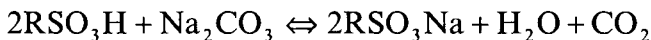
Böyük tutumlu kationdəyişdiricidə kompensasion kalonkada nümunə kationları və elyuent kationları kationdəyişdiricinin əks ionları ilə mübadilə olunur, nəticədə elyuent suya çevrilir, anionlar A^- isə qüvvətli turşular (HA) şəklində detektə olunur:



Əgər kationdəyişdiricili kompensasion kalonka tamamilə duz formasına keçirsə, onu 0,25 M sulfat turşusu ilə regenerasiya edirlər:



Anionların ayrılması zamanı çox vaxt elyuent kimi natrium- karbonat və hidrokarbonatdan istifadə edirlər:



Aşağı elektrik keçiriciliyinə malik elyuentdən istifadə etdikdə kanduktometrik detektoru bilavasitə ayırıcı kalonkaya birləşdirirlər. İon xromatoqrafiyasının bu variantı birvariantlı adlanır.

Elyuent kimi aromatik turşulardan və onların duzlarından istifadə edirlər, elyuentlərin pH-ı 3-dən 8-ə kimi dəyişir. Burada müxtəlif detektorlardan istifadə edilir. Məsələn, spektrofotometrik, lüminisent, polyaroqrafik və s. Bu birkalonkalı variantın üstün cəhətlərindən biridir. İon xromatoqrafiyasının birkalonkalı variantında ionların təyin olunma sərhəddi ikikalonkalı variantla müqayisədə yüksəkdir, dərəcəli qrafikin xəttiliyi isə daha dar intervalda yerləşir. İon xromatoqrafiyası ilə effektiv ayrılmalara aid misallar şəkil 8.27 və 8.28-də göstərilmişdir.

İon-cütü xromatoqrafiyası metodunun xüsusiyyətləri. Bu metod YEMX-dan və C₈ – C₁₈ alkil qrupları ilə aşlanmış silikagel əsaslı sorbentlərdən istifadə imkanlarını genişləndirir və ionlaşmış maddələri təyin etməyə imkan verir. Sonuncular isə tərkibində əlaqəli alkil qrupları olan silikagelin qeyri-polyar səthində zəif tutulur və polyar hərəkətli

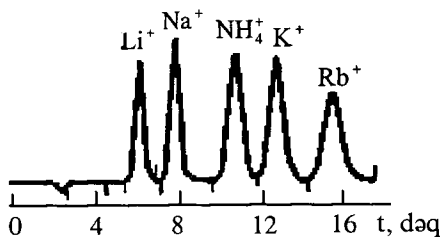
fazada (məsələn, su) yaxşı həll olduğuna görə tez elyurə olunur. Buna görə də pis ayrılır. İonogen birləşmələrin polyar hərəkətsiz faza ilə qarşılıqlı təsirini artırmaq üçün onu dinamik modifikasiya edirlər, yəni elyuentə ion-cütü adlanan, daha böyük üzvi hitsəyə malik olan və alkil-ləşmiş silikagel tərəfindən

yaxşı adsorbsiya olunan reagentin kiçik miqdarını (10^{-2} – 10^{-3} M) daxil edirlər. Adsorbsiya olunmuş reagenti sorbentin səthinə elə modifikasiya edirlər ki, o adi iondəyişdiricinin səthinə analoji olsun.

İon-cütü reagenti kimi alkilamin, alkilsulfat, alkilsulfonat və başqa ionogen səthi-aktiv maddələrdən istifadə olunur.

İon-cütü xromatoqrafiyası metodu ilə ion birləşmələrinin ayrılmasının və tutulmasının iki mexanizmi mümkündür.

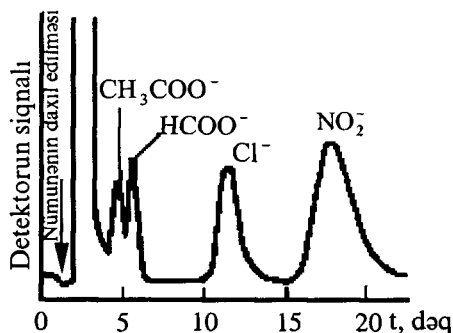
1. İon-cütü reagenti qeyri-spesifik qarşılıqlı təsir nəticəsində dönən fa-



Şəkil 8.27. İon xromatoqrafiyası metodu ilə biryüklü kationların mikromiqdarlarının ayrılması

zada sorbsiya olunur, məsələn, oktadesilsilanla. Bu zaman ion-cütü reagentinin təbiətindən asılı olaraq sorbentə həm kation-, həm də anion-dəyişdirici kimi baxmaq olar.

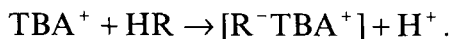
Belə ki, Ag, Cu, Ni, Co, Au və Fe(III)-i sianidli anion kompleksləri şəklində ayırmaq üçün ion-cütü reagenti kimi hərəkətsiz fazaya $2,5 \cdot 10^{-3}$ M tetrabutylammonium hidrosulfatın sulu məhlulu (65:35) daxil edilir. Dönən faza iondəyişdiriciyə çevrilir. Bu iondəyişdirici ilə 30 dəq müddətində həll olan anion qarışıqlarının analizini aparmaq mümkündür. Əgər səthi qeyri-polyar olan sorbenti perxlorat-, xlorid- və bromid ionları, alkilsulfonat (RSO_3^-) və ya alkil sulfatla (RSO_4^-) modifikasiya



Şəkil 8.28. VydacSC aniondəyişdiricisində elyuent kimi kalium benzoatdan istifadə edərək pH 6,25-də ion xromatoqrafiyası metodu ilə bir sıra anionların ayrılması

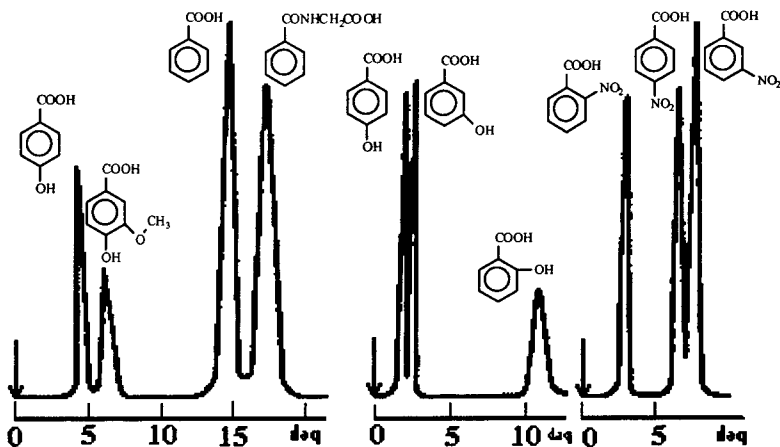
etsək, onda sorbent kationdəyişdirici rolunda çıxış edəcək.

2. İon-cütü reagenti məhlulda ayrılan birləşmələrlə ion cütü əmələ gətirir. Bu cütlər öz xassələrinə uyğun olaraq silisium üzvi sorbentin dönən fazasında sorbsiya olunur. Buna aromatik turşuların ayrılmasını göstərmək olar (HR). Hərəkətli fazaya tetrabutylammonium xlorid (TBA) daxli edirlər, bu işə hərəkətli fazada ion cütlərinin əmələ gəlməsinə səbəb olur



Bu cütlər silikagelin səthi tərəfindən yaxşı tutulur və aşılانmış alkil zəncirləri ilə qeyri-spesifik qarşılıqlı təsir nəticəsində daha selektivdir (şəkil 8.29).

Liqanddəyişmə xromatoqrafiyasının xüsusiyyətləri. Metodun əsas xüsusiyyəti ondan ibarətdir ki, iondəyişdiricinin ionogen qrupu ilə möhkəm bağlanmış kompleksəmələgətirici ion (Ag, Fe, Co, Ni, Cu, Co, Hg və başqaları) hərəkətsizdir və koordinasiya etdiyi liqandları hərəkətli fazada olan başqa liqandlarla dəyişə



Şəkil 8.29. Ölçüsü 20x0,4 cm olan kalonkada 50 °C temperatürdə alkil C₁₆ zənciri ilə aşılınmış KCK –2 silikageli ilə aromatik turşuların xromatoqramı, elyuent su-izopropanol-TBA (95:5:2·10⁻³)

bilir. Liqanddəyişmə xromatoqrafiyasının əsas şərti ayrılan liqandların metallar ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin ləbilliyidir. Yalnız bu halda sorbent fazada bir liqandın digəri ilə əvəz edilməsi baş verir.

Liqanddəyişmə xromatoqrafiya metodu F. Qelferix tərəfindən təklif edilmişdir (1961). O duru ammonyak məhlulundan diamini ayırmaq üçün doymuş Cu(NH₃)₂²⁺ ilə doldurulmuş xromatoqrafik kalonkadan istifadə etmişdir.

8.7.4. Eksklyuzion xromatoqrafiya

Eksklyuzion xromatoqrafiya maye xromatoqrafiyanın bir növüdür. Burada komponentlərin ayrılması molekulların onların ölçülərinə uyğun olaraq sorbentin məsamələrində yerləşən həlledicilərlə, hissəciklərin arasından axan həlledicilər arasında pay-

lanmasına əsaslanır. Ayrılma prosesində böyük olmayan molekullar polimerin toruna düşür (burada həlledici hərəkətli fazadır) və orada tutulur, böyük molekullar polimerin toruna düşə bilmir və hərəkətli faza ilə kalonkadan yuyulur (şəkil 8.30). Əvvəlcə çox böyük, sonra orta, daha sonra isə böyük olmayan molekullar elyurə olunur (şəkil 8.31). Buna görə də eksklyuzion xromatoqrafiyanı həm də molekulyar ələk adlandırırlar. Eksklyuzion xromatoqrafiya gel-keçirici və gel-filtrasion xromatoqrafiyaya ayrılır. Gel-keçirici xromatoqrafiyada ayrılmanı üzvi həlledicilərdə şişən polimerlərdə aparırlar; əgər polimer suda şişirsə, onda adətən gel-filtrasion xromatoqrafiyadan söhbət gedir.

Eksklyuzion xromatoqrafiyada molekulların tutulması onların sorbentin məsamələrinə diffuziyasına əsaslanır və həm molekulların, həm də hərəkətsiz fazanın məsamələrinin ölçüsündən asılıdır. Əgər molekulların paylanmasının bu mexanizminə kənar effektlər təsir etmərsə, məsələn, adsorbsiya və ya iondəyişmə onda paylanma izotermi xətti olur (yəni hərəkətsiz fazadakı qatılıq həmişə hərəkətli fazadakı qatılığa mütənəsib olur) və xromatoqramlar Gauss əyrisinin formasını alır.

Maye xromatoqrafiyanın bu variantında paylanma əmsalı D 1-ə bərabərdir. Belə ki, məsamələrində eyni bir həlledici yerləşən hərəkətli və hərəkətsiz faza eyni tərkibə malikdir.

Bu şərt kalonka ilə yavaş hərəkət edən çox kiçik molekullar üçün ödənilir.

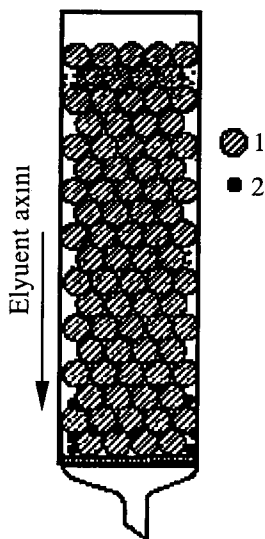
Kalonkali xromatoqrafiyanın əsas tənliyi $V_R = V_m + DV_s$, $D = 1$ olduqda aşağıdakı kimi olur

$$V_R = V_m + V_s.$$

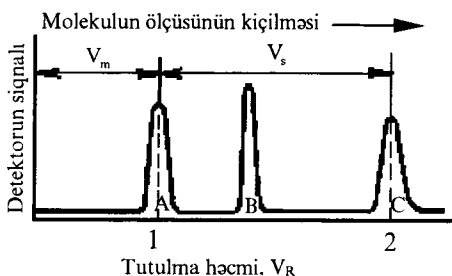
Bu tənlikdən aydın olur ki, kiçik ölçülü molekullara malik həll olmuş maddənin elyurə olunma həcmi kalonkanın sərbəst həcmi V_m ilə hərəkətsiz fazanın məsamələrinə daxil olmuş həlledicinin həcmnin V_s cəminə bərabərdir. Hərəkətsiz fazanın məsamələrinə keçə bilməyən böyük ölçülü molekullar kalonkadan hərəkətli faza ilə birlikdə elyurə olunur, onlar üçün $D = 0$,

$V_R = V_m \cdot D$ -nin qiymətinin belə diapazonu (0-dan 1-ə qədər) yalnız eksklyuzion xromatoqrafiya üçün xarakterikdir.

Analiz olunan qarışıqın bütün molekulları kalonkadan kiçik həcm (V_m -dən $V_m + V_s$) həlledici keçdikdə yuyulmalıdır və həlledicinin piki çıxana qədər ayrılma başa çatmalıdır. Buna görə də xromatoqrafiyanın bu növündə kifayət qədər uzun, böyük sərbəst həcmə V_m malik kalonkalardan və məsələlərinin sayı çox olan sorbentlərdən istifadə etmək lazımdır.



Şəkil 8.30. Eksklyuzion xromatoqrafiyada kalonkadan elyurə etmənin aralıq mərhələsi: 1 – məsələli sorbentin hissəciyi; 2 – müxtəlif ölçülü ayrılan molekullar



Şəkil 8.31. Xarakterik eksklyuzion xromatoqram:

A piki məsələlərə keçə bilməyən iri molekullara uyğun gəlir; C-məsələli materialdan sərbəst diffuziya edən kiçik molekullara uyğun gəlir

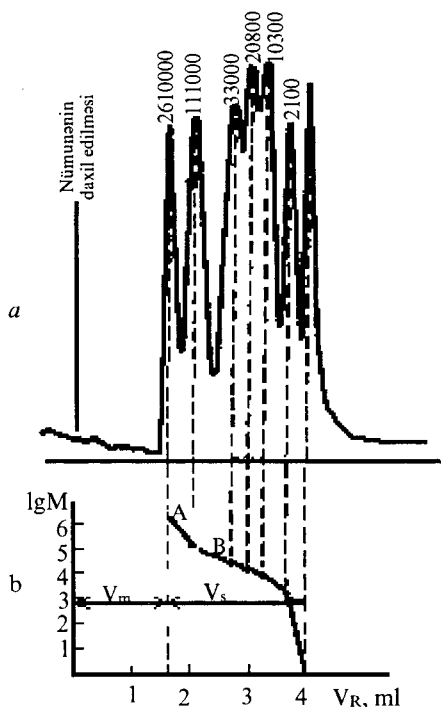
Çoxkomponentli qarışıqların analizi zamanı çox vaxt iki, bəzən isə dörd ardıcıl birləşdirilmiş kalonkalardan istifadə olunur.

Həlledici qarışıqları ilə dərəcəli elyurə etmədən istifadə etdikdə xromatoqramda piklərin yayılması yaxşılaşır. Eksklyuzion

xromatoqrafiyada tutum parametrindən $k = D \frac{V_s}{V_m}$ adətən istifadə edilmir. Belə ki, əksər müasir sorbentlər üçün $V_m \sim V_s$, $k \cong D$.

Hər bir sorbent məsamələrin həcmi, ayrılan molekul kütlələrinin intervalı və dərəcəli qrafiklə xarakterizə olunur. Xromatoqrafiyanın bu variantında dərəcəli qrafik mürəkkəb formaya malikdir və tutulma həcminin molekul kütləsindən və ya molekulun ölçüsündən asılılığını ifadə edir. Ayrılan polistirolların tutulma həcmi ilə molekul kütləsi arasındakı asılılıq şəkil 8.32-də göstərilmişdir. Kütləsi $2,6 \cdot 10^6 - 1 \cdot 10^6$ olan molekullar sorbentin məsamələrində tutulmur və həcmi kalonkanın sərbəst həcminə V_m bərabər olan həlledici ilə yuyulur (qrafikdə V_m -lə ifadə olunan sahə).

Kütləsi $\leq 1 \cdot 10^6$ olan molekullar hərəkətsiz fazanın məsamələrinə keçir və həlledicinin sorbentin məsamələrindəki həcmə uyğun gələn həcmi ilə elyurə olunur (əyridə uyğun sahə A ilə göstərilmişdir). $D = 1$ olduqda bütün komponentlər V_R -in müəyyən həcmində elyurə olunmalıdır. A və B parçaları selektiv ayrılma diapazonlarıdır, yəni $\lg M - V_R$ koordinatlarında qurulmuş dərəcəli qrafikin xətti sahələridir. Sorbenti və kalonkanın uzunluğunu elə seçmək lazımdır ki, polistiroulun ayrılması



Şəkil 8.32. Müxtəlif molekul kütlələri (2100-dən $2,6 \cdot 10^6$ -ya qədər) polistirolların benzolda ayrılması: a – xromatoqram; b – dərəcəli qrafik

dərəcəli qrafikin xətti sahəsində baş versin.

Eksklyuzion xromatoqrafiyanın üstünlükləri konkret sistemdə analizin ardıcılığının əvvəlcədən məlum olması, nümunə komponentlərinin hamısının kifayət qədər qısa müddətdə çıxmasıdır ($V_m + V_s$ -ə uyğun olaraq).

Eksklyuzion xromatoqrafiyada hərəkətsiz fazaları konkret analitik məsələni həll etmək üçün seçirlər. İlkin olaraq hansı həlledici sisteminin analiz üçün istifadə olunacağı təyin olunur (sulu və ya su-üzvi), bu isə sorbentin tipini müəyyən edir. Məsələn, sulu qarışıqların ayrılmasını tikilmiş dekstranlarda (sefadeks) və ya poliakrilamidə (biogel P) aparırlar. Üzvi həlledicilərlə ayrılmanı müxtəlif tikilmə dərəcəsinə malik olan hidrofob polistirollarda (stirogel, poragel, biobid C) aparırlar. Belə hidrofob gellər yalnız o halda yaxşı ayırıcı qabiliyyətə malik olurlar ki, polimer üzvi həlledicidə şişsin. Eksklyuzion xromatoqrafiyada yüksək təzyiqlə kalonkanı təzyiqlə davamlı sərt matrisalı hərəkətsiz faza ilə – silikagellə doldururlar. Belə sorbentlərin çatışmamazlığı yüksək adsorbsion aktivlikdir. Bunu isə səthi silanlaşdırmaqla və ya uyğun polyarlıqlı elyuent seçməklə aradan qaldırmaq olar (bax. bölmə 8.7.1). Məsələn, hərəkətli faza kimi metilenxlorid və ya tetrahidrofuran götürməklə.

Eksklyuzion xromatoqrafiyada hərəkətli fazalar müəyyən tələbləri ödəməlidir. Onlardan ən əsasları nümunənin tamamilə həll olması, sorbentin yaxşı islanması, adsorbsiyanın qarşısının alınması, aşağı özlülük və zəhərlikdir. Polivinil spirtlərinin analizində hərəkətli faza kimi çox vaxt tetrahidrofurandan, polielektrolitlərin analizində isə sudan istifadə olunur.

8.7.5. YEMX-nın tətbiqi

YEMX-ya maraq metodun aşağıdakı üstünlükləri ilə əlaqədardır: universallıq, ayrılmanı avtomatlaşdırılmasının mümkünlüyü, mürəkkəb üzvi və qeyri-üzvi maddələr qarışığının analizi, ekspresslik, effektivlik və yüksək həssaslıq. YEMX-nın bütün variantları intensiv olaraq inkişaf edir, onların tətbiq sahələri müxtə-

lifdir (cədvəl 8.4). Adsorbsion YEMX metodu qaz xromatoqrafiyası kimi üzvi birləşmələrin müxtəlif siniflərinin seriyalı təyinat metodudur. Ondan amin turşuların, zülalların, dərman preparatlarının analizində geniş istifadə edirlər.

C ə d v ə l 8.4. Üzvi birləşmələri ayırmaq üçün YEMX-nin müxtəlif növlərinin tətbiqi

Xromatoqrafiya metodu	Birləşmə	Sorbent	Hərəkətli faza
Adsorbsion	Karbohidrogenlər (atmosferi çirkəndirən)	Alüminium oksid	Tsikloheksan
	Politsiklik karbohidrogenlər (karbazol, piren, fenantren, naftalin və s.)	Alüminium oksid	n-Pentan – dietil efiri (dərəcəli elyurətmə)
	Plastifikatorlar (polimerlərin plastikliyini artırmaq üçün onlara əlavə olunan ftalatlar)	Silikagel	İzooktan
Paylayıcı	Plastifikatorlar	Porasil C ₁₈ (oktadesilsilanla kimyəvi aşılınmış)	Metanol – su (1:1)
	Karbohidrogenlər (benzinin tərkibinə daxil olan)	Silika-gel+30% karbovaks – 600	İzooktan
	Pestisidlər (DDT və s.)	Silikagel-C ₁₈	Su
	Aromatik karbohidrogenlər və turşular	Silikagel-C ₁₆	İzopropanol – su (1:4)
	Steroidlər (həşəratların steroid hormonları)	Poragel-PN	Metanol – su (7:3)

Cədvəl 8.4-ün davamı

İondəyişmə	Amin turşular	Sulfokation-dəyişdirici	Natrium sitrat pH 3 – 5 (dərəcəli elyurətmə) Bufer pH 9,0
	Narkotik və ağrıkəsici vasitələr	Aniondəyişdirici	
İon-cütü	Ftorlaşdırılmış karbohidrogenlər	Daueks 1	Etanol – su
	Vazelin yağının komponentləri	Aniondəyişdirici	Natrium sitrat (dərəcəli elyurətmə)
	Boyalar, sulfoturşular	Bondapak-C ₁₈	Metanol, pH 2-4, əksion (C ₄ H ₉) ₄ N ⁺
Eksklyuzion	Aminlər	Silikagel-C ₁₈	0,1M HClO ₄ – asetonitril Su
	Fenollar və onların törəmələri	Sefadeks (deks-tran geli)	
	Zülallar	Sefadeks G-100	0,5 M NaCl, pH 8
	Peptidlər (bioloji mayelərdə)	Sefadeks	0,3M NH ₄ CH ₃ COO – moçevina, pH 6,0
	Polisaxaridlər (dekstranlar M _n – 1000 – 7000)	Sefadeks G-100	Su

Üzvi analizdən fərqli olaraq qeyri-üzvi analizdə YEMX-dan çox az istifadə edirlər. Lakin metalların izini təyin etmək üçün bu metod əlverişli ola bilər, xüsusilə selektiv və yüksək həssas detektorlardan istifadə edilərsə.

Paylayıcı xromatoqrafiya metodu polyarlığı yüksək olan birləşmə-

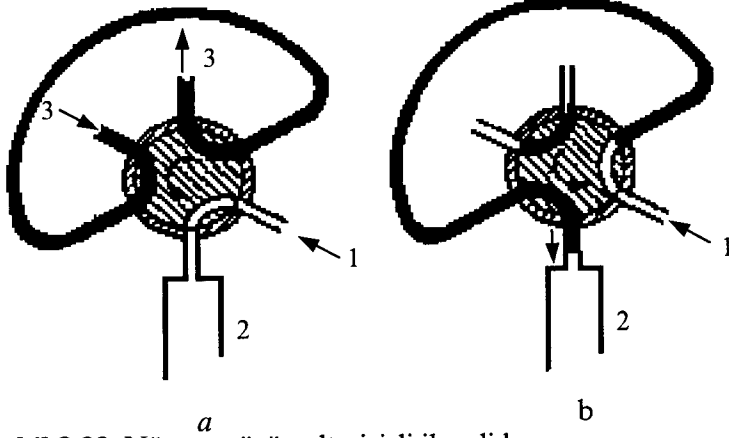
ləri, amin turşularını, fenolları, fenilkarbon turşularını ayırmaq üçün uğurla tətbiq olunur. İondəyişmə, ion, ion-cütü xromatoqrafiyası metodları ilə yüksək effektiv ayrılıma nümunələr bölmə 8.7.3-də göstərilmişdir.

Eksklyuzion xromatoqrafiyadan ən çox polimerlərin tədqiqində, onların molekül kütlələrinin təyinində, həmçinin, biologiya və tibbdə zülalların, qanın və s. obyektlərin analizində istifadə edirlər. Bu metod tərkibi məlum olmayan nümunənin tədqiqində əlverişlidir. Belə ki, kalonkada maddələrin arzuolunmaz çevrilmələrindən ehtiyat etməyə ehtiyac yoxdur. Eksklyuzion xromatoqrafiya metodundan həmçinin qeyri-üzvi analizdə də istifadə etmək olar. Məsələn, müxtəlif təbii sorbentlərdən istifadə etməklə, bir sıra ionları onların ölçüsündən asılı olaraq ayırmaq olar. Hidratlaşmış ionlar və ya çoxatomlu hissəciklər seolitın məsələlərinə daxil ola bilmir, onları asanlıqla seolitın matrisasına daxil olan kiçik ölçülü ionlardan ayırmaq olur.

Beləliklə, YEMX-nın inkişafı və geniş tətbiqi praktikada ən aktual məsələləri həll etməyə imkan verir.

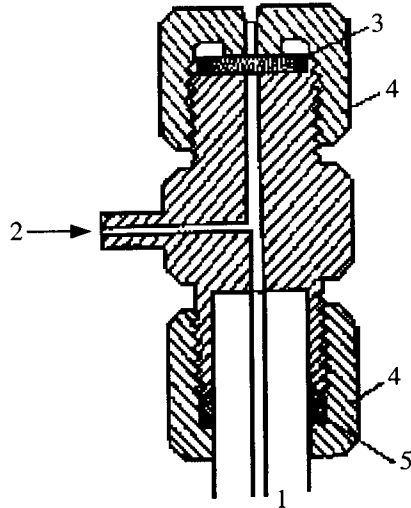
8.7.6. Maye xromatoqraflarının xüsusiyyətləri

Maye xromatoqraf qaz xromatoqrafı ilə müqayisədə daha mürəkkəb cihazdır (bax.şəkil 8.8). Bu onunla əlaqədardır ki, elyuentin verildiyi sistem əlavə düyünlər sırasına malikdir: deqazlaşdırma sistemi, dərəcələmə üçün qurğu, nasoslar və təzyiq ölçənlər. Nasoslar 400 atm. təzyiqdə axının sabit sürətini 0,1-dən 10 ml/dəq-yə qədər təmin etməlidirlər. İstifadə edilən bütün həlledicilərin qazsızlaşdırılması ona görə vacibdir ki, detektorda əmələ gələn qaz qabarcıqları onun istifadəsini qeyri-mümkün edir. Maye xromatoqraf çox mürəkkəb dərəcələmə qurğusuna malikdir. Nümunəni daxil etmək üçün ilgəqli detektorlardan (şəkil 8.33) və ya xüsusi mikroşprisələrdən istifadə olunur. Nümunəni



xüsusi, şişməyən polimer materialdan hazırlanmış arakəsmədən keçirirlər (şəkil 8.34). Çox vaxt axını dayanacaqqlı olan dozatorlardan istifadə edirlər.

YEMX-da ən çox uzunluğu 10, 15, 25 cm, daxili diametri 4 – 5,5 mm olan düz kalonkalardan istifadə edilir. Mikrokalonkalı xromatoqraflarda uzunluğu 5 – 6 cm və diametri 1 – 2 mm olan kalonkalardan istifadə edilir. Kalonkaları şüşədən və ya paslanmayan poladdan hazırlayırlar. Maye xromatoqraflarda çox vaxt funksiyaların avtomatlaşdırılmış kollektorlarından istifadə edirlər, bu isə miqdarı toplanmış maddələri başqa fiziki və kimyəvi metodlarla analiz etməyə imkan verir.



Şəkil 8.34. Daxiletmə sistemli kalonka:

1 – kalonka; 2 – elyuent; 3 – arakəsmə; 4 – qayqa; 5 – sıxışdırıcı

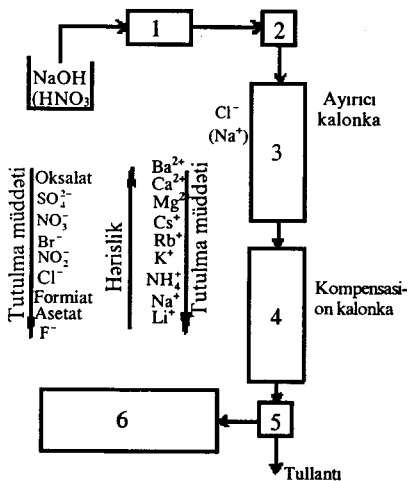
Xromatoqrafik zolağın kalonkadan kənar yayılması üçün qarşısını almaq üçün birləşdirici boruların, kalonkaların, detektorun özəyi, nümunənin daxil edilmə həcmi mümkün qədər kiçik olmalıdır.

İon xromatoqrafi (şəkil 8.35) adi düyünlərdən (dövrələrdən), elyuent üçün rezervuarlar, ayırıcı kalonka, nümunəni daxil etmək üçün kran, kanduktometrik detektor və özüyazandan fərqli olaraq qarşılıqlı əvəz olunan kompensasion kalonkalarla təchiz olunmuşdur. Bütün birləşdirici borular, kalonkalar, kranlar kimyəvi inert materialdan hazırlanmışdır. Bu qüvvətli əsas və

qüvvətli turşu xassəli elyuentlərlə işləməyə imkan verir. Kalonkadan axan elyuatın tərkibinə fasiləsiz nəzarət etmək üçün maye xromatoqrafiyada adətən differensial refraktometrədən, UB, spektrofotometrik, lüminisent və kanduktometrik detektorlardan istifadə olunur.

Differensial refraktometr universal refraktometrdir. O nümunə – elyuent sisteminin şüasındırma qabiliyyətinin ümumi göstəricilərini təyin etməyə imkan verir. Yəni sındırma göstəriciləri elyuentin sındırma göstəricilərindən fərqli olan bütün komponentlər signal verir. Onun həssashığı $\sim 10^6$ q, xəttilik diapazonu isə 4 tərtib təşkil edir. Bu detektor temperaturun dəyişməsinə həssasdır, yaxşı termostatlaşdırma tələb edir.

UB – detektor eyni bir dalğa uzunluğunda işləyir, aşağı



Şəkil 8.35. Dionex firmasının xromatoqrafik sistemi:

1 – nasos; 2 – nümunəni daxil etmək üçün kran; 3 – aniondəyişdirici (və ya kationdəyişdirici); 4 – kationdəyişdirici (və ya aniondəyişdirici); 5 – kanduktometrik özək; 6 – elektrik keçiriciliyini qeyd edən özüyazan

təzyiqli civə lampanın intensiv xəttinə ($\lambda = 253,7 \text{ nm}$) uyğun gəlir. Flüoresent əlavə qurğunun köməyi ilə $\lambda = 280 \text{ nm}$ -dən şüalanmanı həyəcandırmağa imkan verir. Əgər komponentlərin molyar işıqudma əmsalları yüksəkdirsə və elyuent isə spektrin UB sahəsində udmursa, onda UB detektor daha həssas olur. Sonuncu halda dərəcəli elyurətmə metodundan istifadə etmək olar. Bu detektorun protoçno küvetinin həcmi 10 mkm -dən kiçikdir. $\lambda = 254 \text{ nm}$ -də istənilən aromatik birləşmələri, əksər keton və aldehidləri ($\epsilon = 20 - 10^4$) təyin etmək olar. UB detektor selektivdir, 10^{-9} qramı təyin etməyə imkan verir, onun xəttilik diapazonu təqribən 5 tərtibdir. UB detektorun şumu 10^{-5} udulma vahidi təşkil edir.

F o t o m e t r v ə s p e k t r o f o t o m e t r l ə r istənilən dalğa uzunluğunda ($190 - 650 \text{ nm}$) işləməyə imkan verir. Müəyyən dalğa uzunluğunda udulmanın dəyişməsinə vaxtında qeyd etmək olar və ya elyuentin tutulmuş axınında spektr çıxartmaq olar. Tezyazan spektrofotometr 20 san ərzində bütün spektral sahəni yazmağa imkan verir. Silisium materialdan hazırlanmış 211 diodlu xətkəşdən ibarət spektrofotometrik detektor dalğa uzunluğunun dar intervalında eyni zamanda böyük sayda zolaqları ölçməyə imkan verir. Alınan informasiyanı kompüter işləyir və qrafik qurmaq üçün öz yaddaşında saxlayır. Flüoresent detektorlar spektrofotometrik detektorlardan təqribən 100 dəfə həssasdır. Nəzərə almaq lazımdır ki, oksigen saxlayan həlledicilər flüoresensiyanı söndürür.

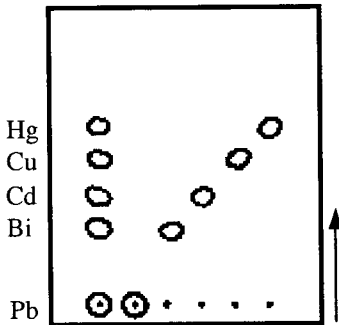
K a n d u k t o m e t r i k d e t e k t o r d a n ion xromatoqrafiyasında məhlulun ionlarının sayı və onların hərəkəti ilə mütənasib olan məhlulun keçiriciliyini (Om^{-1}) ölçmək üçün istifadə edilir. Detektorun siqnalı ionların qatılığından geniş intervalda ($0,01 \text{ mkq/ml}$ -dən 100 mq/ml -ə qədər) xətti asılıdır. Siqnalı avtomatik yazan, yüksək həssas kanduktometrik detektətmə metodunda təyin olunma sərhəddi $n \cdot 10^{-3} \text{ mkq/ml}$ -dir. Qatılaşdırıcı kalonkalardan istifadə edilməsi təyin olunma sərhəddini 2 – 3 tərtib kiçildir.

Polimerləri analiz etmək üçün eksklyuzion xromatoqrafiyada

lazerli protoçno nefelometrdən, həmçinin xüsusi proqramlarla orta molekül kütləsinin təyini haqqında nəticələri göstərən mik-rokompüterlərdən istifadə edirlər.

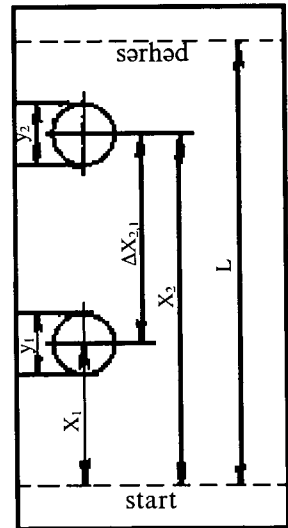
8.8. Müstəvi xromatoqrafiya

Xromatoqrafiyanın bu növünə kağız (KX) və naziktəbəqəli xromatoqrafiya (NTX) aiddir. Maye xromatoqrafiyanın bu iki növü yerinə yetirilmə texnikası baxımından sadədir, ekspressdir və çox bahalı qurğular tələb etmir. Bu metodla ayrılmanı müxtəlif xromatoqrafik sistemlərdən istifadə etməklə yerinə yetirmək olar. Buna görə də adsorbsion, paylayıcı, dönən-fazalı və iondəyişmə KX və NTX-ni fərqləndirirlər.



Şəkil 8.36. NTX metodu ilə metalların dietilditiokarbatların ayrılması:

hərəkətsiz faza – silikagel;
hərəkətli faza – n-heksan-
xloroform – dietilamin
(həcmcə 20 : 2 : 1). R_f -in
qiyməti: Pb – 0,00; Bi – 0,27;
Cd – 0,34; Cu – 0,44; Hg –
0,56



Şəkil 8.37. Nazik təbəqəli (kağız) xromatoqrafiyanın sxemi

KX və NTX yerinə yetirilmə texnikasına görə oxşardır. KX-da hərəkətsiz fazanın, məsələn, suyun daşıyıcısı kimi sellüloza lifli kağızlardan, NTX metodunda isə plastinkaya nazik qatla çəkilmiş müxtəlif sorbentlərdən (alüminium oksid, silikagel, sellüloza) istifadə olunur. Hər iki metodda maye – bərk sorbent, maye – maye – bərk sorbent xromatoqrafik sistemlərindən istifadə edilir. Belə ki, hərəkətli faza kimi müxtəlif həlledicilər və ya onların qarışığından, üzvi və qeyri-üzvi turşulardan istifadə olunur. Xromatoqrafiyanın müstəvi növlərində xromatoqrafik ayrılma kalonkada olduğu kimi hərəkətli faza komponentlərinin ayrılan komponentlərin paylanma əmsallarına uyğun olaraq müxtəlif sürətlə hərəkətsiz faza təbəqələri boyunca yerdəyişməsinə əsaslanır.

Plastinkada və ya kağız zolağında ayrılan maddələr ayrıca zonalər (ləkələr) əmələ gətirirlər (şəkil 8.36). Xromatoq-ramda bu zonaların vəziyyəti R_f ilə (nazik təbəqədə və ya kağız zolağında komponentlərin nisbi qarışma sürəti ilə) xarakterizə olunur. Təcrübi olaraq R_f -in qiymətini aşağıdakı kimi təyin edirlər:

$$R_f = \frac{x_1}{L} - \text{maddənin keçdiyi } x \text{ məsafəsinin həlledicinin startdan}$$

sərhəd xəttinə qədər keçdiyi məsafəyə L nisbətidir (şəkil 8.37). Təyinatə uyğun olaraq R_f həmişə ≤ 100 olur. R_f -in qiyməti daşıyıcının təbiətindən (kağız, sorbentin aktivliyi və təbiəti, sorbent təbəqəsinin qalınlığı), həlledicinin keyfiyyətindən və təbiətindən, nümunənin daxil edilmə üsullarından, detektətmədən, həmçinin təcrübənin texnikasından, temperaturdan və başqa amillərdən asılıdır. İdeal şəraitdə (xətti izoterm) R_f təyin olunan maddənin qatılığından və başqa komponentlərin iştirakından asılı deyil. R_f -in qiymətlərinin təkrarlanması NTX-da KX-dan daha yaxşıdır və $\pm 0,05 R_f$ təşkil edir. Formal olaraq R_f -in qiymətini kalonka boyunca maddələrin hərəkət sürətlərini xarakterizə edən V_R və ya t_R ilə, zonanın uzunluğunu (ləkənin) isə xromatoqrafik zolağın eni w ilə (oturacağında) eyniləşdirirlər. Aydınır ki, ka-

lonkalı xromatoqrafiyanın əsas tənliyi $V_R = V_m + DV_s$ NTX-da da tətbiq olunur.

Maddənin xromatoqramdakı zonasının vəziyyətini xarakterizə edən R_f kəmiyyəti verilən sistemin paylanma əmsalı ilə aşağıdakı kimi əlaqədardır:

$$D = \frac{V_m}{V_s} \left(\frac{1}{R_f} - 1 \right).$$

Bu onu göstərir ki, NTX-dakı əsas tutulma parametrləri ilə kalonkalı xromatoqrafiyadakı parametrlər arasında müəyyən əlaqə var:

$$R_f = k_f \frac{t_m}{t_s},$$

burada, k_f – maye kalonkalı xromatoqrafiyadan nazik təbəqəli xromatoqrafiyaya keçid əmsalıdır və aşağıdakı tənlikdən tapılır:

$$k_f = \frac{(V_s/V_m)_{MKX}}{(V_s/V_m)_{NTX}}. \quad (8.36)$$

$k_f = 1$ olduqda, (8.36) tənliyi aşağıdakı şəkllə düşür:

$$V_s/V_m = 1/R_{fNTX} - 1.$$

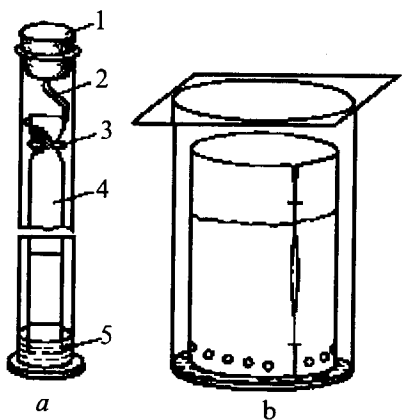
Nəzəri boşqabların sayını aşağıdakı formulla hesablayırlar

$$N = 16 \left(\frac{x}{y} \right)^2,$$

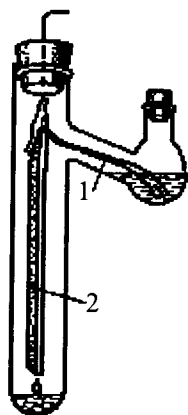
bu halda, $x = t_R$, $y = w$ (bax. şəkil 8.37).

Kalonkalı xromatoqrafiyada olduğu kimi kağızda və ya nazik təbəqədə paylanmanın effektivlik ölçüsü H -dir:

$$H = \frac{L}{N} = \frac{L}{16} \left(\frac{y}{x} \right)^2.$$



Şəkil 8.38. Birölçülü (a) və ikiölçülü (b) yüksələn xromatoqramları almaq üçün kamera:
1 – tıxac; 2 – qarmaq; 3 – sıxac;
4 – kağız zolağı; 5 – həlledici



Şəkil 8.39. Bərkidilmiş təbəqədə enən xromatoqramın alınması üçün cihaz:
1 – filtr kağızının zolağı; 2 – NTX üçün plastinka

Xromatoqrama nəzərən paylanma kriteriyasını aşağıdakı formulla tapırlar:

$$R_s = 2\Delta x_{2,1} / (y_1 + y_2),$$

burada, 1, 2 – indeksləri komponentlərin nömrəsidir. R_{f_1} və R_{f_2} -yə malik iki maddənin ayrılması yalnız $R_{f_1} > R_{f_2}$ və $\Delta R_f \geq 0,1$ olarsa, praktiki mümkündür. Adsorbsion NTX variantında R_f -in qiyməti aşağıdakı formulla tapılır:

$$R_f = \left[1 + k + A_T \phi V_s \frac{V_s}{V_m} + D \frac{V_s}{V_m} \right]^{-1},$$

burada k – adsorbsiya əmsalı; A_T – hərəkətsiz fazanın vahid həcminə düşən bərk daşıyıcının sahəsi; ϕ – iki molekulun qarşılıqlı təsir enerjisidir.

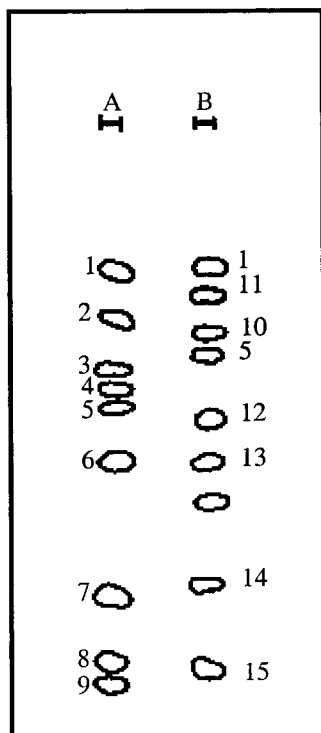
NTX-nın (adsorbsion, paylayıcı, iondəyişmə) və xromatoqra-

fik sistemin seçilmiş variantlarının effektivliyini müxtəlif paylanma əmsallarına malik iki maddənin paylanma (selektivlik) faktoruna görə qiymətləndirmək olar:

$$\alpha = \frac{D_1}{D_2} = \frac{(I/R_{f_2} - I)}{(I/R_{f_1} - I)}$$

Müstəvi xromatoqramların alınması və analizi. Xromatoqrafik kağızın zolağında və ya sorbentin nazik təbəqəsində iti karandaşla kağızın (plastinkanın) aşağı kənarından 1 cm məsafədə start xətti keçirirlər. Nümunəni mikropipetlə start xəttinə daxil edirlər. Ləkənin diametri 2 – 3 mm-i keçməmələidir; ləkə nə qədər az olarsa, ayrılma da o qədər yaxşı olar. Şəkil 8.38-də kağızda müxtəlif üsullarla alınan y ü k s ə l ə n (qalxan) xromatoqram göstərilmişdir. Hərdən e n ə n və ya d a i r ə v i xromatoqramlar da alınır (şəkil 8.39).

Kağızda daha dəqiq xromatoqramların effektiv alınma üsulu i k i ö l ç ü l ü x r o m a t o q r a m l a r ı n alınmasıdır. İkiölçülü xromatoqramın prinsipi təkrar ayrılmaya oxşardır. Bu metod eyni bir həlledicidə maddələr qarışığını ayırmaq mümkün olmadıqda daha effektivdir. Tədqiq edilən maddələrin müxtəlif paylanma əmsalla-



Şəkil 8.40. n-butanol-piridin-sirkə turşusu-su (60 : 40 : 12 : 48) həlledicili sistemində aminoturşuların standart qarışığının (A və B) xromatoqramı:

1 – sistein turşusu; 2 – lizin; 3 – arqinin; 4 – serin; 5 – qlutamin turşusu; 6 – alanin; 7 – tirozin; 8 – fenilalanin; 9 – leysin; 10 – histidin; 11 – asparqin turşusu; 12 – treonin; 13 – prolin; 14 – valin; 15 – izoleysin

rına malik olduğu başqa həlledicidən istifadə etməklə, ilkin istiqamətə perpendikulyar olaraq təkrar ayrılma aparırlar. Bu halda içərisində həlledici yerləşdirilmiş, qapaqla hermetik bağlanmış kameranın, stəkanın ölçüsündən asılı olaraq böyük ölçülü, məsələn, 20x25, 30x35 cm olan kağız vərəqlərindən istifadə edirlər.

NTX-da çox vaxt xromatoqramın alınmasının yüksələn (qalxan) üsulundan istifadə olunur. Bunun üçün qalınlığı 100 – 300 mkm olan nazik sorbent təbəqəsi ilə (hərəkətli faza) örtülmüş şüşə, metallik və ya plasmas plastinkalardan istifadə edilir. KX-da olduğu kimi tədqiq edilən maddəni mikropipetka ilə start xəttinə daxil edirlər və plastinkanı tərkibində komponentləri ayırmaq üçün həlledici (hərəkətli faza) olan kameraya yerləşdirirlər.

KX və NTX-da xromatoqraflaşdırmanı o vaxta qədər davam etdirirlər ki, həlledici start xəttindən təqribən 10 cm məsafəyə qədər uzaqlaşsın. Bundan sonra xromatoqramı kameradan çıxarırlar və havada qurudurlar. Əgər görünməyən zonalar əmələ gəlsə, xromatoqramlar yuyulur.

Vəsfli analiz. Əgər xromatoqramda rəngli zonalar yaranarsa, onda vizual müşahidə aparırlar. Görünməyən xromatoqramları uyğun reagentlərlə bir qayda olaraq qrup reagenti ilə yuyurlar. Əmələ gələn rəngli sahələrin xarakterik rənglərinə əsasən analiz olunan nümunənin tərkibi müəyyən edilir. Üzvi birləşmələrin müxtəlif sinifləri üçün istifadə edilən yuyucu reagentlərə aid nümunələr cədvəl 8.5-də göstərilmişdir.

Aminturşuları və peptidləri aşkar etmək üçün ninhidrindən istifadə olunur. Quru xromatoqramı (şəkil 8.40) ninhidrinin aseptonda 0,2%-li məhlulu ilə yükləyirlər (bu zaman kağızın reagentlə eynicinsli örtülməsi baş verir) və qurudurlar. Otaq temperaturunda aminturşu ləkələri təqribən 1 saat ərzində müşahidə edilir, onların rəngi isə maksimal intensivliyə ~8 saat ərzində çatır. Peptidlərin ləkəsi isə gec müşahidə olunur. Əgər xromatoqramı quruducu şkafda 50 – 60 °C-yə qədər qızdıraraq aşkarlama sürətlənir.

C ə d v ə l 8.5. Bir sıra üzvi birləşmələri təyin etmək (aşkarlamaq) üçün istifadə edilən reagentlər

Birləşmələr sinfi	Reagent	Ləkələrin rəngi
Turşular	Bromkrezol yaşılı	Yaşıl fonda yaşıl ləkə
Spirtlər	Serium-ammonium nitrat	Sarı fonda qəhvəyi ləkə
	Vanadium (V) 8-oksixinolinat	Yaşıl fonda qırmızı ləkə
Aldehidlər	2,4-dinitrofenilhidrazon	Solğun narıncı fonda sarıdan qırmızıya qədər
Aminlər	Kobalt tiosianat	Çəhrayı-ağ fonda mavi ləkə
Fenollar	Dəmir (III) xlorid	Qırmızı-bənövşəyi

NTX metodunda qeyri-üzvi ionları yumaq üçün istifadə olunan yuyuculara aid misallar cədvəl 8.6-da göstərilmişdir. Bundan başqa, məsələn, dəmir (III), mis (II) və sink qarışığını kağızda və ya NTX metodu ilə ayıran zaman xromatoqramı kalium heksasiano ferrat(II) məhlulu ilə yuyurlar. Bu zaman rəngli zonalər əmələ gəlir: Fe^{3+} üçün – göy, Cu^{2+} üçün – qəhvəyi və Zn^{2+} üçün – qırmızımtıl fonda ağ. Radioaktiv izotoplardan istifadə etdikdə çox az nümunədə bu və ya digər elementləri aşkar etmək mümkündür.

C ə d v ə l 8.6. NTX metodu ilə mikrokristallik sellülozda bir sıra kationların ayrılması zamanı hərəkətli fazalar, yuyucular, R_f -in qiymətləri

Kation	Hərəkətli faza, %	Yuyucu	R_f
Hg(I)	n-butanol – su (85:15);	K_2CrO_4 -ün sulu məhlulu	0,13
Ag(I)	pH 3,0 (CH_3COOH)	Həmçinin	0,11
Pb(II)		»	0,05
Ag(I)	n-butanol – su (85:15);	»	0,12
Hg(I)	pH 2,1 (CH_3COOH)	»	0,10

Cədvəl 8.6-nin davamı

Pb(II)		»	0,97
Hg(II)	Etanol – 5 M HCl	H ₂ S	0,93
Cd(II)	(90:10)	»	0,98
Bi(III)		»	
Cu(II)		»	
Sn(II)	n-butanol – 2 M HNO ₃	»	0,94
Sb(III)	– asetilaseton	»	0,82
As(III)	(49,5:49,5:1)	»	0,74
Zn(II)	Etanol – 5 M HCl	Ditizon	0,93
Fe(III)	(90:10)	Özü-özünə identifikasiya	0,80
Co(II)		1-nitrozo-2-naftol	0,33
Ni(II)		Dimetilqliksim	0,33
Ca(II)	İzlpropanol – H ₂ O –	Alizarin	0,73
Sr(II)	1 M HCl (40:20:20)	Kalium rodizonat	0,66
Ba(II)		Kalium rodizonat	0,55

Komponentləri aşkar etmək üçün həmçinin, müəyyən həlledicidə standart və aşkar edilən maddənin R_f kəmiyyətinin ölçülməsinə əsaslanan metoddan da istifadə olunur. Bu üsulla komponentlərin identifikasiyası o zaman həyata keçirilə bilər ki, standart və tədqiq edilən məhlul üçün xromatoqraflaşdırma və R_f -in təyini bir kamerada, eyni kağız zolağında və eyni bir plastinkada aparılsın. Hər iki xromatoqramın yuyulmasından sonra standart və tədqiq edilən məhlul üçün R_f təyin edilir. Cədvəl 8.6 və 8.7-də bir sıra üzvi və qeyri-üzvi birləşmələr üçün müxtəlif həlledicilərdə kağızda və nazik sorbent təbəqəsində R_f -in qiymətləri göstərilmişdir.

Miqdari analizi birbaşa xromatoqramda həyata keçirirlər (sorbent təbəqəsində və ya kağızda) və ya analiz edilən maddəni (ləkəni) zona kəsildikdən sonra sorbent təbəqəsindən (kağız zolağında) yuyurlar və alınan məhlulu müəyyən metodlarla analiz edirlər.

Miqdari analizi birbaşa xromatoqramlarda ləkələrin ölçüsünə əsasən (yarımiqdari təyinat), spektrofotometrik metodla udulma (fotodensitometriya) və əks olunma spektrlərinə əsasən, həmçinin flüorimetrik, rentgen-flüoressent və radiometrik metodlara əsasən aparmaq olar. Yuyulmadan sonra komponentlərin təyini spektrofotometrik, flüorimetrik, atom-absorbsion metodları ilə həyata keçirmək olar. Təyin olunma sərhəddi təbəqədə mütləq miqdar şəklində, çox az hallarda 1 q sorbentə düşən miqdar şəklində, daha çox hallarda isə analiz edilən nümunədə qatılıq şəklində verilir. Spektrofotometrik analiz metodlarından istifadə etdikdə nisbi standart kənarçıxma 1%-dən çox olmur.

Müasir vəziyyət və perspektivlər. Müasir dövrdə müstəvi xromatoqrafiyası, xüsusilə də NTX intensiv inkişaf edir. Nazik təbəqəli radial xromatoqrafiyanın mühüm inkişafı göstərilir: həlledici tənzim edilən sürətlə plastinkanın mərkəzinə verilir, bu zaman o zonanı mərkəzdən periferiyaya qədər qarışmağa vadar edir. Məlum olmuşdur ki, mürəkkəb qarışıqların ayrılma prosesləri əhəmiyyətli dərəcədə sürətlənir (1 – 4 dəq) və bunun üçün sorbent təbəqəsinin uzunluğu 20 – 25 mm olan plastinlər də kifayətdir. Tənzim edilən sürətlə hərəkətli fazanın məcburi hərəkəti nəticəsində hissəciklərin ölçüsünün azalması və plastinka üzərindəki fazanın həlledici buxarları ilə doyması hesabına prosesi sürətləndirmək və ayrılmanın dəqiqliyini artırmaq mümkün olmuşdur. Hərəkətli faza axınının fasiləsiz olaraq keçdiyi plastinkalardan da (MX-dakı kalonkaya oxşar olaraq) istifadə etmək olar: detekt etmədən sonra sorbentin nazik təbəqəsində gedən analizin nəticələrinə vəsfi və miqdari qiymət verilir.

C ə d v ə l 8.7. Bir neçə ikisəsh karbon turşularının və oksitürşuların R_f -lərinin qiyməti

Turşu	n-propanol-qatı ammonyak (6:4)	Su ilə doyurulmuş n-butilasetat	Tetraxlormetan-sirkə turşusu (50:1)
Turşəng	–	0,18	–
Malon	0,23	0,25	–

Cədvəl 8.7-nin davamı

Yantar	0,30	0,31	0,02
Qlutar	0,34	0,48	0,03
Adipin	0,39	0,63	0,09
Pimelin	–	0,77	0,24
Azelain	0,58	0,80	0,66
Sebasin	0,65	0,93	0,80
Qlikol	0,39	0,13	–
Süd	0,48	0,24	–
Qliserin	0,38	–	–
Alma	0,19	0,06	–
Çaxır	0,15	0,01	–
Fumar	0,23	0,07	–
Malein	0,21	0,34	–
Qlioksil	–	0,02	–

NTX-nın mikronazik təbəqəli xromatoqrafiya adlanan ekspress, ultrahəssas variantı yaradılmışdır. Onun əsas üstünlükləri – analiz müddətinin azaldılması, ləkələrin minimal yuyulması, hissəciklərinin ölçüsü 2 – 5 mkm olan sorbentlərin istifadəsi ilə şərtlənən maksimum həssaslıq, elyuentin hərəkət məsafəsinin 5 cm-ə qədər azaldılması, ölçüsü 6x6 cm, təbəqəsinin qalınlığı 150 – 200 mkm olan plastinkalardan istifadə edilməsidir. Bu metodla kationların ayrılmasına aid misallar cədvəl 8.6-da göstərilmişdir. Bu metodla toksiki elementlərin izlərini suda, tullantılarda təyin etmək mümkündür. Buna görə də bu metoddan ətraf-mühit obyektlərini analiz etmək üçün istifadə edirlər. İlk təyinat üçün ayrılmadan sonra plastinkada komponentləri birbaşa sorbent təbəqəsində avtomatik kənarlaşdırmağa imkan verən NTX-analizatoru yaradılmışdır. Bu kompakt cihaz sənayedə kütləvi analizlər aparmaq üçün istehsal olunur. Çətin detektə olunan sistemdə EHM-dən istifadə etməyə başlanılır, eləcə də, xromatoqrafik plastinka daxilində temperaturun dəyişməsi, ayrılma prosesində dərəcəli elyurəolunma və s. Kompüterlərdən istifadə etməklə, yüksək effektivli NTX-nın ekspress və yüksək dəqiq metodlarını (YDNTX) yaratmaq mümkündür. NTX üçün avtomatlaşdırılmış cihazlardan istifadə etməklə, ölçüsü 10x10 cm olan plastinkada 32

maddəni aşkar etmək mümkün olmuşdur. NTX-dan dərman komponentlərini, biokimyəvi preparatları, qeyri-üzvi maddələri identifikasiya etmək üçün istifadə edilir.

Beləliklə, KX və NTX – çox da mürəkkəb olmayan qarışıqları ayırmaq üçün istifadə olunan sadə xromatoqrafik metodlardır. Daha mürəkkəb hallarda bu metodların məhdudiyətləri üzə çıxır və bu zaman YEMX metodundan istifadə olunur. Bununla belə, NTX-nın alətlər dəsti, işlənən müasir analitik laboratoriyanın standart alətlərinə (avadanlıqlar) daxil olmalıdır.

Suallar

1. Elyuentli xromatoqrafiyanın frontal- və sıxışdırıcı xromatoqrafiyadan hansı üstünlükləri var?
2. Nə üçün tutulma həcmindən deyil, tutulma həcminin düzəlişli qiymətindən istifadə etməyə üstünlük verirlər?
3. Xromatoqrafik kalonkanın effektivliyini hansı kəmiyyətlər xarakterizə edir? Onları necə artırmaq olar?
4. Xromatoqrafiyada ayrılmanın effektivliyini necə qiymətləndirirlər?
5. Nə üçün $V'_R = DV_s$ ifadəsini xromatoqrafiyanın əsas tənliyi hesab edirlər?
6. H kəmiyyəti hansı ədədi qiymətlər ala bilər? Onun minimum nəzəri qiyməti neçədir?
7. İzah edin: nə üçün elyurətmənin böyük həcmələrində xromatoqrafik piklər alçaq və enli alınır?
8. Əgər $H = 0,1$ mm, $N = 10000$ olarsa, xromatoqrafik kalonkanın uzunluğunu tapın.
9. Xromatoqrafik kalonkanın effektivliyinə axın sürəti necə təsir edir?
10. Qaz və maye xromatoqrafiyalarında H-ın qiymətinin axının sürətindən asılılıq qrafikini qurun.
11. Nəzəri boşqablar nəzəriyyəsinə, kinetik nəzəriyyəyə və xroma-

toqrafiyanın əsas tənliyinə $V'_R = DV_s$ əsaslanaraq iki maddənin uğurla ayrılması üçün təcrübi məsləhətlər təklif edin.

12. Nə üçün paylanma əmsalının çox yüksək və çox aşağı qiymətləri arzuolunmazdır?
13. $R_s = 1,0$ olduqda eyni qatılıqlı iki maddənin piklərinin örtülmə sahəsi onların ümumi sahəsinin ~2%-ni təşkil edir: R_s -in hansı qiymətində örtülmə ~0,1%-ə qədər azalar?
14. Əgər $\alpha \leq 1,1$ və ya $-\alpha \geq 5$ olarsa, hansı hallarda iki maddənin tam ayrılmasına nail olmaq olar?
15. Hansı xromatoqrafik şəraiti dəyişmək lazımdır ki, üç həddən ibarət Van-Deemter tənliyində H kəmiyyətinin payı azalsın?
16. Komponentlər qarışığını identifikasiya etmək üçün hansı xromatoqrafik parametrlərdən istifadə etmək lazımdır?
17. Xromatoqrafik analizin müxtəlif miqdarı metodlarının imkanlarını və məhdudiyyətlərini göstərin.
18. Xromatoqrafik təyinatlar zamanı sistematik səhvlərin mənbələrini göstərin.
19. Kovaç indeksini təyin edərkən hansı maddələr müqayisə nümunəsi rolunu oynayır?
20. Nə üçün tutulma həcmindən deyil, tutulma indeksindən istifadə etdikdə maddələrin identifikasiyasının nəticələri daha etibarlı olur?
21. Qaz-maye xromatoqrafiyası metodu ilə üç komponentdən ibarət qarışığı analiz edərkən iki operator bir-birindən xəbərsiz xromatoqramlar almışdır. Alınan xromatoqramlara əsasən qarışıqdakı eyni komponentlərin olmasını necə təsdiq etmək olar? Xromatoqram necə tərtib olunmalıdır və onda hansı göstəriciləri qeyd etmək lazımdır?
22. Dərəcəli elyurətmə nədir və onun hansı üstünlükləri var?
23. Qaz-maye xromatoqrafiyası metodu ilə n-karbohidrogenlərin və aromatik birləşmələrin ayrılması üsullarını təklif edin. Hansı hərəkətsiz fazalar və maksimal iş temperaturu təklif etmək olar?
24. Siz bu fikrə necə baxırsınız: qaz-maye xromatoqrafiya qeyri-üzvi maddələrin analizi üçün ən yaxşı xromatoqrafik metodlardan biridir. Cavabı əsaslandırın.
25. Tərkibində pestisidlər olan ətraf-mühit obyektlərinin analizi üçün Siz hansı detektor seçərdiz? Nümunənin hazırlanması və

- qaz-xromatoqrafik ayrılmanın həyata keçirilməsi üçün şəraiti göstərin.
26. Yüksək təzyiqli qaz və maye xromatoqraflarının əsas düyünləri hansı rola malikdir? Onların ümumi cəhətləri və prinsipial fərqləri nədir?
 27. Qaz-maye və maye xromatoqrafiyada hərəkətli fazaların rolunu müqayisə edin.
 28. Üzvi birləşmələrin, məsələn, benzolun izomerlərinin ayrılmasında hərəkətli fazanın polyarlığının rolu nədən ibarətdir?
 29. Aminləri, spirtləri, n-karbohidrogenləri ayırmaq üçün Siz yüksək effektiv maye xromatoqrafiyanın hansı variantını (normal və ya dönən fazalı) seçərdiniz? Xromatoqrafik ayrılmanın sxemini göstərin.
 30. Aşağıdakı qarışıqların iondəyişmə və ion xromatoqrafiyası metodları ilə xromatoqrafik ayrılma şəraitini təklif edin: 1) amin-turşular; 2) Al^{3+} , Co(II) , Fe(III) , Cu(II) ; 3) Na^+ , K^+ və Ca^{2+} .
 31. Kimyəvi və dinamik modifikasiya olunmuş sorbentlərin fərqli cəhəti nədir? Modifikatorun rolu nədən ibarətdir? Misallar göstərin.
 32. Üzvi və qeyri-üzvi maddələri ayırmaq üçün iondəyişmə, ion və ion-cütü xromatoqrafiyalarında hansı detektorlardan istifadə etmək lazımdır?
 33. Temperaturun proqramlaşdırılması nədir və nə üçün o ayrılmanı yaxşılaşdırır?
 34. Normal və dönən stasionar fazaya malik yüksək effektiv maye xromatoqrafiya şəraitində tutulma müddətləri uyğun olaraq 14,0; 12,5; 10,8 olan C_6H_{14} , $\text{C}_{10}\text{H}_{22}$ və $\text{C}_{14}\text{H}_{30}$ -un elyurə olunma ardıcılığı necədir?
 35. İkiölçülü xromatoqrafiyanın NTX və sadə birölçülü kağız xromatoqrafiya ilə müqayisədə üstünlükləri nədir?
 36. NTX metodunda üzvi birləşmələrin ləkələrini necə identifikasiya etmək olar?
 37. NTX metodunda miqdarı analizi necə yerinə yetirirlər?
 38. Perspektiv xromatoqrafik metodları göstərin. Onların inkişaf yolları hansılardır?

Ədəbiyyat

Əsas

- Васильев В. П.** Аналитическая химия. В 2 ч. – М.: Высшая школа, 1989.
- Лайтинен Г. А., Харрис В. Е.** Химический анализ. – М.: Химия, 1979.
- Пилюпенко А. Т., Пятницкий И. В.** Аналитическая химия. Т. 1, 2. – М.: Химия, 1990.
- Скуг Д., Уэст Д.** Основы аналитической химии. Т. 1, 2. – М.: Мир, 1979.
- Юинг Д.** Инструментальные методы химического анализа. – М.: Мир, 1978.

Əlavə

- Бончев П. Р.** Введение в аналитическую химию. – Л.: Химия, 1978.
- Дорохова Е. Н., Прохорова Г. В.** Аналитическая химия. Физико-химические методы анализа. – М.: Высшая школа, 1991.
- Кунце У., Шведт Г.** Основы качественного и количественного анализа. – М.: Мир, 1997.
- Мейтис Л.** Введение в курс химического равновесия и кинетики. – М.: Мир, 1984.
- Петерс Д., Хайес Дж., Хифте Г.** Химическое разделение и измерение. Теория и практика аналитической химии. В 2 кн. – М.: Химия, 1978.
- Пиккеринг У. Ф.** Современная аналитическая химия. – М.: Химия, 1977.
- Руководства по аналитической химии.** – М.: Мир, 1975.
- Фритц Дж., Шенк Г.** Количественный анализ. М.: Мир, 1978.
- Янсон Э. Ю.** Теоретические основы аналитической химии. – М.: Высшая школа, 1987.

Fasil 1

- Данцер К., Тан Э., Мольх Д.** Аналитика. Систематический обзор. – М.: Химия, 1981.
- Золотов Ю. А.** Аналитическая химия: проблемы и достижения. – М.: Наука, 1992.
- Сабадвари Ф., Робинсон А.** История аналитической химии. М.: Мир, 1984.

Fasil 2

- Дёрффель К.** Статистика в аналитической химии. – М.: Мир, 1994.
- Катеман Г., Пийперс Ф. В.** Контроль качества химического анализа. – Челябинск: Metallurgia, 1989.
- Налимов В. В.** Применение математической статистики при анализе веществ. – М.: Физматгиз, 1960.
- Чарыков А. К.** Математическая обработка результатов химического анализа. – Л.: Химия, 1984.
- Шаевич А. Б.** Стандартные образцы для аналитических целей. – М.: Химия, 1987.

Fasil 3

- Байерман К.** Определение следовых количеств органических веществ. – М.: Мир, 1987.
- Бок Р.** Методы разложения в аналитической химии. – М.: Химия, 1984.
- Методические основы исследования химического состава горных пород, руд и минералов/Под ред. Г. В. Остроумова. – М.: Недра, 1979.

Fasil 4

- Горшков В. И., Кузнецов И. А.** Основы физической химии. М.: Изд-во МГУ, 1993.
- Эмануэль Н. М., Кнорре Д. Г.** Курс химической кинетики. – М.: Высшая школа, 1984.

Fasil 5

Аноорганикум/Под ред. Л. Кольдица. Т. 1, 2. – М.: Мир, 1984.

Батлер Дж. Ионные равновесия. – Л.: Химия, 1973.

Бургер К. Сольватация, ионные реакции и комплексообразование в неводных средах. – М.: Мир, 1984.

Васильев В. П. Термодинамические свойства растворов электролитов. – М.: Высшая школа, 1982.

Fasil 6

Бургер К. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1975.

Гуляницкий А. Реакции кислот и оснований в аналитической химии. – М.: Мир, 1975.

Инцеди Я. Применение комплексов в аналитической химии. – М.: Мир, 1979.

Пилипенко А. Т., Пилипенко Л. А., Зубенко А. И. Органические реагенты в неорганическом анализе. – Киев.: Наукова думка, 1994.

Тоуб М. Механизмы неорганических реакций. – М.: Мир, 1975.

Умланд Ф. и др. Комплексные соединения в аналитической химии. – М.: Мир, 1975.

Хольцбехер З. и др. Органические реагенты в неорганическом анализе. – М.: Мир, 1979.

Fasil 7

Бланк А. Б. Анализ чистых веществ с применением кристаллизационного концентрирования. – М.: Химия, 1986.

Золотов Ю. А. Экстракция в неорганическом анализе. – М.: Изд-во МГУ, 1988.

Кузьмин Н. М., Золотов Ю. А. Концентрирование следов элементов. – М.: Наука, 1988.

Мелихов И. В., Меркулова М. С. Сокристаллизация. – М.: Химия, 1975.

Мицуике А. Методы концентрирования микроэлементов в неорганическом анализе. – М.: Химия, 1986.

- Модифицированные кремнеземы в сорбции, катализе и хроматографии/Под ред. Г. В. Лисичкина. – М.: Химия, 1986.
- Москвин Л. Н., Царицына Л. Г. Методы разделения и концентрирования в аналитической химии. – Л.: Химия, 1991.
- Мясоедова Г. В., Саввин С. Б. Хелатообразующие сорбенты. – М.: Наука, 1984.
- Руководство по капиллярному электрофорезу/Под ред. А. М. Волощука. – М.: Наука, 1996.
- Степанов А. В., Корчемная Е. К. Электромиграционный метод в неорганическом анализе. – М.: Химия, 1979.
- Хванг С., Каммермейер К. Мембранные процессы разделения. – М.: Химия, 1981.

Fasil 8

- Айвазов Б.В. Основы газовой хроматографии. – М.: Высшая школа, 1977.
- Белявская Т. А., Большова Т. А., Брыкина Г. Д. Хроматография неорганических веществ. – М.: Высшая школа, 1986.
- Березкин В. Г., бочков А. С. Количественная тонкослойная хроматография. – М.: Наука, 1980.
- Количественный анализ хроматографическими методами/Под ред. Э. Кэц. – М.: Мир, 1990.
- Перри С., Амос Р., Брюер П. Практическое руководство по жидкостной хроматографии. – М.: Мир, 1974.
- Стыскин Е. Л., Ициксон Л. Б., Брауде Е. В. Практическая высокоэффективная жидкостная хроматография. – М.: Химия, 1986.
- Шатц В. Д., Сахартова О. В. Высокоэффективная жидкостная хроматография. – Рига: Зинатне, 1988.
- Шпигун О. А., Золотов Ю. А. Ионная хроматография и ее применение в анализе вод. – М.: Изд-во МГУ, 1990.
- Энгельгард Т. Х. Жидкостная хроматография при высоких давлениях. – М.: Мир, 1980.

Mündəricat

Ön söz (tərcüməçilərdən)	5
Ön söz (müəlliflərdən)	6
Fəsil 1. Giriş	7
1.1 Ümumi mülahizə.....	7
1.2 Analitik kimya bir elm kimi.....	9
1.2.1. Müasir analitik kimyanın quruluşu	10
1.2.2. Analitik kimyanın metodları.....	12
1.3. Analitik xidmət. Kimyəvi analizin əhəmiyyəti və istifadə sahələri	13
1.4. Analitik kimyanın metodoloji aspektləri.....	15
1.5. Qısa tarixi məlumat.....	18
Fəsil 2. Analitik kimyanın metroloji əsasları	29
2.1. Maddə miqdarının vahidi və qatılığın ifadə olunma üsulları ...	29
2.2. Analiz metodunun seçilməsi.....	33
2.3. Analitik signal. Ölçmə.....	40
2.4. Kimyəvi analiz səhvləri. Ölçmənin nəticələrinin işlənməsi....	46
2.4.1. Sistematik səhvlər.....	48
2.4.2. Təsadüfi səhvlər.....	55
2.5. Təyin olunma sərhəddi. Təyin oluna bilən miqdar diapazonu.....	71
2.6. Mənası olan rəqəmlər və yuvarlaqlaşdırma qaydası.....	72
Suallar.....	75
Fəsil 3. Nümunənin götürülməsi və analizə hazırlanması	77
3.1. Nümunənin götürülməsi.....	77
3.2. Nümunənin analizə hazırlanması.....	88
Suallar.....	102
Fəsil 4. Kimyəvi reaksiyaların və proseslərin termodinamikası və kinetikasi	103

4.1. Proseslərin və reaksiyaların termodinamikası.....	103
4.1.1. Termodinamiki hal funksiyaları.....	104
4.1.2. Kimyəvi tarazlıq.....	107
4.2. Reaksiyanın sürəti.....	110
Suallar.....	122

Fəsil 5. Real sistemlərdə kimyəvi tarazlıq.....124

5.1. Real sistemlərdə tarazlığa təsir edən amillər.....	124
5.2. Solvatlaşma effektləri.....	126
5.3. Elektrostatik qarşılıqlı təsirin nəzərə alınması. Aktivlik əmsalı.....	128
5.4. Kimyəvi qarşılıqlı təsirin nəzərə alınması.....	133
5.5. Termodinamiki və qatılıq (real və şərti) tarazlıq sabitləri.....	135
5.6. Kimyəvi sistemlərin tarazlıq tərkiblərinin hesablanmasına ümumi yanaşma.....	137
5.7. Tarazlığın qrafiki izahı.....	141
Suallar.....	147

Fəsil 6. Analitik kimyada istifadə olunan kimyəvi reaksiyaların əsas tipləri.....149

6.1. Turşu-əsas tarazlığı.....	149
6.1.1. Protolitik nəzəriyyə.....	151
6.1.2. Turşu və əsasların gücü.....	154
6.1.3. Həllədicinin nivelirəddici və differensiallayıcı effektləri.....	156
6.1.4. pH-ın hesablanması.....	159
6.1.5. Bufer məhlullar.....	165
6.1.6. Turşu və əsasların qarşılıqlı təsiri.....	173
6.1.7. Turşu-əsas reaksiyalarının mexanizmi.....	174
6.2. Kompleksməhləgəlmə.....	175
6.2.1. Əsas anlayışlar.....	175
6.2.2. Liqandların tipləri.....	177
6.2.3. Komplekslərin tipləri.....	178
6.2.4. Kompleksməhləgəlmə reaksiyalarında tarazlıq.....	183
6.2.5. Kompleksməhləgəlmə reaksiyalarının sürəti.....	189
6.2.6. Komplekslərin davamlılığına təsir edən amillər.....	191
6.2.7. Komplekslərin bəzi analitik vacib xassələri.....	199

6.2.8. Üzvi reagentlər.....	207
6.3. Oksidləşmə-reduksiya tarazlığı.....	222
6.3.1. Oksidləşmə-reduksiya qabiliyyətinin qiymətləndirilməsi.....	222
6.3.2. Nernst tənliyi.....	227
6.3.3. Kimyəvi qarşılıqlı təsirin potensiala təsiri.....	232
6.3.4. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının tarazlıq sabitləri.....	236
6.3.5. Oksidləşmə-reduksiya reaksiyalarının mexanizmi.....	238
6.4. Çöküntü-məhlul sistemində tarazlıq.....	241
6.4.1. Həllolma hasili.....	241
6.4.2. Həllolma.....	242
6.4.3. Həllolmaya təsir edən amillər.....	247
Suallar.....	255

Fəsil 7. Pərdələmə, ayırma və qatılaşdırma metodları.....259

7.1. Pərdələmə.....	259
7.2. Ayırma və qatılaşdırma.....	262
7.3. Ayırma və qatılaşdırmanın miqdarı xarakteristikaları.....	264
7.4. Çökmə və qoşaçökmə.....	266
7.5. Ekstraksiya.....	272
7.5.1. Əsas qanunlar və miqdarı xarakteristikalar.....	274
7.5.2. Ekstraksiya sürəti.....	281
7.5.3. Ekstraksiya proseslərinin təsnifatı.....	283
7.5.4. Ekstraksiyanın praktiki istifadə olunması.....	295
7.6. Sorbsiya.....	299
7.6.1. Sorbsiyanın mexanizmi.....	300
7.6.2. Aktivləşdirilmiş kömür.....	303
7.6.3. Üzvi matrisalı iondəyişdiricilər və xelatəmələgətirici sorbentlər.....	305
7.6.4. Kremnezəmlər və kimyəvi modifikasiya olunmuş kremnezəmlər.....	312
7.6.5. Qeyri-üzvi sorbentlər.....	315
7.7. Elektrokimyəvi ayırma metodları.....	316
7.8. Buxarlandırma metodları.....	320
7.9. İstiqamətlənmiş kristallaşma.....	326
7.10. Ayırma və qatılaşdırmanın digər metodları.....	327
Suallar.....	330

Fəsil 8. Xromatoqrafik metodlar.....	332
8.1. Xromatoqrafik metodların təsnifatı.....	334
8.2. Xromatoqramın alınma üsulları.....	337
8.3. Xromatoqrafik parametrlər.....	338
8.4. Xromatoqrafik ayrılma nəzəriyyəsi.....	342
8.4.1. Nəzəri boşqablar nəzəriyyəsi.....	344
8.4.2. Xromatoqrafiyanın kinetik nəzəriyyəsi.....	347
8.4.3. Xromatoqrafik zolaqların yayılmasının qiymətləndirilməsi.....	352
8.4.4. Selektivlik və piklərin ayrılması.....	354
8.5. Cihazlar və xromatoqramın işlənməsi.....	357
8.5.1. Xromatoqramın sxemi.....	357
8.5.2. Detektorlar haqqında ümumi məlumat.....	358
8.5.3. Analiz və xromatoqramın hesablanma metodları.....	362
8.5.4. Nəticələrin etibarlılığı və xəta mənbələri.....	371
8.6. Qaz xromatoqrafiyası.....	371
8.6.1. Qaz-bərk xromatoqrafiya.....	373
8.6.2. Qaz-maye xromatoqrafiya.....	375
8.6.3. Qaz xromatoqrafiyasının tətbiq sahələri.....	379
8.6.4. Qaz xromatoqraflarının xüsusiyyətləri.....	382
8.7. Maye kalonkalı xromatoqrafiya.....	386
8.7.1. Adsorbsion xromatoqrafiya.....	387
8.7.2. Paylayıcı xromatoqrafiya.....	393
8.7.3. İondəyişmə, ion və ion-cütü xromatoqrafiyaları.....	395
8.7.4. Eksklyuzion xromatoqrafiya.....	407
8.7.5. YEMX-nın tətbiqi.....	411
8.7.6. Maye xromatoqraflarının xüsusiyyətləri.....	414
8.8. Müstəvi xromatoqrafiya.....	418
Suallar.....	428
Ədəbiyyat.....	431

Formatı 60x84 1/16, Həcmi 27.5
Sifariş 65. Tiraj 500



mətbəəsində çap olunub.