

R.Ə.ƏLİYEVƏ, A.Q.HÜSEYNLİ

OPTİKİ ANALİZ METODLARINDAN PRAKTİKUM

Azərbaycan Respublikası Təhsil Nazirliyinin Elmi-Metodik Şurası «Kimya və kimya texnologiyası» bölməsinin 17 oktyabr 2001-ci il tarixli 7 nömrəli protokolu ilə tədris vəsaiti kimi təsdiq edilmişdir.

Bakı-2001

Ə51

Redaktor:

k.e.n., dos. Ə.A.MƏLİKOV

Rəyçilər:

k.e.d., dos. Ə.N.QURBANOV

k.e.d., prof. Ö.M.ƏLİYEV

543

x 756

272658

Əliyeva R.Ə., Hüseynli A.Q.

Optiki analiz metodlarında praktikum. Bakı: Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2001.

Praktikum analitik kimya kursu proqramı əsasında kimya və kimya texnologiya fakültələrinin tələbələri üçün tərtib edilmişdir. Praktikumdan həmçinin analitik problemlərlə məşğul olan elmi-tədqiqat institutlarında çalışan elmi işçilər, mühəndislər və aspirantlar da istifadə edə bilərlər.

Optiki analiz metodlarının nəzəriyyəsi, analiz nəticələrinin metroloji xarakteristikası, təsribi işlər və cihazların prinsipial sxemləri haqqında ətraflı məlumat vermişdir.

Ə $\frac{1804000000 - 24}{M658(07) - 078}$ 78 - 2001

Bakı Dövlət Universiteti
ELMİ NƏŞRİYYATINA

© Bakı Universiteti nəşriyyatı, 2001

Optiki analiz metodları

Optiki analiz metodlarında analitik siqnalın alınması, analiz olunan maddənin işıqla və ya şüa ilə qarşılıqlı təsirinə əsaslanmışdır. Analitik siqnalın intensivliyinin ölçülməsi ilə maddənin miqdarı tapılır.

Maddə dedikdə atom və ya molekul anlaşılır. Buna görə də optiki analiz metodları atom spektral və molekulyar spektral analiz metodlarına bölünürlər.

İşıq şüaları elektromaqnit dalğa olaraq maddi hissəciklərdir. Maddi olan hər şey kütləyə malikdirsə, enerjiyə də malikdirlər. İşıq şüaları dalğaları və korpuskulyar xassəyə malik olduğu üçün, Eynşteyin tənliyi ilə xarakterizə olunur.

$$E=hy \quad (1)$$

y -tezlik, h -Plank sabitidir

Yuxarıda söylədiyimiz kimi işıq enerjiyə və dalğavari xassəyə malikdir. İşığın dalğa uzunluğu 10^{-11} sm-dən 10^{-5} sm uzunluğa malik olan və çox böyük sürətlə yayılan hissəciklərdir. Onun vakuumdakı sürəti $3 \cdot 10^{10}$ sm/san.-dir.

İşıqı xarakterizə edən əsas amillərdən biri də tezlikdir. Tezlik bir saniyədəki rəqslərin sayına deyilir. Herslə ölçülür. Dalğa uzunluğu eyni fazada rəqslər arasındakı ən kiçik məsafəyə deyilir, ölçü vahidi isə sm, mm, nm-dir; $1 \text{ nm} = 10^{-9}$ m-dir. Tezliklə dalğa uzunluğu arasında aşağıdakı asılılıq vardır.

$$\lambda y = s/n \quad (2)$$

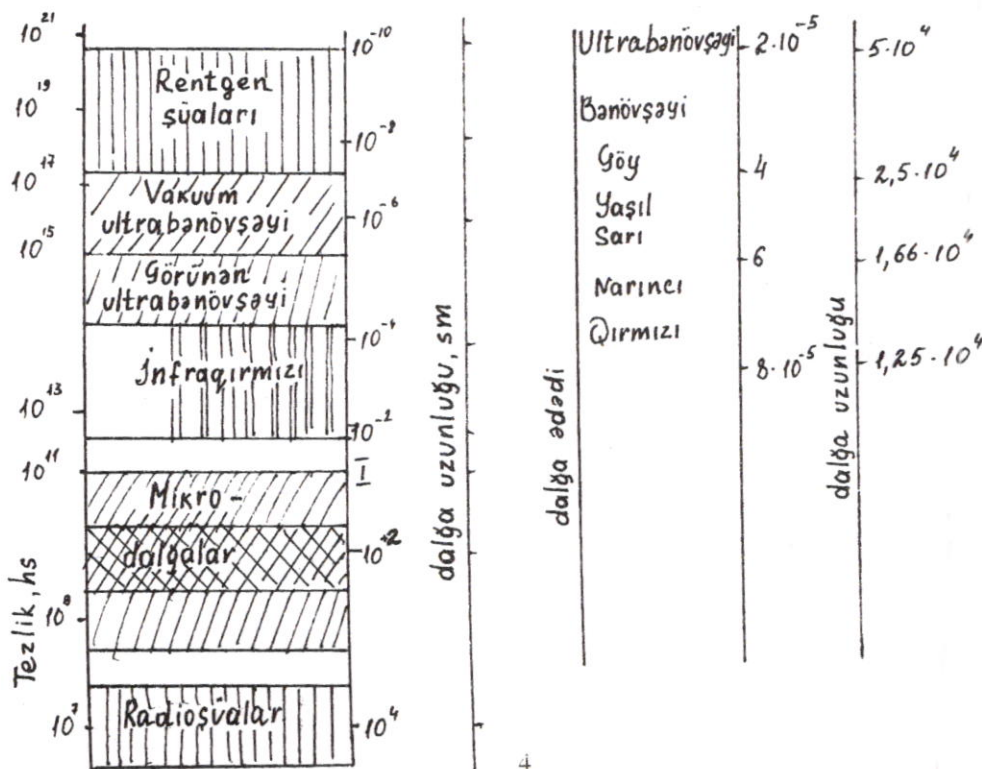
λ -dalğa uzunluğu, s -sürət, n -şüanın vakuumdakı sürətini xarakterizə edən əmsəldir.

Tezliyin 1 sm-dəki dalğalarının sayı dalğa ədədi (\bar{y}) adlanır. Dalğa ədədinin vahidi 1/ sm-dir

$$\bar{y} = \frac{1}{\lambda} = \frac{C_n}{\lambda} \quad (3)$$

Elektromaqnit şüalarının müxtəlif növləri məlumdur: γ - şüalar, rentgen şüaları, ultrabənövşəyi, görünən, infraqırmızı, mikrodalğalı və radiotezlikli şüalar.

Udulan şüa növləri



Elektromaqnit şüalarının maddələrlə qarşılıqlı təsirdən elektron keçidləri

Elektromaqnit şüalarının maddələrlə qarşılıqlı təsiri nəticəsində atom və molekulda müəyyən dəyişikliklər baş verir. Atom və molekula müəyyən kvantlanmış enerjiyə malikdir. Ən kiçik enerjiyə malik olduğu vəziyyətə atom və molekulun normal vəziyyəti adlanır. Normal vəziyyətdə olan sistemə (atom və molekula) müəyyən enerji verilsə, onda bu sistem əsas haldan həyəcanlanmış hala keçir. Bu hal atom və molekula üçün xarakterik hal deyildir, bu vəziyyətdə 10^{-8} - 10^{-3} san. Qala bilərlər və sonra yenidən əsas hala keçirlər. Maddə əsas hala qayıdıqda udduğunu enerjiyi istilik və şüa şəklində itirir.

Elektromaqnit şüalarının maddələr ilə qarşılıqlı təsiri nəticəsində aşağıdakı proseslər baş verə bilər: a) şüaların udulması; b) Elektromaqnit şüaların maddədən keçə bilər; v) Elektromaqnit şüalarının emisiyası baş verə bilər.

Hər bir maddənin atom və molekul quruluşundan asılı olaraq elektromaqnit şüalarının udulması da müxtəlif olur. Yəni maddələrin elektromaqnit dalğalarının udulması spesifik bir prosesdir. Hər bir maddənin normal haldan həyəcanlanmış hala keçidi müəyyən bir enerji ilə xarakterizə olunur. Maddə üzərinə işıq şüası düşdükdə o, elə şüaları udur ki, o şüanın enerjisi elektronun keçid enerjisinə bərabər olsun, başqa enerjiyə malik şüalar isə maddə tərəfindən udulmadan sərbəst keçirlər. Deməli, maddə yalnız müəyyən enerjili və müəyyən dalğa udulduğuna malik şüaları udurlar. Maddə müəyyən enerji qəbul etdikdə o, həyəcanlanmış hala keçir. Onun enerjisi ΔE qədər artır.

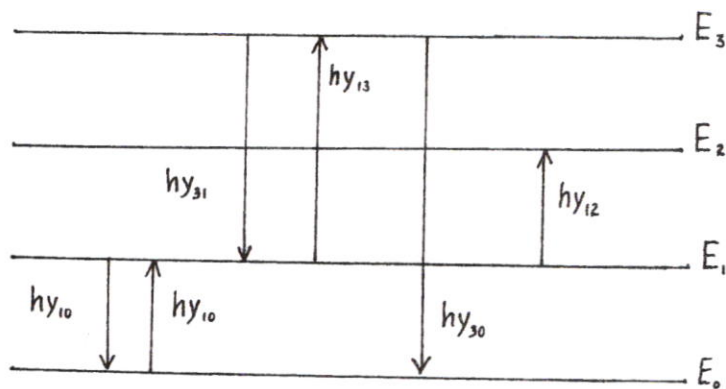
$$\Delta E = E_L - E_I = h\nu$$

Maddələrin elektron quruluşları bir-birindən fərqləndiyinə görə ΔE enerjisi də bütün maddələr üçün müxtəlifdir.

Atom və molekulada enerji keçidləri bir-birindən fərqlənir.

Atomun udduğu enerji onun əsas haldan həyəcanlanmış hala keçməsi üçün elektronun enerjisinin artmasına sərf edilir. Müxtəlif energetik vəziyyətdə olan elektronların daha yüksək səviyyəyə keçməsi üçün lazım olan enerjinin qiyməti də müxtəlif olur.

Molekulada isə elektron keçidindən başqa daha iki keçid; fırlanma və rəqsi energetik keçidlər mövcuddur. Molekulada atomlar müəyyən rəqsi hərəkətlər olurlar. Bu da atomlar arasında rabitə uzunluğunun və valent bucağının dəyişməsinə səbəb olur. Bu hadisələrin hesabına yaranan enerji keçidi rəqsi enerji keçidi adlanır.



Şəkil 1. Energetik səviyyələrin enerjiləri və onların mümkün keçidləri.

Molekulun müəyyən bir oxu ətrafında fırlanması nəticəsində enerjetik keçid yaranır. Bu keçidin enerjisi çox kiçik olur. Molekulada bu enerjilərin cəmi aşağıdakı kimi hesablanır.

$$E = E_{\text{elekt.}} + E_{\text{fir}} + E_{\text{rəqs}}$$

Buna görə molekul spektri atom spektrindən fərqli olaraq xətti deyil zolaqlı olur.

Spektrlərdə hansı keçidlərin qeyri-mümkünlüyü və hansıların qeyri-intensivliyini əvvəlcədən müəyyənləşdirmək olar.

1. Elektron həyəcanlanaraq yeni orbitala keçdikdə onun spinini dəyişməməlidir, spinin dəyişməsi ilə baş verən keçid qadağan olunmuş keçid sayılır.

2. Elektron keçidləri o orbitallar arasında mümkündür ki, onların azimuntal kvant ədədləri arasındakı fərq vahid olsun.

3. Əgər keçiddə birdən artıq elektron iştirak edirsə, bu keçidlər qadağan olunmuş keçidlərdir.

4. Elektron keçidinin enerjisi baş kvant ədədi artdıqca sürətlə azalır.

Səviyələr arasında keçidin baş verməsinə görə elektron spektrlərinin təsnifatına baxaq. Səviyələrin tipləri öz növbəsində maddənin tərkib və quruluşu ilə müəyyən olunur.

1. $d^* - d$, $f^* - f$ spektrləri. d və f səviyyələri arasında keçidlər keçid metalların birləşmələrinin rəngli olmasını şərtləndirir. Bu keçidlər qadağan olunmuş keçidlər olduğundan onların intensivliyi az olur.

2. $\pi^* - \pi$ spektrləri qoşulmuş ikiqat rabitəli molekulalarda meydana çıxır. Bu zolaqların intensivliyi geniş həddə dəyişir. Əgər boya molekulalarının rəngli olması bu keçidlə bağlıdır.

3. $n - \pi^*$ keçidləri bölünməmiş elektron cütlərinə malik heteroatomlar saxlayan qoşulmuş rabitəli molekullarda meydana çıxır. Bu keçidlər qadağan olunmuş keçidlərdir.

4. Yük keçidi ilə yaranan spektrlər. Rəng bu halda elektronların donor atomdan akseptor atoma keçməsi nəticəsində alınır. Bu keçid nəticəsində alınan maddələrin rəngi intensiv olur.

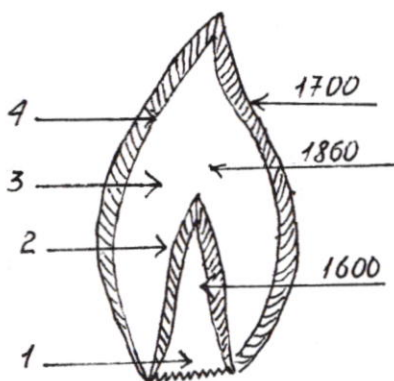
Atom emission alov fotometrik metodu

Atom emission alov fotometriyası emission spektral analizin bir bölməsi olub, təyin edilən maddə alova verildikdə həyəcanlanan hissəciklərin (atom və ya molekulun) şüalanması nəticəsində, işığın intensivliyinin ölçülməsinə əsaslanmışdır. Burada yalnız sərbəst atomların üzərinə düşən şüalardan söhbət gedə bilər.



Atomun həyəcanlanması düşən şüanın enerjisindən asılıdır. Əldə olunan enerji nə qədər çox olarsa o zaman nüvəyə yaxın olan elektronlar, az olarsa isə ancaq valent elektronları həyəcanlanacaqdır. Düşən şüanın enerjisi çox böyük olduqda isə (rentgen şüaları) nüvəyə yaxın elektronlar həyəcanlanır. Atom spektroskopiyasında elektronları həyəcanlandırmaq üçün tələb olunan enerjini ultrabənövşəyi və görünən şüalardan istifadə etməklə almaq olar.

Atom emission alov fotometriyasında müxtəlif növ alovlardan: asetilen-hava, asetilen-oksigen, propan-hava, propan-oksigen, hidrogen-hava və s. istifadə edildi-yindən, onların spektrləri həyəcanlandıran mənbə ki-mi bilinir. Alovun yüksək olmayan temperaturu asan və orta səviyyədə ionlaşan elementləri-qələvi və qələvi torpaq elementlərini, qallium, indium, manqan, kobalt, mis və bir sıra başqa elementləri şüalandırmaq mümkündür. Temperaturu artırmaqla elementlərin sayını da artırmaq olar. Alov müxtəlif görüntülü aşağı temperaturu bir sistemdir.



Şəkil 3. Alovun quruluşu: 1-reduksiyaedici bölgə, 2-daxili konus, 3-oksidləşdirici bölgə, 4-xarici konus.

O, hər zaman bir və ya bir neçə elektron və ionları özündə saxlayır. Çünki, alovda elektrik keçiriciliyinin olması təcrübə yolla təsdiq edilmişdir. Şəkil 3-də alovun quruluş sxemi verilmişdir.

Alov iki - daxili reduksiyaedici və xarici oksidləşdirici sahələrdən təşkil olunmuşdur. Daxili bölgədə ilk reduksiyanın texniki dissosiyası və oksidləşdiricilərin çatışmamazlığından əmələ gələn CO və H₂ qazlarının nəticəsində, komponentlər qarışığının yanması baş verir. Xarici bölgədə isə bu birləşmələrin tam oksidləşmə reaksiyası gedərək CO₂ və H₂O birləşmələrini əmələ gətirir. Daxili reduksiyaedici bölgə xarici oksidləşdirici reaksiya bölgəsindən daxili konusla ayrıldığından reaksiyanın oksidləşməsi tam gedir. C₂-radikalının molekulyar şüalanması nəticəsində reaksiya bölgəsi yaşılmtıl mavi rəngə boyanır. Bundan başqa bölgədə N₂, O₂, CO molekulları da iştirak edirlər. Bu molekulla-

rın şüalanması bütün spektrləri örtdüyündən, daxili reduksiyaedici analitik məqsədlər üçün istifadə edilə bilməz.

Atom emission analizdə analiz olunan maddələri atomlaşdırmaq üçün gərək olan enerji mənbəyə bağlı olaraq bir neçə bölünür. Əgər analizdə alovdan istifadə olunarsa - alov emission, elektrik qövsündən istifadə olunarsa isə atom emission analiz metodu adlanır. Praktikada ən çox alov emission analiz metodundan istifadə edilir. Alov emission analiz metodunda istifadə olunan maddələr məhlul halında olmalıdır. Hava oksidləşdirici kamerasına müəyyən sürətlə verilir. Kamerada məhlul hava ilə birlikdə hər hansı bir keçilmiş maneyə çatır. Bu manədə məhlul çox kiçik damcılara bölünərək yanma kamerasına daxil olub, alovda yanacaq atomlara parçalanırlar. Hər hansı bir maddənin keçməsi üçün aşağıdakı proseslər getməlidir:

1. İlk növbədə maddə alovda desolatlaşmalıdır.
2. Bərk, quru maddələr alınmalıdır
3. Buxar fazasına keçməlidir
4. Sərbəst atomlar alınmalıdır.

Analiz zamanı əlavə proseslər getdiyi üçün götürülmüş maddələrin bir hissəsi itdiyindən, analizi optimallaşdıraraq sabit saxlamaqla prosesi əhatə edən aşağıdakı effektləri nəzərə almaq lazımdır.

1) **Səpələnmə.** Analiz olunan maddənin hamısı damcılara bölündükdən sonra alova çatdırılır. Tam səpələnmə analiz olunan məhlulun təbiətindən, onun səthi götürülməsindən, paylayıcı qazın sürətindən və seçilmiş maniyənin quruluşundan asılıdır. Özlülük və səthi gərilmə analiz olunan məhlulun qatılığından asılıdır. Qatılıq çox olarsa özlülük də çox olar. Səpələnmə üzvi həlledicilərdən istifadə edildikdə yüksək olur.

2) Analiz olunan maddənin alova çatdıqdan sonrakı proses desolvatlaşma olayıdır. Bu olay həlledicinin ayrılmasıdır. Analiz zamanı desolvatlaşma, alovun temperatu-

runa, hələddicinin təbiətinə və damcının alovda qalma müddətinə təsir edir.

Qaz elə bir nisbətdə götürülməlidir ki, alınan temperatur yüksək olsun və məhlulun buxarlanması anı olaraq baş versin; oksidləşdirici qazın verilmə sürətinin az olması zamanı damcıların alovda qalma müddəti böyük olur. Damcının alovda qalma müddəti buxarlanmanın əmələ gəlməsi və sonu olan mərhələlərdir. Buxarın alınmasına desolvatlaşmaya təsir edən faktorlar təsir edirlər. Buxarlanma maddənin təbiətindən və alovun temperaturundan asılıdır. Alov spektral analizində maneçilik əsasən üçdür:

A) buxarın əmələ gəlməsi zamanı bərk maddələrin çətin buxarlanmasından olan maneçilik. Məsələn, Ca^{2+} ionunun təyin olunmasında fosforların maneçiliyi onun gözlənilən intensivliyini çox aşağı saldığından, kalsiumun bir hissəsi buxar halına keçmir. İntensivliyin azalması ilə fosfat ionunun müəyyən qatılığında baş verdiyindən, onun maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün sistemə lantan (III) ionu və ya EDTA kompleks əmələgətirici əlavə edilir.

B) Spektarl maneçilik. Analiz olunan maddənin spektrinə uyğun sistemdə iştirak edən başqa maddələrin də eyni spektral xassəyə malik olmasıdır. Məsələn, barium ionunu təyin etdikdə, barium atomunun əsas spektral xətti 5536. Å-ə bərabər olmalıdır. Əgər spektrlər bir-birinin üzərinə düşərsə, baş verən hadisəyə spektral maneçilik deyilir. Bu isə cihazın özü ilə bağlı olan maneçilikdir.

C) İonlaşma maneçiliyi maddələr təyin olunan zaman onların ion hala keçməsidir. Başqa bir ifadə ilə termodinamik tarazlıq şəraitində ionlaşma prosesi alovun plazmasında mümkündür.



ionlaşma, analiz olunan maddələrin aşağı qatılıqlarında əmələ gəlir. Bunun qarşısını almaq üçün sistemə kalium

elementi daxil etməklə elektronların sayını artırmaq lazım gəlir. Kalium isə rubidium ionuna mane olduğu üçün atomlaşma baş



verdiyindən, sistemə üçüncü bir maddə-litium əlavə edilir. Litiumun əlavə edilməsi nəticəsində elektronların sayı çoxalır. Yuxarıda anladığımız maneçiliklərin hamısı alov spektrinin əsasını təşkil edirlər.

Həyəcanlanmada atomların sayı alovun intensivliyini xarakterizə etdiyi üçün Bolsman tənliyi ilə hesablaşmaq olar.

$$N_m^* = N_m \frac{g_u}{B(T)} I^{-E_m/kT} \quad (2)$$

N_m^* - alovdakı həyəcanlanmış atomların sayı, N_m - alovdakı sərbəst atomların sayı, g_u -alovdakı həyəcanlanmış atomların statistik ağırlığı, $B(T)$ -bütün hallar üçün atomların enerjisi, k -Bolsman sabiti, T -mütləq temperaturudur.

Atomların buxarlanma dərəcəsi şüaların intensivliyi və həyəcanlanmış atomların sayı ilə düz mütənasibdir.

$$P_T = h\nu_0 N_m^* A_T \quad (3)$$

P_T -alovdakı şüaların ümumi güclü və intensivliyi, ν - tezlik, A_T -Eynşteyn sabitidir.

Eynşteyn sabiti həyəcanlanmış atomlarda baş verən keçidlərin bir saniyədəki sayıdır. Daha doğrusu, alovda şüalanan atomların ümumi gücü və ya intensivliyi, hər bir keçid enerjisinin bir saniyədəki keçidlərin sayı hasilinə bərabər olması olayıdır. Alov fotometriyası sadə metod olduğundan K, Na, Ca, Mg və s. elementləri təyin etmək

üçün geniş tətbiq edilir. Çünki, bu elementlərin həyəcanlanma enerjiləri çox yüksək olmadığından tez həyəcanlanırlar.

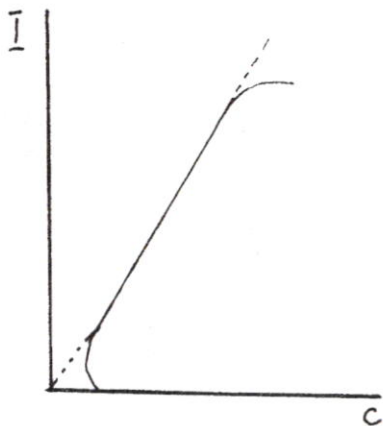
Sabit tərkibə və sabit sürətə malik olan yanıcı qarışıqlar malikdirlər. Bu onunla izah edilir ki, çıxan yanıcı qarışığın sürəti alovun hərəkət sürəti ilə bərabər olduqda bir-birinə mane olurlar. Bunun nəticəsində alınan davamlı plazma, metodun təkrarlığını təmin edir. Praktikada çox geniş tətbiq olunan yanıcı qarışıqlar və onların alovunun temperaturu cədvəl 1-də göstərilir.

Cədvəl 1

Müxtəlif alovların orta temperaturu

Yanıcı qarışıq	Temperatur, °C	Yanıcı qarışıq	Temperatur, °C
Mətbəx qazı-hava	1700-1840	Mətbəx qazı-O ₂	2730
Propan-hava	1925	Asetilen-oksigen	3100-3137
Asetilen-hava	2125-2397	Asetilen-N ₂ O	3200
Hidrogen-hava	2000-2045		

Təyin edilən məhlulda maddənin oksidləşdiricilərlə (hava, oksigen) sıxışdırılmasından təyin edilən elementlər plazmaya aerezol şəklində verilməsi anından həyəcanlanmış atomun şüalanmasına qədər mürəkkəb proseslər getdiyindən, ayerezolda əmələ gələn maye qaz həlledicinin buxarlanması nəticəsində bərk aerezola (qaza) çevrilir. Sonra isə bərk hissəciklərinin buxarlanması və onun molekulunun desorbsiyası baş verir. Belə halda təyin edilən elementin atomu, oksigen atomları ilə ionlaşırlar. Əmələ gələn metal atomlarını özündə saxlayan radikallar öz növbəsində zolaqlı spektrləri şüalandıra bilirlər. Metalların sərbəst atomlarının həyəcanlanması ola bilsin ki, alovun plazma radikalının və həyəcanlanmış molekulların toqquşmasından və ya mövcud enerji ilə kvantların udulması nəticəsində əmələ gəlsin.



Şəkil 4. Atomun spektral xəttinin şüalanmasının intensivliyi ilə məhlulda elementin qatılığı arasındakı asılılıq.

I-iyonlaşmaya təsir edən bölgə

II-düz mütənəsblik bölgəsi

III-udulmaya təsir edən bölgə

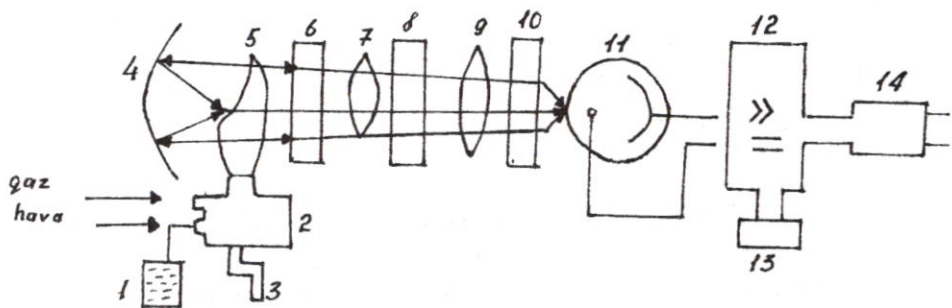
şüalanmasının intensivliyi ilə məhlulda elementin qatılığı arasındakı asılılıq şəkil 4-də verilmişdir.

Məhlulda təyin edilən elementin orta qatılığında bu asılılıq düz xətt verir. Yüksək qatılıq, plazmayada atomların emissiyasının udulmasına təsir edir. Belə halda spektral xəttin şüalanmasının intensivliyi, məhlulda olan elementin qatılığının kvadrat kökü ilə düz mütənəsb olur. Elementin çox aşağı qatılığında və yüksək temperaturda, plazmada atomların ionlaşması prosesi əmələ gəlməyə başladığından, spektral xəttin şüalanmasının intensivliyi qatılığın kvadratı ilə mütənəsb olur. Hər iki halda dərəcəli qrafikdə əyilmə baş verir.

Yuxarıda izah etdiyimiz qrafikə başqa faktorlar da təsir etdiyindən alov fotometriyasında müqayisə üçün standart məhlullardan istifadə edirlər.

Analitik praktikada ən geniş yayılmış interferens işıq cihazların prinsipal sxemi şəkil 5-də verilmişdir.

Sabit şəraitdə spektral xəttin intensivliyi alovda olan element atomlarının miqdarı və ya analiz edilən məhlulda metal duzlarının qatılıqları ilə mütənəsbdir. Lakin alovda gedən proseslərin udulması, ionlaşması və texniki davamlı birləşmələrin əmələ gəlməsi nəticəsində bu asılılıq pozula bilər. Atomun spektral xəttinin



Şəkil 5. Alov fotometriyası cihazların prinsiplial sxemi.

1-analiz edilən məhlul, 2-püskürdücü, 3-atıq, 4-reflektor, 5-alov, 6-diafraqma, 7-kondensator, 8-interferen işıq filtri, 9-linza, 10-qoruyucu şüşə, 11-fotoelement, 12-mikroampermetr, 13-doydurucu blok.

Analiz olunan məhlul (1) hava ilə sorucuya (2) üfürülərək alova (5) aerezol şəklində verilir. Aerezoldan böyük damcılara stəkanda kondesləşdirdikdən sonra atıq muskulundan (3) kənar edilir. Alovun bütünlüklə şüalanması reflektorda sınıqdan sonra diafraqma (6) və kondensatordan (7) keçərək interferen işıq filtrinə (8) gəlir. Buradan çıxan şüalar linzada (9) toplanaraq sel halında qoruyucu şüşədən (10) keçib, fotoelementin katoduna (11) daxil olur. Şüalar gücləndiricidən (12) keçdikdə əmələ gələn elektrik siqnalı mikroampermetrlərin göstəgəsini dəyişdirir. Mənbə (14) enerjini sabit saxlamaq üçün avtomatik cihazlarla təmin edilmişdir.

Son zamanlar çox kanallı spektrofotometrlərin bilgisayarlarla təmin edilməsi nəticəsində hazırlanan metodlar, yüksək həsaslığa və seçiciliyə malikdirlər.

Təcrübi hissə

Emission alov fotometriyası metodunda təcrübə işlərini aparmaq üçün ümumi göstəriş.

Təcrübə işlərinə başlamazdan öncə alov fotometriyası cihazının quruluşu və təhlükəsizlik texnikası qaydaları ilə tanış olmaq, görülən işin metodikası haqqında ətraflı məlumat topladıqdan sonra laboratoriyada olan xüsusi jurnala imza atmaq lazımdır.

Təhlükəsizlik texnikası üçün göstəriş

A) Təhlükəsizlik texnikası haqqında məlumatı olmayan və jurnala imza atmayan tələbələr (şəxslər) işə buraxılmırlar.

B) İş zamanı cihazın düzgün işə salıb qapadılması-yəni öncə hava sonra işə qaz muskulu açılır. İş bitdikdən sonra işə onun əksinə-öncə qaz, sonra işə hava muskulları qapadılır.

C) Əgər iş zamanı cihaz işləmirsə və ya qaz qoxusu varsa təcili olaraq qazı və gərginliyi qapadılıb, laboratoriyanın havasını dəyişdikdən sonra, cihazı iş qaydasına salmaq lazımdır.

D) Əgər hər hansı bir səbəbdən alov sönərsə, təcili qazın muskulunu qapadılıb, 3-5 dəqiqə cihazı yenidən yandırmaq lazımdır.

Alov fotometriyası ilə işləmək qaydası

1. Cihazı ölçmələrdən 30 dəqiqə öncə cərəyanlı mənbəyi ilə birləşdirməli

2. Etalon məhlulları hazırladıqdan sonra yoxlama işlərini almalı

3. Təhlükəsizlik qaydalarını gözləməklə alov lampasını yandırmalı

4. Lazım olan həssaslığı seçdikdən sonra, fotoenerjinin ölçülən sahəsini müəyyənləşdirməli

5. Etalon və yoxlama işləri üçün olan məhlulları ən azı üç dəfə fotometrləşdirməli

6. Dərəcəli qrafik qurduqdan sonra təyin edilən elementin məlum olmayan miqdarını tapmalı. Məhlulları nəticələrin doğru olmasına qədər saxlamalı.

7. Yuxarıda göstərilən qaydalara əməl etməklə işin sonunda cihazı qapatmalı.

272658

Emission alov fotometriyası metodunda təcrubi işlər

İş №1. Dərəcəli qrafik metodu ilə K^+ və Na^+ məhlulları qarışığında K^+ və Na^+ ionlarının qatılığının təyini

Emission alov fotometrik analiz metodu məhlulda K^+ və Na^+ ionlarının iştirakında onların miqdarının tez və dəqiq təyininə əsaslanmışdır. Təyin edilən bir elementin nəticəsində başqa bir elementin təsiri empirik yolla aradan qaldırılır. Alovun temperaturu və cihazın konstruksiyası, təyin edilən ionun qatılığına və maneçilik törədən elementlərə böyük təsir edir. Seçiciliyin ölçüsünü birbaşa verən cihazlar üçün maneçilik törədən elementin iştirakı ilə təyin edilən elementin miqdarını spesifik faktorlardan istifadə etməklə qəbul edilmişdir. Spesifik faktor-maneçilik törədən ionun miqdarının təyin olunan ion miqdarından neçə dəfə çox olmasına baxmayaraq yalnız təyin edilən ionun 5 mkq/ml qatılığında signal vermiş olsun.

Inferensiyon işıq filtirli cihazlarda eyni məhlulda K və Na elementlərini təyin etmək üçün, spesifik faktorundan istifadə edilməsi cədvəl 2-də verilmişdir.

Bakı Dövlət Universiteti
ELMI KİTABXANA

İnferensiyon filtirli fotometrlə Na və K elementlərinin təyininə spesifiklik faktoru.
(alov işıqlandırıcı qazı-hava)

Təyin edilən element	Spesifiklik faktoru iştirakında			
	Na	K	Ca	Li
Natrium	-	200-7800	15-600	1900-3000
Kalium	500	-	17000	17000

Kaliumu təyin etmək üçün ən çox 766,5 və 769,9 nm, natriumu isə 589,0 və 589,9 nm uzunluqlu intensiv rezonans xətlərindən istifadə edirlər.

Reaktivlər. NaCl-in 500 və 100 mkq/ml qatılıqlı standart məhlulları.

KCl-in 5,00 və 100 mkq/ml qatılıqlı standart məhlulları

Analizin aparılması. Analizə hazırlıq üçün cihaz işə salınır. Cihazın iş üslubu: havanın təzyiqi 0,4-0,8 atm. Qazın təzyiqi alovun daxili konusunun ölçüsü ilə təyin edilir. 50-100 ml-lik 5 ölçü kolbalarında Na^+ və K^+ ionlarının etalon məhlulları hazırlanır. Seçilmiş sahədə Na^+ və K^+ ionlarının qatılıqlarının ölçülməsi etalon məhlullara nəzərən fərqli olması (10-15 və ya 2,5-10 mkq/ml), istifadə edilən emission alov fotometriyası cihazının markasına bağlıdır.

50-100 ml-lik ölçü kolbasına təyin olunan məhluldan alikrot hissə töküüb, qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Öncə bir element üçün etalon və təyin edilən məhlul fotometrləşdirilir. Alınan nəticələr laboratoriya dəftərinə yazıldıqdan sonra intensivliklə qatılıq arasında dərəcəli qrafik qurulur. Əgər dərəcəli qrafik yaxşı alınarsa, ikinci element üçün də ölçmələr aparılır. Dərəcəli qrafikdən istifadə etməklə verilmiş məhlulda Na^+ və K^+ ionlarının məlum olmaları tapılır.

Laboratoriya dəftərinin yazılma qaydası

1. İşin adı.
2. İşin yazılması.
3. Etalon məhlulların hazırlanması.
4. Cihazın iş prinsipi: hava və qazın təzyiqi, ölçmə sahəsi.
5. Fotometrləşən məhlulların nəticələri (cədvəl şəklində)

Etalon məhlulların nömrəsi	Fotocərəyanın kəmiyyəti, mA		
	K	Na	Ca

6. Qrafiki və hesablama metodları ilə təyinatın nəticələri

İş №2. Əlavə etmə metodu ilə içməli suda K^+ və Na^+ təyini

Analiz edilən maddənin və maneçilik törədən ionların kimyəvi tərkibinə görə təyinatda xətlər ola bilər. İçməli sularda olan kation və anionlar çox mürəkkəb tərkibə malik olduqlarından, bir çox hallarda həmin tərkibin aradan qaldırılması üçün, əlavə etmə metodundan istifadə etmək lazım gəlir. Əlavə etmə metodunu tətbiq etdikdə fotocərəyanla təyin edilən elementin qatılığı arasındakı asılılıq çox inamli olur.

Reaktivlər. 100 mkq/ml qatılıqlı K^+ ionu məhlulu
500 mkq/ml qatılıqlı Na^+ ionu məhlulu

Analizin aparılması. Analizə hazırlıq üçün cihaz işə salınır. Fotometrik iş üslubu: havanın təzyiqi 0,6-0,8 atm. Qazın təzyiqi isə alovun daxili konusunun yüksəkliyi ilə müəyyən edilir. K^+ və Na^+ ionlarının etalon məhlullarındakı qatılıqları ilə qalvonometrın göstəricisi arasındakı xətti asılılıq yoxlanılır. Bunun üçün 50-100 ml-lik 5 ölçü kolbalarına 2.5; 5.0; 10.0; 15.0; 20.0 mkq/ml Na^+ ionu və 2.5; 4.0; 6.0; 8.0; 10.0 mkq/ml K^+ ionun etalon məhlullarından əlavə edib, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Seçilmiş sahədə etalon məhlullar fotometrləşdirilir. Alınan nəticələr laboratoriya dəftərinə yazıldıqdan sonra intensivliklə qatılılıq arasında dərəcəli qrafik qurulur. Dərəcəli qrafikin xətti asılılığı dəqiq alınarsa suyun analizini aparmaq olar.

Əlavə etmək metodu üçün K^+ və Na^+ ionlarının etalon məhlulları hazırlanır: 50-100 ml-lik üç ölçü kolbalarına eyni nümunədən içməli su, başqa üç ölçü kolbalarına isə qatılığı məlum olan K^+ və Na^+ ionlarını əlavə etdikdən sonra qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır (cədvəl 3). Dərəcəli qrafik şəraitində məhlullar fotometrləşdirilir. Milliampmetrin «0» vəziyyəti distillə suyu ilə müəyyən edilir. Analizi 2-3 dəfə təkrar edib orta nəticə çıxarılır. İçməli suda K^+ və Na^+ ionlarının qatılıqları qrafiki metodla təyin edilir.

Laboratoriya dəftərinin yazılma qaydası 2 sayılı işdə verilmişdir.

Cədvəl 3

İçməli suda K^+ və Na^+ ionlarını təyin etmək üçün etalon məhlulların tərkibi

Etalon məhlulların nömrəsi	Na^+ və K^+ -un əlavə edilməsi, mkq/ml		
	Məhlul 1	Məhlul 2	Məhlul 3
Na	-	5.0	10.0
K	-	2.5	5.0

İş №3. Standart əlavə etmə metodu ilə Ca^{2+} ionunun təyini

Sərbəst Ca atomu alovun aşağı temperaturunda (ışıqlandırıcı qaz-hava) mövcud olmadığından 0,1 mkq/ml Ca^{2+} ionunun təyini 622 nm-də davamlı olan intensiv molekulyar CaOH radikalının termini şüalanmasından gözlənilir. Na^+ ionu iştirak etdikdə CaOH sahəsinin şüalanması, natriumun 589.0 və 589.6 nm rezonans dubletində şüalanması ilə udularaq, Ca^{2+} ionunun analitik siqnalına təsir etdiyindən analizin nəticələrini artırır. İnterferensiyon işıq filtirləri ilə təmin olunan alov fotometrləri Na-a nəzərən Ca üçün (15-600) aşağı spesifik faktoruna malikdirlər. Bundan başqa CaOH radikalının emissiyası, nümunənin kimyəvi tərkibindən asılı olduğundan Al (III), Ti (IV), Zr (IV) və fosfat ionları iştirak etdikdə, şüalanma ani azalır.

Analizdə təyin edilən ionun məlum olmayan qatılığı əlavə etmə metodu vasitəsilə təyin edilir. Başqa sözlə analiz olunan məhlulun alikvot hissəsinə təyin olunan elementin məlum miqdarının əlavə edilməsi nəticəsində, bərabər həcmdə olan məhlullar seriyasının analitik siqnalının ölçülməsini xarakterizə edir. Nümunə üçün götürülmüş ilk məhlullar seriyasına təyin edilən ionun məlum miqdarı əlavə edilmir. Hazırlanmış bütün məhlulları qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Əlavə etmənin miqdarı, analitik siqnalın seriyalarda əldə edilən rəqəmlərdən iki dəfə çox olmasına görə müəyyən edilir. Əgər məhlullar seriyası iki nümunədə fotometrləşibsə, o zaman analizin nəticələri aşağıdakı formul ilə hesablanıla bilər.

$$C_x = C_1 I_x / I_{x+1} - I_x \quad (4)$$

C_x -nümunəyə əlavə etmədən Ca^{2+} ionunun qatılığı, mkq/ml

C_1 -nümunəyə əlavə etdikdən sonra Ca^{2+} ionunun qatılığı, mkq/ml

I_x - nümunəyə əlavə etmədən mikroampermetrin göstəricisi

I_{x+1} - nümunəyə əlavə etdikdən sonra mikroampermetrin göstəricisi

Ca^{2+} ionunun məlum olmayan qatılığını, əlavə etmə metodundan istifadə etmədikdə, qrafiki üsulla təyin etmək olar. Bunun üçün mikroampermetrin göstəriciləri ilə nümunəyə əlavə edilən qatılıq arasında qrafik qurulduqdan sonra C_x kəmiyyəti təyin edilir.

Reaktivlər. 100 mkq/ml qatılıqlı Ca^{2+} ionu məhlul hazırlamaq üçün 0,0250 qr $CaCO_3$ duzundan nümunə çəkib 100 ml-lik ölçü kolbasında 10 ml 2 M HCl turşusunda həll etdikdən sonra, qarşdırmaqla cizgiyə kiim distillə suyu ilə durulaşdırılır.

Analizin aparılması. Analiz olunan içməli suyu distillə suyu ilə elə durulaşdırmaq lazımdır ki, Ca^{2+} ionunun miqdarı 10 mkq/ml olsun. Sonra üç ədəd 100 ml-lik ölçü kolblarında 10 ml durulaşdırılmış analiz edilən məhluldan əlavə edib (10 mkq/ml), ikinci (10 ml) və üçüncü (20 ml) kolbalarda Ca^{2+} ionu tökərək qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Analiz olunan məhlullar fotometrləşdirildikdən sonra, onun nəticələri laboratoriya dəftərində cədvəl 4-də verilmiş şəkildə yazılır.

Cədvəl 4

İçməli suda kalsiumun miqdarının təyini

Məhlullar	Analiz olunan məhlulların durulaşdıqdan sonrakı həcmi, ml	Əlavə edilən məhlulun həcmi, ml	Nümunədə əlavə etmənin qatılığı, mkq/ml	MkA
1	10.00	-	-	
2	10.00	10.00	10.00	
3	10.00	20.00	20.00	

C_x məlum olmayan qatılığı və ya hesablama metodları ilə təyin ediləcək içməli suda Ca^{2+} ionunun miqdarını aşağıdakı formulla hesablamaq olar:

$$C = S_x V_m n / M_p \quad (5)$$

V_m - ölçü kolbasının həcmi, V_p -su durulaşdıqdan sonra analiz olunan suyun alikrot hissəsi, n -içməli suyun durulaşma dərəcəsi.

İş №4. Dərəcəli qrafik metodu ilə məhlulda Ca, K və Na miqdarının təyini.

Spektral sahədə Na-589.0 və 589.6, K-766.0 və 769.0, Ca-422.7 və 622.0 na də təyin edilir.

Reaktivlər. 500 mkq/kl K^+ ionunun standart məhlulu
100 mkq/ml Na^+ ionunun standart məhlulu
500 mkq/ml Ca^{2+} ionunun standart məhlulu

Analizin aparılması. Analizə hazırlıq üçün cihaz 30 dəqiqə əvvəl işə salınır. Fotometrin iş üslubu: havanın təzyiqi 0,6-0,8 atm. Qazın təzyiqi alovun daxili konusunun yüksəkliyi ilə təyin edilir (yüksəklik=1sm). 50-100 ml-lik 5 ölçü kolbalarında K^+ , Na^+ və Ca^{2+} ionlarının (10-100 mkq/ml) etalon məhlulları hazırlanır. Tədqiq olunan məhluldan alikvot hissə alıb 50-100 ml-lik ölçü kolbalarında qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Etalon məhlullarda öncə Na^+ ionu, sonra K^+ ionu, daha sonra Ca^{2+} ionu təyin edilir və analizin nəticələri laboratoriya dəftərinə yazılaraq dərəcəli qrafik qurulur. Dərəcəli qrafikdən istifadə etməklə, məhlulda qatılığı məlum olmayan Na^+ , K^+ və Ca^{2+} ionlarının miqdarları tapılır. Laboratoriya dəftərinin yazılması 1 sayılı işdə verilmişdir.

Atom-absorbsion spektroskopiyası

Atom-absorbsion spektroskopik metod alov spektroskopik metodlar içərisində ən geniş yayılmış metoddur. Digər alov-spektroskopik metodlarda olduğu kimi, bu metodda da təyin edilən maddə alovda atom halına salınır və işıq udmaya əsasən vəsfi və miqdarı təyinat aparılır. Alovda atomların həyəcanlanması düşən elektromaqnit şüaları hesabına baş verir:

$$A = E_{am} \cdot I \cdot C_{at}$$

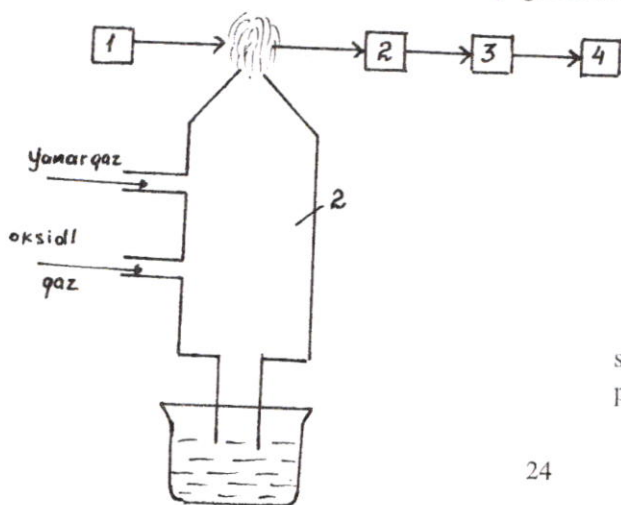
E_{am} - sərbəst atomların işıq udma əmsalı,

C_{at} - atomların qatılığı

Atom -absorbsion spektroskopiyada maddə miqdarı təyin olunan elementin sərbəst atomlarının udma spektri əsasında tapılır.

Bu metodda da maddə alovda çatdırılır və orada spektri əsasında tapılır.

Bu metodda da maddə alovda çatdırılır və orada atomlaşdırılaraq, həyəcanlandırılır. Bu metodda istifadə olunan cihazların ümumi sxemi aşağıdakı kimi göstərmək olar:



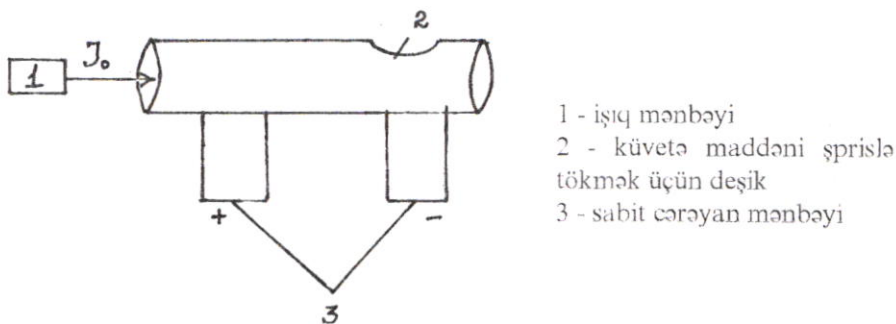
- 1 - şüa mənbəyi
- 2 - qaz lampası
- 3 - monoxromator
- 4 - fotodedektor
- 5 - qalvonometr
- 6 - məhlul

Şəkil 6. Atom-absorbsion spektro fotometrinin prinsipial sxemi

Atom-absorbsion spektroskopiyada alov şüa mənbəyi şüalandırılır. Şüa mənbəyindən çıxan şüalar polixromatik olur. Monoxramator vasitəsilə monoxromatik hala salınır. Fotodetektorun köməyi ilə elektrik enerjisinə çevrilir və qavlonmetrdə qeyd edilir. qalvonmetrdə və ya atomun işıq udması, ya da ondan keçən işıq ölçülür.

Atom-absorbsion metoddə küvet rolunu alovun özü oynayır. Metodun həssaslığı alovun udduğu dalğa uzunluğundan asılıdır. Atom-absorbsion metod üçün xüsusi quruluşlu qaz lampalarından istifadə olunur, bu lampalar böyük məsafəli şüa udma sahəsi yaradırlar.

Atom-absorbsiyada maddənin alovda qoşa vaxtı az olduğu üçün atomlaşma tap getmir. Bunun qarşısını almaq üçün alovun yerinə qrafit peçlərdən istifadə edilir. Peçin quruluşu aşağıdakı kimidir.



Peç Lıvovo tərəfindən icad olunmuşdur. Peçin aşağıdakı üstünlükləri vardır:

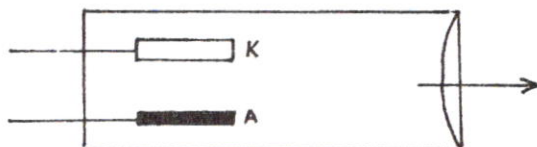
1. Maddə peçdə tam atomlaşana qədər qala bilər
2. Peç çox az miqdar maddə daxil edib, təyin etmək olar.
3. Maddənin oksidləşməsi baş verdikdə, qrafit onu reduksiya edir.



4. Daha geniş dalğa uzunluqlarında ölçmə mümkündür.

5. Alovda müəyyən dalğa uzunluğunda havanın oksigeni də işıq udur. Qrafitdən istifadə rolunması bunun qarşısını alır. Hər bir atom özünə xarakterik olan və enerjisi elektron keçidinin enerjisinə bərabər olan şüaları udur. Atom-absorbsion analiz metodlarının spektr xətləri əsasən rezonans xətlərdən ibarətdir. rezonans spektr xətləri - birinci həyəcanlanma halından elektronun əsas səviyyəyə keçidi zamanı alınan xətlərdir. Atom absorbsion xətlər çox nazikdir və hər bir element üçün xarakterikdir. Bu əlamətə görə atom absorbsion analiz yüksək seçiciliyə malikdir.

Atom spektrləri bir-birindən $0,01 \text{ \AA}^0$ fərqlənən çox nazik maddənin udduğu şüanın eni spektrin enindən nazik olmalıdır. Yəni atomun üzərinə düşən şüanın eni $0,01 \text{ \AA}^0$ -dən kiçik olmalıdır. Bu tələbatı ödəmək üçün monoxramatorlardan istifadə edilir. Lakin ən bahalı monoxramatorlar belə şüanın monoxramatikliyini aşağı sala bilmir. Elə şüa mənbəyi seçmək lazımdır ki, bu tələbatı ödəsin. Məsələn: natriumu $589,6 \text{ nm}$ dalğa uzunluğunda təyin etmək üçün şüa mənbəyi kimi natrium lampasından istifadə edilir. Deməli, hər atomun üzərinə özünün şüalandırığı şüanı salmaq lazımdır. Bunun üçün şüa mənbəyi kimi içiboş katod lampalarından istifadə edilir.



Burada anod volfram metalı və ya qrafıtdən hazırlanır. Katod isə təyin olunan elementdən və ya həmin elementlərlə örtülmüş silindirdən ibarət olur. Elektrodlar və sütunu təzyiqdə orqan qazı ilə doldurulur.

Gərginliyin müəyyən qiymətində balondakı orqan ionlaşaraq, katodu bombardman edir. Nəticədə kationlar katodun səthindən ayrılaraq atom buludu əmələ gətirir. Bu yolla əmələ gələn atomlar qismən həyəcanlanır və xarakteristik şüalar buraxırlar.

Atom-absorbsion spektrometriyada qarşıya çıxan problemlərdən biri alovda həyəcanlanmış halda olan atomların emissiyaya malik olmasıdır. Əgər bu emissiya aradan aradan asılı olaraq yaranmış fon Ber qanununa tabeçiliyə mane olur. Bu maneçiliyi aradan qaldırmaq üçün elektron və ya mexaniki modulyatordan istifadə edilir.

Elektron modulyatordan istifadə edildikdə açıq katodlu lampa ardıcıl olaraq yanıb-sönür. Mexaniki modulyatorda göstərilən effekti əldə etmək üçün fırlanan cərəyan kəsicidən istifadə edilir.

Atom-absorbsion analizdə yol verilən xəta 1-2% olur.

Atom absorbsion analiz metodunda təcrübi işlər

İş №1. Misin məhlulda təyini.

Metod mis atomunun propan-butan-hava alovunda katoddan çıxmış lampanın 324.7 nm ($4^2S_{1/2}-4^2P^0_{3/2}$) spektral xəttinin rezonans şüalanmasına əsaslanmışdır.

Reaktivlər. 1 mg/ml qatılıqlı Cu^{2+} ionunun standart məhlulunu hazırlamaq üçün 500 ml-lik ölçü kolbasında 1,965 qr k.t. $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ duzundan nümunə çəkib, 10 ml 1:4 nisbətində H_2SO_4 turşusunda həll etdikdən sonra distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. 0,1 mg/ml Cu^{2+} ionunun işçi məhlulunu hazırlamaq üçün 100 ml-lik ölçü kolbasına 10 ml standart məhluldan tökərək qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Etalon məhlulları hazırlamaq üçün 1,2,4 və 8 mkq/ml olan dörd məhlul hazırlanır. Bunun üçün 100 ml-lik dörd ölçü kolbalarında 1,00; 2,00; 4,00 və 8,00 ml işçi məhluldan töküüb, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Analizin aparılması. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün cihaz işə salındıqdan sonra, lampanı işçi vəziyyətdə qoyaraq 15-20 dəqiqə gözlənilir. Lampanın cərəyanı təlimatda olduğu kimi saxlanılır. Monoxromaturun yarığını mis xətti üçün 324,7 nm, göstərgənin göstəricisini 100, buraxılmanı (T) «0» rəqəmlərinə gətirilir. Yarığın uzunluğu 0,1 mm-dən çox olmalıdır. Rotarda havanın sürətini bir saatda 480 litr qoyduqdan sonra propan-butan-hava qarışığının verilməsiylə alov yandırılır. Püskürdücünün işlənməsi və alovun sabit olması yoxlanılır. Alovun daxili konusu minimum yüksəklikdə (1 sm) yaşıl-mavi rəngdə olmalıdır. Cihazın «0» udulması distillə suyun alova püskürməsiylə aparılır. Sonra ilə sıra isə standart məhlullar fotometrləşdirilir. Hər standart məhlul fotometrləşdikdən sonra distillə suyu ilə cihazın «0» udulması yoxlanılır. Alınmış rəqəmləri laboratoriya dəftərinə yazdıqdan sonra absorbsiya ilə qatılıq arasında dərəcəli qrafik qurulur.

Məhlulda misin miqdarının təyini. Analiz edilən məhlul 100 ml-lik ölçü kolbasında qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Analiz olunan məhlul cihazın «0» udulması ən azı 5 dəfə distillə suyu ilə yoxlandıqdan sonra, dərəcəli qrafik şəraitində fotometrləşdirilir. 100 ml məhlulda Cu^{2+} ionunun miqdarı dərəcəli qrafikə görə tapılaraq, metodun təkrarlılığı və nisbi standart kənara çıxma xətlərini hesablamaqla laboratoriya dəftərində qeydə alınır.

İş №2. Qurğuşunun məhlulda təyini.

Metod qurğuşun atomunun propan-butan-hava alovunda katoddan çıxmış lampanın 283.3 nm (6^3P_0 - 7^3P_0) spektral xəttinin rezonans şüalanmasına əsaslanmışdır.

Reaktivlər. 1 mq/ml qatılıqlı Pb^{2+} ionun standart məhlulunu hazırlamaq üçün bir litrlik ölçü kolbasında 1,599 qr k.t. $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2$ duzundan nümunə çəkib 1 ml qatı HNO_3 turşusu əlavə etməklə, distillə suyunda həll edib, qarışdırmaqla cizgiyə kimi durulaşdırılır.

0,1 mq/ml qatılıqlı Pb^{2+} ionunun işçi məhlulunu hazırlamaq üçün 100 ml-lik ölçü kolbasına 10 ml standart məhluldan töküüb, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Etalon məhlulları hazırlamaq üçün 1200 ml-lik 5 ölçü kolbalarında 5.00; 10.00; 15.00; 20.00 və 25.00 ml işçi məhlulundan töküüb, qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır.

Analizin aparılması. Dərəcəli qrafikin qurulması hazırlanmış etalon məhlulların 1 saylı işdə göstərdiyi şəraitdə fotometrləşdirilir.

Məhlulda qurğuşumun təyini. Analiz üçün verilmiş məhlul 100 ml-lik ölçü kolbasında qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Analiz edilən məhlul cihazın «0» udulmasını ən azı 5 dəfə distillə suyu ilə yoxladıqdan sonra dərəcəli qrafik şəraitində fotometrləşdirilir. 100 ml məhlulda qurğuşumun miqdarı tapılaraq inamli sərhad və nisbi standart kənara çıxmanın xətalari hesablanır. Bütün nəticələr laboratoriya dəftərində cədvəl 3-də verilmiş formada yazılır.

Molekulyar absorpsion analiz metodu

190-800 nm dalğa uzunluğunda xarici valent elektronlarının elektron keçidləri zamanı alınan analitik siqnalın tədqiqini molekulyar absorpsion spektroskopiya vasitəsilə müşahidə edilir. Molekulyar absorpsion spektral metodlar praktiki və nəzəri məsələləri həll etmək üçün, analitik kimyada böyük rol oynayır.

Fotometrik analiz

Fotometrik analiz verilmiş qarışıqda təyin edilən komponentin və ya maddənin optiki bölgədə elektromaqnit şüalarının udulması ilə təyininə əsaslanmışdır. Reaksiya məhsulunun miqdarı işıq udmanı ölçməklə təyin edilir. Verilmiş dalğa uzunluğunda təyin olunan maddənin vəslə və miqdarı informasiyası analitik siqnalla müşahidə edilir. Qeyri üzvi birləşmələri təyin etmək üçün, əksər hallarda əmələ gəlmə, bəzən isə parçalanma reaksiyalarından istifadə olunur. Metalların əksəriyyəti müxtəlif kompleks birləşmələr əmələ gətirmək qabiliyyətinə malikdirlər. Ona görə də fotometrik analizin tətbiqi sahəsi praktik olaraq sonsuzdur. Hal-hazırda bütün elementləri təyin etmək üçün çox sadə və həssas fotometrik metodlar bəllidir. Fotometrik analiz kimyəvi reaksiyalar isə xarakterizə etdiyindən me-

todun həssaslığı, dəqiqliyi, seçiciliyi və zamana bağlılığı bu reaksiyaların aparılma şəraitindən çox asılıdır. Işıq udmanın doğru ölçülməsi də əsas şərtlərdən biri sayılır. Əlbəttə, bütün bunlar laboratoriyada olan şərtlərlə də çox bağlıdır.

Rəngli birləşmələrin məhlulda qatılığının təyini bir çox metodlarla, o cümlədən gözlə müqayisə və instrumental analiz metodları ilə aparılır.

Gözəyari müqayisə metodu ilə udulma dərəcəsinin miqdarını və ya məhlulun rəngini başqa bir məhlulun rəngindən fərqləndirməklə təyin etmək çox çətinidir. Göz həqiqətən çox həssas bir mənbə olduğundan, onunla yalnız iki rəngli məhlul rənglərinin bərabər olması haqda düşünmək olar. Hər bir təyinat üçün mütləq standart məhlul hazırlayaraq, təyin edilən məhlul ilə standart məhlulların rənglərinin eyni olmasını yoxlamaq lazımdır. Başqa sözlə, göz rənglərin müxtəlif intensivliyi üçün deyil, rənglərin fərqlənməsi üçün çox həssas olan bir mənbədir. Ona görə də rəngli birləşmələrdə rəngin miqdarını təyin etmək üçün instrumental analiz metodlarından istifadə edirlər.

Işığın udulması fotoelementi olan cihazlarla ölçülürsə, belə cihazlar fotoelektrokolorimetr adlanır. Əgər işıq udulması prosesi gedirsə, fotoelektrokolorimetrik analiz metodu adlanır.

Texnoloji cəhətdən təkmilləşmiş xüsusi monoxromatlardan istifadə olunan cihazlara spektrofotometr deyilir.

Fotometrik analizdə işıq şüasının intensivliyinin həcmi fotoelementlə ölçülür. Spektrometrik analizdə isə cihazın yarığı, prizma və ya difraksiya qəfəsi olduğundan qısa spektr bölgələrində rəngli birləşmələrin qatılığını ölçmək üçün yararlı olduğundan spektrofotometrik analiz metodu adlanır. Fotometrik və spektrofotometrik analiz metodlarının yardımı ilə kompleks birləşmələrin kimyasının nəzəri təməli yaranmışdır. Fotometrik təyinatı yerinə yetirmək

üçün aşağıda verilmiş sxemdən istifadə etmək məsləhət görülür.

A) Nümunənin hazırlanması və təyin edilən komponentin və ya maddənin məhlul halına salınması, reaksiyanın analitik formasının əldə edilməsi.

B) Optimal şəraitdə reaksiyanın seçiciliyini və həssaslığını təmin edən rəngli reaksiyanın aparılması nəticəsində təyin edilən rəngli birləşmənin analitik formasının əldə edilməsi.

C) Analitik formalı məhlulların işıq udmalarının optimal şəraitdə ölçməklə təyin edilən birləşmələrin analitik signalının alınması

D) Analizin nəticələrinin yoxlanması, analizin təkrarlığının dəyərliyi və son nəticələrin metroloji xarakteristikasının hesablanması.

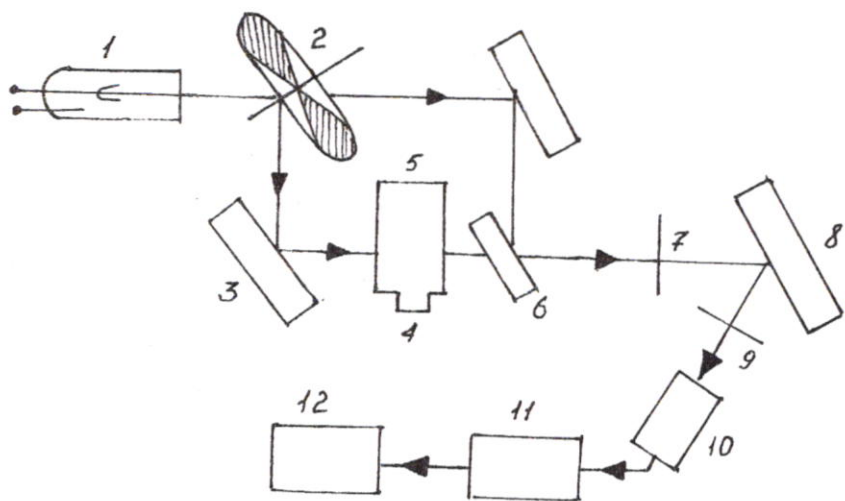
İşıq müxtəlif dalğa uzunluqlarında elektromaqnit şüalanmanı təmin edir. Dalğa uzunluğu nanometr (nm) və ya millimikronla (mmk) ölçülür. $1\text{mmk}=0,1\text{mk}=10^{-9}$. $1\text{nm}=10^{-9}$ m. Göstərilən vahidlərdən başqa, dalğa uzunluğu bəzən anqstremlə (Å) də ölçülür. $1\text{Å}=10^{-8}$ sm. Belə ki, $1\text{mmk}=1\text{nm}=10\text{Å}$

200 nm-dən aşağı bölgədə işığın dalğa uzunluğu havanın oksigeni və ya buxarı ilə udulduğundan ölçmələr yalnız vakuumda mümkün olur.

200 nm-dən 400 nm arasındakı dalğa uzunluqları ultrabənövşəy spektr sahəsi adlanır; qısa dalğa sahəsi olan 200÷300 nm dalğa uzunluqları uzaq ultrabənövşəyi, 300÷400 nm arasındakı dalğa uzunluqları isə görünən sahəyə yaxın olan spektr və ya yaxın ultrabənövşəyi spektr sahəsi adlanır.

400÷800 nm arasındakı dalğa uzunluqları görünən spektr sahəsi, 800÷2000 nm (20 mk) arasındakı dalğa uzunluqları infraqırmızı spektr sahəsi adlanır. İnfraqırmızı spektr sahəsində işığın udulması analitik məqsədlər üçün, xüsusən maddələrin quruluşunun öyrənilməsində geniş tətbiq olunur.

Bir şualı spektrofotometrin prinsipial sxemi şəkil 7-də verilmişdir. Cihazı cərəyan mənbəinə birləşdirildikdən 30 dəqiqə sonra, barabanı hərəkət edilməklə (6) prizmaya bağlı olan dalğa uzunluğu təyin edilir. Sonra cihaz sıfır nöqtəsinə gətirilərək, müqayisə məhlulunun (fon) küvet blokunda (8) yerləşdirib, fotoelementin (9) «O» indikatoru (11) açılır. «O» indikator yerini dəyişdiyi üçün yarığın (4) köməyi ilə yenidən sıfır nöqtəsinə gətirilir. Daha sonra isə fotometrləşən işçi məhlulları küvetdə (8) yerləşdirirlər. Işıq selinin intensivliyinin udulması fotoelementə (9) düşərək «O» indikatorun döstərgəsini azaldaraq döndərir. Barabanın köməyi ilə cihazı sıfır nöqtəsinə gətirməklə, cərəyanı kompensasiya edən blokda (12) udulmanın kəmiyyəti ölçülür.



Şəkil 7 Bir şualı spektrofotometrin prinsipial sxemi:

1-ışıq mənbəi, 2,5 -sferik ayna, 3-qabarıq ayna, 4-giriş və çıxış yarığı, 6-prizma, 7-ışıq filtrlər, 8-küvetlər, 9-fotoelement, 10-gücləndiricisi, 11-«O» indikator, 12-cərəyanı kompensasiya edən cihaz.

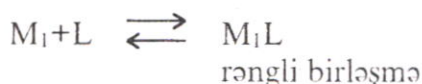
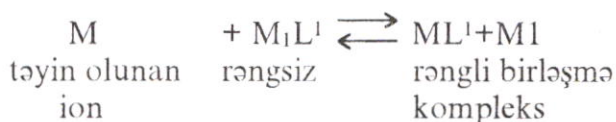
Rəngli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri

Fotometrik analizdə maddənin miqdarı, onun rəngli məhlulda işıq udması ilə təyin edilir. Kimyəvi reaksiyaların tiplərinə görə fotometrik analiz metodunda təyin edilən maddənin birbaşa və ya dolayısı yolla aparmaq mümkündür.

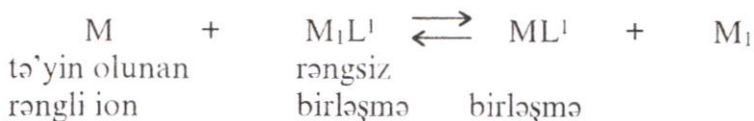
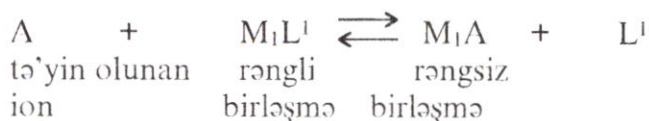
Birbaşa metodla təyin edilən M ionu L liqandının yardımı ilə ML rəngli birləşmə şəklinə salındıqdan sonra məhlulun işıq udulması ölçülür.

Dolayısı yolla, təyinatda M_1L^1 rəngli kompleks birləşməsindən istifadə edilir. Bu da öz növbəsində təyin olunan ionla qarşılıqlı təsirdə olduğu zaman ya parçalanır, ya da rəngli birləşmə əmələ gətirir. Bu məqsədlə:

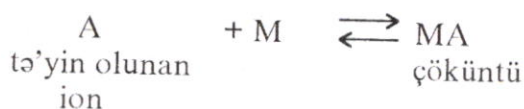
1. Kationdəyişmə reaksiyası ilə rəngli birləşmənin əmələ gəlməsi:



2. Kation və aniondəyişmə reaksiyaları ilə rəngli birləşmənin parçalanması:



3. Təyin olunan ionun çətin həll olan birləşmə şəklində salınması və onun ekvivalent miqdar çökdürücüsü ilə rəngli birləşmə formasında təyin edilməsi:



4. Oksidləşmə reduksiya reaksiyaları ilə təyin olunan ionun rəngli birləşmə formasına salınması:

5. Təyin olunan ionun iştirakı ilə mürəkkəb üzvü birləşmələrin sintezi və ya parçalanması, sonucu rəngli birləşmənin əmələ gəlməsi:

6. İki maddə arasında katalitik indikator reaksiyasının aparılması zamanı bunlardan birinin rəngli birləşməyə keçməsi və s.

Dolayı metodla, əsasən hallogen və ya sulfat ionlarını təyin etmək əlverişlidir. Bu metod çətin və dəqiq olmayan bir metoddur.

Rəngli məhlulların işıq udması, maddələrin təbiətindən, əmələ gəlmə şəraitindən və komponentlərin tərkibindən asılıdır. Aşağıda rəngli komponentlərin əsas fiziki-kimyəvi xarakteristikasını, əmələ gəlmə şəraitini və fotometrik təyinatları nəzərdən keçirəcəyik.

Rəngli birləşmələrin davamlılığı

Çox davamlı istənilən kompleks birləşmənin (ML_n) miqdarı xarakteristikası onun termodinamik davamlılıq sabiti ilə xarakterizə edilir.

$$\beta = a_{MLn} / a_M \cdot a_{L^n} \quad (1)$$

a-ionun aktivliyidir. Temperatur və təzyiqdən asılılıq analitik praktikada birləşmənin davamlılığı miqdarı dəyərini, qatılığı və ya görünən davamlılıq sabitlərindən istmifadə etməklə təyin etmək olar.

$$\beta_{MLn} = [MLn] / [M][L]^n \quad (2)$$

Tarazlıqda olan M kationu və L-liqandı məhlulun temperaturu və ion qüvvəsindən asılıdır.

Normal şəraitdə təyin olunan ionla əmələ gələn rəngli birləşmə, praktik olaraq stexiometrik formada olduğundan, sistemdə dolayısı yolla heç bir reaksiya getmir. lakin qatılığı davalılıq sabitinin yardımı ilə qarşılıqlı təsirdə maddələrin tarazlıq qatılığı, rəngli birləşmənin əmələ gəlmə dərəcəsi, liqandın qatılığı haqqında informasiya almaq mümkündür.

Sulu məhlullarda rəngli birləşmələrin davamlılığı onun davamlılıq sabitinin artması ilə artır. Yə'ni, MLn tipli rəngli kompleks birləşmələr nə qədər davamlı olarsa, təyin edilən M ionu L liqandı ilə tam rəngli birləşmə əmələ gətirər. Belə halda məhlulda olan kənar ionlar kompleks əmələ gəlməyə az təsir etdiyindən, fotometrik təyinatda metodun dəqiqliyi və həssaslığı artar. Məsələn, Fe(III) ionunun tiosianidlə əmələ gətirdiyi kompleksin birləşmə dərəcəsi azaldığından, fosfat turşusunun iştirakı ilə dəmir tiosianit məhlulunu tamamilə rəngsizləşdirir. Və ya xlorid ionunun böyük miqdarı praktik olaraq Fe(III) ionunun davamlı salsilat kompleksinə təsir etmir. Ona görə də fotometrik təyinatda elə üzvi liqand seçmək lazımdır ki, təyin olunan ion üçün əldə edilən rəngli birləşmə, müqayisə edilən məlum metodlara nəzərən mütləq davamlı və seçici olsun. Təəssüf

ki, real şərtlərlə analizin aparılması təyin olunan ion və liqanddan başqa kənar ionların olması da təyinatın nisbi davamlılığına çox təsir edir. Təsadüfi hal kimi analizin aparılmasında nisbi davamsız birləşmələr olduğundan rəngli birləşmələrin termodinamiki davamlılığına çox təsir edir. Təsadüfi hal kimi rəngli birləşmələrin termodinamiki davamlılıq sabiti böyük olduğu üçün qarşılıqlı təsirdə olan hissəciklər başqa komponentlərlə də reaksiyaya girirlər. Məsələn, Fe(III) ionunun SSal kompleks ($\lg\beta=14.6$) onun tiosianidli kompleksindən ($\lg\beta=3,1$) xeyli davamlıdır. Çünki, Ssal ionunun turş mühitdə güclü protonlaşması nəticəsində Fe(III) ionunun SSal kompleksinin nisbi davamlılığı, onun tiosianidli kompleksinin nisbi davamlılığına nəzərən azalır. Əgər 1 M HCl turşusu məhlulunun bərabər həcmdə 0.02 M FeCl₃ məhluluna qarışdırıb, sistemə 0.02 M SSal turşusu əlavə edib NH₄SCN məhlulu ilə birləşdirsək, bu şərtlərdə NH₄SCN məhlulunda intensiv qan rəngli kompleks əmələ gəlir ki, bu da Fe(III) ionunun tiosiandlı kompleksinə xasdır. Eyni zamanda məhlulda olan SSal turşusu rəngsiz qalır. Daha doğrusu Fe(III) ionunun SSal kompleksi praktik olaraq alınmır. Bu səbəbdən analizin aparılma şəratində əsas tarazlığa kənar maddələr təsir etdikdə, gedən reaksiya üçün şərti davamlılıq sabitindən istifadə etmək məsləhət görülür.

Şərti davamlılıq sabiti

Şərti davamlılıq sabiti dedikdə qatılıq sabiti törəməsinin xarakteristikası anlaşılır. ML_n kompleksinin şərti davamlılıq sabiti aşağıdakı bərabərliklə ifadə olunur:

$$\beta_{ML_n} = [ML_n] / [C_M] [C_L]^n \quad (3)$$

[ML_n] -tədqiq oluunan rəngli birləşmənin tarazlıq qatılığı, mol/l; [Sm] və [C_L]-ML_n rəngli birləşmə ilə əlaqədə ol-

mayan, ion forması ilə təyin edilən kation və liqandın toplam tarazlıq qatılıqları, mol/l.

Maneçilik törədən ionların iştirakında L kompleks əmələ gətiricinin tarazlıq qatılığı, ML_n kompleksi ilə birləşməyən M kationu və L liqandının tarazlıq qatılıqlarının stexiometrik qatılığıdır. Çünki bu bütün ion formasında olan tarazlıq qatılığının minimum qatılığını təşkil edir. Yəni;

$$[M]/[C_M] = \alpha_M$$

$$[L]/[C_L] = \alpha_L$$

ML_n kompleksi ilə təmasda olmayan bütün ion formaları ilə təyin olunan toplam tarazlıq qatılıqları, kompleksə daxil olan və olmayan formanın qatılıqlarının cəmi kimi ifadə olunur.

$$[C_M] = [M] + [ML_1] + [ML_2] + \dots + [ML_p] \quad (4)$$

Fotometrik liqandın toplam tarazlıq qatılığı $[C_L]$, ML_n kompleksi ilə təmasda olmayıb, L-in stexiometrik forması və müxtəlif protonlaşan formalarının cəmi kimi ifadə olunur.

$$[C_L] = [L] + [HL] + \dots + [H_qL] \quad (5)$$

p-M ionunun ML kompleksində maksimum koordinasiya ədədi, q-L liqandının N^+ ionu ilə koordinasiyası daxil (turşunun protonlaşmış formasının daxil edilməsi nəzərə alınmaqla) maksimum koordinasiya ədədidir.

Komponentlərin stexiometrik qatılıqlarının dəyərini, şərti davamlılıq sabitinin toplam tarazlıq qatılıqların $[C_M]$ və $[C_L]$ ilə əvəz etsək və bu qatılıqları da şərti olaraq bərabər etsək, ML_n tipli istənilən rəngli kompleksin şərti da-

vamlılıq sabitini istənilən şərait üçün aşağıdakı kimi hesablamaq olar.

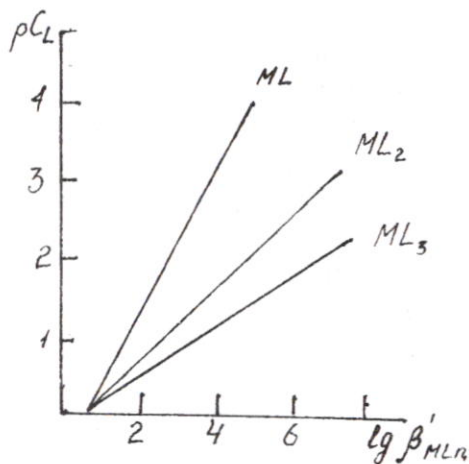
$$\beta'_{MLn} = \frac{[MLn]}{([M]/\alpha_M)([L]/\alpha_L)^n} = \beta_{MLn} \alpha_M \alpha_L^n \quad (6)$$

Təyin edilən ion liqand olaraq kompleksə daxildirsə şərti davamlılıq sabitinin yardımı ilə təyin edilən M ionu və L liqandın qatılıqlarının miqdarı aşılığını tapmaq mümkündür.

Əgər təyin olunan ionla praktik olaraq MLn tipli kompleks əmələ gəlsə, o zaman kompleksin tarazlıq qatılığı, təyin olunan M ionunun ümumi qatılığının 99% qədər olacaqdır. Tarazlıq şəraitində M və L komponentlərinin stexiometrik nisbətləri zamanı, reaksiyada L liqandının iştirak etməyən qatılığı M ionunun qatılığından n dəfə çox olacaqdır ($S_L = nC_M$).

Fotometrik liqandın tarazlıq qatılığı ilə kompleksin şərti davamlılıq sabitinin M ionunun rəngli birləşməyə keçməsi diaqramı şəkil 8-də verilmişdir. Diaqramdan görüldüyü kimi, kompleksin şərti davamlılıq sabitinin ən

kiçik dəyəri zamanı, təyin olunan ionun bütün miqdarını, praktik olaraq rəngli birləşmə $1 \cdot 10^2$ -dən az olmamaq şərtiylə ($\beta^1 \geq 10^2$) salmaq mümkündür. Lakin unutmamaq lazım deyil ki, istənilən məhlulları fotometrləşdirdikdə mütləq pH və liqandın artığında analiz aparılmalıdır.



Şəkil 8. Fotometrik liqandın tarazlıq qatılığı və şərti davamlılıq sabiti arasındakı asılılıq

Reaksiyanın tarazlıq sabiti

Kimyəvi reaksiyaların sürətini və mexanizmini tədqiq etdikdə onun tarazlığını yaratmaq lazım gəlir. Bunun müqabilində aşağıdakı sistemi nəzərdən keçirək.



k_f və k_r -düzünə və tərsinə olan reaksiyaların tarazlıq sabitləridir. Düzünə reaksiyanın sürəti A komponentinin azalması sürətinə bərabərdir.

$$-dA/dt = k_f[A][B]f \quad (8)$$

$[A]f$ - A komponentinin aktiv formasıdır. Tərsinə reaksiyanın sürəti isə Λ (dA/dt) əmələ gəlməsi sürətinə bərabər olaraq aşağıdakı tənliklə təyin edilir.

$$dA/dt = k_r[C] + [D]f \quad (9)$$

Tarazlıq başa çatdıqdan sonra düzünə və tərsinə gədən reaksiyaların tarazlıq sürəti bərabər olur. Yə'ni, aşağıdakı bərabərlik özünü doğruldur:

$$k_f[A][B]f = k_r[C] + [D]f \quad (10)$$

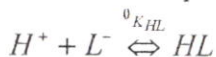
(10) bərabərlikdən aşağıdakı nisbətləri yazmaq olar:

$$\frac{k_f}{k_r} = {}^0K = \frac{[C]f[D]f}{[A]f[B]f} \quad (11)$$

k_f/k_r nisbəti tarazlıq sabitidir (K). Əgər reaksiya bir pillədə gedərsə, (11) bərabərliklə reaksiyanın tarazlıq sabitini təyin etmək olar.

Termodinamiki davamlılıq sabiti

Məhlulların tarazlığının tədqiq edilməsi onun tarazlıq sabitinin təyin edilməsinə əsaslanmışdır. Əgər tarazlıq sabitində proton Luisə görə turşu olarsa o zaman onun kəmiyyəti reaksiyanın tarazlıq sabitinin tərsinə olan kəmiyyətinə bərabər olacaqdır.



$$k_a = 1 / K_{HL} = [H^+] + [L^-] f / [HL] f \quad (12)$$

k_a -turşusunun dissosiyasiya sabitidir. Əksinə, turşu özünün metal ionu (M), liqand (L) ilə əsas kimi apararsa o zaman reaksiyanın tarazlıq sabiti K_{ML}



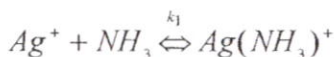
olacaqdır. Reaksiyanın davamlılıq sabitini aşağıdakı kimi yazmaq olar.

$$k_M = [ML] f / [M] f [L] f \quad (14)$$

Bunun tərsi olan kəmiyyət davamsızlıq sabiti adlanır.

$$\frac{1}{{}^0k_{ML}} = \frac{[M][L]}{[ML]} \quad (15)$$

Çox zaman reaksiyada metal ionu ilə birdən çox liqandlar koordinasiya edilərək pilləvari reaksiyanı əmələ gətirir. Yəni, öncə ML sonra isə ML_n -i tipli komplekslər əmələ gəlir. Məsələn, Ag^+ ionu ilə amonyakın qarşılıqlı təsiri nəticəsində iki kompleksin əmələ gəlməsini nəzərdən keçirək.



$$k_1 = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{[Ag^+][NH_3]} \quad (16)$$

k_1 və k_2 kəmiyyətləri pilləli davamlılıq sabiti adlanır. Əgər söhbət tarazlıq sistemindən gedirsə, o zaman Ag^+ ionu və amonyakdan əmələ gələn $Ag(NH_3)_2^+$ ionunun əmələ gəlməsini nəzərdən keçirək.



Reaksiyanın davamlılıq sabitini ${}^0\beta$ işarə etsək ${}^0\beta_1$ ümumi davamlılıq sabiti olacaqdır.

$${}^0\beta_1 = \frac{[Ag(NH_3)]^+}{[Ag^+][NH_3]^2} \quad (18)$$

Əgər metal ionu liqandla ikidən çox kompleks əmələ gətirərsə bir neçə davamlılıq sabitini yazmaqla kifayətlənə bilərik. Bu sabitləri ümumiləşdirib aşağıdakı şəkildə yazmaq:

$${}^0k_n = \frac{[ML_n]}{[ML_{n-1}][L]} \quad (19)$$

(19) bərabərliyə uyğun olaraq davamlılıq sabitini ${}^0\beta_n$ aşağıdakı bərabərlikdə yazmaq olar.

$${}^0\beta_n = \frac{[ML_n]}{[M][L]^n} \quad (20)$$

Təbii ki, davamlılıq sabiti ilə pilləvari davamlılıq sabitləri arasında bir nisbət mövcuddur.

Qatılıqlı davamlılıq sabiti

Yuxarıda bütün tarazlıq və davamlılıq sabitlərini reaksiyada iştirak edən komponentlərin aktivliyindən istifadə etməklə təyin etdik. Lakin praktikada qatılıqdan istifadə etməklə tədqiqat aparıldıqda aktivlikdən istifadə edilmir. Qatılıqla aktivlik arasında aşağıdakı nisbət mövcuddur.

$$[A]/f = [A]/\gamma_x \quad (21)$$

$[A]$ -A komponentinin qatılığı, γ -A-nın aktivlik əmsalındır. Bir çox hallarda, aktivlik əmsalını təyin etmək çox çətindir. Çünki, aktivlik əmsalı xeyli dərəcədə məhlulda olan başqa hissəciklərin qatılığından və tətiəbitən asılı olduğundan onu təyin etmək olmur. Ancaq nəzəri olaraq Debay Xukkel bərabərliyindən istifadə etməklə aktivlik əmsalını hesablamaq olar. Yəni termodinamik davamlılıq sabitini qatılıqla və aktivliuk əmsalı ilə ifadə etsək aşağıdakı bərabərliyi ala bilərik.

$$o_K = \frac{[M]f}{[M]f[L]f} = \frac{[M]}{[M][L]} \cdot \frac{\gamma_{ML}}{\gamma_M \gamma_L} \quad (22)$$

Əgər $\gamma_{ML} / \gamma_M \cdot \gamma_L$ kəmiyyətləri sabit qalarsa, o zaman

$$K = \frac{[ML]}{[M][L]} \quad (23)$$

bərabərliyini alırıq. K - qatılıq davamlılıq sabitidir. (22) bərabərlikdə olan $\gamma_{ML} / \gamma_M \cdot \gamma_L$ nisbətinin sabit olması iki şərtə asılıdır. Birinci şərtə əsasən məhlulda qarşılıqlı təsirdə olmaqla sabit qalır. İkinci şərtə isə metal və liqandın qatılıqları həddən çox aşağı olduqda, reaksiya nəticə-

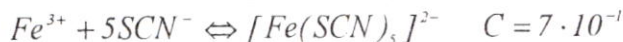
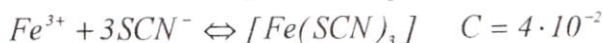
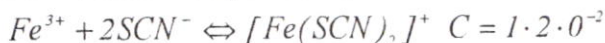
sində bu qatılıqların dəyişməsinə ion qüvvəsi xeyli dərəcədə təsir etsin.

Qatılıqlı davamlılıq sabiti termodinamiki davamlılıq sabiti səviyyəsində tədqiq edilir.

Rəngli birləşmələrin tərkibinin sabitliyi

Fotometrik analizdə tətbiq olunan rəngli birləşmələrin sabit tərkibə və verilmiş kimyəvi formulaya cavab verməsi çox önəmlidir. Rəngli birləşmələrin tərkibinin sabit olması, həmin birləşmələrin intensivliyinin sabit olmasını təmin etməklə yanaşı, fotometrik təyinatın dəqiqliyinə də təsir edir. lakin praktikada tərkibin sabit olmaması halına da rast gəlmək olur. Bunun əsas səbəblərini izah edək.

1. Rəngli birləşmələrin tərkibinin dəyişməsi, onun pilləvari əmələ gəlməsi və dissosiasiyası ilə əlaqədardır. Yəni təyin edilən M ionu ML_n rəngli birləşmə əmələ gətirdikdə L liqandı ilə müxtəlif ion forması ilə birləşə bilər. Əksər hallarda məhlulda müxtəlif tərkiblərə malik olan kompleks ionlar (ML, ML_1, ML_2, \dots) eyni rəngə və müxtəlif intensivliklə tarazlıqda olurlar. Məsələn, $Fe(III)$ ionu tiosianid SCN -ionu ilə tiosianid ionunun artığında (S, mol/l) müxtəlif intensivliyə malik olan, qırmızı qan rəngli kompleks ionlar əmələ gətirirlər.



Liqandın artığında analiz edilən ionun tarazlıq qatılığı, liqandın qatılığının artığı ilə təyin edilir.

Analiz olunan rəngli məhlulların intensivliyinin sabit olmaması, analizin nəticələrinin yanlış olmasına gətirib çıxarır. Buna görə də təyin edilən ion üçün elə bir liqand seçmək lazımdır ki, təyin edilən ion liqandla çox davamlı kompleks birləşmə əmələ gətirsin. Əgər belə bir liqand seçmək qeyri mümkün hesab edilərsə, o zaman təyinatın sabit qatılıqlı liqandın artığında standart məhlullarda aparmaq lazımdır. Bu şərti nəzərə almaqla müxtəlif intensivliklərə malik olan rəngli məhlullar əmələ gələr ki, bu da analizlərin xətasının çox olmasına səbəb olur.

2. Rəngli birləşmələrin zamana görə parçalanması. Zamanla bağlı bir çox birləşmələrin rənginin dəyişməsiylə intensivliyi də dəyişir. Bir çox hallarda əmələ gələn rəngli birləşmə rənginin intensivliyinin müəyyən zaman aralığında (10-20 dəq) artaraq sabit qalması, reaksiyanın sürətinin az olması ilə izah edilir, başqa hallarda isə əksinə, rəngin intensivliyi ani olaraq əmələ gəlir və bir müddət sabit qaldıqdan sonra onun rənginin intensivliyi azalmağa başlayır. Çünki, sistemdə ionların qarşılıqlı təsiri nəticəsində ya oksidləşmə reaksiya prosesi, ya da məhlulda kənar maddələrin təsiri, pH dəyişməsi, protolizin əmələ gəlməsi və s. gətirdikə rəngli birləşməni parçalayır.

Fotometrik analizdə elə rəngli birləşmələri tətbiq etmək lazımdır ki, onların rənglərinin davamlılığı ən azı 10-15 dəqiqə olsun. Əgər dayanıqlı rəngli birləşmə əldə etmək mümkün deyilsə, o zaman tədqiq olunan məhlulda xüsusi stabilizasiya maddələri - nişasta, etil spirti, jelatin və başqa üzvi həlledicilər əlavə edilir.

3. Kənar maddələrin iştirakında təyin edilən M ionu ilə L liqandının reaksiyası. Analiz olunan məhlulda təyin olunan ionla birlikdə kənar ionların olması, fotometrik analizlərin nəticələrinə müəyyən təsir edir. Ehtimal ki, kənar ionların da kompleks əmələ gətirmək qabiliyyəti diqqətli cəlb etməlidir. Əgər təyin edilən M ionu L liqandla kənar iona nəzərən çox az davamlı birləşmə əmələ gətirərsə, o zaman

liqandla təyin edilən M ionu praktik olaraq mümkün olmur. Belə halda sistemdən ya kənar ionları ayırmaq, ya da başqa liqand seçmək, və ya analizin aparılma şəraitini elə dəyişmək lazımdır ki, fotometrik birləşmənin nisbi davamlılığı kənar ionla əmələ gələn rəngsiz kompleksin nisbi davamlılığından yüksək olsun. Məsələn, az miqdar flüorid ionunun iştirakında Fe(III) ionunna pH3-də tiosianidlə təsir etdikdə, az miqdar F⁻ ionunun təsirindən dəmir tiosianid kompleksi rəngsizləşəcəkdir. ($\beta_{FeSCN^{2+}} = 5 \cdot 10^2$). Çünki, Fe³⁺ ionu F-ionu ilə çox möhkəm dəmir florid kompleksi ($\beta_{FeF^{2+}} = 1 \cdot 6 \cdot 10^5$) əmələ gətirdiyindən, məhlulda pH-in qiymətini və F⁻ ionunun təsirini tənzimləmək mümkün olmur.

F-ionunun iştirakı ilə Fe(III) ionunun başqa liqandla - salisilat turşusu ilə təyin etmək olar. Salisital turşusu Fe(III) ionu ilə davamlı salisilat kompleksi əmələ gətirir. pH3-də Fe(III) ionunun monosalisilat kompleksinin nisbi davamlılığı çox yüksək olmadığından ($\beta'_{FeSal} = 1 \cdot 10^5$), flüorid ionunun maneçiliyini aradan qaldırmaq üçün salisilat turşusunun ümumi qatılığı F⁻ ionunun qatılığından $1,5 \cdot 10^4$ dəfə çox olmalıdır. Əgər təyinat pH=10 dəyərində trisalisilat kompleks şəklində aparılırsa ($\beta'_{FeSal_3} = 2 \cdot 10^{12}$), flüorid ionunun iştirakı ilə komponentlərin minimum qatılıqlarının artığını aşağıdakı formul ilə hesablaya bilərik.

$$[C_L] \geq (100 / \beta'_{MLn})^{1/n} \quad (24)$$

MLn kompleksinin işıq udmasından şərti davamlılığın sabitini hesablarıkən, nəinki kationun kompleks əmələ gəlmədə bağlılığını, həm də M¹ kənar ionun liqandla kompleks əmələ gəlməsini nəzərə almaq lazımdır.

Rəngli birləşmənin əmələ gəlməsinə pH-in təsiri

Məhlulda pH-in təsiri zamanı rəngli kompleks birləşmələr müxtəlif formalarda birləşmənin parçalanmasına və tərkibin dəyişməsinə səbəb olur. Bəzən isə məhlulda mövcud olan kənar ionlarla kompleks əmələ gətirdiyindən birləşmənin həll olmasını dəyişərək, oksidləşmə-reduksiya prosesinin gerçəkləşməsinə təmin edir. Bilməliyik ki, istənilən metodla istənilən təyinat optimal şəraitdə yerinə yetirilməlidir. Bu da tədqiq olunan məhlulda analitik formanın tam əmələ gəlməsini təmin edir. Optimal şərait dedikdə tədqiq olunan sistemin optimal pH-1, liqandın artığı, analitik reaksiyanın seçiciliyinin təminatı, intensivliyinin udulmasını ölçmək üçün dalğa uzunluğunun seçilməsi anlaşılır.

Təyin edilən ionun və liqandın sabit qatılıqlarında optimal pH seçmək üçün, verilmiş dalğa uzunluğunda tədqiq olunan məhlulun intensivliyinə pH-in təsiri öyrənilir. Çünki, mühüm turşuluğunun aşağı salınması, daha doğrusu məhlulda pH-in artması nəticəsində, təyin olunan kation OH-ionu ilə reaksiyaya girərək çətin həll olan hidroksid və ya əsası duzlar əmələ gətirirlər. Rəngli birləşmələr belə halda parçalanırlar. Ona görə də metal ionları ilə qüvvətli turşuların anionları arasında əmələ gələn rəngli birləşmə reaksiyasını lazım olan turş mühitdə aparmaq gərəkdir.

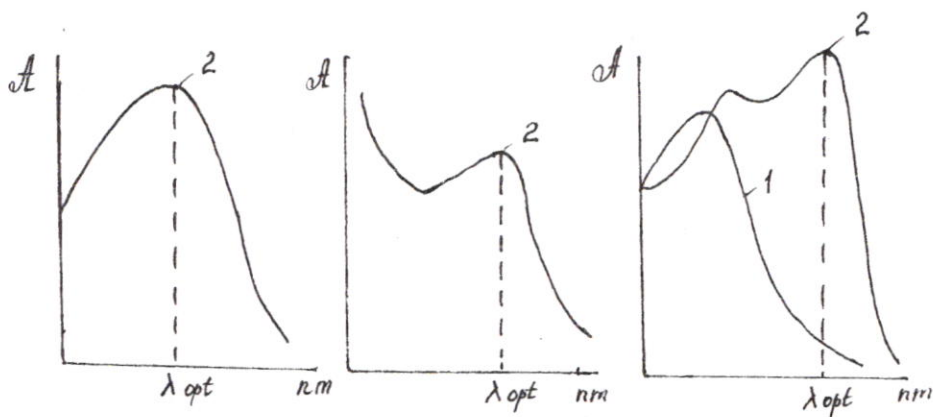
Analitik liqand kimi zəif üzvi turşular (HL) istifadə edildikdə (salisilat turşusu, alizarin, dimetilqlioksim) məhlulun pH-ı xeyli dərəcədə dəyişir. MLn rəngli birləşmədə M ionunun tam birləşməsi, məhlulda olan L anionu ilə Ni^{2+} ionlarının qatılıqlarına bağlıdır. Turş mühitdə L anionunun qatılığı çox olmadığından sistemə liqandın ümumi qatılığından əlavə etməklə L anionunun qatılığını artırmaq hər zaman mümkün olmur. Çünki, zəif üzvi turşular bəzən məhdud həlledicilik xassəsinə malikdirlər. Belə halda qatılıqlı pH-in artması ilə artıraraq, turşunun ionlaşmasıyla tarazlıqın dəyişməsinə düz forması (L-) tərəfə yö-

Şəkildən görüldüyü kimi liqandın optimal qatılığı praktik olaraq təyin olunan maddə ilə tam analitik formanı əmələ gətirmişdir. Liqandın sonrakı miqdarının əlavəsi mövcud analitik formaya təsir edir.

Fotometrləşən məhlul təyin edilən qatılığın bütün sərhəddində gerçək olmalıdır. Əgər bu şərt yerinə yetirilməzsə, daha kiçik qatılıqlara və ya qoruyucu kolloidləri tətbiq etməklə bərk fazanın əmələ gəlməsini önləmək olar. Suda həll olmayan analitik formanı üzvi həlledicilərin yardımıyla su fazasından üzvi fazaya ekstraksiya etməklə keçirmək olur. Buna irəlidə baxılacaqdır.

Fotometrik analizin istənilən variantlarında təyin edilən ionun analitik formasının optimal dalğa uzunluğunu təyin etmək üçün spektrfotometrlə və ya işıq filtrləri ilə təmin olunmuş fotoelektrolorimetr cihazlarından istifadə edirlər.

Aşağıdakı verilmiş spektrlərdə maksimum udulmanın sayı, onların intensivliyi, udulma sahəsinin konturu xarakterizə olunmuşdur.



Şəkil 10 Optimal dalğa uzunluğunun tapılması

1-ilkın liqandın udulması

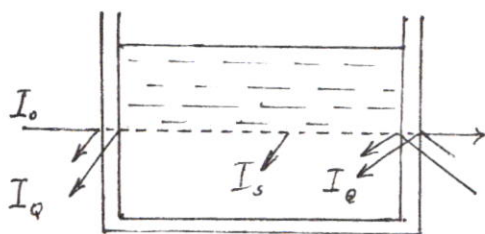
2-analitik formanın udulması

Analitik formanın udulmasında liqand ilə analitik forma arasındakı fərq, reaksiyanın kontrastlığını verir. Reaksiyanın kontrastlığı nə qədər çox olarsa, mövcud reaksiyanı fotometrləşdirmək bir o qədər asan olur. Məhlulda analitik formanın intensivliyini müqayisə məhluluna (fon) görə onun udulmasını optiki sıfır qəbul etməklə ölçülür. Müqayisə olunan məhlul (fon), təyin olunan iondan başqa, yerdə qalan bütün ilkin maddələrdən ibarətdir.

Rəngli birləşmələrin məhlulda işıq udması

Rəngli məhlul təbəqəsindən işıq keçdikdə, onun müəyyən hissəsi əks olunur, müəyyən bir hissəsi udulur və müəyyən bir hissəsi isə məhlul təbəqəsindən keçərək kənarə çıxır (şəkil 11). Əgər rəngli maddə verilmiş örnəkdə su ilə əvəz edilsəydi onda düşən işıq şüasının hamısı məhlul təbəqəsindən keçərək onun intensivliyi I olardı. Düşən işıq selinin intensivliyinin (I_0) məhlul təbəqəsində udulan çıxmasını aşağıdakı kimi ifadə edilə bilər.

$$I_0 = I + I_u + I_q$$



Şəkil 11. Rəngli məhlul təbəqəsindən işıq selinin keçməsi

I - işıq selinin məhlul təbəqəsindən keçməsi, I_u - işıq selinin intensivliyinin rəngli maddə tərəfindən udulması, I_q - qayıdan işıq selinin intensivliyi

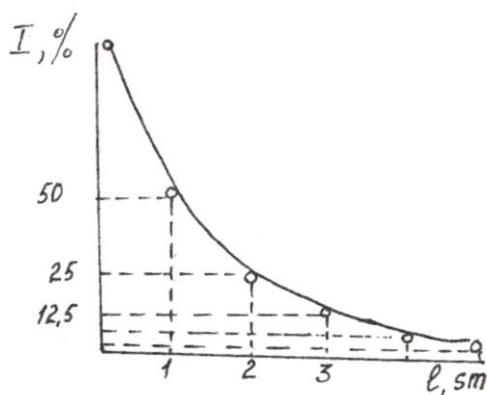
I_0 - düşən, I_u - udulan, I_q - qayıdan, I - çıxan işıq selinin intensivliyidir.

Müxtəlif məhlullarda işığın udulması eyni qalınlıqlı küvetlə, qayıdan işıq selinin intensivliyinin az və ya sabit olmasını nəzərə alaraq ölçülür. İşığın səpələnməsi zamanı yox olan işıq tədqiq olunan məhlulda az dərəcədədir.

Rəngli məhlulda işıq selinin zəifləməsi işıq enerjisinin udulmasına (absorbsiyasına) gətirib çıxarır. Düşən işıq selinin intensivliyinin I_0 azalması ilə məhlulun qatılığı təyin edilir. Düşən işıq selinin intensivliyi ilə rəngli məhlul təbəqəsindən keçən işıq selinin intensivliyi arasındakı əlaqəni Buger-Lambert qanunu ilə müəyyən edilir. Bu qanun riyazi olaraq eksponensial tənliklə ifadə olunur.

$$I = I_0 e^{-a\ell} \quad (1)$$

e -natural loqarifma əsəslı, a -udulma əmsalı, ℓ -udulan təbəqənin qalınlığıdır.



Şəkil 12. Buger-Lambert qanununun qrafiki ifadəsi

İlə düz mütənasibdir.

$$\lg(I_0/I) = K_1 C \quad (2)$$

K -mütənasiblik əmsalı, S - həll olan maddənin qatılığıdır.

Şəkil 12-də eksponensial yolla əldə edilmiş qrafikdə təbəqədə udulan maddənin işıq selinin intensivliyinin məhlul təbəqəsi arasındakı asılılıq verilmişdir. Udu lan məhlulun qatılığı və onun optiki sıxlığı arasındakı asılılıq $\lg(I_0/I)$ Ber qanununun ilə ifadə edilir.

Yəni, məhlulun optiki sıxlığı məhlul təbəqəsinin qalınlığı və həll olan maddənin qatılığı

İşıq udmanın əsas qanunları

Monoxromatik işıq selinin intensivliyinin rəngli məhlul təbəqəsindən keçdikdə, düşən işıq selinin intensivliyi, rəngli maddənin qatılığı və məhlul təbəqəsinin qatılığı arasındakı asılılıq aşağıdakı tənliklə təyin edilir.

$$I = I_0 \cdot 10^{-KCl} \quad (3)$$

K-ışıq udma əmsəlidir. İşıq udma əmsəli həll olan maddənin təbiətindən, temperaturdan, həlledicidən və dalğa uzunluğundan asılıdır. Bu ifadə mə'lum olan Buger-Lambert-Ber qanunu və ya işıq udmanın əsas qanunu adlanaraq fotometrik analizdə geniş istifadə edilir.

Əgər qatılığı S mol/l, məhlul təbəqəsinin qalınlığını S-in və K-in molyar udma əmsəlini xarakterizə edən E ilə əvəz etsək (3) tənlik aşağıdakı şəkə düşər.

$$I = I_0 \cdot 10^{-\varepsilon_{\lambda}Cl} \quad (4)$$

İşıq udmanın əsas qanunlarını nəzərə alaraq məhlulun optiki sıxlığı, məhlul təbəqəsinin qatılığı, molyar udma əmsəli və udulan maddənin qatılığı ilə düz mütənasibdir.

$$-\lg \frac{I_0}{I} = -T = A = \varepsilon_{\lambda}Cl \quad (5)$$

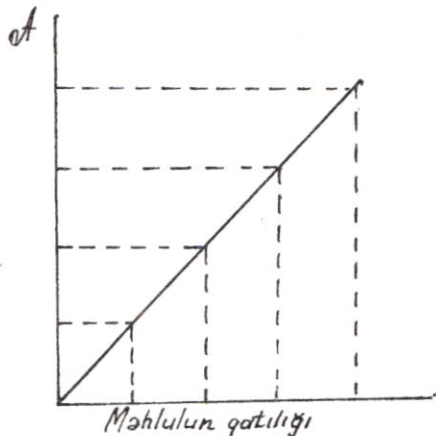
Molyar udma əmsəli fotometrik analizin həssaslığını xarakterizə edir. molyar udma əmsəlinin ədədi qiyməti 1÷100.000 arasında dəyişir. Molyar udma əmsəli dalğa uzunluğundan asılı olub, məhlulun temperaturundan, məhlul təbəqəsinin qalınlığından və həll olan maddənin qatılığından asılı deyildir.

Rəngli maddələrin tərkibində bir-biriylə qarşılıqlı təsirdə olmayan bir neçə rəngli maddə olduqda, onlardan hər biri başqalarından asılı olmadan udulur. Belə məhlulların optiki sıxlıqları məhlulda olan bütün işıq udan komponentlərin optiki sıxlıqları cəminə bərabər olaraq aşağıdakı kimi hesablanır

$$A_x = \sum_i A_i = l \sum_i \varepsilon_i C_i \quad (6)$$

Bu ifadə additivlik prinsipi adlanır. Bu prinsipin istifadəsi çox komponentli sistemlərə aiddir.

İşıq udmanın əsas qanunlarından biri olan Ber qanununda, qatılıqla işıq udma əmsalı arasında aşağıdakı kimi asılılıq vardır: $A=f(c)$ funksiyası Ber qanununa tabe olarsa, onun qrafiki düz xətt verər. Ber qanununa tabeçilik yalnız monoxromatik şüalanmada özünü doğruldur. Fotometrik analizdə işıq şüalarının monoxromatik olması üçün monoxromatorlardan istifadə edilir. Fotokolorimetrik analizdə işıq şüaları ilə aparılır. Optiki sıxlıq ilə məhlulun qatılığı arasındakı asılılıq şəkil 13-də göstərilməmişdir.



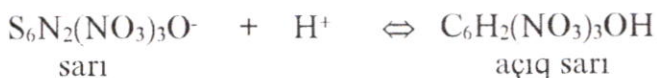
Şəkil 13. Optiki sıxlıqla -məhlulun qatılığı arasındakı asılılıq

Ber qanunundan kənara çıxmalar

Fiziki və kimyəvi proseslərin təsiri nəticəsində Ber qanunundan kənara çıxmalar ola bilər:

1. Əgər məhlulda rəngin əmələ gəlməsi ionun elektron təbəqəsinin deformasiyası hesabına olursa (KMnO_4 və $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ olduğu kimi) o zaman məhlulda olan kənar elektrolit bu formasiyanın qiymətinə təsir edərək, məhlulun rəngini dəyişdirərək Ber qanunundan kənara çıxmanı əmələ gətirir.

2. Ber qanunundan kənara çıxma məhlulun dissosiyası ilə əlaqədardır. Çünki, dissosiyasiya zamanı molekulyar forma bir rənglə, ion forması isə başqa bir rənglə olur. Məsələn, pikrin turşusu ilə birləşməyə keçməsinin udulması aşağıdakı kimi təsəvvür edək:



Yuxarıdakı tənlik üçün dissosiyasiya sabitinin qiymətini yazmaqla onun dissosiyasiya sabiti dərəcəsiindən asılılığını vurğuladığımız halda, məhlulun ümumi rənginin intensivliyi, məhlulda olan rəngli və rəngsiz hissəciklərin nisbətindən asılı olacaqdır:

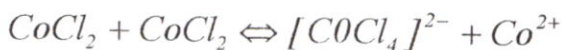
$$K = [X^+][L] / [XL] \quad \text{və} \quad K = cx^2 / 1 - \alpha \quad (7)$$

Məhlulun qatılığını dəyişdikdə dissosiyasiya sabitinin qiyməti də dəyişdiyindən Ber qanunundan kənara çıxma baş verir.

3. Bir sıra rəngli birləşmələr məhlulda N^+ ionunun qatılığına çox həssas olurlar. Bunun nəticəsində rəngin dəyişməsi, yəni Ber qanunundan kənara çıxma baş verir.

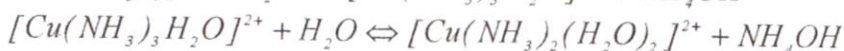


4. İki mollekulun qarşılıqlı təsirindən kompleks birləşmə əmələ gəlir:



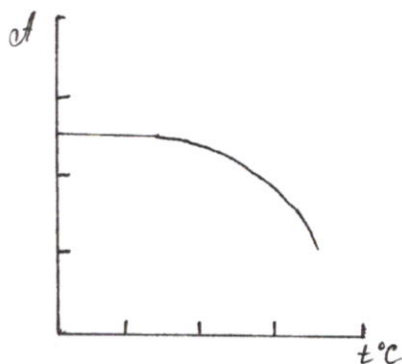
Qatı məhlulda $CoCl_2$ mavi rəngli, durulaşmış məhlulda isə bənövşəyi rəngə keçdiyindən Ber qanunuqjan kənara çıxma baş verir.

5. Həlledicilərin təbiətindən və təsirindən asılı olaraq Ber qanunundan kənara çıxma mümkündür:



Alınmış kompleks birləşmələrin hamısı öz rənglərinə görə bir-birindən fərqlənirlər. Eyni zamanda rənglərin dəyişməsiylə molyar udma əmsalları da bir-birindən fərqləndiyi üçün kənara çıxma baş verəcəkdir.

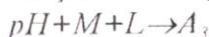
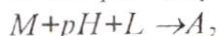
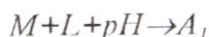
6. Elə kompleks birləşmələr vardır ki, onun temperaturdan asılı olaraq parçalanması şəkil 14-dək kimi özünü göstərir. Zamanla bağlı olaraq rəngin əmələ gəlməsi bir çox hallarda olduğundan tədqiq olunan metod ekspress sayıla bilməz. Məsələn, molibdenin fosforlu birləşmə ilə əmələ gətirdiyi kompleks birləşmənin sabitləşməsi, yalnız 50 dəqiqədən sonra baş verir. Əksinə, kipfenantla vanadium tetraoksianonlarla



Şəkil 14. Kompleksin temperaturdan asılılıq qrafiki

molibden, volfram, sirkonium və misin rəngli birləşmələrinin alınmasının sabitləşməsi ani olaraq alınır.

7. Bəzi kompleks birləşmələrin əmələgəlmənin liqandların artığından asılı olması Ber qanunundan kənara çıxmaya səbəb olur.



Hər üç halda optiki sıxlıqların qiyməti eyni və ya müxtəlif ola bilər. Optiki sıxlığın qiyməti eyni olduğu halda Ber qanunundan kənara çıxma baş vermir, müxtəlif olduqda isə kənara çıxma olur. Digər halda isə, əlavə olunan liqandın həcmindən asılı olduqda kənara çıxma baş verir. Yuxarıda anladığımız bütün kənara çıxmalara səbəb olan amillər, analiz zamanı aradan götürülməlidir. Daha doğrusu elə optimal şərait lazımdır ki, Ber qanunundan kənara çıxmalar gözlənilməsin.

Ultrabənövşəyi və görünən bölgələrdə maddələrin qatılıqlarının təyin olunma üsulları

Verilən bölgələrdə maddənin qatılıqlarını aşağıdakı üsullarla təyin etmək olar.

1. Müqayisə metodu ilə maddə qatılığının təyini. Metodun mahiyyəti - axtarılan maddənin etalon məhlulu hazırlanır. Etalon qatılığı elə seçmək lazımdır ki, əldə edilən qatılıq axtarılan qatılığa təxmini yaxın olsun. Sonra hazırlanmış etalon məhlulların optiki sıxlıqları ölçülür. Etalon məhlullar üçün aşağıdakı bərabərlik doğrudur.

$$A_{er} = EC_{er}l \quad (8)$$

E-axtarılan maddənin molyar udma əmsalıdır. Eyni şəraitdə qatılığı axtaran maddənin və etalon məhlulların optiki sıxlıqları ölçülərək müqayisə olunur. Tədqiq olunan məhlulun optiki sıxlığı aşağıdakı formulla ifadə olunur.

$$A_x - E S_x \cdot l \quad (9)$$

C_x - tədqiq olunan maddənin qatılığı, mg/ml olarsa

$$\frac{A_x}{A_{et}} = \frac{C_x}{C_{et}} \quad \text{və} \quad C_x = \frac{A_x \cdot C_{et}}{A_{et}}$$

Ədəd tədqiq olunan maddənin qramlarla miqdarını tapmaq istəsək, durulmasını nəzərə almaqla onun miqdarını aşağıdakı formulla hesablaya bilərik.

$$g = \frac{C_x \cdot V_0 \cdot V_k}{V_A} \quad (10)$$

V_0 - tədqiq olunan rəngli məhlulun həcmi, ml

V_k - tədqiq olunan məhlulun ümumi həcmi, ml

V_A - rəngli məhlulu hazırlamaq üçün tədqiq olunan məhluldan götürülən həcm, ml

2. Molyar udma əmsalına görə qatılığın təyini. Tədqiq olunan məhlulun optiki sıxlığını (A_x) ölçdükdən sonra məlum dalğa uzunluğunda molyar udma əmsalını E_λ bil-məklə aşağıdakı formulla təyin olunan maddənin qatılığını S_x (mol/l) tapmaq olar

$$C_x = \frac{A_x}{E_\lambda l} \quad (11)$$

Təyin olunan maddənin qramlarla miqdarını aşağıdakı bərabərlikdən hesablamaq olar

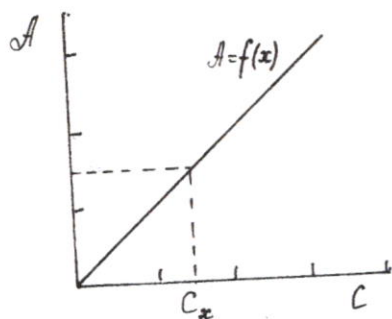
$$g = C_x \frac{V_A \cdot V_k}{V_n} M_A \quad (12)$$

M_A - təyin olunan maddənin mol kütləsidir. Molyar udma əmsalını tapmaq üçün qatılığı dəqiq məlum olan etalon məhlullar (*mol/l*) hazırlanaraq müəyyən edilmiş dalğa uzunluğunda optiki sıxlıqdan ölçülür.

$$A_{\text{et.}} = \varepsilon_\lambda \cdot C_{\text{et.}} \cdot l$$

$$\varepsilon_\lambda = \frac{A_{\text{et.}}}{C_{\text{et.}} \cdot l} \quad (13)$$

3. Dərəcəli qrafikə görə maddənin qatılığının təyini. Dərəcəli qrafik dedikdə Ber qanununa tabeçiliyinin funksional qrafikinin asılılığı $A=f(s)$ ağılımıza gəlir. Buna görə də təyin olunan maddənin artan qatılıqlı standart məhlulları seriyası hazırlanaraq, optimal dalğa uzunluğunda optiki sıxlıqdan ölçülür.



Şəkil 15. Dərəcəli qrafikə görə qatılığın təyini

Alınmış etalon məhlulların optiki sıxlıqlarını A_1, A_2, \dots, A_n ordinat oxunda, $S_1 < S_2 < \dots < S_n$ seriyalı məhlulların qatılıqlarını isə absis oxunda yəni qatılıq arasındakı qrafik cızılır (şəkil 15).

Sonra isə qatılığı təyin olunan maddənin məhlullarını hazırlayıb verilən şəraitdə optiki sıxlıqlar ölçüldükdən sonra əldə edilən optiki sıxlıqdan qiyməti ordinat oxunda qeyd olunur. Dərəcəli qrafikin absis oxuna paralel düz xətti

kəsənə kimi apararaq, abses oxuna perpendikulyar endirilir. Həmin rəqəm təyin olunan maddənin S_x miqdarıdır.

4. Diferensial metoduna görə maldənin məhlulda qatılığının təyini tədqiq olunan etalon məhlulun optiki sıxlığı təyin edilən ionun rəngdli məhluluna görə ölçülür. Müqayisə üçün götürülmüş məhlulun qatılığı, tədqiq olunan məhlulun qatılığından S_x qədər az olmalıdır. Əgər müqayisə məhlulundan keçən işıq selinin intensivliyi I_1 , tədqiq olunan məhluldan keçən işıq selinin intensivliyi I_2 , udulan təbəqənin qatılığı l və təyin olunan maddənin molyar udma əmsalı ε olarsa Buger-Lambert-Ver qanununa görə aşağıdakı bərabərliyi alarıq

$$\lg \frac{I_1}{I_2} = A'_x = \varepsilon l (C_x - C_0) \quad (14)$$

Bərabərlikdən göründüyü kimi tədqiq olunan məhlulun nisbi optiki sıxlığı ilə A_x onun qatılığı S_x arasında $A_x = f(c)$ funksional asılılıq vardır. Bu asılılıq dərəcəli qrafikin köməyi ilə yerinə yetirmək olar. Bunun üçün təyin edilən maddənin müxtəlif qatılıqlı etalon və S_1, S_2, \dots, S_n qatılıqlı müqayisə məhlulları hazırlanır. Etalon məhlulların optiki sıxlıqları A_1, A_2, \dots, A_n müqayisə məhlullarına görə ölçülərək dərəcəli qrafik qurulur. S_x qatılığı dərəcəli qrafikə görə təyin edilir. Tədqiq edilən məhlulun qatılığını hesablama metodu ilə təyin etmək olar. Bunun üçün S_0 qatılıqlı etalon məhlullar hazırlanır. Etalon məhlulla tədqiq olunan məhlulların optiki sıxlıqları müqayisə məhlullarına görə ölçülür, etalon və tədqiq olunan məhlulların nisbi optiki sıxlıqların kəmiyyətinin nisbəti bu və ya müqayisə məhlullarının qatılıqları fərqlinin nisbəti kimidir:

$$A'_x / A'_{et} = (C_x - C_0) / (C_{et} - C_0)$$

Buradan

$$C_x = C_0 + A'_x (C_{et} - C_0) / A'_{et} \quad (15)$$

Baxılan metodla təyin olunan komponenti ekspres təyin etmək mümkündür.

Fotometrik analiz metodunda seçicilik

Fotometrik analiz metodunun seçiciliyi tədqiq olunan iona maneçilik törədən maddələrin təsirindən asılıdır. Dərəcəli qrafikin orta dərəcəsinə görə kəf təcrübə hazırlanaraq optimal şəraitdə optiki sıxlıqlar ölçülür. Digər bir təcrübədə təyin olunan ionun həmin miqdarı üzərinə kənar ionun məlum miqdarlarını əlavə edərək dərəcəli qrafik şəraitində fotometrləşdirilir. Optiki sıxlıqları ölçmədən öncə məhlulda çöküntünün olmasına, rəngin və pH-in dəyişməsinə diqqət edilməlidir. Kənar ionlarının miqdarının təsiri intervalı $\pm 4\%$ -dən çox olmamalıdır.

Fotometrik analizin yüksək dəqiqliyə malik olması təyinatın şəraiti və tədqiq olunan liqandın seçiciliyi ilə xarakterizə edilir. Analiz olunan elementin tərkibində müxtəlif funksional qruplar olan üzvü liqandların düzgün seçilməsi böyük əhəmiyyətə malikdir. Məsələn, tərkibində oksim qrupu =N-OH olan liqandlar Ni^{2+} ionu üçün, -N=O və OH qrupu olan liqandlar Co^{2+} ionu üçün və eyni zamanda tio- və amin qrupları olan spesifik liqandlar Cu^{2+} ionu üçün tətbiq edilir. Əmələ gələn rəngli birləşmələr davamlı və sabit tərkibə malikdirlər.

Üzvi liqandların seçiciliyi və spesifikliyi A. Babko tərəfindən təklif edilmiş müddəalardan çox asılıdır.

$\Delta\lambda = \lambda_{M.} - \lambda_{L.}$ kəmiyyətinin maksimum udulma arasındakı sürüşməsi reaksiyanın kontrastlığını xarakterizə edir. $\lambda_{M.}$ və $\lambda_{L.}$ olarsa fotometrik reaksiyanın kontrastlığı çox yüksəkdir.

v) Molyar işıq udma əmsalının həqiqi və nisbi dəyişməsinin böyüklüyü $\Delta\varepsilon = \varepsilon_{ML} - \varepsilon_L$ və $\varepsilon_{ML} / \varepsilon_L$ kəmiyyətləri ilə bilinir.

s) üzvi liqand ilə metal ionunun əmələ gətirdiyi rəngli birləşmənin əmələ gəlməsində pH-in çox müxtəlif olması:

$$\Delta rN = rN_{ML} - rH_L$$

d) pH-in ən böyük intervalında məhlulun sabit optiki sıxlığa malik olması.

Fotometrik analizdə optimal şəraitin təyini

Praktikada fotometrik təyinat zamanı optimal şəraitin tapılmasını iki metroloji yaxınlaşmadan istifadə etməklə təyin etmək olar. Metodun hazırlanmasında yeni üzvi analitik liqandların üstünlüyü nəzərə alınarsa işlənən reaksiya ətraflı tədqiq edilir. İkincisi isə çox geniş yayılmış və bəlli olan üzvi liqandlarla əmələ gələn rəngli birləşmənin termodinamik xarakteristikasından təyin edilir. Reaksiyanın stexiometrik öyrənilməsi nəzərə alınmır.

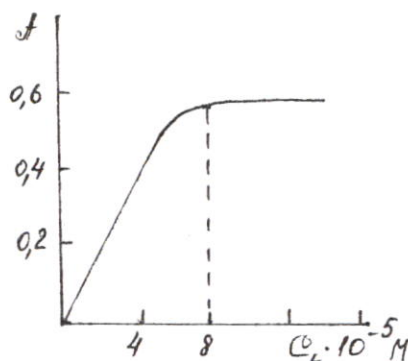
Yeni analitik üzvi liqandlardan istifadə etməklə yeni metodlar hazırlandıqda, hər şeydən öncə normal işçi şərait yaradılmalıdır. Sonra isə kompleks və liqandın optiki xarakteristikalarını (udma spektrləri, maksimal, molyar udma əmsalı) təyin edirlər. Bu məqsədlə kompleks əmələ gəlmənin pH-in təyin edilir. Bu məqsədlə kompleks əmələ gəlməyə R-nin, liqandın artıdığı, zaman və temperaturun təsirlərini tədqiq etməklə verilən rəngli məhlulların işıq udmaları ölçülür. Nümunədə fotometrləşən məhlulun son həcminə görə optimal qatılığın son həddini $\Lambda = F(c)$ düz xəttindən istifadə etməklə əmələ gələn rəngli birləşmələrin stexiometrik tərkibini və davamlılıq sabitini təyin edirlər.

Fotometrik analizdə optimal şəraiti tapmaq üçün aşağıdakı ardıcılıqdan istifadə etmək lazımdır.

1. Tədqiq edilən məhlulun optimal dalğa uzunluğunun tapılması. Bunun üçün $210 \div 750$ nm və ya $360 \div 750$ nm dalğa uzunluqlarında spektrofotometr cihazı ilə təyin edilən komponentlə liqandın S_L/C_M nisbətlərində əmələ gətirdiyi kompleks birləşmələrin optiki sıxlıqları pH-in müxtəlif qiymətlərində liqand və ya təmiz həlledici fonunda ölçülərək spektrlər çıxarılır. Məhlulların işıq udma spektrlərinə görə maksimum dalğa uzunluğu (optiki sıxlığın *Amaks* dəyəri) və ya ΔA maksimum dalğa uzunluğu (optiki sıxlıqların fərqiə görə) tapılır. Sonrakı bütün tədqiqatları təyin edilmiş maksimum dalğa uzunluqlarında aparılır.

İşıq udan maddənin miqdarı çıxımı, istifadə edilən liqandın 2-1 dəfə artığında dərəcəli qrafikin qurulması üçün çox əhəmiyyətlidir. Çünki, dərəcəli qrafikin yuxarı təyin olunma sərhəddində liqandın optimal qatılığının olması vacibdir. Fəqət, liqandın qatılığının artığı, fotometrləşən komponentin nisbi davamlığından və maneçilik törədən maddələrdən xeyli dərəcədə asılıdır. Bu qatılığı nəzəri və təcrübi işlərə görə hesablamaq olar. Əgər optimal şəraitdə liqandın özü işıq udarsa, o zaman onun çox artıq qatılığının əlavə edilməsi kor təcrübənin (fon) yüksək optiki sıxlığa malik olmasına səbəb olar ki, bu da arzu edilməzdir.

2. Optimal pH-in təyini. Fotometrik analizdə optimal pH təyin etmək üçün təyin edilən ionun və liqandın sabit qatılıqlarında müxtəlif pH məhlulları iştirakında əmələ gələn rəngli



Şəkil 16. Liqandın optimal qatılığının təyini

məhlulların optiki sıxlıqları ölçülür. $A(\Delta A) = f(pH)$ arasında qrafik qurularaq optimal pH təyin edilir.

3. Liqandın miqdarının təyini. Rəngli məhlulların analiz olunan ionun tam birləşməsi üçün lazım olan liqandın miqdarını maksimum dalğa uzunluğunda və optimal pH-da təcrübi olaraq reaksiya məhsulunun işıq udmasını ölçməklə təyin edilir. Yəni, təyin olunan ionun qatılığını sabit saxlamaqla ($S_M = \text{sabit}$), liqandın müxtəlif artanqatılıqlarında məhlullar hazırlanaraq, optiki sıxlıqları ölçüldükdən sonra $A(\Delta A)$ ilə S_L arasında qrafik qurulur. $A(\Delta A) = f(C_L)$ əyrisi davamlı rəngli birləşmənin əmələ gəlməsini göstərir (şəkil 16).

Kompleks birləşmələrin spektrofotometrik analizi

Fotometrik analizdə istifadə olunan rəngli kompleks birləşmələrinin tam xarakteristikasını bilmək üçün əmələ gələn kompleks birləşmənin kimyəvi reaksiyasının tənzimliyi, tərkibi, reaksiyanın tarazlıq və davamlılıq sabitləri, molyar udma əmsalı və kompleks ionun yükünün təyini çox önəmlidir.

Spektrofotometrik analiz metodunda rəngli birləşmələrin tədqiqi kütlələrin təsiri və işığın əsas qanunlarından birlikdə istifadə etməklə aparılır. Bu da rəngli birləşmələrin tərkibini, davamlılığını və optiki xarakteristikasının təyini özündə birləşdirir.

Ədəbiyyatda kompleks birləşmələrinin analizi üçün böyük sayda müxtəlif spektrofotometrik analiz metodları məlumdur. Kompleks birləşmələrin tərkibini təyin etmək üçün ən geniş yayılmışı Ostromislenski metodudur. Fotometrik reaksiyalarda molyar udma əmsalını və reaksiyasının tarazlıq sabitini Komar metodu ilə dəqiq təyin etmək mümkündür.

Spektrofotometrik analiz metodunda kompleks birləşmələrin tədqiqi üçün ən çox yayılmış metodların qısa məzmunu ilə tanış olaq.

Kompleks birləşmələrin tərkibinin təyini

I izomolyar seriyalar metodu

Metod 1910-cu ildə İ.Ostromislenski tərəfindən təklif edildikdən sonra P.Job tərəfindən onun nəticələri dəqiqləşdirilmişdir. Daha sonralar isə A.Babko tərəfindən izomolyar seriyalar metodu mükəmməl işlənərək tətbiq sahəsi tapmışdır.

Metod komponentlərin qarşılıqlı təsviri nəticəsində əmələ gələn $M_m L_n$ kompleks bölməsinin maksimum çıxımla cavab verən və reaksiyada iştirak edən komponentlərin izomolyar qatılıqları nisbətini təyininə əsaslanmışdır. Kompleksin çıxımı şəkil 17-dəki əyridə göstərilən nöqtələrdə məhlulların nisbətini xarakterizə edir. Bu nöqtələr $mM+nL \leftrightarrow M_m L_n$ reaksiyasında əmələ gələn $M_m L_n$ kompleksinin maksimum qatılığına cavab verən m və n stexiometrik əmsallarla bağlıdır.

$$X_{maks} = C_L / (C_M + C_L) = n/m + n \quad (16)$$

S_M və S_L qarşılıqlı olan M və L komponentlərinin ilkin qatılıqlarıdır. Analizi aparmaq üçün hər iki komponentlərin molyar qatılıqları sabit saxlanmaqla hazırlanır:

$$[M] + [L] = C$$

İndi taberial balans bərabərliyini yazıb bilirik:

$$[M] = -C(1-x) - [ML_n] \quad (17)$$

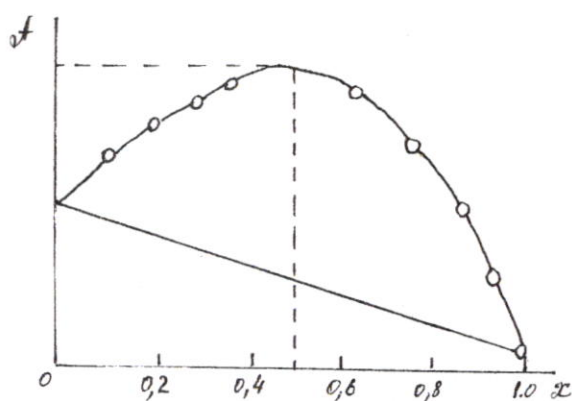
$$[L] = C_{x-n} [ML_n] \quad (18)$$

$$[ML_n] = \beta n [M] / [L]^n \quad (19)$$

x -liqanlı mol rayıdır (16) və (17) bərabərliklərinin birinci törəmələrini $[M]$, $[L]$ və $[ML_n]$ dəyişsək, x_{maks} da x kəmiyyəti üçün

$$n - X_{maks} / 1 - X_{maks} \quad (20)$$

bərabərliyini alarıq. X_{maks} yalnız n -dən asılıdır. Optimal dalğa uzunluğunda məhlulun işıq udması payı arasındakı asılılığı qursaq, şəkil 17-də verilmiş əyrini alarıq. Maksimum dalğa uzunluğunda alınmış optiki sıxlığın x_{maks} kəmiyyəti 0,5-ə bərabər olduğu üçün onu



Şəkil 17. Komponentlərin tərkibinin 1:1 nisbətində olan izomolyar seriya qrafiki

(20) bərabərlikdə yerinə yazsaq kompleksin tərkibini 1:1 nisbətində alarıq.

Əgər X_{maks} kəmiyyəti 0.67-0.76 aralığında olarsa o zaman stexiometrik nisbətlər 1:2 və ya 1:3 olacaqdır.

Analizi aparmaq üçün hər iki komponentin qatılıqlarının sabit saxlamaqla antibatik nisbətlərində — 0,1:0,9-dan 0,9:0,1 və ya 1:5-dən 5:1 qarışıqlar hazırlanır. Hər iki komponentin mollarının sayının cəmi qarışığın ümumi həcmində sabit saxlanılır. Hazırlanmış məhlullar seriyasının optiki sıxlıqları optimal şəraitdə sabit ion qüvvəsi olan məhlullar-

da ölçülür. Təcrübə nəticəsində cızılan $A=f(V_L/V_M)$ və ya $A=f([S_L]/[C_M]+[C_L])$ qrafikləri izomolyar seriyanın maksimum udulmasının vəziyyətini təyin edir. Maksimum udulmağa izomolyar əyri dəqiq alınmazsa, o zaman əyrinin vəziyyətini ekstrapolyasiya ilə təyin edirlər.

Ümumi halda optimal dalğa uzunluğunda işıq, $N_M L_N$ kompleks birləşmə ilə yanaşı ilkin M və L komponentlərini də udur. Belə halda optiki sıxlığın dəyişməsinin additivliyi $\Delta A = \sum A - A_M - A_L$ arasında qrafik cızılaraq tərkibi təyin edilir. $\sum A$ -məhlulda olan bütün komponentlərin optiki sıxlıqlarının cəmi, A_M və A_L M və L komponentlərinin izomolyar qarışığının qatılığına bərabər olan məhlulların optiki sıxlıqlarıdır.

Əgər $A=fC_L/(C_M-C_L)$ qrafikində görünən maksimum, analiz olunan izomolyar seriyaların müxtəlif qatılıqları ilə üst-üstə düşərsə, əmələ gələn kompleks birləşmənin tərkibinin sabit olmasını söyləmək olar. İzomolyar seriyaların müxtəlif qatılıqları üst-üstə düşərsə, əmələ gələn kompleks birləşmənin tərkibinin sabit olmasını söyləmək olar. Təəssüf ki, izomolyar seriyalar metodu universal deyildir. Metod yalnız aşağıda verilən şərtlər yerinə yetirildikdə tətbiq oluna bilər.

-Qarşılıqlı tə'sirdə olan kimyəvi reaksiya stexometrik olmalıdır. Sistemdə olan olavə proseslər (protoliz, assosiasiya) reaksiyanın getməsinə çətinləşdirməməlidir.

-Sistemdə yalnız bir kompleks birləşmə əmələ gəlməlidir.

-İzomolyar seriyalar məhlullarında ion qüvvəsi sabit saxlanmalıdır.

Çox dəqiq nəticələr almaq üçün kompleks əmələqəlmədə iştirak edən M və L komponentlərinin iki qatılığından istifadə etməklə, hazırlanmış izomolyar qatılıqlı məhlulların optiki sıxlıqları, müxtəlif dalğa uzunluqlarında ölçülərək qrafik qurmaqla tərkib təyin edilir.

II. Tarazlığın dəyişməsi metodu

Metod birnövəli kompleks birləşmələrin tədqiqi üçün istifadə edilir. ML_n kompleksinin şərti davamlılıq sabiti istifadəsindən, M komponentinin sabit qatılığının kompleksləşməsinin nisbi dərəcəsinin dəyişməsindən (tarazlığın sürüşməsi) ikinci komponentin tarazlıq qatılığının asılılığı tapılır.

$$\lg \frac{[ML_n]}{[C_M]} = n \lg [C_L] \quad (21)$$

Kompleksləşmənin dərəcəsinin dəyişməsiylə məhlulların optiki sıxlıqlarının dəyişməsinin mütənəsibliyinin bərabər olmasını aşağıdakı kimi yazmağa imkan verir.

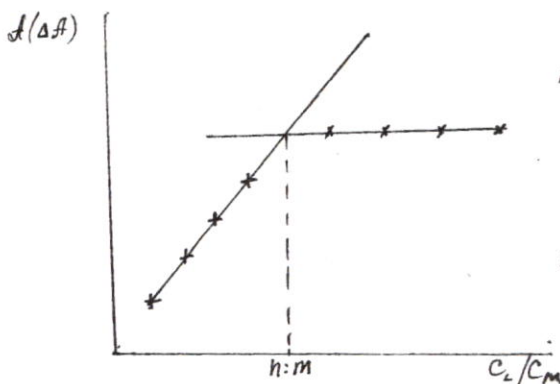
$$\lg \frac{A}{A_i - A} = n \lg [C_L] \quad (22)$$

$A_i(\Delta A_i)$ -təcrübədə alınmış optiki sıxlığının son həddinin kəmiyyətidir. M komponentinin sabit qatılıqlı və L komponentinin dəyişən qatılıqlı məhlullarının $A(\Delta A)$ ölçülən optiki sıxlıqları, n stexiometrik əmsalını təyin edir. Koordinatda $\lg(\Delta A/\Delta A_i - A)$ ilə $\lg[L]$ qrafiki qurularaq n kəmiyyət $\lg \alpha$ bucağının meyl etməsinə görə tapılır. Bununla yanaşı tarazlığın sürüşmə metodunun müxtəlif variantlarını nəzərdən keçirək.

Molyar nisbətlər metodu (Doyma metodu)

Davamlı kompleks birləşmələrin, tədqiqində molyar nisbətlər metodunun öz yeri vardır. Metodun mahiyyəti $\Delta A(A)$ birinci komponentin molyar qatılığını sabit saxlamaqla, ikinci komponentin qatılığının artması və ya əksinə olan asılılıqdır. $S_M = \text{sabit}$ qatılıqda $A(\Delta A)$ -nın C_L/C_M arasındakı asılılıq əyrisi şəkil 18-də verilmişdir. Əyridə nöqtənin dönməsi dəqiq olmazsa, o zaman onu ekstrapolyasiya etməklə əldə edirlər. Aşağıda tədqiq edilən sadə reaksiyada

stexiometrik əmsalları $M + nL \Leftrightarrow MLn$ və ya $MM + L \Leftrightarrow MmL$ analitik yolla təyin etmək üçün qərarlıdır. M komponentin sabit qatılığında ($S_M = \text{sabit}$) L liqandının qatılığı ilə optiki sıxlıq arasındakı asılılığın və əksinə öyrənilməsi, analogi olaraq L liqandın sabit qatılığında ($C_L = \text{sabit}$) son həddin kəmiyyətini $A(A_i)$ hesablamaq olar. Belə halda n və m stexiometrik əmsallar görünən molyar udma əmsallarının nisbətləri ilə xarakterizə edilir.



$$n = \frac{\varepsilon}{\varepsilon'} = \frac{A_i / C_m \cdot l}{A'_i / C_L \cdot l'}$$

$$m = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon} = \frac{A'_i / C_L \cdot l'}{A_i / C_M \cdot l}$$

Şəkil 18. Molyar nisbətlər metodunun ideal diaqramı

Optiki sıxlıqlar eyni qalınlıqlı küvetlərdə ölçülür.

$$n = A_i C_L / A_i C_M; \quad m = A'_i C_M / A_i C_L \quad (23)$$

ε və $\varepsilon' \cdot S_M = S_L = \text{sabit}$ olduqda görünən molyar udma əmsallarıdır.

Starik Barbanel metodu

Metod reaksiyanın stexiometrik əmsalının cəbri cəmi bərabərliyinin və maksimum nisbi çıxım nöqtəsində qarışığın tərkibinin xarakterizə edilməsinə əsaslanmışdır. Metoddla kompleksin tərkibini təyin etmək üçün istənilən stexiometrik tənlikdən istifadə edilir:

$$mM+nL \Leftrightarrow MmLn$$

M kompleksinin sabit və L komponentinin dəyişən qatılıqlarında Barbanel bərabərliyi aşağıdakı şəkil alır.

$$C_k = \frac{C_M}{m} \cdot \frac{n-1}{m+n-1} \quad (24)$$

Analizi aparmaq üçün iki seriyalı məhlullar – M komponentini sabit saxlamaqla L liqandının dəyişən qatılıqlı məhlullar seriyası hazırlanır. İkinci seriyada isə əksinə L liqandının qatılığı sabit saxlanılır və liqandın fonunda məhlulların optiki sıxlıqları optimal şəraitdə fotometrləşdirilir. Əldə edilmiş nəticələrə görə $MmLn$ kompleksinin tərkibini təyin etmək üçün S_k/S_v , K və ya $\Delta A/C_L - \Delta A/A_i$ maks və $S_L =$ sabit olduqda koordinat sistemdə $Sk/Sm - Sk/Ci, k$ və ya $\Delta A/S_L - \Delta A/A_i$ arasındakı təcrübi çıxım əyrisi qurulur. Absisin maksimum nöqtəsinə görə n və m -nin stexiometrik əmsalları $A/S_L = maks.$ olduqda aşağıdakı kimi hesablanır:

$$n = \frac{I}{I - \Delta A / \Delta A_i} \quad (25)$$

MmL kompleksinin analizində m stexiometrik əmsalı analoji olaraq $C_l =$ sabit və $\Delta A/S_M$ nisbətinin maksimum dəyərində

$$m = \frac{I}{I - \Delta A / \Delta A_i} \quad (26)$$

tənliyi ilə hesablanır. Qrafikdə dəyişən qatılıqlarda maksimumun olmaması M_2L və ML tipli komplekslərdə komponentlərin stexiometrik əmsalı $m=n=1$ olur.

Starik Barbanel metodu izomolyar seriyalar metodundan fərqli olaraq, çox istifadə olunan bir metoddur. Bu

metodun başqa metodlardan üstünlüyü istənilən stexiometrik reaksiyalara tətbiq edilməsi, istənilən kompleks birləşmələrə (davamlı və davamsız) tətbiq edilməsi, qatılıq intervalının az və çox olub olmasına rəğmən tətbiq edilməsi və ilkin məhlullarda reaksiyada iştirak edən komponentlərdən birinin qatılığı mə'lum olmadıqda tətbiq edilməsidir.

Kompleks ionun yükünün təyini

1. Zəif turşu ilə əmələ gələn kompleksin yükünün təyini. Əgər M metal ionu zəif L liqandı ilə aşağıdakı reaksiyada olduğu kimi qarşılıqlı təsirdə olarsa



alarıq. Reaksiyanın tarazlıq sabitini yazsaq

$$K_{tar} = \frac{C_k [H^+]^n}{(C_M - C_k)(C_L - C_k) \alpha_M \alpha_{HmL}} \quad (27)$$

$S_k [MH_{m-n}L]^{(m-n)+}$ kompleksinin tarazlıq qatılığı, $S_M - M^+$ ionunun ilkin qatılığı, $S_L - HmL$ zəif turşunun (liqandın) ikin qatılığıdır. C_k kompleksinin qatılığı $C_k = C_M A/A_i$ nisbəti ilə tapıla bilər. C_k nün kəmiyyətini $C_k = C_M A/A_i$ kəmiyyəti ilə dəyişsək, təcrübədə metal ionu ilə liqand ekvimolyar məhlullardan istifadə edərək loqarifimalasaq n kəmiyyətini tapırıq:

$$\lg K_{tar} = \lg Y + n \lg [H^+] = \lg Y - n \text{ pH}$$

$$n = (\lg Y - \lg Y_k) / (\text{pH}_i - \text{pH}_k) \quad (28)$$

n kəmiyyətini təcrübi olaraq təyin etmək üçün metal ionu ilə liqatın ($C_M - C_L$) iki ekvimolyar qatılıqlı məhlulları hazırlanaraq, pH in müxtəlif qiymətlərində optiki sıxlıqları

ölçülür. Optimal pH-da bilinən maksimum optiki sıxlığına (A_i) görə $\lg Y - \text{pH}$ arasında qrafik qurmaqla n hesablanır.

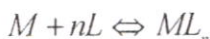
2. Kompleks əmələ gəlmədə ayrılan (H^+) ionlarının sayını Astaxov metodu ilə təyini. İstənilən kompleks birləşmənin pH sərhəddində pH-in müxtəlif qiymətlərində seriyalı məhlullar hazırlanır. Məhlulların optiki sıxlıqları

maksimum dalğa uzunluğunda ölçülərək $\lg \frac{A_x - A_L}{(A_i - A_x)^2}$

ilə pH arasında asılılıq qrafiki qurulur. $\text{tg} \alpha$ bucağının meyl etməsinə görə reaksiyada ayrılan protonların sayı (n) hesablanırlar.

Asmusun düzxətli metodu

Metod ikin komponentlərin udulması olmadıqda az davamlı birnövəli komplekslərin tərkibini təyin etmək üçün tətbiq edilir. Kütlələrin təsiri və işığın əsas qanunlarını tətbiq etməklə kompleks əmələgəlmə reaksiyasını yazı bilərik:



Çox mürəkkəb olmayan yolla Asmus aşağıdakı asılılığı əldə etmişdir:

$$\frac{I}{V_L^n} = \frac{A' B}{K} \cdot \frac{I}{m_A} - \frac{B}{K} \quad (29)$$

$$m_A = \frac{A}{I} = \frac{C_M V_M \epsilon_k}{V(1 + KV_L^n / C_L^n V_L^n)} \quad (30)$$

A' və B - verilmiş təcrübə seriyalarının sabitləri, K - kompleksin davamsızlıq sabiti, n - kompleksin tərkibində

komponentlərin stexiometrik nisbətləri, V_L - M komponentinin V_M sabit həcminə əlavə edilən L liqatının həcmi, C_M və C_L M və L komponentlərinin ilkin qatılıqları, V - analiz olunan məhlulun ümumi sabit həcmi, m_A - optiki sıxlığın modülüdür.

Qarşılıqlı təsirdə olan komponentlərin stexiometrik nisbətlərini qrafiki üsulla təyin edirlər. Əgər ordinat oxunda $1/V_L^n$ və absis oxunda $1/m_A$ kəmiyyətlərini yarsaq, n -ə müxtəlif qiymətlər verməklə, koordinat sistemində $1/V_L^n$ ilə $1/m_A$ arasındakı qrafikdə bir neçə əyri alınacaqdır. n -in həqiqi qiymətində bu əyrilərdən biri düz xətt verəcəkdir.

Təcrübədə C_M qatılıqlı $M(V_M)$ komponentlərinin sabit həcminə C_L qatılıqlı liqatın müxtəlif həcmələri V_L əlavə edilərək məhlulun ümumi həcmi V sabit saxlamaqla optiki sıxlıqlar ölçülür. $m_A = A/l$ kəmiyyəti tapıldıqdan sonra $1/V_L^n$ ilə $1/m_A$ arasında n -in müxtəlif ədədlərini verməklə qrafik qurulur.

İlkin götürülmüş məhlulların qatılıqları məlum olmadıqda, kompleks əmələgəlmədə iştirak edən komponentlərin nisbətini Asmus metodu ilə təyin etmək, onun başqa metodlara nəzərən üstünlüyüdür.

TƏCRÜBİ HİSSƏ

Spektro fotometrik analiz metodunda təcrübi işləri aparmaq üçün ümumi göstəriş

Təcrübə işlərinə başlamazdan öncə aşağıda qeyd olunanlarla ətraflı tanış olmaq lazımdır.

- təklif edilən işlərə diqqətlə yanaşmaq və görülməyəcək iş haqqında bilik almaq üçün kitab oxumalı

- Standart və etalon məhlulların hazırlanma metodikasını bilməli, götürülən məhlulların həcmi maksimum dəqiqliklə dərəcəli pipetlə alınmalı

- İntensivliyin ölçülməsində istifadə olunan küvetlər təmiz olmalı; küvet öncə qatı HCl-la sonra isə distillə suyu ilə yumaqla qurudulur. Küvetin xarici səthini yumşaq parça ilə silməli.

- Küvetləri cihazın küvet blokunda bilinən qaydada yerləşdirməli.

- Cihazların iş üslubu ilə tanış olduqdan sonra işə başlamazdan 30 dəqiqə öncə işə salmalı

- Laboratoriya dəftərinin yazılması verilən ardıcılıqla: a) tədqiq olunan işin adı, b) tədqiq olunan işin mahiyyəti və reaksiya tənliyi, c) məhlulların hazırlanması üçün qısa məlumat, d) bütün ölçmələrin nəticələri.

İş №1. Üç fərqli məhlulların müqayisəli spektral xarakteristikasının öyrənilməsi

Aparılan işin məqsədi müxtəlif xassəli udma spektrlərinə malik üç fərqli məhlulların - MnO_4^- , $Cr_2O_7^{2-}$ və $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ spektral xarakteristikasının öyrənilməsidir. Məhlulların işıq udma spektrlərinin tədqiqi, yəni optiki sıxlığın dalğa uzunluğundan asılılığı, maksimum dalğa uzun-

luğunun tapılması, molyar udma əmsallarının hesablanması metodunun mahiyyətini təşkil edir.

- Reaktivlər: 1) 4 mq/ml qatılıqlı $Cr_2O_7^{2-}$ ionunun standart məhlulu.
2) 8 mq/ml qatılıqlı Cu^{2+} ionunun standart məhlulu
3) 0,05 N qatılıqlı MnO_4^- ionunun standart məhlulu
4) 10% li NH_4OH məhlulu.

Analizin aparılması. Üç fərqli məhlulların müqayisəli spektral xarakteristikasını öyrənmək üçün analiz aşağıdakı ardıcılıqla aparılmalıdır.

a) 100 ml-lik ölçü kolbasına 0,5-1,0 ml 0,05 N qatılıqlı MnO_4^- ionu məhlulu; 50 ml-lik ölçü kolbasına 5 ml 4 mq/ml qatılıqlı $Cr_2O_7^{2-}$ ionu; 50 ml lik ölçü kolbasına 8 ml 8 mq/ml qatılıqlı Cu^{2+} ionu və 10 ml 10% li NH_4OH məhlulları töküldükdən sonra qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır.

b) Işıq filtirlərinin seçilməsi. Hazırlanmış məhlulların optiki sıxlıqları FEK M markalı fotoelektrokolorimetrdə l qalınlıqlı küvetdə müxtəlif işıq filtirlərində su fonunda fotometrləşdirilir. Optiki sıxlıqların maksimum qiymətlərinə görə işıq filtrləri seçilir (cədvəl 5). Hazırlanmış hər məhlul üçün seçilmiş maksimum işıq filtrində dərəcəli qrafik qurulur (cədvəl 6).

Məhlullar seriyasını hazırlamaq üçün 6 ədəd 100 ml lik ölçü kolbalarında 0,05 N qatılıqlı MnO_4^- ionundan 0,2, 0,4, 0,8, 1,0, 1,2 ml; 6 ədəd 50-100 ml lik ölçü kolbalarında 4 mq/ml qatılıqlı $Cr_2O_7^{2-}$ ionundan 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 ml və 6 ədəd 50 ml lik ölçü kolbalarında isə 8 mq/ml qatılıqlı Cu^{2+} ionundan 1,0, 2,0, 3,0, 4,0, 5,0, 6,0 ml və 10% li NH_4OH məhlulundan 10 ml əlavə etdikdən sonra qarışdırmaqla dis-

tillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Optimal dalğa uzunluqlarını təyin etmək üçün hər bir maddənin optik sıxlıqları 350-700 nm dalğa uzunluqlarında ölçülür. Alınmış rəqəmlərə görə optiki sıxlıqla dalğa uzunluqları arasında qurularaq maksimum işıq udma müəyyən edilir.

Cədvəl 5

İşıq filtrinin seçilməsi
($l = \dots$ sm, ... məhlulu, c...)

İşıq filtirlərinin NO	1	2	3	...	9
A					

Məhlulların optiki sıxlıqlarını təyin edilmiş maksimum dalğa uzunluqlarında (ışıq filtrində) $l = 1,0$ və ya $0,5$ sm qalınlıqlı küvetlərdə su fonunda ölçürlər. Əldə edilmiş optiki sıxlıqlara görə hər məhlul üçün optiki sıxlıqla A qatılıq arasında C dərəcəli qrafik qurulur. Məhlullarda Mn^{2+} , Cr^{3+} və Cu^{2+} ionlarının qatılıqları aşağıdakı formulla hesablanır.

$$C_x = C_{st} \cdot V_{st} / V_{umumi}$$

Məhlulların bütün qatılıqlarında molyar udma əmsali hesablanaraq onun orta kəmiyyəti dəyərləndirilməlidir.

Cədvəl 6

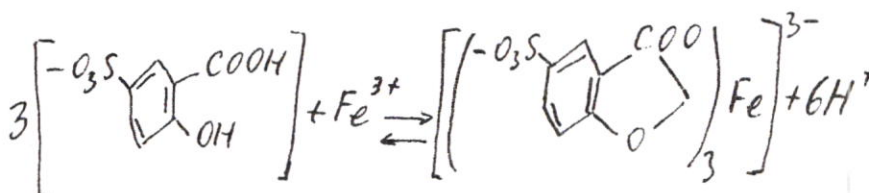
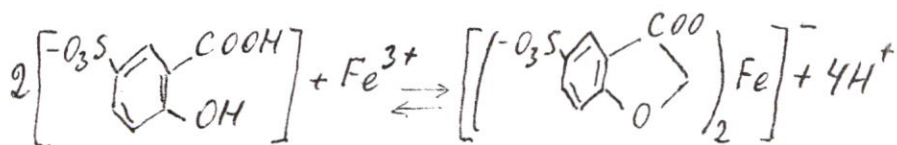
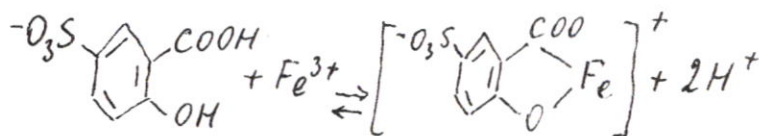
Dərəcəli qrafik
(İşıq filtri NO..., $l = \dots$ sm)

məhlulun NO	1	2	3	4	5	6
A						
C, mq						

İş №2. Sulfosalisilat turşusu ilə dəmirin (III) təyini

Metod Fe^{3+} ionunun sulfosalisilat turşusu ilə rəngli kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə əsaslanmışdır. pH-

dan asılı olaraq əmələ gələn kompleks birləşmələr müxtəlif rəngə, tərkibə və davamlılıq sabitlərinə malikdirlər: pH 1.8-2.5 arasında bənövşəyi rəngli olan kompleksin maksimum dalğa uzunluğu 510 nm, tərkibi 1:1 nisbətində, $\epsilon = 1800$, $\lg \beta_1 = 14.4$; pH 4-8 arasında qırmızı rəngli kompleksin maksimum dalğa uzunluğu 550 nm, tərkibi 1:2 nisbətində, $\epsilon = 580$, $\lg \beta_2 = 25.2$; pH 9,0-11,5 arasında işə sarı rəngli kompleksin maksimum dalğa uzunluğu 415 nm, tərkibi 1:3 nisbətində, $\epsilon = 5800$, $\lg \beta_3 = 32.3$ xarakteristikalarına malik olan rəngli birləşmələr əmələ gətirir. Kompleks əmələ gəlmə sulfosalisilat turşusunun tərkibində olan 0-hidroksi(0)-karboksi funksional analitik qrupların hesabına gedir. Kompleks əmələgəlmə reaksiyaları aşağıdakı göstərilən şərti sxem ilə gədir:



Dəmir sulfosalisil kompleksinin rəngi elektronların orbitdən keçərək liqandla və metal atomunda lokallaşması ilə izah edilir. Praktikada Fe^{3+} ionunun təyini reaksiyasının turş və qələvi mühitdə aparılması ilə analiz yerinə yetirilir. Dəmir sulfosalisil kompleksinin turş mühitdə təyininə Bi, In, Ga, Zr, Hf və Th elementləri maneçilik törətmirlər. Metod asetat, borat, fosfat və tiosianid ionlarının iştirakı ilə dəmiri təyin etməyə imkan verir. F^- ionu mühitdə mane olur.

- Reaktivlər:
- 1) 0,1 mq/ml qatılıqlı Fe (III) ionunun standart məhlulunu hazırlamaq üçün 0,4838 qr k.t. $(NH_4)_2Fe(SO_4)_4 \cdot 12 H_2O$ duzundan nümunə çəkib kimyəvi stəkanda 25 ml 2M H_2SO_4 turşusunda həll etdikdən sonra bir litrlik ölçü kolbasında qarışdırmaqla distillə suyu ilə durulaşdırılır.
 - 2) 0,01 M qatılıqlı SSal turşusu məhlulu
 - 3) Asetat bufer məhlulu, pH4.

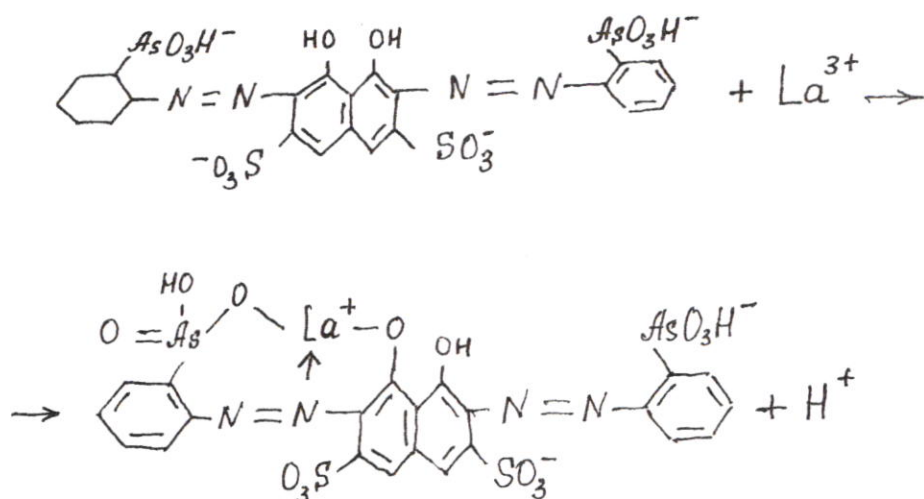
Etalon məhlulların hazırlanması. 50 ml həcmli ölçü kolbalarında dəmirin beş standart məhlullar seriyaları hazırlanır: 50 ml-lik 5 ölçü kolbalarında işçi məhluldan 10; 20; 30; 40 və 50 mq Fe (III) ionu məhlulu, 30 ml 0,01 M qatılıqlı SSal turşusu məhlulu və 5 ml bufer məhlulu əlavə etdikdən sonra, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. 10 dəqiqə sonra məhlulların optiki sıxlıqları ölçülür. Kor təcrübə (fon) hazırlamaq üçün təyin edilən iondan başqa, bütün komponentlər iştirak edirlər. Öncə işıq filtri seçilir. Sonra isə seçilmiş maksimum dalğa uzunluğunda (işıq filtrində) hazırlanmış məhlullar seriyasının optiki sıxlıqları ölçülərək, optiki sıxlıqla qatılıq arasında dərəcəli qrafik qurulur.

Fe(III) ionunu təyin etmək üçün yoxlama işini dərəcəli qrafik şəraitində fotometrləşdirdikdən sonra onun miqdarı dərəcəli qrafikə görə təyin edilir.

Alınmış nəticələr laboratoriya dəftərində cədvəl formasında qeyd olunur.

İş №3. Lantanın arsenazo III ilə təyini

Metod arsenazo III liqandı ilə La^{3+} ionunun əmələ gətirdiyi rəngli kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə əsaslanmışdır. Lantan ionu xromofor xarakter daşmadığı üçün, onun analitik formasının alınmasında rəngli liqandlardan, o cümlədən xromotrof turşusunun bis azo törəməsi olan arsenazo III liqandından istifadə edilir.



Arsenazo III liqandı tərkibində funksional analitik qrupların olması ilə yanaşı analitik aktiv (SO_3H) qruplarının olması, metal ilə liqand arasında kompleksin əmələ

gəlməsini təmin edir. Arsenazo III liqandı ilə hidratlaşmış $[La(H_2O)_n]^{3+}$ ionu reaksiyaya girir.

- Reaktivlər.
- 1) 0,1 mq/ml qatılıqlı La^{3+} ionunun standart məhlulunu hazırlamaq üçün 0,07788 qr k.t. $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ düzundan nümunə çəkib, 250 ml-lik ölçü kolbasında distillə suyu ilə həll edərək qarışdırmaqla çizgiyə kimi durulaşdırılır.
 - 2) 0,015%-li arsenazo liqandının sulu məhlulu
 - 3) 0,08 M qatılıqlı HCl turşusu məhlulu.

Etalon məhlulların hazırlanması. 50-ml-lik 5 ölçü kolbalarında 10; 20; 30; 40 və 50 mq lantan ionu, 12 ml 0,015%-li arsenazo III liqandının sulu məhlulu və 2 ml 0,08 M qatılıqlı HCl turşusu məhlullarını tökdükdən sonra, qarışdırmaqla çizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. 10 dəqiqədən sonra məhlulların optiki sıxlıqları ölçülür. Kor təcrübənin hazırlanmasında təyin edilən iondan başqa, bütün komponentlər iştirak edir.

Analizin aparılması. Optimal dalğa uzunluğunun təyini üçün liqand və kompleks birləşmənin 500-700 nm dalğa uzunluğu aralığında $l=1$ sm qalınlıqlı küvetdə optiki sıxlıqları ölçülür. Alınmış rəqəmlərə görə optiki sıxlıqla dalğa uzunluğu arasında qrafik qurub, liqand və kompleksin maksimum işıq udması tapılır.

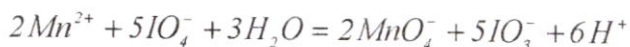
Dərəcəli qrafikin qurulması λ maks dalğa uzunluğunda bütün standart məhlullar liqandın fonunda $l=1$ sm dalınlıqlı küvetdə fotometrləşdirilir. Hər bir ölçmə üç dəfə təkrar edilir. Analizin nəticələri cədvəldə yazıldıqdan sonra, optiki sıxlıqla qatılıq arasında qrafik qurulur.

Qarışıqda lantanın miqdarının təyini. Qarışıq NTE-ri iştirakı ilə hazırlanır. Qarışıqdan 50 ml-lik ölçü kolbasında yoxlama işi alıb üzərinə 12 ml 0,015%-li arsenazo III liqan-

dının sulu məhlulunu, 2 ml 0,08 M HCl turşusu məhlulunu tökdükdən sonra, qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. 10 dəqiqə sonra məhlulun optiki sıxlığı dərəcəli qrafik şəraitində ölçülərək, dərəcəli qrafikə görə lantanın miqdarı təyin edilir. Riyazi statistik üsulla metodun nisbi standart xətalari hesablanaraq, bütün nəticələrlə birlikdə laboratoriya dəftərində yazılır.

İş №4. MnO ionu şəklində manqanın təyini

Manqan (II) ionunun mürəkkəb nümunələrdə təyini onun HMnO_4 turşusuna kimi oksidləşməsinə əsaslanmışdır. Oksidləşdirici kimi kalium peryodat, natrium bismutat və ya ammonium perfosfat maddələrindən istifadə edilə bilər. Kalium peryodatta manqanın oksidləşməsi 4-5%-li H_2SO_4 və H_3PO_4 turşuları iştirakında aparılır:



H_3PO_4 turşusu manqan peryodatın çökməsinin qarşısını alır. Əgər Mn^{2+} ionu Fe^{3+} ionunun iştirakı ilə təyin edilirsə, o zaman fosfat ionu dəmirlə rəngsiz kompleks birləşmə əmələ gətirərək onu pərdələyir. Turşunun qatılığı 4-5%-dən artıq olarsa rəngin zəyifləməsi, aşağı qatılıqda olduqda isə $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ turşusunun əmələ gəlməsini təmin edir.

Manqanat turşusunun işıq udması 525-550 nm dalğa uzunluğuna uyğun gəlir. Təyinatə praktik olaraq Ti^{4+} ionu maneçilik törətmir. Xlorid ionu manqanat turşusuna reduksiyaedici kimi təsir etdiyindən, məhluldan çıxarılmalıdır. Bunun üçün kalium peryodatın miqdarını artırmaqla H_2SO_4 buxarının tam çıxmasına kimi məhlulu qızdırırlar.

Reaktivlər. 1) 0,1 mq/ml qatılıqlı Mn^{2+} ionunu hazırlamaq üçün 0,1304 qr k.t. $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ duzundan nümunə çəkib 250 ml-lik ölçü kolbasında 10 ml

4M HNO₃ turşusunda həll etdikdən sonra, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

2) kalium peryodat duzu.

3) qatı fosfat turşusu

4) 3M qatılıqlı sulfat turşusu

5) 4M qatılıqlı nitrat turşusu

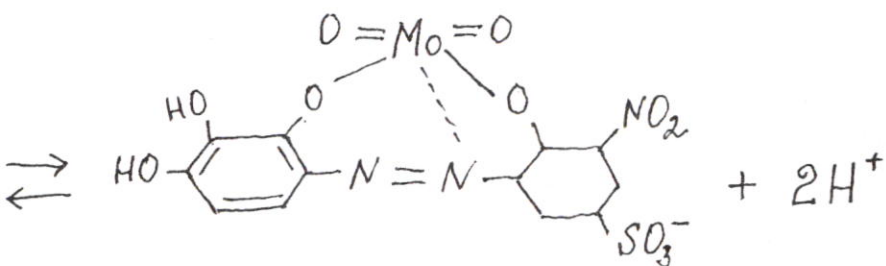
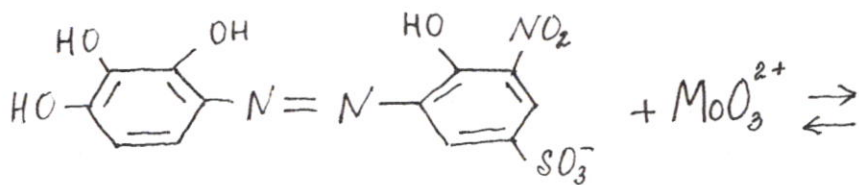
6) 1 mq/ml manqan olan *KMnO₄* məhlulu.

Analizin aparılması. Etalon məhlulları hazırlamaq üçün 50-100 ml-lik 5 ölçü kolbalarında 30 ml distillə suyu, 0.05; 0.1; 0.2; 0.5 və 0.7 mq manqan ionu, 6 ml 3 M qatılıqlı H₂SO₄ turşusu, 2 ml 3M H₃PO₄ turşusu və 0,3 qr kalium peryodat duzunun kristallarını tökdükdən sonra, əldə edilmiş qarışığı 5 dəqiqə qaynama temperaturuna kimi qızdırırlar. Məhlulu soyudaraq qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır. Məhlulların optiki sıxlıqları 530 nm dalğa uzunluğunda $l=1$ sm qalınlıqlı küvetdə su fonunda fotometrləşdirilir. Alınmış rəqəmlərə görə optiki sıxlıqla qatılıq arasında dərəcəli qrafiki qurulur.

Analiz edilən nümunədə manqan (II) ionunu təyin etmək üçün 50 ml-lik ölçü kolbasında 30 ml analiz edilən məhluldan tökdükdən sonra, etalon məhlulların hazırlanması şəraitində optiki sıxlıqlar ölçülür. Manqanın miqdarı dərəcəli qrafikə görə təyin edilir. Əldə olunan bütün nəticələr laboratoriya dəftərinə yazılaraq nisbi standart kənar çıxma xətalari hesablanır.

İş №5. Tetraoksiazon NS liqandı ilə molibdenin təyini.

Metod tetraoksiazon NS liqandının (2,2,3,4 – tetraoksi-3-nitro-5-sulfoazobenzol) molibden (VI) ionu ilə rəngli kompleks birləşmənin əmələ gəlməsinə əsaslanmışdır. Kompleks əmələ gəlmə liqanda olan 0,0-dioksi funksional analitik qrupların hesabına baş verir:

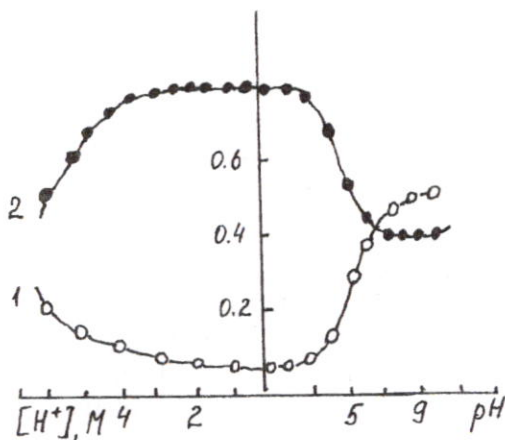


Məhlulda tetraoksiazon NS liqandının ion tarazlığı qatı və duru mineral turşu və pH məhlullarından asılıdır. Qüvvətli turş mühitdə (H_2SO_4) azoqrup proton birləşdirdiyi üçün liqandın rəngi sarı, qələvi mühitdə isə OH^- qruplarının dissosiyası nəticəsində qırmızı rəngdə boyanır.

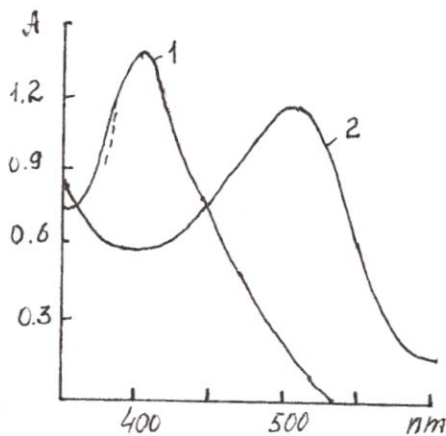
Tetraoksiazon NS liqandının molekulunda funksional analitik qruplar metal ionları ilə reaksiyanın əmələ gəlməsini təmin edərsə, bu qruplarla yanaşı analitik aktiv hidrofilyul sulfogrupun olması praktik olaraq reaksiyanın mexanizminə təsir etmir. O yalnız liqand və kompleksin suda həll olmasını təmin edir.

Analitik reaksiyanın əmələ gəlməsində molibden (VI) ionunun məhluldakı vəziyyəti müəyyən qədər kompleks əmələ gəlməyə təsir edir. Kompleks əmələ gəlmədə tetraoksiazon NS liqandı ilə molibdenin hidratlaşmış ionu $[\text{MoO}_2(\text{OH})_x]^{2+}$ reaksiyaya girir. Tetraoksiazon NS ilə molibdenin (VI) kompleks əmələ gəlməsinin pH-dan və dalğa

uzunluqları arasındakı asılıqlar şəkil 19 və 20-də verilmişdir.



Şəkil 19. Tetraoksiazon NS (1) və onun molibden kompleksinin (2) $[H^+]$ ionlarından asılılığı.
 $C_L=8 \cdot 10^{-5}M$, $C_{M0}=4 \cdot 10^{-5}M$
 $l=1sm$, fon-su



Şəkil 20. Tetraoksiazon NS (1) və onun molibden kompleksinin (2) işıq udma spektrləri:
 $C_L=8 \cdot 10^{-5}M$, $C_{M0}=4 \cdot 10^{-5}M$, $2M$ H_2SO_4 , $l=1 sm$, fon-su

Şəkil 19 və 20-dən görüldüyü kimi kompleks əmələ gəlmənin optimal pH çox turş mühitdə, yəni $4M \pm 0,1M [H^+]$ ionlarının iştirakında və 500 nm dalğa uzunluğundadır. Reaksiyanın turş mühitdə aparılması onun seçiciliyini təmin edir.

Molibden ionunu tetraoksiazon NS liqandı ilə əmələ gətirdiyi reaksiyaya Al, Mn, Cd, Pb, Ni, U, NTE, Bi, Co, Cr, Zn və s. elementləri praktik olaraq maneçilik törətmədikləri üçün, hazırlanmış metod çox seçicidir. Təyinatda Fe^{3+} ionu maneçilik törətdiyindən onun 1:1000 nisbəti askorbin turşusu ilə pərdələnməklə aradan qaldırılır. Kompleks birləşmənin molyar udma əmsalı 500 nm dalğa uzunluğunda 2100, təyin olunma inteqralı 0,2-5,0 mkq/ml, optimal pH

$4M \pm 0,1 M H_2SO_4$ turşusu mühitindədir. Reaksiyanın tarazlıq sabiti $1,5 \cdot 10^8$ -dir.

Reaktivlər.

- 1) 0,1 mq/ml qatılıqlı molibden (VI) ionu məhlulunu hazırlamaq üçün 0,06302 qr $Na_2MoO_4 \cdot 2H_2O$ düzundan nümunə çəkib 250 ml-lik ölçü kolbasında distillə suyunda həll edərək qarışdırmaqla cizgiyə kimi durulaşdırılır.
- 2) $1 \cdot 10^{-3} M$ qatılıqlı tetraoksiazon NS liqandının sulu məhlulunu hazırlamaq üçün 0,0925 qr $C_{12}H_9N_3O_9$ üzvi maddədən ($M_r=371$) nümunə çəkib su hamamında 250 ml-lik ölçü kolbasında 100 ml distillə suyunda həll etdikdən sonra, qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdırılır.
- 3) 2 M və ya 0,1 M sulfat turşusu məhlulu.
- 4) 1M qatılıqlı askorbin turşusu məhlulu.

Analizin aparılması. Etalon məhlulları hazırlamaq üçün 25 ml-lik 5 ölçü kolbalarında 10; 20; 40; 60 və 80 mq molibden ionu və 3 ml $1 \cdot 10^{-3} M$ qatılıqlı tetraoksiazon NS-in sulu məhlulundan tökdükdən sonra 2 M və ya 0,1M sulfat turşusu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Məhlulların optiki sıxlıqları 500 nm dalğa uzunluğunda (ışığı filtri 5) $l=2$ sm qalınlıqlı küvetdə reaktiv fonunda ölçüldükdən sonra, optiki sıxlıqla qatılıq arasında $A=f(c)$ dərəcəli qrafik qurulur, kor təcrübə (fon) təyin edilən iondan başqa, yerdə qalan komponentlərin iştirakı ilə hazırlanır.

Ərintilərdə molibdenin təyini. Müxtəlif ərintilərdə molibdenin miqdarını tapmaq üçün 0,5 qr nümunə çəkib 200 ml-lik kimyəvi stəkanda 35 ml qarışıqla (150 ml qatı $HCl+150$ ml su+50 ml qatı HNO_3+5 ml qatı H_2SO_4) qum

hamamında həll edilir. Məhlulu 5-6 ml həcmə kimi buxarlaşdırdıqdan sonra, soyudularaq 100 ml-lik ölçü kolbasında distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Hazırlanmış məhluldan 2 ml alikvot hissə götürüb 25 ml-lik ölçü kolbasına tökülərək üzərinə 2 ml 1 M qatılıqlı askorbin turşusu (Fe^{3+} pərdələmək üçün) və 3 ml $1 \cdot 10^{-3} \text{M}$ qatılıqlı tetraoksiazon NS-in sulu məhlulunu töküb 2 M və ya 0,1 M sulfat turşusu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Məhlulun optiki sıxlığı optimal şəraitdə fotometrləşdirilərək molibdenin miqdarını dərəcəli qrafikə görə və ya aşağıdakı formulla hesablayaraq təyin edirlər:

$$\% = \frac{C_x V_k}{V_{\text{alik}} \cdot q} \cdot 100 \quad (31)$$

C_x – alikvot hissədə molibdenin miqdarı, mkq; V_k – təyin olunan məhlulun həcmi, ml; V_{alik} – təyin olunan məhlulun alikvot hissəsi, ml; q – nümunə çəkisi, qr.

Analizin nəticələri nisbi standart kənara çıxma hesablanmaqla laboratoriya dəftərində yazılır.

Ekstraksiya fotometrik metodu

Ekstraksiya fotometrik metodu təyin edilən maddənin ekstraksiya olunmasından sonra fotometrik təyininə əsaslanmışdır. Metod çox mürəkkəb qarışıqlarda əksər elementlərin iştirakında təyin edilən ionun ən kiçik miqdarını təyin etməyə imkan verir. Ekstraksiya, nəinki təyin edilən ionun ən kiçik miqdarının ayrılmasını, həm də sistemdə onun qatılaşdırılması prosesini təmin edir. Ona görə də ekstraksiya fotometrik metodu vasitəsilə çox yüksək dərəcəli kimyəvi materialların tərkibində olan ən kiçik miqdarların təyini atom və yarımkəçiricilər sənayesində

geniş istifadə edilir. Ekstraksiya fotometrik metodu çox həssas metodlardan biridir.

Müxtəlif liqandlı komplekslərin ekstraksiyası analitik kimyada ən çox tətbiq olunan sahələrdən biri sayılır. Müxtəlif liqandlı komplekslərin yardımı ilə nəinki təyin edilən ionları metall-kompleks əmələ gətiricilərlə, həm də anion-liqandlar şəklində birbaşa təyin etmək mümkündür. Müxtəlif liqandlı komplekslərin ekstraksiyası ekstraksiya fotometrik analiz metodunun həssaslığını, seçiciliyini və təyin olunma imkanını artırır.

Ekstraksiya fotometrik analiz metodu təyin edilən komponentin müxtəlif sistemli ekstraksiyanın xarakterindən, təyin edilən komponentin təbiətindən, həll olan maddənin tərkibindən və ekstraksiyanın aparılma şəraitindən asılıdır. Ekstraksiya tarazlığının miqdarı xarakteristikası aşağıda izah edilir:

1. Paylanma sabiti $K_D = [ML_n]_{\text{ü}} / [ML_n]_{\text{a}}$ – maddənin ML_n üzvi fazada ekstraksiya olunan forması qatılığının, onun tarazlıq şəraitində su fazasında həmin formadakı qatılığına olan nisbətidir. Normal təzyiqdə istənilən sistemdə su ilə qarışmayan üzvi həlledicilərin paylanma sabitinin kəmiyyəti, yalnız məhlulun ion qüvvəsi və temperaturundan asılı olmaqla sabit qalır. Əgər hər iki faza bərk fazaya nisbətən doymuş olarsa və tarazlıq başa çatarsa, o zaman paylanma sabiti üzvi və su fazalarında paylanan maddənin həll olmasının nisbətinə bərabər olacaqdır.

$$K_D = \frac{S_{\text{ü}}}{S} \quad (1)$$

2. Paylanma əmsali $D_C = [C_M]_{\text{ü}} / [C_M]_{\text{a}}$ – tarazlıq şəraitində üzvi fazada maddələrin ümumi analitik qatılıqlarının, onun su fazasında olan ümumi analitik qatılıqlarına olan nisbətidir. Ümumi analitik qatılıq müxtəlif ion formasının cəmi olduğundan, su fazasında olan nisbətlərin pH və li-

qandın qatılığından asılı olmasına görə paylanma əmsalının kəmiyyəti sabit olmur. Çünki paylanma əmsalı reaksiyanın aparılma şəraitindən və paylanma sabitindən asılıdır.

3. Qüvvətli paylanma əmsalı $D_m = Q_{ii}/Q$ – tarazlıq şəraitində üzvi fazada paylanan maddələrin miqdarının (mmol) onun su fazasında olan miqdarına nisbətidir. Əgər D_c və D_m ifadələrini qarşılaşdırsaq, aşağıdakı

$$D_c = \frac{D_m W}{V} \quad \text{və} \quad D_m = \frac{D_c V}{W} \quad (2)$$

bərabərlikləri alırıq. V və W -su və üzvi fazaların həcmələri-dir. Əgər ekstraksiya aparıldığı zaman $V/W = v = 1$ olarsa, D_c və D_m kəmiyyətləri eyniləşəcəkdir. Kütləvi paylanma əmsalına görə, ekstraksiyanın tam getməsini, ilk ekstraksiyadan sonra su fazada qalan maddənin molyar miqdarı ilə təyin edilir.

$$\alpha = \frac{Q_{ik} - Q_{ii}}{Q_{ik}} = \frac{Q}{Q_{ii} + Q} = \frac{1}{D_m + 1} \quad (3)$$

d dəfə ekstraksiyadan sonra içə aşağıdakı ifadə alınar:

$$\alpha = (1 + D_m)^{-d} \quad (4)$$

Ekstraksiyadan sonra maddənin qala bilən miqdarını hesablasaq çıxarılma dərəcəsinə alırıq

$$E = \frac{Q_{ii}}{Q_{ik}} = \frac{D_c}{D_c + W/V} = \frac{D_m}{1 + D_m} \quad (5)$$

verilmiş şəraitdə çıxarılma dərəcəsi su fazasının həcmində olan ilkin maddənin, üzvi fazanın ekstraksiya olunan həcmindəki (V) faizlə miqdarını ifadə edir. Əgər su fazasını

ekstragentin d həcmi ilə ardıcıl olaraq ekstrasiya edilirsə və hər ekstraksiyada üzvi faza ilə su fazanın nisbəti $V/W=r$ olarsa, o zaman çıxarılma dərəcəsi aşağıdakı kimi olacaqdır:

$$Ed = 1 - (rD + 1)^{-d} \quad (6)$$

$d=1$ və $r=1$ qəbul edilərsə,

$$E = \frac{D}{1 + D} \quad (7)$$

ifadəsini alırıq. Çıxarılma dərəcəsi paylanma əmsalında olan faktorlardan başqa, üzvi faza ilə su fazanın həcmlərinin nisbətlərindən də asılı olur.

4. Zənginləşmə faktoru S'_{M_I} / M_{II} - üzvi fazada iki maddənin ayrılan miqdarları nisbətindən, ayrılmadan öncə ilkin nisbətində aid olan miqdarıdır. Zənginləşmə faktoru özünü əmsal kimi təsvir edib, iki ayrılan maddənin ilkin miqdarı nisbətindən, ayrıldıqdan sonra üzvi fazadakı miqdarın nisbətindən hasil kimi təsvir edilir.

$$\frac{S'_{M_I}}{M_{II}} = \frac{1 - (1 + rD_{M_I})^{-d}}{1 - (1 + D_{M_{II}})} \quad (8)$$

$d=1$ və $r=1$ ifadələri nəzərə alınmazsa aşağıdakı tənliyi ala bilərik.

$$\frac{S'_{M_I}}{M_{II}} = \frac{D_{M_I} (1 + D_{M_{II}})}{D_{M_{II}} (1 + D_{M_I})} \quad (9)$$

5. Ayrılma faktoru $S_{M_I} / M_{II} = D_{M_I} / D_{M_{II}}$ - iki ayrılan elementlərin (M_I və M_{II}) paylanma əmsalları nisbətlərinə bərabərdir.

6. Ekstaksiya sabiti keks. – ekstraksiya reaksiyalarının tarazlıq sabitidir.

7. $pH_{1/2} - D = 1$ olduqda üzvi fazada ilkin maddə miqdarının 50%-nin ekstraksiya olunmasını göstərir.

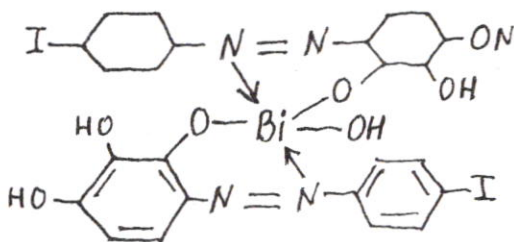
Ekstraksiya prosesində paylanma əmsalı çox geniş yayılmış xarakteristikalardan biridir. Bu xarakteristika ekstraksiyanın ayrılma şəraitindən, ekstraksiya ilə paylanma sabitinin əlaqəsindən asılı olaraq, analizin real şəraitində gerçək miqdarı informasiyanın alınmasına imkan yaradır. Əksər hallarda paylanma əmsalı təcrübi yolla təyin edilir. Lakin xüsusi şərtlər üçün paylanma əmsalını nəzəri olaraq proqramlaşdırmaqla hesablamaq olar. Bunun üçün ekstraksiya olunan birləşmənin tərkibini və paylanma sabitini bilmək yetərlidir.

İş №6. Ekstraksiya fotometrik metodla bismutun təyini

Ekstraksiya fotometrik metodla bismutun təyini 2,3,4-trioksi-4-yodazobenzolla (TIAB) əmələ gətirdiyi qırmızı rəngli kompleks birləşməsinin CCl_4 -n-butil spirti və ya $CHCl_3$ -n-butil spirti qarışığında (3:2) ekstraksiya olunmasına əsaslanmışdır:



Bismut (III) $TIAB$ α $0,4 \div 0,01M [H^+]$ mühitində rəngli kompleks birləşmə əmələ gətirir. Kompleksin maksimum işıq udması 490 nm (5-ci filtr), liqandın işıq udması isə 400 nm dalğa uzunluqlarına uyğun gəlir. 0,05 M HNO_3 turşusu mühitində kompleksin molyar udma əmsalı 71000, təyin olunan inteqral 0,2-10 mkq/ml, məhluldakı komponentlərin nisbəti $Bi:L=1:2$ -dir.



Optimal şəraitdə Cu, Ni, Co, Zn, Pb, Cd, Sn, qələvi və qələvi torpaq elementləri praktik olaraq bismutun təyininə maneçilik törətmirlər. Dəmir (III)-ün Bi:Fe=1:500 nisbəti askorbin turşusu iştirakında pərdələnir. Reaksiyanın seçiciliyi liqandın təbiətindən və reaksiyanın turş mühitdə aparılmasına bağlıdır. Turş mühit bismut kationunun hidrolizinin qarşısını aldığı üçün seçiciliyin artmasına təsir edir.

Üzvi fazada alınan rəngli birləşmənin ekstraksiyası şəffaf və davamlıdır. Təyinatı birbaşa reekstraksiya etmədən müxtəlif həcmə malik olan su fazasından (15-50 ml) bismut (III) ionunun qatılmasını dəqiq təyin etmək olar. Beləliklə, TİAB liqandı ilə bismutun mikroqram miqdarlarını üzvi fazada qatılaşdırmaqla təyin etmək olar.

Reaktivlər. 1) 0,1 mq/ml Bi^{3+} ionunun standart məhlulunu hazırlamaq üçün 0,05825 qr $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ duzundan nümunə çəkib 250 ml-lik ölçü kolbasında 10 ml 8 M HNO_3 turşusunda həll etdikdən sonra, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

2) $1 \cdot 10^{-3}$ qatılıqlı TİAB liqandını ($M_r = 356,1$) hazırlamaq üçün $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}_2\text{O}_3$ birləşməsindən 0,08925 qr nümunə çəkib 250 ml-lik ölçü kolbasında aseton-da həll edərək qarışdırmaqla cizgiyə kimi durulaşdırılır.

3) Xloroform və ya CCl_4 .

4) 1M askorbin turşusu məhlulu.

5) n-butil spirti.

- 6) 0,05 M qatılıqlı HNO_3 turşusu məhlulu.
- 7) Aseton

Analizin aparılması. Etalon məhlulları hazırlamaq üçün 25-50 ml-lik 5 ölçü kolbalarında 5; 10; 20; 40 və 50 mkg bismut (III) ionu, 3 ml $1 \cdot 10^{-3}$ M qatılıqlı TİAB-ın asetonlu məhlulunu tökdükdən sonra 0,05M HNO_3 turşusu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır. Alınmış rəngli məhlulları ayırıcı qıfa keçirtdikdən sonra, üzərinə 10 ml CCl_4 -n butil spirti qarışığından (3:2) tökdükdən sonra bir dəqiqə ekstraksiya edərək, üzvi fazanın optiki sıxlığını $l=2\text{sm}$ qalınlıqlı küvetdə 490 nm dalğa uzunluğunda (5-ci filtr) liqandın fonunda ölçülür. Optiki sıxlıqla qatılıq arasında dərəcəli qrafik qurulur. Kor təcrübə (fon) təyin edilən iondan başqa, yerdə qalan komponentlərin iştirakı ilə hazırlanır.

Qarışıqda bismutun miqdarının təyini. Yoxlama üçün verilmiş məhlulu 25-50 ml-lik ölçü kolbasında 2 ml 1 M askorbin turşusu əlavə etdikdən sonra (Fe^{3+} -ü reduksiya etmək üçün) dərəcəli qrafik şəraitində fotometrləşdirilir. Bismutun miqdarı dərəcəli qrafikə görə tapılır. Alınmış bütün nəticələr laboratoriya dəftərinə yazılır.

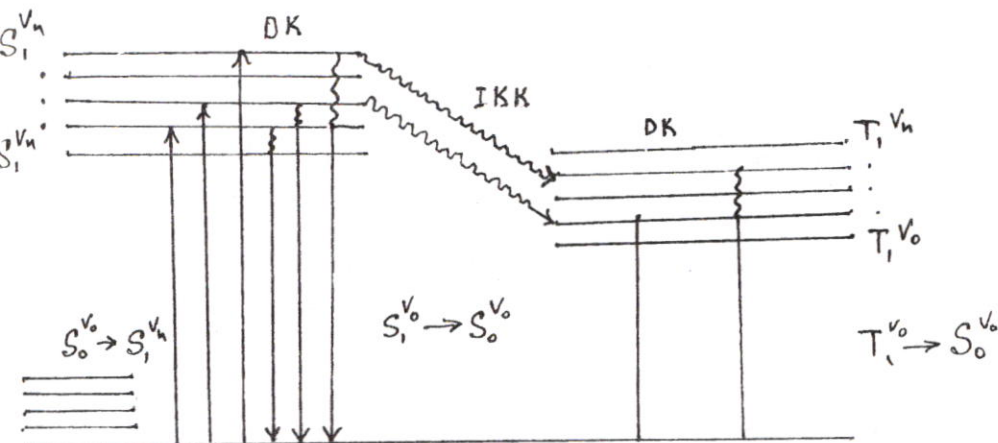
Flüorimetrik analiz metodu

Flüorimetrik analiz metodu təyin edilən maddənin xaricdən ultrabənövşəyi şüalanması zamanı molekulun şüa buraxmasına görə elektron spektrlərinin həyəcanlanmasına və onların fotoluminesensiyasının ölçülməsinə əsaslanmışdır. Ultra bənövşəyi şüallanmanı fluoresensiya da adlandırırlar. Maddə üzərinə düşən şüa zamanı həyəcanlanaraq E vəziyyətinə keçərək çox az zaman aralığında, yəni 10^{-8} san müddətində mövcud ola bildiyindən, keçid enerjisində malik olan enerjini udur. Əgər molekula udduğu enerjini şüa şəklində ayırsa bu hadisəyə luminesensiya deyilir. Bütün

enerji heç bir yerə sərf olunmadan qayıdırsa buna rezonans lüminesensiyası deyilir. Həyəcanlanma sinqlet və triplet anlayışları ilə xarakterizə edilir. Üzvi birləşmələrin molekulunun həyəcanlanmamış vəziyyəti sinqlet kimi düşünülür. Başqa ifadə ilə, molekulun sinqlet anlayışı onun anti paralel spintlili halı nəzərdə tutulur. Tripletdə isə spinlər eyni istiqamətli olurlar. Sinqlet həyəcanlanması üçün daha çox enerji lazımdır. Çünki, belə halda spinlər əks istiqamətdə

↑↓ sinqlet olurlar. Şəkil 21-dən görüldüyü kimi molekulanın həyəcanlanması zamanı elektronun titrəyişli hərəkətinin sinqlet-sinqlet keçidləri $S_0 \rightarrow S_1^{V_n}$ mümkün

olur. Daha doğrusu enerji foton və ya releksiya şəklində ayrılı bilər. Releksiyanın sürəti (10^{13} san^{-1}) fotonun sürətindən (10^8 san^{-1}) qat çoxdur. Releksiya vəziyyətinə keçdikdən sonra isə titrəyişli enerjinin artığı $S_1^{V_n}$ səviyyəsində həyəcanlanaraq şüalanmayan daxili konversiya prosesinə $S_1^{V_n} \rightarrow S_1^{V_0}$ sərf olunur. Daha sonra elektronun ən aşağı səviyədə titrəyişli hərəkətinə əsasən $S_1^{V_0} \rightarrow S_0^{V_0}$ flüorensiyanın kvantını şüalandırırlar. Əgər həyəcanlanmış vəziyyət nisbi davamlı olarsa, o zaman həyəcanlanmış sinqlet səviyyədə $S_1^{V_n}$ olan elektron gözlənilməyən qaydada interkombinasiya keçidini (IKK) $S_1^{V_n} \rightarrow T_1^{V_n}$ edərək həyəcanlanmış triplet səviyədə olacaqdır. Həyəcanlanmış triplet səviyyəsinin yaşaması 10^{-4} saniyədən 1-2 saniyə arasında olduğundan mümkün olmayan triplet-sinqlet keçidlərinin ehtimalı çox azdır. Bunun nəticəsində fosforosensiya müşahidə edilir. Çünki fosforosensiya uzun müddət yaşayır. Daha doğrusu həyəcanlanmış tripletin ən aşağı səviyyədə həyəcanlanmamış vəziyyətə qayıtması fosforosensiya adlanır.



Şəkil 21. Flüorosensiya və fotorensiyanın energetik diaqramı.

Dalğa uzunluğu ilə enerji arasındakı bağlılıq aşağıdakı düsturla ifadə edilir.

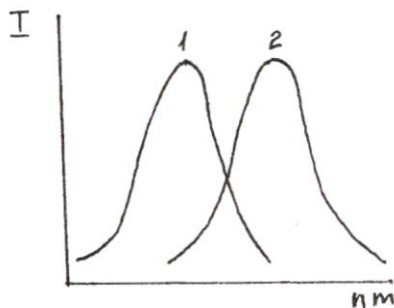
$$E = h\nu = h \frac{I}{\lambda} \quad (1)$$

Lüminesensiyanın dalğa uzunluğu spektrin dalğa uzunluğundan böyük olduğunu göstərir. Lüminesensiya olayı tədqiq edilən maddənin təbiətinə çox bağlıdır. Lüminesensiyada kvant anlayışı ən mühüm amillərdən biri sayılır. Kvant çıxımı anlayışı udulan enerjinin nə qədərinin Lüminesensiyaya çevrildiyini xarakterizə edir. Kvant çıxımı sıfırdan 100% aralığında dəyişir. Əgər kvant çıxımı 100% olarsa bu rezonans lüminesensiyası adlanır.

Fotometrik analizə nəzərən lüminesent analiz metodu bir çox hallarda yüksək həssaslığa malik olurlar. Lüminesent analizin əsas xarakteristikasını fotometrik analizlə müqayisə edərk.

Maddəni elektromaqnit şüaları ilə şüalandırıqda həyacanlanma zamanı əmələ gələn enerjinin bir hissəsinin istilik enerjisinə keçməsi ilə yox olur. Ona görə də lüminesensiya zamanı ayrılan işığın kvant enerjisi, işığın həyacanlanmasından alınan kvant enerjisindən az olacaqdır. Başqa bir ifadə ilə lüminesensiya – işıqlanmada dalğa

uzunluğu spektrinin kiçik sahəsi xaçic, işığın həyacanlanması dalğa uzunluğundan böyük olduğundan həyacanlanma və lüminesensiya bir birinin üstünü örtürlər. Bu anlayış kvant nəzəriyəsindən öncə Steks tərəfindən öyrənilmiş və Steks qaydası adlanır. Steks qaydasına görə lüminesensiya spektri udulma spektrindən fərqli olaraq, daha uzun dalğa uzunluğu tərəfə sürülür (şəkil 22).



Şəkil 22. Spektrin udulması (1) və lüminesensiyası (2)

Lüminesensiyanın başqa qaydalarına görə işığın həyacanlanmasının intensivliyi ilə olan əlaqəsi çox önəmlidir. Lüminesensiya zamanı şüalanmada əmələ gələn kvantların miqdarı (N_L) nisbətinin, udulan kvantların miqdarına (N_u) olan nisbəti kvant çıxımını verir.

$$Q = \frac{N_L}{N_u} \quad (2)$$

Lakin S Varilov, spektrdən kənarında müəyyən edilmiş kvant çıxımının dalğa uzunluğundan asılı olmamasını öyrənmişdir. Yəni lüminesensiyanın enerji nisbəti (E_L) işığın udulma enerjisinə (E_u) olan nisbəti kimidir.

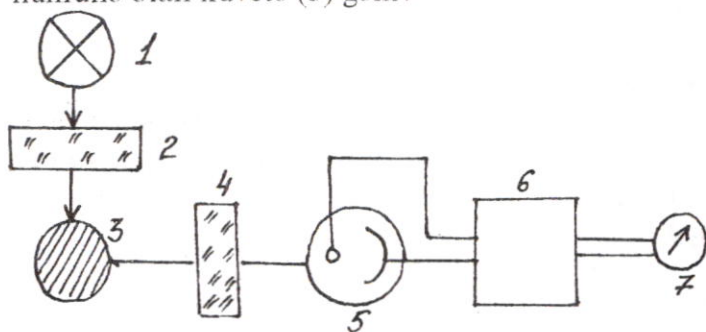
$$V = \frac{E_L}{E_u} \quad (3)$$

Kvant enerjisi işığın tezliyi ilə düz, dalğa uzunluğu ilə isə tərs mütənasibdir.

$$E = h\nu = h\frac{c}{\lambda} \quad (4)$$

h -Plank sabiti, c – işığın sürətidir.

Flüorosensiya metodunun yüksək intensivliyi onun aşağı təyin olunma intervalı ilə ($10^{-80\%}$) xarakterizə olunur. Flüorimetr cihazının prinsipial sxemi şəkil 23-də verilmişdir. Mənbə 1 şüalandıqda birinci filtirdən (2) keçərək nümunə olan küvetə (3) gəlir.



Şəkil 23. Flüorimetr cihazının prinsipial sxemi.

1 - ultrabənövşəyi şüalanma mənbəyi, 2 - birinci işıq filtri, 3 - küvet, 4 - ikinci işıq filtri, 5 - fotoelement, 6 - elektron gücləndirici, 7 - milliamperimetr.

İkinci işıq filtrində (4) molekulun flüorosensiya şüalanması I_f fotoelementə (5) düşərək, flüorosensiya intensivliyinə mütənasib elektrik siqnalını əmələ gətirir. Bu da elektron gücləndiricini (6) gücləndirərək milliamperimetrdə qeyd olunur.

Flüorimetrik analiz metodu vasitəsilə üzvi maddələ-

rin, vitaminlərin, antibiotiklərin, kompleks birləşmələrinin və neft məhsullarını ən minimum miqdarlarını təyin etmək üçün geniş tətbiq olunur.

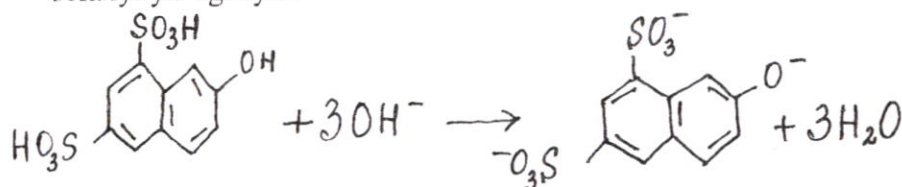
Lüminesent analiz metodunda təcrübi işlər

Təcrübi işlərə başlamadan öncə aşağıdakı əməliyyatları yerinə yetirmək lazımdır.

- Lüminesent cihazını təsvir edən məlumatlarla tanış olmaq
- Görülən iş haqqında oxumaq, reaksiyanın mexanizmi haqqında mühakimə yürütmək.
- Standart məhlullara görə işçi məhlulları hazırlamaq
- İşıq filtirlərini və küvetləri laboratoriyada imza atmaqla alıb təhvil vermək.
- İş yerinə yetirildikdən sonra cihazı qapadıb iş yerini səliqəyə salmaq.

İş №1. 2-naftol-6,8-disulfoturşununun təyini

2-naftol-6,8-disulfoturşununun anionu pH 9-10 da ultrabənövşəyi suallarla həyacanlandıqda mavi rənglə fluoresensiyaya uğrayır.



- Reaktivlər. 1) 1 mq/ml qatılıqlı 2-naftol-6,8-disulfoturşununun natrium duzu
2) 0,1 M qatılıqlı NaOH

Analizin aparılması. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün 6 ədəd 100 ml-lik ölçü kolbalarında – 0 (fön); 2; 4; 6; 8 və 10 ml 1 mq/ml qatılıqlı 2-naftol-6,8-disulfoturşununun natrium duzu məhlulu, 4 ml 0,1 M natrium hidroksid məhlulları tökdükdən sonra, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə ki-

mi durulaşdırılır. Flüorimetrin küvetlərini etalon məhlulla yaxaladıqdan sonra məhlullar seriyasının intensivliyini 2-3 dəfə təkrar etməklə ölçülür. Alınmış rəqəmlərə görə florensiyanın intensivliyi ilə I_f 2-nattol-6,8-disulfoturşusunun qatılığı arasında dərəcəli qrafik qurulur.

2-naftol-6,8-disulfoturşusundan yoxlama işini 100 ml-lik ölçü kolbasında alıb üzərinə 4 ml 0,1M NaOH məhlulu töküüb distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılaraq intensivliyi ölçülür. Dərəcəli qrafikə görə 2-nattol-6,8-disulfoturşusunun qatılığı tapılır.

İş №2. Alüminiumun 2-oksi-3-naftoy turşusu kompleksinin şüalanması ilə alüminium təyini.

Alüminium (III) ionu 2-oksi-3 naftoy turşusu ilə pH-in 3 dəyərində kompleks birləşmə əmələ gətirəcək, mavi rəngli işıqla flüorosensiya edir. Liqandın özü bu mühitdə yaşıl rəngli işıqla flüorosensiyaya uğrayır.

- Reaktivlər.
- 1) 5 mkq/ml qatılıqlı alüminiumun standart məhlulunu hazırlamaq üçün 250 ml-lik ölçü kolbasında 0,5930 qr. $KA(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ duzundan nümunə çəkib 10 ml 1:1 nisbətində H_2SO_4 turşusunda həll edərək, qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.
 - 2) 10 mkq/ml qatılıqlı, 2-oksi-3-naftoy turşusu hazırlamaq üçün 250 ml-lik ölçü kolbasında 0,0025 qr C_9H_9COOH turşusundan nümunə çəkib 10 ml 1 M NaOH məhlulunda həll edərək qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.
 - 3) Asetat-bufer məhlulu – bir litrlik ölçü kolbasında 108 ml 1 M CH_3COOH turşusu və 100 ml 1 M NaOH məhlulu

tökükdən sonra qarışdırmaqla distillə suyu ilə cizgiyə kimi durulaşdırılır.

Analizin aparılması. Dərəcəli qrafiki qurmaq üçün 50-100 ml-lik 6 ədəd ölçü kolbalarında 10 ml asetat bufer məhlulu, 10 ml 2-oksi-3-naftoy turşusunun natrium duzu məhlulu və 0 (fon); 2; 5; 10; 15; 20 mkq Al^{3+} ionu əlavə edilir. Distillə suyu ilə qarışdırmaqla cizgiyə kimi durulaşdırılır. Bir saatdan sonra hazırlanmış məhlulların intensivlikləri 320-390 nm və 400-520-nin dalğa uzunluqlarında ölçülür. Flüorosensiyanın intensivliyi ilə I_f aliminiumun qatılıqları C_{Al} arasında dərəcəli qrafik qurulur.

Yoxlama üçün alınmış məhlul 100 ml-lik ölçü kolbasında 10 ml asetat bufer məhlulu, 10 ml 2-oksi-3-naftoy turşusunun natrium duzu məhlulu töküb qarışdırmaqla cizgiyə kimi distillə suyu ilə durulaşdıraraq intensivliyi ölçülür. Dərəcəli qrafikə görə Al^{3+} ionunun miqdarı məhlulda hesablanır.

Analiz nəticələrinin əsas metroloji xarakteristikası. **Statistik xarakteristika**

Analizin nəticələrini dəyərləndirmək üçün təcrübədə əldə etdiyimiz empirik rəqəmlərin paylanmasının ölçüləri əsas rol oynayır. Paylanmanın tezliyi iki kəmiyyətdən - orta və səpələnmə kəmiyyətləri ilə verilir. Çünki, əksər hallarda orta kəmiyyətin nəticələri qüsurlu olur.

Analitik nəticələri yalnız orta cəbri, həndəsi və ya medianı tətbiq etməklə hesablamaq olur. Verilən problem-də ölçmələr aparıldığı zaman bu və ya başqa rəqəmlərin orta kəmiyyətləri seçilərək, onların nəticələri müqayisə edilir.

Orta kəmiyyət. Tutaq ki, $x_1, x_2, x_3, \dots, x_n$ ayrı-ayrı kəmiyyətləri təcrübədə əldə edilmişdir. O zaman orta cəbri kəmiyyət aşağıdakı formulla hesablanı bilər:

$$\bar{X} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{\sum x_i}{n} \quad (1)$$

Təcrübədə çoxlu miqdarda ölçmələrin olmasına rəğmən, orta cəbri ölçmələr \bar{x} əksər hallarda orta kəmiyyətə yaxın olur. Orta cəbri və həndəsi rəqəmləri bir neçə rəqəmlərin paylanmasına görə hesablamaq olmaz. Yalnız müqayisə edilən qərəmləri müqayisə etməklə orta kəmiyyəti hesablamaq olar. Ümumiyyətlə orta kəmiyyəti tapmaq üçün ən azı üç ayrı ölçmələr aparmaq lazım gəlir. Hesablamada isə ən aşağı və ya yuxarı ölçmələri atmaq olmaz. Çünki, orta kəmiyyət kobud xətalara gətirib çıxara bilər.

Median. Ölçmələrin nəticələrinə görə medianin təyini əldə edilən kəmiyyətlərin nizamlanmasına əsasən hesablanır. Yəni, n ölçmələrin seçilməsindən $x_1 < x_2 < x_3 < \dots < x_n$ sonra median hesablanır. Əgər n tək rəqəmdirsə, median x sıranın orta qərəminə bərabər, cüt rəqəmdirsə isə sıralanmış kəmiyyətlərin hər iki orta kəmiyyətinə bərabər hesablanır. Məsələn:

$$n=3 \quad \text{üçün} \quad \bar{x} = x_2$$

$$n=4 \quad \text{üçün} \quad \bar{x} = x_2 + x_3 / 2$$

Median x , $n > 10$ olduğu ölçmələrdə orta kəmiyyət məqbul sayılmır. Çünki, bütün ölçmələrin hamısından bir və ya iki ölçmə nəzərə alınır.

Səpələnmə sərhəddi. Hər bir ölçülən kəmiyyətin paylanması orta kəmiyyətin ətrafında səpələnir ki, bu da rəqəmlərin ikinci xarakteristikası adlanır. Analitik kimyada səpələnmə sərhəddi tamamilə kvadratlaşma xətaləri və ya standart kənara çıxma adlanır.

Orta kvadrat xətalər (standart kənara çıxma). Orta kvadrat xətaləri aşağıdakı bərabərliklə hesablamaq olar:

$$\sigma = \sqrt{\frac{\sum_i^n (x_i - \bar{x})^2}{n-1}} \quad (2)$$

x_i - ayrı-ayrı ölçmələrin kəmiyyəti, \bar{x} - bütün x_i ölçmələrinin orta kəmiyyəti, n - bütün ölçmələrin sayı.

Standart kənar çıxmanı orta kəmiyyətə bölməklə nisbi standart kənar çıxmanı (δ_i) ala bilərik.

$$\sigma_r = \frac{\sigma}{\bar{x}} \quad (3)$$

(2) tənlik səpələnmənin ölçüsü olub, analizin təsadüfi xətalərini xarakterizə edərək analitik kimyada geniş istifadə edilir. Orta kvadrat xəta uyğun kəmiyyətin ən əlverişli yaxınlaşmasıdır. Onun kvadratı uyğun olaraq (δ^2) dispersiya adlanır.

(2) bərabərliyin sürətində kvadratın cəmi aşağıda verilmiş tənliklə hesablanır:

$$\sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum(x_i^2 - 2x_i\bar{x} + \bar{x}^2) = \sum x_i^2 - 2\bar{x}\sum x_i + n\bar{x}^2$$

Buradan

$$\sum(x_i - \bar{x})^2 = \sum x_i^2 - \frac{(\sum x_i)^2}{n} \quad (4)$$

və ya
$$\sum(x_i - \bar{x}) = \sum x_i^2 - n\bar{x}^2 \quad (5)$$

(4) bərabərlik yalnız kiçik xətalara, (5) bərabərlik isə xətalərin bilgisayarda hesablamaq üçün istifadə edilir. (2) tənliyin məxrəcində $n-1$ kəmiyyəti azad dərəcənin sayıdır. Bu kəmiyyət f ilə işarə edilir. Məsələn, molibdenin təyininə aşağıdakı rəqəmlər alınmışdır.

0,39	0,40	0,37	0,36	0,37
0,38	0,37	0,39	0,38	0,38

Molibdenin %-lə orta kvadrat xətlərinin hesablanması tələb olunur. Ölçmələrin nəticələrini $x_i=100x-38$ formulu ilə hesablasaq aşağıdakı rəqəmləri alarıq

+1	+2	-1	-2	-1	$\Sigma x_i=-1$
0	-1	+1	0	0	$n=10$

(4) bərabərlikdən kvadratların cəmi tapılır:

$$\Sigma(x_i - \bar{x})^2 = 1^2 + 2^2 + 1^2 + \dots + \frac{(-1)^2}{10} = 13$$

$$\sigma = \sqrt{13/9} = 1,2$$

sonra isə əksinə, orta kvadrat xətlər $f=9$ -da $\delta=0,01\%$ M_0 hesablanır.

Fotometrik analizin metodoloji xarakteristikası

Fotometrik analiz metodunda elementlərin 100%-dən $10^{-6}\%$ qədər olan nisbi miqdarlarını təyin etmək lazım gəlir. Seçilən metodlar göstərilən intervalın miqdarını təyin etdikdən sonra metroloji; həssaslıq, təkrarlıq, təyin olunma intervalı, dəqiqlik və s. xarakteristikaları müasir cihazların olması ilə analiz metodlarını avtomatlaşdırmaq imkanı doğulur.

Fotometrik analiz metodunda həssaslıq maddənin ən minimum miqdarının təyininə əsaslanmışdır. Təyinatın miqdarı xarakteristikası İUPAK-in nomenklaturasına görə həssaslıq sabiti kimi xarakterizə olunur.

Həssaslıq sabiti – dərəcəli qrafiklə təyin edilən maddənin miqdarıdır. Dərəcəli qrafikin A funksiyasının kəmiyyəti təyinatın C miqdarının təyininə əsaslanmışdır.

$$S = \left(\frac{\partial A}{\partial C} \right)_{c_i} \quad (6)$$

Əgər seçilmiş dalğa uzunluğunda yalnız analiz edilən maddə işıq udarsa, o zaman dərəcəli qrafikin funksiyası (6) bərabərliyə görə düz xətt əmələ gətirər. Işığın əsas qanununa əsasən dərəcəli qrafikin birinci funksiyası $E_{\lambda}l$ kəmiyyətinə bərabər olacaqdır. Fotometrik təyinatda $E_{\lambda}l$ şərti həssaslıq əmsalı (tangesin meyl etmə bucağı) adlanır.

Fotometrik reaksiyaların həssaslığı işıq udan birləşmənin analitik xarakteristikası və reaksiyanın aparılma şəraitinə görə müəyyən edilir. Metodun həssaslığı aparılan reaksiyanın həssaslığından, nümunənin analizə hazırlanmasından, maneçilik törədən ionların təyin edilən iona təsirdən, istifadə edilən kimyəvi reaktivlərin təmizliyindən və s. asılıdır. Həssaslığı maksimum dərəcəyə çatdırmaq üçün, dərəcəli qrafikin qurulmasında optimal şəraiti dəqiq izləmək lazımdır.

Analizdə elementlərin minimum miqdarının (izinin) təyinin mümkünlüyü aşağıdakı şərti həssaslığın nəzəri xarakteristikasının hesablanmasında istifadə edilir.

$$C_{\min} = \frac{A_{\min}}{\varepsilon_{\max} l} \quad (7)$$

C_{\min} – məhlulda elementin minimal qatılığı, m – təyin edilən minimum qatılıq, m_s – Sendel əmsalı, a – şərti əmsal, C_{\min} qatılığı hesablamaq üçün aşağıdakı formuldən istifadə edilir:

$$C_{\min} = A_{\min} / \varepsilon_{\max} l \quad (8)$$

Əgər spektrofotometrik ölçmələrdə $A_{\min} = 0,001$, $\varepsilon_{\max} = 10^5$ və $l = 1$ sm olarsa, o zaman $C_{\min} = 1 \cdot 10^{-8}$ mol/l olacaqdır.

Məhlul təbəqəsinin qalınlığını şərti olaraq 10 sm qəbul etsək C_{\min} aşağı salmaq mümkündür. Lakin praktikada 1-2 sm qalınlıqlı küvetlərdən istifadə edildiyindən, təyin edilən rəngli birləşmənin molyar udma əmsalı əksər hallarda $5 \cdot 10^4$ -dən çox olmur.

Əksər həssas reaksiyalar üçün m_s $0,01 \div 0,001$ mkq/sm², yüksək həssas rəngli reaksiyalarda isə m_s $0,002 \div 0,003$ arasında dəyişir. Beləliklə Sendelin şərti həssaslığı, təyin edilən elementin mikroqramlara miqdarının udulan birləşməyə keçməsi nəticəsində 1 sm² işıqlanma 0,001 optiki sıxlığın kəmiyyətini göstərir.

2. Analizin dəqiqliyi. Fotometrik analizin dəqiqliyi sistematik xətalərin kəmiyyətləri ilə xarakterizə edilir. Əgər onlar sistematik xətalərin mənasını dəyişərsə, analizin nəticələri, daha doğrusu bu xətalər çox az olur. Analizin nəticələrinin dəqiqliyini yoxlamaq üçün miqdarı bilinən standart nümunələr, standart materiallar və ya dəqiq tərkibə malik olan etalonlar tələb olunur. Təsadüfi xətaləri nəzərdən keçirdikdə instrumental və analitik sistematik xətaləri fərqləndirmək lazımdır. Instrumental və analitik sistematik xətalər aşağıda verilənlərdən asılı ola bilər: a) monoxromatik olmayan işıqdan, b) cihazların dalğa uzunluğu bölgələrinin düzgün dərəcələnməməsindən, c) cihazın optiki sıxlığı göstəricisinin düzgün dərəcələnməməsindən, d) şüalanmanın seyrək səpələnməsi, istifadə olunan cihazlarla rəngli məhlulları fotometrləşdirdikdə, onun intensivliyə təsirindən və s.

Məsələn, dalğa uzunluğunun bölgələrini dərəcələnmək üçün standart materialların seriyaları tətbiq edilir. Sistematik xətalərin əsasını isə analitik xətalər təşkil edilir. Bu da təyin edilən elementin mikroqram miqdarının təyin edilməsində neqativ və pozitiv nəticələr verə bilər. Praktikada analizin sistematik xətaləri, standart əlavə etmə metodundan və ya təyin edilən elementin məlum qatılıqlı nümunələrindən istifadə etməklə aradan qaldırıla bilər.

3. İnamlı sərhəddin hesablanması. İnamlı sərhəd ümumi halda analitik təcrübədə aldığımız rəqəmlərin nəticələrinin doğru olmasını sübut edir. Ona görə də inamlı sərhəddin hesablanması t paylanmasıyla yarıllanaraq, normal paylanmada qatılığı nəzərə almaq lazımdır. İnamlı sərhəddin orta kəmiyyətini \bar{x} (1) bərabərliyi ilə analoji olaraq orta kəmiyyəti hesablamaq üçün istifadə edilir.

$$\bar{x} \pm \frac{t(p, f) \cdot \sigma}{\sqrt{n}} = \bar{x} \pm \Delta\bar{x} \quad (9)$$

Belə halda əlavə olaraq P gerçəkliyini seçmək lazımdır. T(P, f) kəmiyyətlərini cədvəl 7-dən götürmək lazımdır.

Cədvəl 7

t paylanması kəmiyyətinin P gerçəkliyi və f asılılığı

f	P				
	0,75	0,90	0,95	0,98	0,99
1	2.41	6.31	12.7	31.82	63.7
2	1.60	2.92	4.30	6.97	9.92
3	1.42	2.35	3.18	4.54	5.84
4	1.34	2.13	2.78	3.75	4.60
5	1.30	2.01	2.57	3.37	4.03
6	1.27	1.97	2.45	3.14	3.71
7	1.25	1.89	2.36	3.00	3.50
8	1.24	1.86	2.31	2.90	3.36
9	1.23	1.83	2.26	2.82	3.25
10	1.22	1.81	2.23	2.76	3.17
11	1.21	1.80	2.20	2.72	3.11
∞	1.15	1.64	1.96	2.33	2.58

(9) tənliklə hesablanan inamlı sərhəd paralel təyinatın saylarından asılıdır. P gerçəkliyi olan inamlı sərhəd analizin nəticələrinə xətalərin olması barədə xəbərdarlıq edir. $\Delta\bar{x}$ inamlı sərhəddi hesablanmış kəmiyyətin xətasının hansı ger-

çəkliklə göstərilməsini təmin edir. Lakin o, xüsusi analizin xüsusi xətlərini xarakterizə etmir. Ola bilsin ki, bəzi kəmiyyətlər $\Delta\bar{x}$ inamli sərhəddə nisbətən çox xətlər verdiyindən $\alpha=1-P$ olduğundan, inamli sərhəddin rəqəmləri hər zaman P gerçəkliyi ilə hesablanacaqdır. Adətən inamli sərhəddi hesablamaq üçün $P=0,95$ kəmiyyətlərindən istifadə edilir. Bəzi daxili törəməli rəqəmlər üçün $P=0,90$ - kəmiyyətləri kifayət edir. Ancaq yüksək önəmli analizlərdə – formokoloji analizdə $P=0,99$ kəmiyyətlərindən istifadə edilir.

Yuxarıda verilənlərin hamısının nəticələri metroloji xarakteristikaları ifadə edir. Ancaq unutmaq olmaz ki, analizin əsas metroloji xarakteristikası təkrarlıq, dəqiqlik, minimum qatılığın təyini və s. olmaqla yanaşı cihazların metroloji dəqiqliyindən, istifadə olunan ölçü kolbalarının, pipetlərin, bürərlərin və analitik tərəzinin dəqiqliyindən, istifadə olunan kimyəvi reaktivlərin keyfiyyətindən, analiz olunan nümunənin təbiətindən də asılıdır.

İSTİFADƏ OLUNAN ƏDƏBİYYAT

1. Zolotov Y.D. Analitik kimyanın öçerkləri. M., 1977 – 240 s.
2. Skuq D., Uyest D. Analitik kimyanın əsasları, M., Mir. 1979 №1 və 2 – 882 s.
3. Friç D., Şenk Q. Miqdari analiz. M. Mir. – 1978 – 539 s.
4. Bulatov M., Kalinkin İ. Fotometrik analiz metoduunda praktiki rəhbərlik. L. 1986 – 432 s.
5. Doerfel K. Analitik kimyada statistika. M 1968 – 217 s.
6. Lıvov V. Atom absorbsion analiz. M. 1966 – 392 s.
7. Terek T., Mika İ., Yeyus. Emission spektral analizi. №1 və 2, M, Mir 1982 – 286 və 496 s.
8. Pilipenko A., Tananayko M. Müxtəlif liqandlı komplekslər və onların tətbiqi. M. 1983 – 221 s.
9. Xolçbexer Z., Diviş L., Kral M. Qeyri-üzvi analizdə üzvi reagentlər. M, Mir 1979 – 752 s.
10. Hartley F., Durgess and Alcock R. Solution equilibria. New-York 1980 – 390 p.
11. Babko A., Pilipenko A. Fotometrik analiz M. 1968 – 387 s.
12. Qolovina A., Levşin L. Qeyri üzvi maddələrdə kimyəvi lüminessent analizi, M 1978 – 245 s.
13. Alimarin İ., İvanov V. Fiziki-kimyəvi analiz metodlarından praktikum. MQU 1987 – 205 s.
14. Peters D., Xeyes Q. Analitik kimyanın nəzəriyyəsi və praktikası. №1 və 2, M. Mir 1978 – 876 s.
15. Prays S. Analitik atom absorbsiyon spektroskopiyası. M, Mir 1977 – 342 s.
16. Peskova V., Qromova M. Analitik kimyada absorbsiyon spektroskopik metodlar. M, 1976 – 280 s.
17. Poluektov N. Alov fotometriyası analiz metodları. M, 1967 – 307 s.

18. Əliyeva R.Ə., Qurbanov Ə.N. Fiziki-kimyəvi analiz metodlarının nəzərə əsasları. BDU-nun nəşr., Bakı, 2001. 266 s.
19. İniçedi Y. Komplekslərin analitik kimyada tətbiqi. M, Mir 1979 – 376 s.
20. Korenman İ. Analitik kimyada aşağı qatılıqlar. M, 1967 – 168 s.
21. Sarvin S. Arsenazo III üzvi reaqentlər qrupu. M, 1971 – 319 s.
22. Rassoti F., Rassoti X. Məhlulda tarazlıq və davamlılıq sabitlərinin təyini. M, Mir 1965 – 564 s.
23. Yudenfeld S. Biologiya və tibbdə flüoresent analiz. M, Mir 1965 – 484 s.
24. Qəmbərov D., Hüseynov A. Müəlliflik şəhədət-naməsi №1160697, Moskva 1985.
25. Hüseynli A., R.Əliyeva 35 th. Int. IUPAC Cong. İstanbul, Turkey 1995, p. 772.

Mündəricat

Optiki analiz metodları	3
Elektromaqnit şüalarının maddələrlə qarşılıqlı təsirindən elektron keçidləri	5
Atom emission alov fotometrik metodu	8

Təcrübi hissə

Təhlükəsizlik texnikası üçün göstəriş	16
Alov fotometriyası ilə işləmək qaydası	16
Emission alov fotometriyası metodunda təcrübi işlər	17
Atom-absorbsion spektroskopiyası.....	24
Atom absorbsion analiz metodunda təcrübi işlər	27
İş №1 Misin məhlulda təyini	27
İş №2. Qurğuşunun məhlulda təyini	29
Molekulyar absorbsion analiz metodu	30
Fotometrik analiz	30
Rəngli birləşmələrin fiziki-kimyəvi xassələri	34
Rəngli birləşmələrin davamlılığı	35
Şərti davamlılıq sabiti	37
Reaksiyanın tarazlıq sabiti	40
Termodinamiki davamlılıq sabiti	41
Qatılıqlı davamlılıq sabiti	43
Rəngli birləşmələrin tərkibinin sabitliyi	44
Rəngli birləşmələrin əmələ gəlməsinə pH-in təsiri	47
Rəngli birləşmələrin məhlulda işıq udması	50
İşıq udmanın əsas qanunları	52
Ber qanunundan kənara çıxmalar	53
Ultrabənövşəyi və görünən bölgələrdə maddələrin qatılıqlarının təyin olunma üsulları	56
Fotometrik analiz metodunda seçicilik	60

Fotometrik analizdə optimal şəraitin təyini	61
Kompleks birləşmələrin spektrofotometrik analizi	63
Kompleks birləşmələrin tərkibinin təyini	64
I. İzomolyar seriyalar metodu	64
II. Tarazlığın dəyişməsi metodu	67
Molyar nisbətər metodu (Doyma metodu)	67
Starik Barbanel metodu	68
Kompleks ionun yükünün təyini	70
Asmusun düzxətli metodu	71

Təcrübi hissə

Spektro fotometrik analiz metodunda təcrübi işləri aparmaq üçün ümumi göstəriş	73
İş №1. Üç fərqli məhlulların müqayisəli spektral xarakteristikasının öyrənilməsi	73
İş № 2. Sulfosalisilat turşusu ilə dəmirin (III) təyini	75
İş №3. Lantanın arsenazo III ilə təyini	78
İş №4. MnO ionu şəklində manqanın təyini	80
İş №5. Tetraoksiazon NS liqandı ilə molibdenin təyini	81
Ekstraksiya fotometrik metodu	85
İş №6. Ekstraksiya fotometrik metodla bismutun təyini	89
Flüozimetrik analiz metodu	91
Lüminesent analiz metodunda təcrübi işlər	96
İş №1. 2-naftol-6,8-disulfoturşununun təyini	96
İş №2. Alüminiumun 2-oksi-3-naftoy turşusu kompleksinin şüalanması ilə alüminium təyini ...	97
Analiz nəticələrinin əsas metroloji xarakteristikası. Statistika xarakteristika	98
Fotometrik analizin metodoloji xarakteristikası	101
İstifadə olunan ədəbiyyat	106

Nəşriyyatın direktoru:

Baş redaktor:

Mətbəə üzrə direktor müavini:

Redaksiya müdiri:

Texniki redaktor:

Korrektor:

Kompüter tərtibçisi:

Balakişi Ağayev

Məmməd Əlizadə

Ələs Qasimov

Məryəm Qədimova

Nərgiz Quliyeva

Lalə İsmayılova

Azadə İmanova

Yığılmağa verilmişdir: 9.10.2001-ci il.

Çapa imzalanmışdır: 6.12.2001-ci il.

Kağız formatı 60x84 1/16. Həcmi 7,0 ç.v.

Tirajı 500. Sifariş 156. Qiyməti müqavilə ilə .

Bakı Universiteti nəşriyyatı,

Ünvan: Bakı - 370148, Z.Xəlilov küçəsi, 23.

Bakı Universiteti nəşriyyatının mətbəəsi